

Charakterisierung und Bewertung von
Adsorbentien für
Wärmetransformationsanwendungen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der
Fakultät für Physik
der Albert-Ludwigs-Universität
in Freiburg im Breisgau

vorgelegt von

Tomás Núñez
aus
Freiburg im Breisgau / Buenos Aires

Freiburg im Breisgau
November 2001

Dekan:	Prof. Dr. K. Königsmann
Leiter der Arbeit:	Prof. Dr. Joachim Luther
Referent:	Prof. Dr. Joachim Luther
Korreferent:	Dr. Bernd von Issendorff
Tag der Verkündung des Prüfungsergebnisses:	29. Januar 2002

Inhaltsverzeichnis

1	Wärmetransformation mit Adsorptionssystemen	1
1.1	Hintergrund und Motivation	1
1.2	Übersicht dieser Arbeit	2
2	Adsorptionsmodelle	5
2.1	Gleichgewichtsthermodynamik bei der Adsorption	6
2.1.1	Das thermodynamische Gleichgewicht Adsorbat-Adsorptiv	7
2.2	Klassische Adsorptionsmodelle	9
2.2.1	Das Modell von Langmuir	10
2.2.2	Die Isothermengleichung von Brunauer-Emmet-Teller	11
2.2.3	Kapillarkondensation	13
2.3	Der Ansatz von Dubinin	14
2.3.1	Grundlagen des Modells	15
2.3.2	Thermodynamische Potentiale im Dubinin-Formalismus	17
2.3.3	Empirische Ansätze für die Charakteristische Kurve	22
2.3.4	Adsorbentien mit heterogener Struktur	24
2.3.5	Theoretische Basis für die charakteristische Kurve nach Dubinin	27
2.3.6	Adsorptionsenergieverteilung	29
2.3.7	Schlussfolgerungen zum Ansatz von Dubinin	30
2.4	Molekulare Computersimulationen	31
2.5	Zusammenfassung	32
3	Grenzwirkungsgrade von Wärmetransformationsprozessen	35
3.1	Die reversible thermische Wärmepumpe	35
3.2	Wärmetransformation durch Gasadsorption an porösen Feststoffen	37
3.2.1	Energie- und Stoffbilanz	39
3.3	Prozessnahe Grenzwirkungsgrade	41
3.4	Zusammenfassung	48
4	Experimentelle Charakterisierung von Adsorbentien	51
4.1	Thermogravimetrische Apparatur	52
4.1.1	Apparatur	52
4.1.2	Fehlerquellen	53
4.1.3	Wärmetransport in der Thermowaage	59
4.1.4	Gasaufbereitung	61
4.1.5	Messwerterfassung	62
4.2	Thermogravimetriemessungen	63
4.2.1	Messkurven	63
4.2.2	Auswertung und Parametrisierung	65

4.3	Kalorimeter	73
4.3.1	Anpassung des Kalorimeters	73
4.3.2	Fehlerquellen	74
4.4	Kalorimetermessungen	75
4.4.1	Sorptionswärmen	75
4.4.2	Gegenüberstellung von gravimetrischen und kalorimetrischen Messungen	77
4.4.3	Spezifische Wärmekapazität	78
4.5	Zusammenfassung	79
5	Bewertung von Adsorbentien und Modellierung von Adsorptionszyklen	81
5.1	Bewertungsverfahren	82
5.1.1	Bewertungsmaßzahl über Isothermen.	82
5.1.2	Bewertung über die charakteristische Kurve	85
5.1.3	Bewertung mit einem Wärmebilanzmodell	87
5.2	Ergebnisse für einige Stoffpaare	89
5.3	Dynamisches Simulationsmodell	93
5.3.1	Modellbildung: Differentialgleichungen für Adsorber, Verdampfer und Kondensator	94
5.3.2	Numerisches Verfahren zur Lösung der Differentialgleichungssysteme	96
5.3.3	Parameteridentifikation und Ergebnisse der dynamischen Modellierung	97
5.4	Zusammenfassung	103
6	Simulation einer zweistufigen Adsorptionswärmepumpe	105
6.1	Prozesszyklus und Modell	105
6.1.1	Einzelschritte der zweistufigen Adsorptionswärmepumpe	106
6.1.2	Wärmequellen und Wärmesenken	111
6.1.3	Parameter und Stoffpaare	111
6.2	Simulationsergebnisse	113
6.2.1	Sorbensauswahl und Optimierung	116
6.2.2	Zeitverlauf des Adsorptionsprozesses	120
6.2.3	Kenmlinien	122
6.3	Zusammenfassung	122
7	Zusammenfassung und Ausblick	125
7.1	Ausblick und zukünftige Perspektiven	128
A	Charakteristische Kurven einiger Stoffpaare	129
A.1	Selective Water Sorbent 1L	129
A.2	Silikagel Grace 125	130
A.3	Zeolith 13 X	130
B	Thermodynamische Daten von Wasser	131
B.1	Kritische Größen	131
B.2	Dampfdruck	131
B.3	Verdampfungsenthalpie	132
B.4	Spezifische Wärmekapazität	133
B.5	Spezifische Dichte und thermischer Ausdehnungskoeffizient	133

C Testadsorber am Fraunhofer-ISE	135
C.1 Systemaufbau im Technikum	135
C.2 Technische Spezifikationen	139
D Symbolverzeichnis und Abkürzungen	141
E Veröffentlichungen	147
Literaturverzeichnis	156

Abbildungsverzeichnis

2.1	Isosterenfeld für Silikagel Fuji Silysia	9
2.2	Langmuir und BET Isotherme	12
2.3	Temperaturabhängige Anteil im Entropieausdruck	21
3.1	Reversible Wärmetransformator	36
3.2	Prozesszyklus	38
3.3	Wärmeumsatzverlauf über der Temperatur im Adsorber	42
3.4	Grenzwirkungsgrade für Silikagel Grace 125	45
3.5	Grenzwirkungsgrade über der Desorptionstemperatur	47
3.6	Wärmetransformationsgüte für Silikagel Grace 125	47
3.7	Prinzipbild einer Wärmepumpe mit interner Wärmerückgewinnung.	50
4.1	Aufbau des Thermoanalyse-Labors	52
4.2	Magnetschwebekupplung	54
4.3	Kinetik in der TG-Apparatur	60
4.4	Ausheizkurve in der TG-Apparatur	64
4.5	Isobare Desorptionskurve in der TG-Apparatur	65
4.6	Gleichgewichtsbeladung auf Isobaren (SWS-1L-Wasser)	67
4.7	Charakteristische Kurve (SWS-1L-Wasser)	67
4.8	Abweichung gemessener und berechneter Beladungen	69
4.9	Entropiediagramm (SWS-1L - Wasser)	71
4.10	Beiträge zur Adsorptionsenthalpie	71
4.11	Isosterenfeld SWS-1L - Wasser	72
4.12	Vergleich unabhängiger Messdaten (SWS-1L - Wasser)	72
4.13	Vakuumeinsätze aus Edelstahl für das Kalorimeter.	73
4.14	Isotherme Adsorption im Kalorimeter	76
4.15	Integrale Wärmeumsätze (Kalorimetermessungen)	77
4.16	Vergleich der integralen Adsorptionsenthalpie (TG - DSC)	78
5.1	Materialbewertung mit einer Isothermen	83
5.2	Isothermenspreizung	84
5.3	Materialbewertung mit der charakteristischen Kurve	87
5.4	Adsorptionsenthalpie über minimaler Adsorptionstemperatur	88
5.5	Beladungshub für einige Sorbentien (Wärmepumpe)	91
5.6	Adsorptionswärme und Wirkungsgrad (Wärmepumpe)	92
5.7	Wirkungsgrad über maximaler Desorptionstemperatur	93
5.8	Wärmeübertrager im Adsorber	95
5.9	Gemessener und simulierter Leistungsverlauf am Testreaktor	99
5.10	Simulierter Prozesszyklus des Testreaktors	100
5.11	Vergleich gemessener und berechneter Wirkungsgrade am Testreaktor	101

5.12	Prozesszyklus im Isosterenfeld (gemessen, simuliert und ideal)	102
6.1	Skizze der zweistufigen Adsorptionswärmepumpe	106
6.2	Prozesszyklus der zweistufigen Adsorptionswärmepumpe	107
6.3	Wärmeverhältnis (Zeolith 13X - Silikagel Grace 125)	117
6.4	Wärmeverhältnis (Zeolith 13X - Selective Water Sorbent-1L)	117
6.5	Wärmezahl und Wärmeleistungsdichte vs. minimaler Nutzleistung	118
6.6	Wärmezahl und Nutzleistung vs. minimaler Schalttemperaturdifferenz	118
6.7	Wärmezahl und Leistungsdichte vs. Diffusionsparameter β	119
6.8	Leistungsverlauf in den Komponenten der zweistufigen Wärmepumpe	120
6.9	Simulierter Prozesszyklus der zweistufigen Anlage	121
6.10	Wirkungsgradkennlinie als Funktion der Nutzttemperatur	122
6.11	Leistungsdichte als Funktion der Nutzttemperatur	123
C.1	Schema des Versuchsaufbaus zur Vermessung des Testadsorbers	135
C.2	Fotografische Ansicht des Versuchsaufbaus	136
C.3	Lamellenwärmeübertrager für den Testreaktor	137
C.4	Silikagel im Lamellenwärmeübertrager	138

Tabellenverzeichnis

3.1	Modelle der Grenzwirkungsgrade	43
4.1	Typische Werte in der TG-Apparatur	58
4.2	Fehlerbeiträge in der TG-Apparatur	58
4.3	Abschätzung der Temperaturabhängigkeit	70
5.1	Vergleich der isothermen und realen Beladungshübe	84
5.2	Betriebsbedingungen für die Anwendungen	89
5.3	Sorbentenauswahl	89
5.4	Bewertungsverfahren- und Sorbentienvergleich	90
5.5	Parameter Verdampfer und Kondensator	99
5.6	Parameter Adsorber	100
6.1	Materialien für den HT-Reaktor	113
6.2	Erwarteter Wirkungsgrad der zweistufigen Wärmepumpe	113
6.3	Parameter Verdampfer und Kondensatoren	114
6.4	Parameter der Reaktoren	114
6.5	Parameter der HT-Quelle	114
6.6	Parameter der NT-Quelle und Wärmesenke	114
6.7	Schalt- und Betriebsparameter	114
6.8	Betriebsbedingungen der zweistufigen Wärmepumpe	116
6.9	Schüttdichten	116
C.1	Reaktorbehälter	139
C.2	Wärmeträger im Reaktor	139
C.3	Verdampfer und Kondensator	139

Kapitel 1

Wärmetransformation mit Adsorptionssystemen

1.1 Hintergrund und Motivation

Bei der weltweiten Verwendung und Bereitstellung von Energie stellt sich grundsätzlich die Problematik der nutzergerechten Umwandlung der zur Verfügung stehenden primären Energiequellen. Die erforderliche Umwandlung umfasst sowohl die Form der Energie – elektrisch, mechanisch oder thermisch – als auch ihre zeitgerechte Verfügbarkeit. Bei der Verwendung von Wärme kommt noch hinzu, dass sie oft als Nebenprodukt anderer Prozesse entsteht. Oft ist es nicht möglich, die Wärmeerzeugung dem Bedarf genau anzupassen, die Wärme entsteht bei ungeeigneter Temperatur oder zum falschen Zeitpunkt. Im Zuge eines bewussteren Umgangs mit Energie und im Zusammenhang mit den drohenden klimatischen Folgen der herkömmlichen Energiebereitstellung, wird eine effizientere Nutzung aller Ressourcen immer wichtiger. Soll eine effiziente Nutzung von Energie vorangetrieben werden, ist es nötig, die Problematik der Wärmeumwandlung und -speicherung anzugehen. Das Aufgabenfeld umfasst einerseits die effiziente Umwandlung von fossiler Energie in Strom und die Verwendung der bei diesem Prozess anfallenden Wärme – Kraft-Wärme-Kälte-Kopplung ist hier das Schlagwort – und andererseits die verstärkte Nutzung erneuerbarer Ressourcen wie zum Beispiel der thermischen Solarenergie. Um diese in ihrer Natur sehr unterschiedlichen Wärmen möglichst vollständig zu nutzen, müssen verstärkt Wärmetransformationsprozesse und Wärmespeicherverfahren eingesetzt werden. Ein Wärmetransformationsprozess ist im weiteren Sinne ein durch Wärme angetriebener Prozess zur Nutzarmachung von Wärme auf nicht nutzbarem Temperaturniveau durch Umwandlung in Wärme auf nutzbarem Temperaturniveau. Diese Prozesse umfassen thermisch angetriebene Wärmepumpen und Kältemaschinen. Unter dem gleichen Oberbegriff sind auch sogenannte Wärmetransformatoren im engeren Sinne bekannt, die einen Wärmestrom mittlerer Temperatur in einen heißeren und einen kälteren Anteil aufspalten [Rothmeyer 85]. Im Unterschied dazu steht die Wärmespeicherung, durch die die Wärmeumwandlung und deren Nutzung zeitlich entkoppelt wird. Somit wird die Nutzung von Wärmeströmen möglich, die in Zeiträumen mit reduziertem Bedarf anfallen. Diese Entkoppelung ist bei der Nutzung regenerativer Energiequellen von besonderer Bedeutung, da sich diese Quellen in der Regel nur schlecht steuern lassen.

Mögliche Verfahren zur Wärmetransformation und -speicherung sind sowohl Absorptions- als auch Adsorptionsprozesse. Absorptionsprozesse, also die Lösung von Gasen in Flüssigkeiten unter Bildung einer homogenen Lösungsphase, sind in der technischen Ausführung

schon weit fortgeschritten, wie die Vielzahl der auf dem Markt erhältlichen Absorptionskältemaschinen beweist. Neben der Absorption erweist sich die Adsorption an hochporösen Materialien für Wärmetransformationsprozesse als eine weitere, bislang noch nicht so intensiv untersuchte technische Alternative. Adsorptionsprozesse, also die Bindung von Gasen an der Oberfläche von Feststoffen, sind umkehrbar und die bei der Adsorption freiwerdende Adsorptionsenthalpie kann technisch genutzt werden. Bei hochporösen Adsorbentien ist die Adsorptionskapazität besonders groß, da sie eine extrem große innere Oberfläche –typischerweise in der Größenordnung von mehreren hundert Quadratmetern pro Gramm– aufweisen.

Die traditionellen Anwendungsfelder der Adsorption sind die Gastrennung und Gastrocknung. Hier wird die selektive Adsorption von Gasen an speziell für diese Anwendung entwickelten Adsorbentien, die unter dem Begriff 'technische Adsorbentien' bekannt sind, genutzt, um aus einem Gasstrom eine bestimmte Komponente zu entfernen. Folglich sind die technischen Adsorbentien auch auf diese Anwendung abgestimmt: von besonderer Bedeutung ist die Trennschärfe, mit der ein Adsorbens unterschiedliche Gase selektiv adsorbiert. Die Adsorbensentwicklung zielt darauf, die Selektivität zu verschärfen und bessere Trennergebnisse zu erzielen, sowie effizientere Gastrennungs- und Reinigungsverfahren zu entwickeln. Bei diesen Prozessen ist der energetische Aspekt zwar nicht unwichtig, da er in die Betriebskosten der Prozesse eingeht, aber er spielt eine zweitrangige Rolle. Gastrennung durch Adsorption ist meistens deutlich energie- und kostengünstiger als konkurrierende Prozesse wie beispielsweise Destillation [Kast 88].

Die Anwendung der Adsorption für rein energetische Zwecke wurde für die thermische Energiespeicherung erstmals in den siebziger Jahren vorgeschlagen, erreichte aber erst in den letzten Jahren größere Beachtung. Es werden zunehmend adsorptiv arbeitende Verfahren, Prozesse und Anlagen vorgestellt, bei denen die Wärmetransformation die zentrale Rolle spielt [Ziegler 99]. Auch internationale Konferenzen wie die 'Fundamentals of Adsorption', die sich in früheren Jahren allein mit Trennprozessen befaßten, schließen neuerdings Wärmetransformationsprozesse ein [Meunier 98]. Adsorptionsverfahren spielen in zunehmendem Maße auch bei Konferenzen wie der 'International Sorption Heat Pump Conference' [Ziegler 99] eine Rolle, die sich lange Zeit auf Absorptionsprozesse beschränkt hatten.

Im allgemeinen wird in diesen Anwendungen allerdings auf vorhandene Materialien zurückgegriffen, die für Trennprozesse entwickelt wurden. Im Gegensatz zu den traditionellen Einsatzgebieten steht bei diesen neuen Anwendungsfeldern die energetische Umwandlung von Wärme an erster Stelle. Die selektiven Eigenschaften der Materialien spielen dagegen eine eher untergeordnete Rolle. Die Anforderungen an das Paar Adsorbens-Adsorptiv verlagern sich auf Eigenschaften wie Beladungskapazität und Adsorptionswärme, die in der traditionellen Anwendung keine so große Rolle gespielt haben. Für die Entwicklung, Charakterisierung und Bewertung der Adsorbentien ergeben sich daher andere Schwerpunkte, und es stellt sich die Frage, ob traditionelle Bewertungsgrößen für dieses neue Spektrum von Anwendungen noch aussagekräftig sind. Zur Klärung dieser Fragen soll die vorliegende Arbeit einen Beitrag leisten.

1.2 Übersicht dieser Arbeit

Die Arbeit gliedert sich in fünf inhaltliche Kapitel.

In Kapitel 2 werden unterschiedliche Modelle zur Beschreibung der Gleichgewichtsadsorption vorgestellt und insbesondere hinsichtlich ihrer Eignung zur Bereitstellung von thermodynamischen Daten für die Wärmetransformation untersucht. Schwerpunkt in diesem

Kapitel ist die Potentialtheorie von Dubinin. Es wird gezeigt, dass dieser Ansatz besonders gut geeignet ist eine Materialbewertung vorzunehmen und verschiedene Adsorbentien miteinander zu vergleichen. Dabei wird der traditionelle Rahmen des Modells, entwickelt für die Adsorption von Kohlewasserstoffen an Aktivkohlen, verlassen und die Anwendbarkeit für Silikagel-Wasser und andere Adsorbentien überprüft.

Im folgenden Kapitel 3 wird die Wärmetransformation mit Hilfe von Adsorptionssystemen vorgestellt. Dabei werden thermodynamische Grenzwirkungsgrade definiert, die der Bewertung der thermodynamischen Zyklen dienen. Hier wird die Schnittstelle von Materialdaten und thermodynamischem Zyklus problematisiert, wobei sich zeigt, wie wesentlich die Materialeigenschaften für die Leistungsfähigkeit einer Maschine sind.

In Kapitel 4 wird auf experimentelle Arbeiten zur Bestimmung von Adsorptionsgleichgewichten eingegangen. Es wird das Thermoanalyzelabor vorgestellt, das im Rahmen dieser Arbeit am Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme zur Bestimmung von Adsorptionsgleichgewichten konzipiert und aufgebaut wurde, ein typischer Messablauf und die Auswertung der Messungen dargestellt. Hierbei wird an Hand der Messdaten die Anwendbarkeit des Dubinin-Modells für die vermessenen Adsorbentien diskutiert und notwendige Voraussetzungen für die Anwendbarkeit benannt. Unter den vermessenen Materialien wird auch eine neue Klasse von Sorbentien –Selective Water Sorbent– vorgestellt. Diese Materialklasse erweist sich wegen ihrer großen Adsorptionskapazität für Wärmetransformationsanwendungen als besonders interessant.

In Kapitel 5 werden Bewertungsmethoden entwickelt an Hand derer die Materialien für Wärmetransformationsanwendungen auf einer gemeinsamen Basis verglichen werden können. Vier Methoden mit unterschiedlichem Detaillierungsgrad werden verglichen, die unterschiedliche Anforderungen an die vorhandene Information über Adsorptionspaar und Wärmetransformationsmaschine stellen. Dieses Kapitel mündet in der Darstellung eines dynamischen Modells für die dynamische Simulation von Adsorptionswärmetransformatoren.

In Kapitel 6 wird das dynamische Modell angewendet um den zu erwartenden Wirkungsgrad und die mögliche Leistungsdichte einer zweistufigen Wärmepumpe zu berechnen, die auf einem neuen thermodynamischen Zyklus basiert. Das Beispiel zeigt, wie die dynamische Simulation die erwartete Leistungsfähigkeit auch komplexer Zyklen abschätzen kann und ermöglicht die Untersuchung von Betriebsbedingungen und Konstruktionsanforderungen. Durch die Simulation und der Einbindung der in Kapitel 4 gewonnenen Materialdaten ist zudem der Vergleich unterschiedlicher Materialien möglich.

Kapitel 2

Adsorptionsmodelle

Die ersten naturwissenschaftlichen Beobachtungen und Entdeckungen zur Adsorption wurden schon Ende des 18. Jahrhunderts gemacht. So entdeckte Lowitz 1785 die Adsorption gelöster Stoffe durch Aktivkohlen. Gezielte Versuche zur Adsorption wurden 1812 von De Sussure durchgeführt, der auch die Wärmeentwicklung bei diesem Prozess beschrieb. Seit der Mitte des 19. Jahrhunderts erscheinen die ersten Veröffentlichungen, wobei Gibbs 1876 das nach ihm benannte Adsorptionsgesetz für den Zusammenhang zwischen Oberflächenbeladung und Gas- oder Flüssigkeitskonzentrationen mit Hilfe der Thermodynamik herleitete. Größere Fortschritte bei der mathematischen Beschreibung des Adsorptionsmechanismus werden nach der Jahrhundertwende gemacht. Das erste detaillierte Modell entwickelt Langmuir im Jahre 1918 [Langmuir 18] mit seinem Modell der monomolekularen Belegung der adsorbierten Oberflächen. Die Modellierung der mehrschichtigen Adsorption wurde ab 1938 von Brunauer, Emmett und Teller [Brunauer 38] entscheidend voran gebracht. Polanyi führte 1916 das Adsorptionspotential ein [Polanyi 16]. Die Erweiterung der Potentialtheorie durch Dubinin ab 1959 [Dubinin 75] ergab die nach ihm benannten Adsorptionsgleichungen und zielte auf die bis dahin unbefriedigende Beschreibung der Adsorption in mikroporösen Stoffen.

Die Thermodynamik des Adsorptionsgleichgewichtes ergibt sich aus Überlegungen zum Phasengleichgewicht im Adsorptionsprozess als Grenzflächenphänomen. Zentral hierbei ist die Clausius-Clapeyron'sche Gleichung, die den Zusammenhang zwischen Druck, Temperatur und Enthalpie beschreibt. Diese Betrachtung trifft jedoch nur Aussagen über das thermodynamische und makroskopische Verhalten der Adsorbentien und kann dieses nicht mit der Struktur der Adsorbentien in Verbindung bringen. Hierzu ist die Einbeziehung von Modellen nötig, die die mikroskopischen Wechselwirkungen zwischen den unterschiedlichen Molekülen beschreiben und aus diesen das makroskopische Verhalten ableiten. In diesem Zusammenhang werden die klassischen Adsorptionsmodelle von Langmuir und Brunauer, Emmett und Teller vorgestellt.

Für mikroporöse Sorbentien haben sich diese klassischen Modelle als nur bedingt tauglich erwiesen. Für diese Adsorbentien hat sich die von Polanyi eingeführte und durch Dubinin ausgearbeitete und erweiterte Potentialtheorie als besser geeignet gezeigt. Daher wird dieser Ansatz genauer untersucht. Besonders die von Dubinin beobachtete Temperaturinvarianz der 'charakteristischen Kurve' erweist sich als ein sehr nützliches Werkzeug für die Bewertung von Adsorbentien für Wärmetransformationsanwendungen. Im Rahmen der Diskussion des Dubinin-Modells wird die Berechnung der thermodynamisch relevanten Größen hergeleitet und die Anwendbarkeit und Gültigkeit der Voraussetzungen diskutiert. Auch wenn das Modell von Dubinin semi-empirisch aus experimentellen Beobachtungen entwickelt wurde lassen sich einige Ergebnisse mikroskopisch begründen. Im Zusammen-

hang mit den rein makroskopischen Schlussfolgerungen werden daher auch die wichtigsten in der Literatur zu findenden Modelle zur mikroskopischen Interpretation der Modellparameter und der entsprechenden Verfahren zur Porencharakterisierung vorgestellt. Da das Dubinin-Modell zentrale Bedeutung für den Rest der Arbeit hat, wird im Abschnitt 2.3 besonders auf diesen Ansatz eingegangen.

Zum Abschluss dieses Kapitels wird noch kurz auf die Möglichkeiten der molekularen Computersimulation eingegangen, die in Zukunft durch die immer leistungsfähiger werdenden Computer sicher an Bedeutung gewinnen wird. Durch die direkte Modellierung mit Methoden der statistischen Physik ist es eventuell möglich, näheres Einsicht in die mikroskopischen Abläufe bei der Adsorption in mikroporösen Adsorbentien zu gewinnen.

2.1 Gleichgewichtsthermodynamik bei der Adsorption

Die Adsorption ist ein Grenzflächenphänomen. Allgemein wird unter Adsorption die Anlagerung von Atomen oder Molekülen an der Oberfläche von Festkörpern verstanden. Der Festkörper wird dabei mit dem Begriff *Adsorbens* bezeichnet. Der zu adsorbierende Stoff im nicht adsorbierten Zustand wird als *Adsorptiv*, und im adsorbierten Zustand als *Adsorbat* bezeichnet [Kast 88]. Bei Wärmetransformationsanwendungen wird alternativ zum Begriff Adsorptiv auch *Arbeitsstoff*, bei einer Kältemaschine auch *Kältemittel* verwendet. Hier sollen diese letzten drei Begriffe als Synonyme betrachtet werden.

Adsorption spielt dort eine große Rolle, wo Phasengrenzflächen auftreten. Prinzipiell kann Adsorption sowohl aus der Gasphase als auch aus der flüssigen Phase erfolgen. Im folgenden werde ich mich auf die Adsorption aus der Gasphase beschränken, da dies der Prozess ist, der bei der Anwendung zur Wärmetransformation eingesetzt wird.

Bei der Adsorption wird zwischen *Chemisorption* und *Physisorption* unterschieden. Im ersten Fall sind starke chemische Wechselwirkungen zwischen dem Adsorbens und dem Adsorbat involviert, so dass bei der Adsorption eine neue chemische Substanz an der Oberfläche entsteht. Bei der Physisorption sind dagegen nur schwache intermolekulare Kräfte im Spiel. Auch wenn diese Unterscheidung üblich ist und allgemeine Anwendung findet, ist der Übergang fließend: es gibt einige Stoffsysteme die eine Zwischenstellung einnehmen und somit eine Einteilung erschweren. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systeme sind, mit eventuell einer Ausnahme, aber eindeutig als zur Physisorption zugehörig zu zählen.

Für die Behandlung eines Adsorptionssystems bestehend aus Adsorbens, Adsorbat und Adsorptiv steht an erster Stelle die Bestimmung der Anzahl von Freiheitsgraden des Systems. Für die thermodynamische Beschreibung des Gleichgewichtes zwischen Adsorbat und Adsorbens sind zwei Betrachtungsweisen möglich:

- Das Adsorbens mit dem Adsorbat wird als eine Lösung bestehend aus zwei Komponenten betrachtet, die im Gleichgewicht mit dem freien, reinen Adsorptiv steht. Diese Betrachtungsweise ist geeignet für die Chemisorption, bei der das Adsorbat und Adsorbens tatsächlich eine neue Substanz an der Oberfläche bilden.
- Der zweite Ansatz behandelt das Adsorbat als getrennte Phase und das Adsorbens wird als inert angesehen. Diese Betrachtungsweise entspricht dem Modell der Physisorption, bei der eine Anlagerung der Adsorbatmoleküle an der Oberfläche statt findet, ohne die Bildung einer chemischen Verbindung oder Lösung einzugehen. Die Adsorbatphase wird als zweidimensionale Grenzflächenphase angesehen. Die Oberfläche erhält dadurch eine zusätzliche thermodynamische Veränderliche deren intensive Größe der Oberflächendruck oder Spreizdruck π und deren extensive Größe die

freie spezifische Oberfläche A ist. Anwendung der Gibbs'schen Phasenregel für dieses System mit 1 Komponente Ko (Adsorbat), 2 Phasen Ph (Adsorbat, Adsorptiv) und der weiteren intensiven Größe π ergibt die Anzahl der Freiheitsgrade Fr :

$$Fr = 2 + 1 + Ko - Ph = 3 + 1 - 2 = 2 \quad (2.1)$$

Das Gleichgewicht bei einer Einkomponentenadsorption wird demzufolge durch zwei unabhängige Zustandsgrößen beschrieben. Traditionell erfolgt die Beschreibung durch die Angabe der Beladung x in Abhängigkeit von Druck p und Temperatur T :

$$x = f(p, T) \quad (2.2)$$

Alternativ, und für energetische Bilanzierungen interessant ist die Angabe der Adsorptionenthalpie h_{ad} als Funktion von Beladung und Temperatur:

$$h_{ad} = g(x, T)$$

Beide Beschreibungen sind prinzipiell äquivalent, wobei sich die erstere experimentell besser bestimmen lässt während die zweite für Energiebilanzen in Adsorptionszyklen von Bedeutung ist.

2.1.1 Das thermodynamische Gleichgewicht Adsorbat-Adsorptiv

Die thermodynamische Behandlung des Gleichgewichts zwischen Adsorbat und Adsorptiv kann sehr allgemein erfolgen. Sie ist äquivalent zur Herleitung des Gleichgewichtes zwischen einer flüssigen und gasförmigen Phase ([Barrow 84], [Ruthven 84], [Young 62]). In Anlehnung an die Gibbs'sche Betrachtungsweise wird das Sorbens als inert und das Adsorbat als getrennte Phase, die mit dem Adsorptiv im thermodynamischen Gleichgewicht steht, angenommen. Im Gleichgewicht sind die chemischen Potentiale von Adsorbat und Adsorptiv und auch deren differentielle Änderung gleich:

$$\mu_{ad} = \mu_g \quad (2.3)$$

$$d\mu_{ad} = d\mu_g \quad (2.4)$$

Für das Gas gilt:

$$d\mu_g = -s_g dT + v_g dp \quad (2.5)$$

Für das Adsorbat ergibt sich der Ausdruck

$$d\mu_{ad} = -s_a dT + v_a dp + \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial n_a} \right)_{T,p} dn \quad (2.6)$$

dabei ist s_a , s_g , v_a und v_g entsprechend die molare Entropie und das molare Volumen von Adsorbat und Gas.

Bei konstanter Beladung ist $dn = 0$ und aus Gleichungen (2.4) bis (2.6) ergibt sich:

$$(s_g - s_a) dT = (v_g - v_a) dp$$

bzw.

$$\left(\frac{dp}{dT} \right)_n = \frac{s_g - s_a}{v_g - v_a} \quad (2.7)$$

Wird für die gasförmige Phase ein ideales Gas angenommen gilt

$$v_g = \frac{RT}{p}$$

Wird berücksichtigt, dass das molare Adsorbatvolumen v_a gegenüber dem molare Gasvolumen v_g vernachlässigt werden kann, folgt¹:

$$\left(\frac{d \ln p}{dT} \right)_n = \frac{(s_g - s_a)}{RT} \quad (2.8)$$

Aus der Gleichheit der chemischen Potentiale im Gleichgewicht (2.3) ergibt sich:

$$h_g - h_a = T(s_g - s_a)$$

Eingesetzt in Gleichung (2.8) ergibt sich:

$$\left(\frac{d \ln p}{dT} \right)_n = - \frac{h_{ad}}{RT^2} \quad (2.9)$$

Die Größe $h_{ad} = (h_a - h_g)$ wird die isostere Adsorptionenthalpie genannt.

In der Herleitung ist zu erkennen, dass die Adsorptionenthalpie im allgemeinen beladungsabhängig ist. Gleichung (2.9) ist die Clausius-Clapeyronsche Gleichung für das Phasengleichgewicht zwischen Adsorbat und Adsorptiv. Ist die isostere Adsorptionenthalpie temperaturunabhängig, was in erster Näherung oder für einen eingeschränkten Temperaturbereich oft der Fall ist, kann die Gleichung (2.9) integriert werden:

$$\ln \frac{p}{p^0} = - \frac{h_{ad}}{RT} + C \quad (2.10)$$

Diese Isosterengleichung ist vollkommen analog zu der Dampfdruckkurve bei dem Phasenübergang eines reinen Stoffes. Da die Adsorptionenthalpie aber im Betrag größer als die reine Verdampfungsenthalpie der Adsorptivs ist, stellen die Isosteren steilere und verschobene Dampfdruckkurven dar. Die Verschiebung C ergibt sich aus den Gleichgewichtsbedingungen für Druck und Temperatur bei der Adsorption, die Steigung der Isosteren aus der Adsorptionenthalpie. Abbildung 2.1 zeigt das Isosterenfeld eines Silikagels der Firma Fuji Silysia.

Gleichung (2.9) beschreibt das Gleichgewicht zwischen Adsorbat und Adsorptiv, gibt jedoch keine Information darüber, welches das Gleichgewicht zwischen Adsorbens und Adsorbat ist. Die Gleichgewichtsbedingung in der Form $h_{ad} = f(p, T)$ ist für eine a priori unbekannt Beladung x gültig. Allein aus dieser Information kann die Beladung x nicht bestimmt werden. Um dieses Gleichgewicht zu bestimmen, ist ein Modell über die Wechselwirkung zwischen den Adsorbens- und Adsorbatmolekülen nötig. Ein solches kann aus rein thermodynamischen Gleichgewichtsüberlegungen einer mobilen, zweidimensionalen Adsorbatphase, die durch eine Zustandsgleichung beschrieben wird, hergeleitet werden (Gibbs'sche Adsorptionsisotherme, [Ruthven 84]) oder durch die Betrachtung von lokalisierten Adsorptionsplätzen, deren Belegung mit den Methoden der statistischen Physik hergeleitet wird. Die Gleichungen, die den Zusammenhang zwischen Temperatur, Druck

¹Es ist üblich, in dieser Gleichung $\ln p$ an Stelle von $\ln \left(\frac{p}{p^0} \right)$ zu schreiben, auch wenn der Druck p eine Größe mit einer physikalischen Dimension ist. Durch die Differentiation sind die Ergebnisse der Ausdrücke $\frac{d \ln p}{dT}$ und $\frac{d \ln \frac{p}{p^0}}{dT}$ identisch.

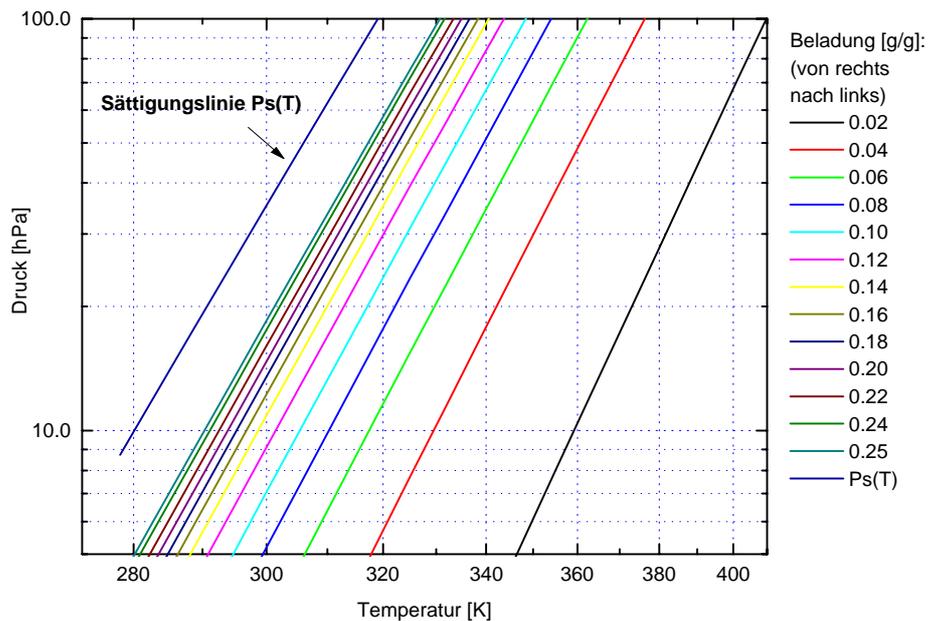


Abbildung 2.1: Isosterenfeld für das Stoffpaar Silikagel Fuji Silysia (Tap A 60–200 Mesh) - Wasser. Diese Isothermen entstanden aus gemessenen Daten. Sie können als eine Dampfdruckerniedrigung gedeutet werden: bei gleicher Temperatur ist der Gleichgewichtsdruck der adsorbierten Phase geringer als der der reinen Flüssigkeitsphase.

und Beladung darstellen, wurden traditionellerweise als Isothermen hergeleitet. Hier sollen die klassischen Isothermenmodelle von Langmuir und Brunauer et. al. vorgestellt werden. Einen generelleren, nicht auf Isothermen beschränkten Ansatz verfolgt Dubinin in seinen Formulierungen. Der Ansatz von Dubinin wird in einem gesonderten Abschnitt ausführlicher behandelt.

2.2 Klassische Adsorptionsmodelle

Die klassischen Modelle von Langmuir und Brunauer et.al. beruhen auf der Vorstellung einer schichtweisen Belegung der Feststoffoberfläche. Sie gehen von lokalisierten, monoenergetischen und unabhängigen Adsorptionsplätzen auf der Adsorbensoberfläche aus, die Adsorbat-Adsorbat Wechselwirkung bleibt unberücksichtigt. Die Isothermengleichungen können mit Methoden der statistischen Physik analytisch hergeleitet werden. Mit diesen Modellen können Isothermengleichungen aus der Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Adsorbens berechnet werden, oder auch diese mikroskopischen Größen aus gemessenen Isothermen bestimmt werden. Durch die Belegung der Oberfläche in Schichten sind diese Modelle hauptsächlich für nichtporöse Sorbentien geeignet, bei denen angenommen werden kann, dass die Adsorptionsplätze identisch sind und die Krümmung der Oberfläche die Energie der Adsorptionsplätze nicht merklich beeinflusst. Bei porösen Adsorbentien sind sie nur für den Grenzfall kleiner Beladungen geeignet. Da bei kleinen Beladungen die meisten Stoffe mit diesen Modellen behandelt werden und diese in der klassischen Isothermendarstellung immer wieder Verwendung finden, sollen sie hier kurz dargestellt werden.

2.2.1 Das Modell von Langmuir

Langmuir entwickelte sein Modell im Jahr 1918, um die Adsorption an festen Oberflächen zu beschreiben. Dabei stand im Vordergrund die Adsorption an nicht porösen Feststoffen. Die Langmuir'sche Isothermengleichung lässt sich aus einfachen thermodynamischen Betrachtungen der Adsorptions- und Desorptionsraten [Langmuir 18], aus der Gibbs'schen Adsorptionsisothermen [Ruthven 84] oder über Methoden der statistischen Physik [Hill 60] herleiten. Hier sei die ursprüngliche Herleitung wiedergegeben.

Ausgangspunkt ist ein dynamisches Gleichgewicht zwischen der Gasphase und der Adsorbatphase. Pro Zeiteinheit wird die gleiche Anzahl an Molekülen aus der Gasphase in die Adsorbatphase gebunden (\dot{n}_{Ad}) wie auch von der Sorbatphase wieder in das Gas übergehen (\dot{n}_{Des}):

$$\dot{n}_{Ad} = \dot{n}_{Des} \quad (2.11)$$

Die aus dem Gas in das Adsorbat gelangende Menge wird proportional dem Partialdruck der Gaskomponente und dem noch freien unbedeckten Flächenanteil auf der Adsorbensoberfläche angenommen. Mit θ wird der mit Adsorbatmolekülen bedeckte Flächenanteil gekennzeichnet und stellt damit die relative Beladung dar.

Diese Annahme setzt voraus, dass für die Adsorption nur eine Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Adsorbat verantwortlich ist, und keinerlei Wechselwirkung zwischen den Adsorbatmolekülen vorhanden ist. Außerdem geht Langmuir davon aus, dass die Moleküle sich nur in einer monomolekularen Schicht an das Adsorbens anlagern und die Aufnahmefähigkeit mit dieser monomolekularen Schicht erschöpft ist.

Mit der Geschwindigkeitskonstanten k_1 ist die Adsorptionsrate gegeben durch:

$$\dot{n}_{Ad} = k_1 \cdot (1 - \theta) \cdot p \quad (2.12)$$

Die Desorptionsrate ist proportional zum belegten Flächeanteil und einem hypothetischen Druck p_{ad} in der adsorbierten Phase, bei dem \dot{n}_{Des} Moleküle im statistischen Mittel genügend Energie besitzen, um die Adsorptionsenthalpie h_{ad} zu überwinden und wieder in den Gasraum zu gelangen.

$$\dot{n}_{des} = k_2 \cdot \theta \cdot p_{ad} \quad (2.13)$$

Wird die Adsorptionsenthalpie h_{ad} in eine Verdampfungsenthalpie h_v und eine Bindungsenthalpie h_b zerlegt, lässt sich der Druck p_{ad} durch den Sättigungsdampfdruck $p_s = \exp\left(\frac{-h_v}{RT}\right)$ des Gases bei Temperatur T ausdrücken:

$$p_{ad} = \exp\left(\frac{-h_{ad}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-(h_v + h_b)}{RT}\right) = p_s \exp\left(\frac{-h_b}{RT}\right)$$

Aus der Gleichgewichtsbedingung (2.11) und den Ausdrücken für die Ad- und Desorptionsrate (2.12 und 2.13) ergibt sich die Langmuir'sche Adsorptionsisotherme als Funktion des relativen Dampfdruckes $\phi = \frac{p}{p_s}$:

$$\theta = \frac{n}{n_m} = \frac{b \cdot \phi}{1 + b \cdot \phi} \quad (2.14)$$

mit der Konstanten b :

$$b = \frac{k_1}{k_2} \cdot \exp\left(\frac{h_b}{RT}\right) \quad (2.15)$$

Für $\phi \rightarrow 1$ nähert sich die Beladung n dem Wert der monomolekularen Schicht n_m ; b und h_b werden als konstant angenommen. Die Steigung der Isothermen bei sehr geringen Drücken ergibt die Konstante b :

$$\left. \frac{d\theta}{d\phi} \right|_{\phi=0} = b$$

Bei sehr geringen relativen Dampfdrücken reduziert sich somit die Langmuir'sche Isotherme auf eine Proportionalität zwischen dem Belegungsanteil θ und dem relativen Dampfdruck ϕ .

$$\theta = K_H \cdot \phi \quad (2.16)$$

Diese Proportionalität ist unter dem Namen Henry'sche Gesetz bekannt und ist eine Bedingung, die jede Isotherme bei sehr geringen relativen Drücken erfüllen muss. In Abbildung 2.2 ist eine Langmuir'sche Isotherme dargestellt. Die Parameter der Isothermen wurden aus Messwerten mit dem Adsorptiv Argon für relative Dampfdrücke p/p_s zwischen 0,05 und 0,35 bestimmt [ISC 99].

2.2.2 Die Isothermengleichung von Brunauer-Emmet-Teller

Die Autoren Brunauer, Emmet und Teller stellten 1938 eine erweiterte Isothermengleichung für mehrschichtige Belegung vor [Brunauer 38]. Ihr Modell beruht auf der Annahme, dass, ganz nach den Vorstellungen von Langmuir, bei der ersten Schicht eine Enthalpie h_{ad} frei wird. Alle weiteren Schichten bilden eine flüssige Phase, die nur durch die Verdampfungsenthalpie h_v gebunden sind. Analog zu Langmuir werden Wechselwirkungen zwischen den Adsorbatmolekülen in der gleichen Schicht vernachlässigt und lokalisierte, unabhängige Adsorptionsplätze angenommen. Eine weitere Voraussetzung ist eine homogene Feststoffoberfläche, d.h., es werden nur gleiche Adsorptionszentren mit identischen energetischen Wechselwirkungen betrachtet. Mit diesen Voraussetzungen wurde die unter dem Namen BET-Gleichung bekannte Adsorptionsisotherme hergeleitet. Wird eine Anzahl N von Schichten angenommen lautet die Isotherme:

$$\theta = \frac{b \cdot \phi}{1 - \phi} \cdot \frac{1 - (N + 1) \cdot \phi^N + \phi^{N+1}}{1 + (b - 1) \cdot \phi - b \cdot \phi^{N+1}}$$

Meist wird jedoch der Grenzwert $N \rightarrow \infty$ gebildet und die Isothermengleichung für unendlich viele Schichten betrachtet:

$$\theta = \frac{\phi}{1 - \phi} \cdot \frac{b}{1 + (b - 1)\phi} \quad (2.17)$$

Die BET-Gleichung geht für kleine relative Dampfdrücke in die Langmuir Isotherme über. Allerdings divergiert die Beladung bei Sättigungsbedingungen ($\phi \rightarrow 1$), was eine Folge der Grenzwertbildung $N \rightarrow \infty$ ist.

Diese Gleichung wird im allgemeinen für einen Druckbereich $0,05 < \phi < 0,3$ empfohlen [DIN 93]. Die untere Grenze der Gültigkeit ist durch die energetische Heterogenität der Oberfläche, die obere durch den Einfluss der Kapillarkondensation gegeben. Traditionell wird die Gleichung in eine linearisierte Form umgewandelt:

$$\frac{\phi}{n(1 - \phi)} = \frac{1}{bn_m} + \frac{b - 1}{bn_m} \phi$$

und die Parameter n_m und b bestimmt. Der Parameter n_m gibt dabei im Rahmen dieses Modells die Monolagenbeladung an, der Parameter b ist identisch mit dem Parameter der Langmuirschen Isothermen. In Abbildung 2.2 ist die Form der Isothermen nach BET im Vergleich zu der Langmuirschen Isothermen dargestellt.

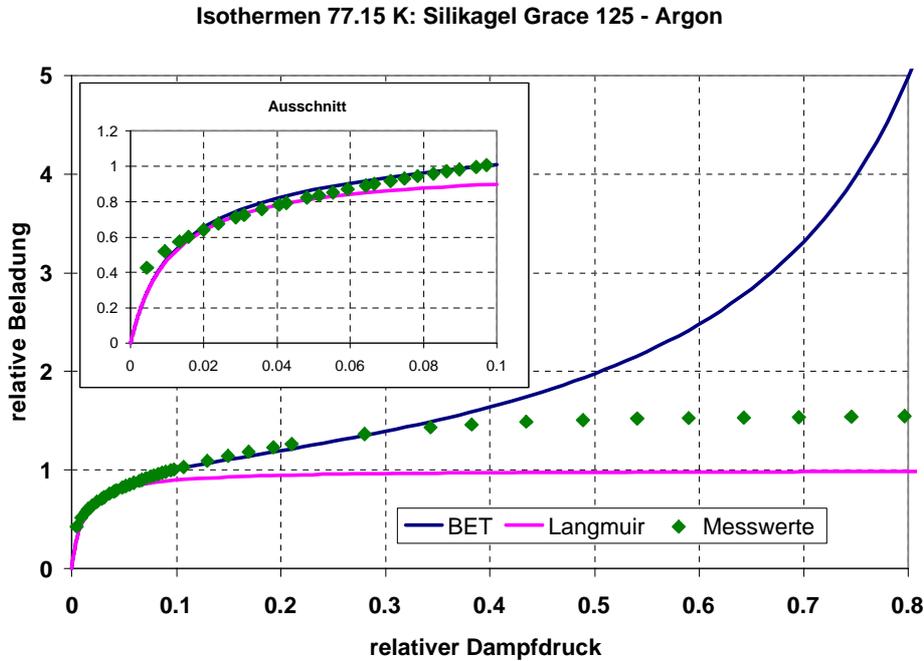


Abbildung 2.2: Adsorptionsisothermen bei 77.15 K nach Langmuir und BET von Silikagel Grace 125 - Argon. Die Parameter wurden aus gemessenen Isothermen im relativen Druckbereich $0.05 < p/p_0 < 0.35$ bestimmt. Für höhere Werte des relativen Dampfdruckes sind die Modelle nicht zulässig. Das Gasvolumen der Monolagenbeladung ergibt nach dem Verfahren von BET: $n_m = (187 \pm 48) \text{ cm}^3/\text{g}$, der Parameter b : $b = 88 \pm 16$. Der Ausschnitt stellt den Bereich geringer Beladung vergrößert dar. In diesem Bereich sind die BET- und Langmuirisothermen praktisch deckungsgleich. Quelle: [ISC 99].

Zusammen mit dem volumenspezifischen Platzbedarf für ein Gasmolekül a_m kann die Adsorbensoberfläche berechnet werden:

$$A_{BET} = n_m a_m$$

Das auf diesem Verfahren basierende Vorgehen ist in der DIN 66131 [DIN 93] festgelegt und beschrieben und dient der Angabe von standardisierten inneren Oberflächen. Im Allgemeinen wird dabei das adsorbierte Gasvolumen gemessen (volumetrische Adsorptionsisothermen), und die Monolagenbeladung n_m als adsorbiertes Gasvolumen pro Gramm Adsorbens angegeben.

In den in diesem Abschnitt vorgestellten Modellen geht man von einer Belegung der Oberfläche in Molekülschichten aus. Mit zunehmender Porosität der Adsorbentien verliert diese Sichtweise an Rechtfertigung, da bei einem porösen Stoff bei dem die Porengröße in der Größenordnung der Adsorbatmoleküle liegt, es sich schwer von einer Adsorbatschicht sprechen lässt. Auch die Erweiterung der klassischen BET Isothermen [Brunauer 40] löst

nicht dieses grundsätzliche Problem. Für poröse Materialien sind diese Modelle nur eingeschränkt und nur für geringe Beladungen geeignet, andere Modelle müssen für höhere Beladungen herangezogen werden.

2.2.3 Kapillarkondensation

Die Modelle von Langmuir und Brunauer et al. werden für den Bereich kleiner Beladungen eingesetzt. Das andere Ende der Skala, der Bereich nahe der Sättigung, ist durch die mögliche Kapillarkondensation gekennzeichnet. Wenn die Poren eines Adsorbens genügend klein sind, können bei höheren Beladungen die Bedingungen für die Kapillarkondensation erfüllt sein. Im Laufe der Adsorption in den Poren verengt sich der Zwischenraum zwischen den Adsorbatschichten und die lokalisierte Adsorption geht in Kapillarkondensation über. Für die Beschreibung der Kapillarkondensation wird hier ein zylindrisches Porenmodell herangezogen ([Gregg 82], [Ruthven 84]).

Für die Herleitung geht man von der Vorstellung aus, dass sich die Flüssigkeit in den Pore im thermodynamischen Gleichgewicht mit der kondensierten Flüssigkeit auf einer ebenen Fläche befindet. Im Gleichgewicht werden $n = \frac{\pi r_k^2 dl}{v_a}$ Mole der Flüssigkeit beim Druck p verdampft und auf der ebenen Fläche beim Druck p_s kondensiert, wobei dl die verdampfte Flüssigkeitshöhe in der Pore und v_a das molare Volumen der Flüssigkeit ist. Die Drücke p und p_s sind die entsprechenden Gleichgewichtsdrücke bei der gleichen Temperatur T . Weil die Wände der mit Kondensat gefüllten Pore bereits mit einer Adsorbatschicht bedeckt sind, ergibt sich der Porenradius r_p aus der Addition der Schichtdicke des Adsorbats t_a und dem Kelvinradius r_k :

$$r_p = r_k + t_a$$

Die Schichtdicke des Adsorbats ist vom Relativdruck des Adsorptivs und vom Probenmaterial abhängig. Sie sollte möglichst an einem chemisch ähnlichen, unporösen Probe bestimmt werden.

Die Kraftkomponente der Oberflächenspannung F_σ parallel zur Kapillarenachse ergibt sich aus:

$$F_\sigma = 2\pi r_k \sigma \cos \varphi$$

dabei ist φ der Winkel zwischen Wandfläche und Meniskusoberfläche. Um die Menge dl aus der Kapillaren zu verdampfen ist die Arbeit ΔW gegen die Oberflächenspannung aufzubringen:

$$\Delta W = F_\sigma dl = 2\pi r_k \sigma dl \cos \varphi$$

Die freie Enthalpie bei der Kondensation an der ebenen Fläche (vorausgesetzt es handelt sich um ein ideales Gas) ist:

$$\Delta G = RT \ln \frac{p_s}{p}$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht sind die beiden Arbeiten gleich. und es ergibt sich die Kelvin-Gleichung:

$$\ln \frac{p_s}{p} = \frac{2\sigma v_a \cos \varphi}{r_k RT} \quad (2.18)$$

Die Kelvin Gleichung 2.18 gibt die Dampfdruckerniedrigung in Funktion der Kapillarendimension r_k und den Flüssigkeitseigenschaften σ , v_a , und φ an. Folgen Adsorptionsisothermen dieser Gleichung, kann von Kapillarkondensation ausgegangen werden. Über die Gleichung 2.18 kann auch eine Porenradienverteilung berechnet werden: beim Relativdruck $\frac{p}{p_s}$ sind alle Poren bis zu einem maximalen Radius r_k gefüllt. Die Porenradienverteilung ergibt sich aus der Funktion $r_p(\frac{p}{p_s})$. Auf diesem Verfahren beruhen die Empfehlungen zur Bestimmung der Porenradienverteilung in der DIN 66134 ([DIN 98]).

2.3 Der Ansatz von Dubinin

Ein anderer Ansatz als in den Isothermenmodellen von Langmuir und Brunauer wird in der sogenannten Potentialtheorie verfolgt. Die Ursprünge dieser Betrachtungsweise liegen bei den Arbeiten von Polanyi im Jahre 1916 ([Polanyi 16], [Polanyi 20], [Polanyi 32]) wobei jedoch die Arbeitsgruppe um Dubinin an der Moskauer Akademie der Wissenschaft dieses Modell aufgriff und entscheidend weiterentwickelt hat ([Bering 66], [Dubinin 67], [Dubinin 75]). Dubinin verfolgt einen thermodynamischen Ansatz, der die makroskopischen Eigenschaften aus thermodynamischen Grundsätzen herleitet. Das Modell beruht auf der Vorstellung, dass die Adsorbatmoleküle einem Kräftefeld in den Poren ausgesetzt sind die durch das Adsorbens verursacht wurde. Das Adsorptionsverhalten wird durch das thermodynamische Gleichgewicht mit diesem Potential beschrieben. Es wird auf ein mikroskopisches Modell einzelner lokalisierter Adsorptionsplätze mit ihrer Wechselwirkung verzichtet. Dieser Ansatz ermöglicht eine Beschreibung der Adsorption in mikroporösen Adsorbentien. Um die makroskopischen Adsorptionseigenschaften mit der mikroskopischen Struktur in Verbindung zu bringen, werden nachträglich mikroskopische Modelle einbezogen. Diese Modelle sind jedoch unabhängig von der thermodynamischen Herleitung und deren Schlussfolgerungen.

Das thermodynamische Modell hatte ihren Ursprung in experimentellen Adsorptionsisothermen an mikroporösen Adsorbentien, die mit den bis dahin üblichen Modellen nicht beschrieben werden konnten. Ursprünglich gründete es sich auf Untersuchungen der Adsorption von Kohlenwasserstoffen – vornehmlich Benzol – an Aktivkohlen, wobei sich das Modell auf diese Stoffpaare nicht beschränkt. Untersuchungen an diesen Adsorbentien führten zum Schluss, dass eine schichtweise Belegung der Adsorbensoberfläche bei mikroporösen Adsorbentien an Aussagekraft verliert und das Porenvolumen mehr in den Vordergrund rückt [Dubinin 75]. Die Beschreibung der Adsorptionseigenschaften durch die Belegung der Oberfläche ist unzureichend, um die Messergebnisse zu deuten.

Das Dubinin-Modell hat sich in den letzten Jahren als ein geeigneter Ansatz zur Beschreibung der Adsorption realer mikroporöser Adsorbentien etabliert. Ein Vielfalt von neuen Publikationen hat die einfachen Modelle von Dubinin erweitert ([Stoeckli 90c], [Stoeckli 90a], [Stoeckli 90b], [Jaroniec 88a], [Jaroniec 97] u.a.) und bestehende Interpretationen theoretisch begründet ([Stoeckli 82], [Chen 94b], [Chen 96]). Diese Arbeiten haben nicht nur die Anwendbarkeit des Modells erweitert, sondern auch Beiträge zur Beschreibung der komplexen Mikroporenstruktur der Adsorbentien geliefert. Auch wenn noch nicht alle Widersprüche aus dem Weg geräumt sind (siehe. z.B. [Parent 95], [Carrasco-Marín 93], [Carrott 88]) ist das Dubinin-Modell die z.Zt. beste Methode um die mikroporösen Adsorbentien zu charakterisieren. Dieses Modell findet sich neuerdings auch in einem DIN Normenentwurf zur Charakterisierung der Porenradienverteilung über N_2 -Adsorptionsisothermen wieder [DIN 99].

2.3.1 Grundlagen des Modells

Mikroskopische Struktur

Bei der Adsorption in porösen Strukturen ist zwischen unterschiedlichen Mechanismen in den einzelnen Poren zu unterscheiden: bei sehr großen Poren (*Makroporen*), deren Porendurchmesser mehrere Größenordnungen größer als der Adsorptivdurchmesser ist ($R > 50nm$, spezifische Oberfläche ca. $0,5 - 2m^2/g$), spielt die Oberflächenkrümmung bei der Adsorption eine sehr geringe Rolle. In diesen Poren kann die Adsorption mit derjenigen an einer ebenen Fläche beschrieben werden. Da bei mikroporösen Adsorbentien die innere Oberfläche dieser Makroporenvergleichsweise unbedeutend ist, ist der Beitrag der Adsorption an dieser Oberfläche auch verhältnismäßig gering. Bei Porengrößen, deren Radien noch ein Vielfaches der Moleküldurchmesser beträgt, spricht man von *Mesoporen* ($2nm < R < 50nm$, spezifische Oberfläche ca. $10 - 400m^2/g$). Bei der Adsorption in Mesoporen kann die Porenoberfläche mit Adsorbatmolekülschichten belegt werden. Eine Beschreibung mit den entsprechenden klassischen Modellen ist anwendbar. Bei hohen Beladungen verengt sich der Hohlraum und die Bedingungen für die Kapillarkondensation sind erfüllt, die Adsorption kann durch die Kelvin Gleichung (Abschnitt 2.2.3) beschrieben werden. *Mikroporen* werden Poren genannt, die in etwa der Größenordnung des zu adsorbierenden Moleküls liegen (ca. $R < 2nm$). Dies ist der typische Fall bei Molekularsieben. In diesen Poren überlagern sich die Kräftefelder gegenüberliegender Porenoberflächen und die Adsorption ist im Vergleich zu einer freien Oberfläche verstärkt.

Technische Adsorbentien wie Silikagele und Aktivkohlen weisen eine breite Porenradienverteilung auf. Es liegen sowohl Mikroporen als auch Zugangsporen vor, deren Dimension eine Größenordnung größer sein kann. In solchen Poren treten Adsorptionsmechanismen sowohl der Mikro- als auch der Mesoporen auf. In den letzten Jahren wurde deshalb der Mikroporenbereich noch mal aufgeteilt in einen Bereich der *Ultramikroporen* für die kleinsten Poren ($R \approx 0,6 - 0,7nm$) und in *Supermikroporen* für den Porenbereich zwischen den Mesoporen und den Mikroporen ($R \approx 1,5nm$). Diese ursprünglich von Dubinin vorgeschlagene Porenklassifizierung wurde von der IUPAC-Kommission offiziell angenommen. Liegt die Porengröße eines Materials in der Größenordnung von einigen Adsorptivmolekülgrößen, ist es nicht mehr sinnvoll, von einer schichtweisen Belegung der Porenoberfläche mit Adsorbat zu sprechen. Die innere Oberfläche verliert an Bedeutung, da einige Gas-moleküle in sehr engen Abschnitten der Pore mit mehreren Seiten dieser Pore in Wechselwirkung stehen. Die charakterisierende Größe ist vielmehr das Volumen der Poren, das der Adsorption zur Verfügung steht. Auch wenn die innere Oberfläche der Mikroporen an Bedeutung verloren hat, wird das Konzept einer Grenzfläche, an der das Potential der Adsorbatmoleküle von dem in der reinen Flüssigkeit deutlich abweicht beibehalten. Das Adsorptionspotential ist in den Mikroporen substantiell stärker als es in Makroporen zu erwarten wäre, da sich die Kräfte benachbarter Adsorptionszentren überlagern. Die Besonderheit bei Mikroporen besteht darin, dass diese Grenzregion den größten Teil der Mikropore beinhaltet. Das neue System Adsorbens-Adsorbat ist einem Lösungsprozess nicht unähnlich.

Die volumetrische Sichtweise der Adsorption begründet sich auf der Beobachtung, dass das Verhältnis der experimentell bestimmten Maximalbeladungen unterschiedlicher Adsorbentien mit dem Verhältnis der Porenvolumina übereinstimmt und nicht mit dem geometrischen Flächenverhältnis, das aus der Porengröße bestimmt werden könnte [Dubinin 67]. Wird die Maximalbeladung aus einer möglichen monomolekularen Belegung der inneren geometrischen Oberfläche berechnet, ergibt sich ein deutlich größerer Wert als tatsächlich gemessen wird. Andererseits ergibt die aus der Maximalbeladung berechnete BET-

Oberfläche einen *kleineren* Wert als den geometrisch berechneten. Dies deutet darauf hin, dass die signifikante Größe bei mikroporösen Sorbentien das Porenvolumen ist.

Adsorptionspotential und Temperaturinvarianz

Die Herleitung der thermodynamischen Zusammenhänge folgt einem makroskopischen Ansatz. Die grundlegende Größe ist das *differentielle Adsorptionspotential* A , definiert durch:

$$A = -\Delta G = -(\mu_{ad} - \mu_{fl}) = RT \ln \frac{p_s}{p} \quad (2.19)$$

Das Adsorptionspotential A ist die Differenz der chemischen Potentiale des Adsorbats und der freien Flüssigkeit. Der Bezugspunkt der freien Flüssigkeit ist eine Flüssigkeit, die bei Temperatur T des Adsorbats im Gleichgewicht mit dem Dampf beim Sättigungsdruck p_s steht. A stellt die differentielle Änderung der freien Enthalpie bei einem reversiblen isothermen Übergang von der flüssigen Phase in die Adsorbatphase dar.

Auch wenn dieses Adsorptionspotential A formal mit dem von Polanyi [Polanyi 16] eingeführten Adsorptionspotential übereinstimmt, ist die Interpretation unterschiedlich: während Polanyi von einem Potential im mikroporösen Bereich ausging, und von Äquipotentialflächen an der Adsorbensoberfläche in der Pore sprach, interpretiert Dubinin dieses Adsorptionspotential rein im thermodynamischen Sinne. Es wird vorerst kein Modell für die mikroskopisch wirkenden Kräfte angenommen und dem Adsorptionspotential A keine mikroskopische Erklärung gegeben.

Die zweite charakterisierende Größe ist das adsorbierte spezifische Volumen W , das durch die Beladung x und die temperaturabhängige Dichte des Adsorbats $\rho_{ad}(T)$ gegeben ist:

$$W = \frac{x}{\rho_{ad}(T)} \quad (2.20)$$

Zu jeder Temperatur T gibt es eine Maximalbeladung x_0 , die das vollständige Füllen des spezifischen Porenvolumens W_0 bedeutet. Das spezifische Porenvolumen W_0 ist eine Konstante, die durch das Adsorbens festgelegt ist und als temperaturunabhängig angenommen wird. W_0 ist auf die mikroskopische Struktur des Sorbens zurückzuführen und könnte durch diese berechnet werden. Die Maximalbeladung x_0 ist dagegen temperaturabhängig und berechnet sich aus dem spezifischen Porenvolumen W_0 und der Dichte $\rho_{ad}(T)$:

$$x_0(T) = W_0 \cdot \rho_{ad}(T) \quad (2.21)$$

Für die weitere Behandlung wird die dimensionslose Größe θ definiert:

$$\theta = \frac{W}{W_0} = \frac{x}{x_0} \quad (2.22)$$

Sie wird *Füllungsanteil* oder *relative Beladung* genannt und nimmt Werte zwischen 0 und 1 ein. Dubinin schlägt auch eine Normalisierung des Adsorptionspotentials durch eine *charakteristische Energie* E_0 vor. Im allgemeinen drückt sich das Adsorptionsgleichgewicht durch einen funktionalen Zusammenhang dieser Größen aus:

$$f\left(\theta, \frac{A}{E_0}, T\right) = 0 \quad (2.23)$$

Nimmt man an, dass das Adsorptionspotential bei konstantem Füllungsgrad θ temperaturinvariant ist,

$$\left. \frac{\partial A}{\partial T} \right|_{\theta} = 0 \quad (2.24)$$

vereinfacht sich die dreidimensionale Gleichung (2.23) zu einem zweidimensionalen Ausdruck

$$f\left(\theta, \frac{A}{E_0}\right) = 0 \quad (2.25)$$

Die Temperaturinvarianz ist eine Näherung, die sich auf experimentelle Beobachtungen gründet. Sie kann nicht exakt für den gesamten Temperaturbereich gelten, aber experimentelle Ergebnisse zeigen, dass es eine gute Näherung für viele Stoffpaare ist. Der operative Vorteil dieser Näherung liegt darin, dass sich das dreidimensionale Feld der Größen θ, A, T auf ein zweidimensionales Feld der Größen θ, A reduziert. Der funktionale Ausdruck $\theta = f(A)$ wird *charakteristische Kurve* genannt und enthält die wesentliche thermodynamische Information über das Adsorptionspaar. Im Abschnitt 2.3.2 wird auf die Bedingungen und Konsequenzen dieser Näherung eingegangen.

Die Gültigkeit der Näherung muss experimentell bestätigt werden: stellt man bei experimentellen Ergebnissen fest, dass sich die Messwerte in den Größen θ und A auf einen zweidimensionalen Ausdruck reduzieren lassen, ist die Näherung für diese Messungen erfüllt, und die theoretischen Schlussfolgerungen können angewendet werden. Dies wird, wie in den folgenden Kapitel zu sehen ist, ein wichtiges Argument für die Verwendung des Modells für die untersuchten Systeme. Die Verwendung der charakteristischen Kurve spielt auch eine zentrale Rolle bei der in dieser Arbeit vorgestellten Bewertung der Materialien für Wärmetransformationsanwendungen.

2.3.2 Thermodynamische Potentiale im Dubinin-Formalismus

In diesem Abschnitt werden die thermodynamischen Zusammenhänge im Rahmen des Dubinin-Modells entwickelt. Hierbei geht es um makroskopische Aspekte, ohne auf die funktionale Form der charakteristischen Kurve einzugehen. Die Bedeutung der Temperaturinvarianz, deren Gültigkeitsbereich und die Einschränkungen bei der Verwendung des Modells sollen kritisch diskutiert werden.

Entropie

Aus der Definition des Adsorptionspotentials A in Gleichung (2.19) und den bekannten Zusammenhängen der thermodynamischen Potentiale folgt unmittelbar die Berechnung der Entropie:

$$\Delta S = - \left. \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right|_x = \left. \frac{\partial A}{\partial T} \right|_x \quad (2.26)$$

Die Herleitung der Entropie soll vorerst ohne jegliche Näherungen erfolgen.

Aus der Differentialrechnung ist für implizite Gleichungen wie Gleichung (2.23) folgender Zusammenhang bekannt:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial x}{\partial A} \right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_A \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_x &= -1 \\ \left(\frac{\partial \theta}{\partial A} \right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial \theta} \right)_A \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_\theta &= -1 \end{aligned}$$

Eingesetzt in Gleichung (2.26) und nach mehreren Umformungsschritten erhält man:

$$\begin{aligned}
\Delta S &= \left. \frac{\partial A}{\partial T} \right|_x \\
&= - \left(\frac{\partial x}{\partial T} \right)_A \left(\frac{\partial A}{\partial x} \right)_T \\
&= - \left(\frac{\partial (x_0 \theta)}{\partial T} \right)_A \left(\frac{\partial A}{\partial x} \right)_T \\
&= \left[-\theta \left(\frac{\partial x_0}{\partial T} \right)_A - x_0 \left(\frac{\partial \theta}{\partial T} \right)_A \right] \left(\frac{\partial A}{\partial x} \right)_T \\
&= -\theta \left(\frac{\partial x_0}{\partial T} \right)_A \left(\frac{\partial A}{\partial x} \right)_T - x_0 \left(\frac{\partial \theta}{\partial T} \right)_A \left(\frac{\partial A}{\partial x} \right)_T \\
&= -\frac{1}{x_0} \left(\frac{\partial x_0}{\partial T} \right)_A \cdot \theta \left(\frac{\partial A}{\partial \theta} \right)_T - \left(\frac{\partial \theta}{\partial T} \right)_A \left(\frac{\partial A}{\partial \theta} \right)_T \\
&= \alpha \cdot \left(\frac{\partial A}{\partial \ln \theta} \right)_T + \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_\theta
\end{aligned} \tag{2.27}$$

Hierbei wurde der thermische Ausdehnungskoeffizient α des Adsorbats verwendet:

$$\alpha = -\frac{1}{x_0} \frac{\partial x_0}{\partial T} = -\frac{1}{\rho_{ad}} \frac{d\rho_{ad}}{dT} \tag{2.28}$$

Die Dichte des Adsorbats $\rho_{ad}(T)$ ist meistens unbekannt. Da das Adsorbat aber der flüssigen Phase nicht unähnlich ist, kann als erster Ansatz, die Adsorbatdichte durch die Dichte der freien Flüssigkeit bei der gleichen Temperatur ersetzt werden.

Die angenommene Temperaturinvarianz der charakteristischen Kurve bei konstantem Füllungsgrad θ drückt sich aus durch:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_\theta = 0 \tag{2.29}$$

und der Ausdruck 2.27 für die Entropie vereinfacht sich zu

$$\Delta S = \alpha \left(\frac{\partial A}{\partial \ln \theta} \right)_T \tag{2.30}$$

Aus Gleichung (2.30) ist zu sehen, dass unter diesen Bedingungen die Entropieänderung negativ ist denn:

1. Der Temperaturkoeffizient α ist positiv, da die Dichte des Adsorbats mit steigender Temperatur nur abnehmen kann,
2. Die Ableitung $\left(\frac{\partial A}{\partial \ln \theta} \right)_T$ ist negativ, da A immer eine stetig fallende Funktion von θ ist.

Da das spezifische Porenvolumen W_0 nicht einfach zu bestimmen ist, ist es sinnvoll, den Ausdruck für die Entropie in Funktion vom adsorbierten spezifischen Volumen W zu schreiben²:

$$\Delta S = \alpha \left(\frac{\partial A}{\partial \ln W} \right)_T \tag{2.31}$$

²Durch die Differentiation sind die Ausdrücke $\frac{\partial A}{\partial \ln W}$ und $\frac{\partial A}{\partial \ln \theta}$ mit $\theta = \frac{W}{W_0}$ mathematisch identisch, auch wenn das adsorbierte spezifische Volumen W keine dimensionslose Größe ist.

Das Ergebnis von Gleichung (2.31) ist mathematisch identisch mit dem von Gleichung (2.30), da W_0 ein Konstante ist und bei der Bildung des Differentials das Ergebnis nicht beeinflusst.

Bindungsenthalpie und Adsorptionenthalpie

Die Isostere Bindungsenthalpie berechnet sich mit der gleichen Näherung unmittelbar aus den Gleichungen (2.19) und (2.31):

$$\begin{aligned} h_b &= \Delta G + T\Delta S \\ &= -A + T \left. \frac{\partial A}{\partial T} \right|_x \\ &\cong -A + T\alpha \left(\frac{\partial A}{\partial \ln W} \right)_T \end{aligned} \quad (2.32)$$

Diese Enthalpie stellt die freiwerdende Enthalpie bei der im Modell angenommenen isothermen Zustandsänderung des Adsorptivs von der gesättigten Flüssigkeit in die adsorbierte Phase dar. Bei der Gasadsorption findet jedoch ein Phasenübergang aus der Gasphase in die adsorbierte Phase statt. Die in diesem Prozess umgesetzte Adsorptionenthalpie setzt sich daher aus der Kondensationsenthalpie h_v für die Zustandsänderung ‘Gasphase-gesättigte Flüssigkeit’, und der Bindungsenthalpie h_b für die Zustandsänderung ‘gesättigte Flüssigkeit-Adsorbat’ zusammen:

$$\begin{aligned} h_{ad} &= h_v + h_b \\ &= h_v - A + T \left. \frac{\partial A}{\partial T} \right|_x \\ &\cong h_v - A + T\alpha \left(\frac{\partial A}{\partial \ln W} \right)_T \end{aligned} \quad (2.33)$$

Gleichung 2.33 ist die differentielle isostere Adsorptionenthalpie. Die isostere Adsorptionenthalpie lässt sich wie eine Kondensation verstehen, bei der eine um die Bindungsenthalpie h_b erhöhte Enthalpie verglichen mit der reinen Kondensation umgesetzt wird.

Temperaturinvarianz: Schlussfolgerungen und Gültigkeitsbereich

Auch wenn das Adsorptionsgleichgewicht jedes porösen Adsorbens unabhängig von der Gültigkeit der Temperaturinvarianz nach Gleichung (2.24) beschrieben werden kann, gewinnt das Dubinin-Modell erst dann an Bedeutung, wenn die Temperaturinvarianz erfüllt ist. Nur unter dieser Bedingung ist eine Erfassung aller Gleichgewichtszustände (im Gültigkeitsbereich der Temperaturinvarianz) durch eine einzige charakteristische Kurve möglich. Sollte die Temperaturinvarianz nicht erfüllt sein, verliert die thermodynamische Variablentransformation nicht ihre Gültigkeit, jedoch beschränkt sich die funktionale Beschreibung dann auf Isothermen, wobei für jede Temperatur unterschiedliche Parameter zu erwarten sind. Es ist daher wichtig, den Gültigkeitsbereich der Temperaturinvarianz generell zu untersuchen, und vor diesem Hintergrund bei jedem der untersuchten Stoffsysteme zu prüfen, in wieweit die Temperaturinvarianz erfüllt wird.

Bei der Untersuchung der Auswirkungen einer Temperaturabhängigkeit muss zwischen der Generierung von Gleichgewichtszuständen aus der charakteristischen Kurve und der Berechnung der abgeleiteten Größen Enthalpie und Entropie unterschieden werden. Die Gleichgewichtszustände berechnen sich aus der charakteristischen Kurve über die Variablentransformation der Gleichungen (2.19) und (2.20). Liegt die temperaturbedingte

Streuung der Meßpunkt mit denen die charakteristische Kurve genähert wurde unterhalb der Messgenauigkeit, dann lassen sich die Gleichgewichtszustände mit der gleichen Genauigkeit vorhersagen. Die zu erwartende Genauigkeit schließt sowohl die Messgenauigkeit der Punkte als auch die Genauigkeit bei der Anpassung der charakteristischen Kurve ein. Größere Abweichungen sind nicht zu erwarten. Bei der Vorstellung der Messdaten in Kapitel 4 wird auf diese Genauigkeit eingegangen.

Bei der Bestimmung der Entropie und Enthalpie mit den Gleichungen (2.30 und 2.32) sind dagegen systematische Fehler zu erwarten, da der die Temperaturabhängigkeit von A repräsentierende Term $(\frac{\partial A}{\partial T})_\theta$ direkt in die Entropie und Enthalpie eingeht. Um diesen Fehler bei der Entropie und Enthalpie abzuschätzen, muss der Term $\frac{\partial A}{\partial T}|_\theta$ untersucht werden. In dem Bereich, in dem dieser Term vergleichsweise klein gegenüber dem Term $\alpha(\frac{\partial A}{\partial \ln \theta})_T$ ist, ist die Temperaturinvarianz eine hinreichend gute Näherung, um Entropie und Enthalpie zu berechnen.

Dass die Temperaturinvarianz für geringe Beladungen nicht haltbar ist, zeigt eine Analyse der Gleichung (2.32):

$$h_b = -A + T\Delta S$$

Wird der Grenzwert $x \rightarrow 0$ betrachtet, muss die Bindungsenthalpie einen endlichen Wert einnehmen. Gleichzeitig wächst das Adsorptionspotential A unter diesen Umständen ($x \rightarrow 0 \iff p \rightarrow 0$) unbegrenzt (Gleichung 2.19). Dies hat zur Folge, dass bei einer bestimmten Beladung x die Entropiedifferenz ΔS positiv werden muss, um den Wert von A zu kompensieren. Dies verletzt die Temperaturinvarianzbedingung, da diese eine negative Entropie voraussetzt.

Eine negative Entropiedifferenz ist eine notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung für die Gültigkeit der Temperaturinvarianz. Die Entropiedifferenz kann negativ ausfallen auch wenn gleichzeitig die Temperaturinvarianz nicht gegeben ist, wie die Umstände bei der Kapillarkondensation ([Bering 66]) zeigen. Bei der Kapillarkondensation kann das Adsorptionspotential A aus der Kelvin Gleichung (2.18) hergeleitet werden:

$$A = RT \ln \frac{p_s}{p} = \frac{2\sigma v_a \cos \varphi}{r_k} \quad (2.34)$$

Die Ableitung $\frac{\partial A}{\partial T}|_\theta$ bei konstantem Füllungsanteil θ ergibt³:

$$\frac{\partial A}{\partial T}|_\theta = \frac{2 \cos \varphi}{r_k} \left(\frac{\partial \sigma v_a}{\partial T} \right)_\theta = A \left(\frac{\partial \ln(\sigma v_a)}{\partial T} \right)_\theta = A \frac{d \ln(\sigma v_a)}{dT} \quad (2.35)$$

Wird angenommen, dass der Temperaturkoeffizient von σv_a im Adsorbat gleich dem der freien Flüssigkeit ist, und eingesetzt in Gleichung (2.27), erhält man für die Entropieänderung bei der Kapillarkondensation

$$\Delta S = A \frac{d \ln(\sigma v_a)}{dT} + \alpha \left(\frac{\partial A}{\partial \ln \theta} \right)_T \quad (2.36)$$

Da für Flüssigkeiten die Ableitung $\frac{d \ln(\sigma v_a)}{dT}$ negativ ist, ist auch $\frac{\partial A}{\partial T}|_\theta < 0$; gleichzeitig ist auch $(\frac{\partial A}{\partial \ln \theta})_T < 0$. Folglich ist die Entropiedifferenz negativ, aber die Bedingung der Temperaturinvarianz ist nicht erfüllt. Die Abweichung von der Temperaturinvarianz bei der Kapillarkondensation ist durch den Temperaturkoeffizienten von σv_a gegeben.

³Wie bei der Größe W , kann wegen der Differentiation $d \ln(\sigma v_a)$ geschrieben werden, auch wenn σv_a eine Größe mit physikalischen Dimensionen ist.

Abbildung 2.3 verdeutlicht die unterschiedlichen Gültigkeitsbereiche: Trägt man den Wert von $\frac{\partial A}{\partial T}|_{\theta}$ über dem Adsorptionspotential A auf, erkennt man unterschiedliche Bereiche. Bei kleinen Werten von A (Abschnitt \overline{OA} ; Bereich der Kapillarkondensation; hohe Beladung) ist $\frac{\partial A}{\partial T}|_{\theta}$ nach Gleichung (2.35) proportional zu A , die Proportionalitätskonstante ist $-\frac{d \ln(\sigma v_a)}{dT}$. Bei steigendem A verlässt man den Bereich der Kapillarkondensation und dringt in den Bereich der Temperaturinvarianz ein (Abschnitt \overline{BC}) für den $(\frac{\partial A}{\partial T})_{\theta}$ gleich Null ist. Ab dem Punkt C ist die Bindungsenthalpie größer als das Adsorptionspotential und die Temperaturinvarianz kann nicht mehr gültig sein. Die Ausdehnung der Abschnitte \overline{OA} , \overline{AB} und \overline{BC} hängen von dem Stoffsystem ab, wobei bei einem sehr geringen Temperaturkoeffizienten von σv_a sich der Bereich der Temperaturinvarianz praktisch auch auf die Kapillarkondensation ausdehnen kann.

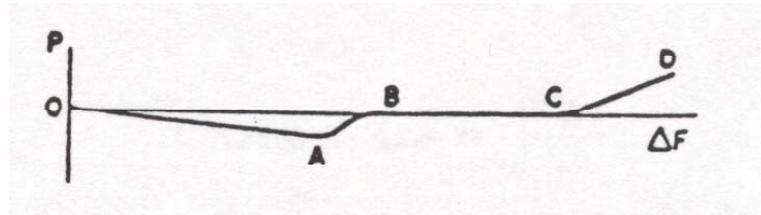


Abbildung 2.3: Schematischer Verlauf des temperaturabhängigen Anteils $P = \frac{\partial A}{\partial T}|_{\theta}$ im Entropieausdruck als Funktion von A (in der Grafik mit ΔF bezeichnet) (aus [Bering 66]).

Als Schlussfolgerung aus dieser Analyse kann folgendes festgehalten werden: Die Temperaturinvarianz wird für sehr geringe Beladungen (große Werte von A) nicht gültig sein. Im allgemeinen wird für die untere Grenze der Temperaturinvarianz eine relative Beladung θ von $0.1 \sim 0.2$ angegeben ([Dubinin 75]). Das gleiche gilt für das andere Ende der Skala, den Bereich sehr hoher Beladungen. Bei der Kapillarkondensation fällt der Term $\frac{\partial A}{\partial T}|_{\theta}$ proportional zu A , bis er nach Dubinin beim Übergang zur mikroporösen Adsorption verschwindet. Tritt jedoch Kapillarkondensation auch bei großen Werten von A auf, kann der Term $\frac{\partial A}{\partial T}|_{\theta}$ größer als der Term $\alpha \frac{\partial A}{\partial \ln W}|_T$ werden. Die Berechnung der Entropie auf Basis der Temperaturabhängigkeit stimmt nicht mehr mit der Realität überein.

Für die Praxis bei der Parametrisierung von Messungen ergibt sich somit folgendes Vorgehen: Für Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen ist ausschlaggebend, ob sich die in die Variablen A und W transformierten x, T, p -Werte auf einer Kurve konzentrieren oder ob dies nicht der Fall ist. Für den Bereich, in dem diese Konzentration zu beobachten ist, kann davon ausgegangen werden, dass Gleichgewichtszustände über die charakteristische Kurve mit der gleichen Genauigkeit berechnet werden können, wie die Anpassung der Funktion an die Messpunkte erfolgt ist. Bei dieser Konzentration der Messpunkte kann von der Gültigkeit der Temperaturinvarianz innerhalb des Fehlerbereichs für das Adsorptionspotential A für die untersuchte Temperaturspanne ausgegangen werden. In dem Bereich, in dem eine Konzentration nicht stattfindet, ist die Temperaturinvarianz nicht erfüllt. Für die meisten Materialien, die im Rahmen dieser Arbeit im Thermoanalyselabor vermessen wurden, konnte eine deutliche Konzentration der Messpunkte auf einer Kurve in den Variablen W und A bestätigt werden. Im Kapitel 4 ist ein Beispiel hierzu zu finden (Abbildungen 4.6 und 4.7).

Für die Berechnung der Enthalpie und insbesondere der Entropie ist jedoch eine genauere Analyse der Bedingung notwendig. In die Entropie geht die Differentiation der empirisch gewonnenen charakteristischen Kurve ein und somit bekommen kleine Abweichungen von

der Temperaturinvarianz großen Einfluss. Für die Berechnung von Entropie ist daher eine sehr genaue und aufwendige Näherung der charakteristischen Kurve nötig. Ferner muss für eine Genauigkeitsabschätzung der Temperaturabhängigkeitsterm bei jedem Material analysiert werden. Für die Berechnung der Bindungs- und Adsorptionseenthalpie kommt es auf die relative Bedeutung der einzelnen Beiträge in den Gleichungen (2.32) und (2.33) an. Ist der Beitrag der Entropie vergleichsweise gering, ist auch eine große Ungenauigkeit bei dieser, aufgrund von nicht erfüllter oder schlecht abzuschätzender Temperaturinvarianz, von geringer Bedeutung. In diesem Falle kann eine Aussage über den Wert der Enthalpien aber nicht über die Entropie getroffen werden. Wie die Abschätzungen im Kapitel 4 zeigen, ist dies insbesondere bei Silikagelen der Fall.

Die Temperaturinvarianz der charakteristischen Kurve ist von der Form des funktionalen Zusammenhangs zwischen den Variablen W und A unabhängig, und für jeden funktionalen Zusammenhang gelten die in den letzten Absätzen festgestellten Einschränkungen. Die ursprünglich von Dubinin und Radushkevich vorgeschlagene Funktion für die charakteristische Kurve (Gleichung 2.37) kann daher für geringe Beladungen nicht gültig sein. Sie läßt sich in diesem Grenzbereich auch nicht auf das Henry'sche Gesetz (Gleichung 2.16) reduzieren. Auf diesen Umstand haben unterschiedliche Autoren hingewiesen ([Ruthven 84], [Lävemann 82]). Zwar kann man Funktionen für die charakteristische Kurve finden, die dieses Manko beheben [Lävemann 82] doch werden deren Parameter zwangsweise temperaturabhängig und verlieren damit die Vorteile der Dubinin'schen Variablentransformation. Die unterschiedlichen Funktionen, die im Folgenden untersucht werden, setzen immer voraus, dass die experimentellen Daten eine Temperaturinvarianz zeigen, um die thermodynamischen Schlussfolgerungen zu ziehen. Sie sind daher nur für den Bereich anwendbar, in dem diese Temperaturinvarianz erfüllt ist.

2.3.3 Empirische Ansätze für die Charakteristische Kurve

Die im vorherigen Abschnitt entwickelten Zusammenhänge sind rein thermodynamischer Natur und sind im Rahmen der genannten Näherungen für jeden funktionalen Zusammenhang der Größen W und A in der charakteristischen Kurve gültig. In diesem Sinne kann die Variablentransformation von Dubinin als ein Werkzeug für die Parametrisierung von Sorptionsmessungen betrachtet werden. Wird eine geeignete Funktion gefunden, die die gemessenen Punkte im Raum W vs. A gut repräsentiert, können aus dieser Funktion durch die im Abschnitt 2.3.2 dargestellten Operationen beliebige Zustände und alle thermodynamischen Potentiale berechnet werden.

Was diese Zusammenhänge nicht beschreiben, ist eine Verbindung zwischen den makroskopisch messbaren thermodynamischen Daten, die durch die charakteristische Kurve gegeben sind, und der mikroskopischen Struktur des Sorbens. Ein zentrale Anspruch der Modellentwicklung von Dubinin lag darin, Adsorptionseigenschaften mit anderen Adsorptiven vorherzusagen und Aufschluß über die Mikrostruktur der Adsorbentien zu gewinnen. Hierzu bedarf es eines funktionalen Zusammenhangs der charakteristischen Kurve, der sowohl die experimentellen Daten widerspiegelt als auch Parameter beinhaltet, die sich im Rahmen der mikroskopischen Struktur des Sorbens erklären lassen. Zu bemerken ist, dass diese Parameter womöglich nicht gasunabhängig sind, da die Wechselwirkungskräfte nicht nur von dem Sorbens abhängen, sondern auch mit der Natur des adsorbierten Gases zu tun haben. Im folgenden sollen die unterschiedlichen Ansätze und deren Interpretation vorgestellt werden.

Dubinin-Radushkevich

Die erste von Dubinin in Zusammenarbeit mit Radushkevich vorgeschlagene Funktion ([Bering 66], [Dubinin 67]) wurde an Hand von experimentellen Ergebnissen der Adsorption von Benzol an Aktivkohlen entwickelt und hat die Form:

$$W = W_0 \exp \left(-k \left(\frac{A}{E} \right)^2 \right) \quad (2.37)$$

Der Parameter k stellt eine Adsorbensspezifische Konstante dar. Dubinin und seine Mitarbeiter stellten fest, dass die Kurven mit unterschiedlichen Adsorptiven eine große Ähnlichkeit zeigten. Diese Ähnlichkeit drückten sie durch das Verhältnis $\left(\frac{A}{A_0} \right)_\theta = \left(\frac{E}{E_0} \right) = \beta$ aus. β nimmt für jedes Gas einen konstanten Wert an, auch bei unterschiedlichen Adsorbentien. A_0 und E_0 sind die Werte der Parameter die für eine Referenzgas bestimmt wurden. Benzol wurde als Referenzgas mit dem Wert $\beta(C_6H_6) = 1$ gewählt. Dies führte zur allgemein bekannten Dubinin-Radushkevich (DR) Gleichung:

$$W = W_0 \exp \left[- \left(\frac{A}{\beta E_0} \right)^2 \right] \quad (2.38)$$

Der Parameter E_0 , der die Einheiten einer Energie besitzt, wird *charakteristische Adsorptionsenergie* genannt und ist ein Wert, der nur vom Adsorbens abhängt. Dieser Wert darf nicht mit der mikroskopischen Wechselwirkung zwischen den Adsorbens- und Adsorbatmolekülen identifiziert werden, da E_0 ausdrücklich nur von dem Adsorbens abhängen soll und einer Strukturkonstanten entspricht. Deutlich wird dies in der Form, in der die Dubinin-Radushkevich Gleichung in der älteren Literatur ([Dubinin 75], [Dubinin 67], [Bering 66]) auftritt:

$$W = W_0 \exp \left[-B \left(\frac{T}{\beta} \right)^2 \log^2 \left(\frac{p_s}{p} \right) \right] \quad (2.39)$$

Mit $B = \frac{R^2}{E_0^2 \log^2 e}$ ist Gleichung (2.39) äquivalent zu Gleichung (2.38). Der Parameter B wird als eine Strukturkonstante interpretiert, ihr Wert ist nur vom Adsorbens und nicht vom Adsorbat abhängig. Allerdings wird in diesen frühen Veröffentlichungen noch keine Gegenüberstellung der Strukturkonstanten B mit irgendwelchen mikroskopischen Parametern des Sorbens formuliert.

Dubinin-Astakhov

In Zusammenarbeit mit Astakhov schlug Dubinin 1971 [Dubinin 71] eine generalisierte Form der Gleichung (2.38) für die Charakteristische Kurve vor, die als Dubinin-Astakhov (DA) Gleichung bekannt wurde:

$$W = W_0 \exp \left[- \left(\frac{A}{\beta E_0} \right)^n \right] \quad (2.40)$$

Anders als in der DR-Gleichung ist der Exponent n variabel und nimmt bei Aktivkohlen Werte zwischen 1.5 bis 3 an, kann aber Werte bis 5 oder 6 bei Zeolithen aufweisen. Durch die Einführung dieses zusätzlichen Parameters n konnten auch Adsorptionsdaten erfolgreich angepasst werden, die nicht mit der traditionellen DR-Gleichung beschrieben werden

konnten. Ein Problem stellte die Interpretation des neuen Parameters n dar: Allgemein wurde davon ausgegangen, dass dieser Parameter etwas über die Heterogenität der Struktur aussagt. Große Werte für n charakterisieren eher Materialien mit einer homogenen Struktur, kleinere Werte von n weisen auf eine Struktur mit größerer Heterogenität hin. Rechnungen die dies begründen sind im Abschnitt 2.3.6 zu finden.

Diese beiden von Dubinin und seinen Mitarbeitern entwickelten Gleichungen für die charakteristische Kurve wurden empirisch aus experimentellen Daten gewonnen und basierten in ihrer ursprünglichen Konzeption nicht auf mikroskopischen Modellen. Sie wurden für die Beschreibung der Adsorption von Kohlewasserstoffen an Aktivkohlen oft verwendet und haben so ihre Eignung bewiesen. Allein die gute Übereinstimmung mit vielen Messungen begründete ihre Verwendung. Auch wenn anfangs angenommen wurde, dass die DR oder DA Gleichung auch für heterogene Porenstruktur geeignet ist, kam man mit der Zeit zur Erkenntnis, dass dies nicht der Fall ist. Die Überlegungen zu heterogenen Strukturen soll im folgenden Abschnitt behandelt werden.

2.3.4 Adsorbentien mit heterogener Struktur

Systematische Abweichungen von der DR und DA Gleichung beobachtete man an Aktivkohlen mit entweder sehr feinen Poren oder einer größeren Porenheterogenität. Unterschiedliche Ansätze wurden verfolgt, um dennoch eine Beschreibung an Hand der DR-Gleichung zu erreichen. In den ersten Ansätzen ([Dubinin 89], [Dubinin 75]) wird für solche Materialien eine Kombination aus zwei DR-Funktionen vorgeschlagen, und eine Reihe von Adsorptionsmessungen konnten erfolgreich beschrieben werden. In einer verallgemeinerten Form ging man davon aus, dass die DR-Gleichung nur für eine sehr homogene Porenstruktur gültig ist, und heterogene Strukturen durch die Überlagerung von Gleichungen vom DR-Typ beschrieben werden müssen.

Wird von der allgemeinen Vorstellung ausgegangen, dass die charakteristische Energie E_0 in Zusammenhang mit der Porenstruktur steht, und dass für eine heterogene Struktur von einer Verteilung über dieser charakteristischen Energie ausgegangen werden muss, können die Adsorptionseigenschaften in einer generalisierten Form formuliert werden. Ausgangspunkt ist die Integraltransformation:

$$\theta_t(A) = \int_{\Omega_\varepsilon} \theta_\varepsilon(A, \varepsilon) F(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2.41)$$

Die lokale Charakteristik $\theta_\varepsilon(A, \varepsilon)$ stellt die Adsorptionscharakteristik für ein Material der gleichen chemischen Zusammensetzung dar, das eine homogene Porenstruktur mit einer *charakteristischen Adsorptionsenergie* ε aufweist. $F(\varepsilon)$ ist die Verteilungsfunktion der *charakteristischen Adsorptionsenergien* ε . Integriert wird über den gesamten Gültigkeitsbereich Ω_ε der physikalisch möglichen charakteristischen Energien ε .

Wird von einem Zusammenhang $r(\varepsilon)$ zwischen dem Porenradius r und der charakteristischen Adsorptionsenergie ε ausgegangen, kann auch eine analoge generalisierte Form der Adsorptionseigenschaften aufgrund der Porendimensionen formuliert werden.

$$\theta_t(A) = \int_{\Omega_r} \theta_r(A, r) J(r) dr \quad (2.42)$$

In diesen Ausdrücken sind die Verteilungen $J(r)$ und $F(\varepsilon)$ normalisiert:

$$\int_{\Omega_\varepsilon} F(\varepsilon) d\varepsilon = \int_{\Omega_r} J(r) dr = 1$$

Porenradienverteilung $J(r)$ und Energieverteilung $F(\varepsilon)$ sind über die Beziehung $J(r) = \left(\frac{dr}{d\varepsilon}\right)^{-1} F(\varepsilon)$ verbunden. Eine Verteilung kann aus der anderen berechnet werden, wenn die Funktion $\varepsilon(r)$ bzw. $r(\varepsilon)$ bekannt ist. Dass ein Zusammenhang vorliegen muss, folgt aus der Annahme, dass die charakteristische Energie E_0 nur vom Sorbens abhängt und somit mit der mikroporösen Struktur der Sorbens in Verbindung steht.

Einen experimentellen Hinweis ergibt der Vergleich von Adsorptionsmessungen und Daten aus der Röntgen-Kleinwinkelstreuung für verschiedene Adsorbentien [Dubinin 80]. Diese Messungen weisen eine Korrelation auf, die nahelegt, dass die charakteristische Energie E_0 umgekehrt proportional zu einer *charakteristischen Porenweite* r ist:

$$r = \frac{k_r}{E_0} \quad (2.43)$$

für k_r wird der Wert $k_r = (14.8 \pm 0.6) nm kJ/mol$ angegeben. Die charakteristische Porenweite ist der halben Abstand einer idealisierten Schlitzpore. Neuere Untersuchungen [Stoekli 90c] gehen jedoch davon aus, dass k_r mit der Porendimension variiert und im Bereich $16.5 nm kJ/mol < k_r < 18 nm kJ/mol$ für Porengrößen im Bereich $0.45 nm < r < 0.8 nm$ liegt. McEnaney [McEnaney 87] stellte einen funktionalen Zusammenhang der Form $r = 4.691 nm \cdot \exp(-0.0666 E_0)$ fest. In erster Näherung kann jedoch von einem konstanten k_r ausgegangen werden.

Die Problematik reduziert sich somit auf das Finden einer geeigneten und realistischen lokalen Adsorptionscharakteristik θ_r bzw. θ_ε , die die Adsorption eines sehr homogenen Adsorbens beschreibt, und der Verteilungsfunktion $J(r)$ bzw. $F(\varepsilon)$, die zusammen die experimentelle beobachtete Gesamtcharakteristik θ_t widerspiegeln. Im folgenden sollen die gängigsten in der Literatur erwähnten Modelle genannt werden.

Dubinin-Stöckli

Einen ersten Ansatz in diese Richtung erarbeitete die Arbeitsgruppe um Stöckli ([Stoekli 77], [Huber 78]). Ausgangspunkt ist eine DR-Gleichung (2.38) als Lokalcharakteristik, da diese Gleichung erfahrungsgemäß besonders gut bei homogenen Aktivkohlen die Adsorptionseigenschaften beschreibt. Für die Porenradienverteilung $J(r)$ wurde eine Gauß'sche Normalverteilung gewählt ([Dubinin 89], [Dubinin 87], [Dubinin 80]):

$$J(r) = \frac{W_0^0}{\delta\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(r_0 - r)^2}{2\delta^2}\right]$$

W_0^0 ist das Gesamtvolumen der Poren. Der Porenradius r folgt einer Verteilung mit Maximum r_0 und Varianz δ . Die Lokalcharakteristik ist eine DR-Gleichung in der Schreibweise:

$$\theta_r(A, r) = \exp(-mr^2 A^2)$$

wobei $m = \left(\frac{1}{\beta r E_0}\right)^2$ eine Konstante ist, also ein Zusammenhang vom Typ der Gleichung 2.43 zwischen der charakteristischen Energie E_0 und dem Porenradius r angenommen wird. Die Gesamtcharakteristik ergibt sich aus der Integration über die Radien von 0 bis ∞ :

$$W = \frac{W_0^0}{\delta\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty \exp\left[-\frac{(r_0 - r)^2}{2\delta^2}\right] \cdot \exp(-mr^2 A^2) dr$$

Integration ergibt die als *Dubinin-Radushkevich-Stoekli (DRS)* bekannte Gleichung:

$$W = \frac{W_0^0}{2\sqrt{1 + 2m\delta^2 A^2}} \exp\left[-\frac{mr_0^2 A^2}{1 + 2m\delta^2 A^2}\right] \cdot \left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{r_0}{\delta\sqrt{2}\sqrt{1 + 2m\delta^2 A^2}}\right)\right] \quad (2.44)$$

Diese Gleichung stellt einen Zusammenhang zwischen der charakteristischen Kurve und der Mikroporenstruktur dar. Das Gesamtvolumen W_0^0 , die charakteristische Porengröße r_0 und die Varianz der Verteilung δ charakterisieren die Porenradienverteilung, m und β sind Konstanten.

A priori scheint die Wahl einer Normalverteilung für die Porenradien ungeeignet, da zu erwarten ist, dass die Porenradienverteilung eher einer nicht symmetrischen Verteilung mit einer klaren unteren Grenze aufweisen sollte. Huber ([Huber 78]) hat zu dieser Problematik Untersuchungen durchgeführt und die Sensibilität der o.g. Gleichung bezüglich der drei Parameter r_0, W_0^0 und δ untersucht. Dazu wurden Isothermen generiert, die auf einer Summe von diskreten Beiträgen vom DR-Typ mit unterschiedlichen Werten der Parameter basierten, aber einer Normalverteilung entsprachen. Wird die zugrundegelegte diskrete Radienverteilung im unteren oder oberen Bereich abgebrochen verschieben sich entsprechend die erhaltenen Werte für r_0, W_0^0 und δ : in beiden Fällen nimmt W_0^0 und δ ab, bei Unterdrückung von kleinen Radien ergibt sich ein größeres r_0 , beim Abbruch der Verteilung bei großen Radien ergibt sich ein kleineres r_0 . In beiden Fällen zeigt sich jedoch, dass die berechnete Adsorptionsisotherme mit der Summe der diskreten Porenbeiträgen weitgehend deckungsgleich ist. Dies deutet darauf hin, dass die Integraltransformation die Sensibilität reduziert und die symmetrische Porenradienverteilung für die Isothermenberechnung durchaus geeignet ist.

Verteilung über der charakteristischen Energie

Eine Beschreibung in Form einer Verteilung über der charakteristischen Energie E_0 kann von Vorteil sein, da die Rückrechnung auf die Porenradienverteilung mit einer allgemeineren Gleichung als (2.43) durchgeführt werden kann. In der oben vorgestellten DRS-Gleichung (2.44) wurde für die Kerncharakteristik $\theta_r(A, r)$ die DR-Gleichung verwendet und von einer inversen Proportionalität zwischen Porendimension und charakteristischer Energie ausgegangen. Dies bedeutet, dass die DR-Gleichung für Adsorbentien mit sehr schmalen Porenradienverteilung geeignet sein muss, da die DR-Gleichung aus der Integraltransformation (2.42) mit der Dirac'schen δ -Verteilung folgt. Experimentelle Untersuchungen weisen aber darauf hin, dass das nicht immer der Fall ist, da die DR-Gleichung auch Aktivkohlen mit größerer Porenheterogenität beschreibt. Experimentelle Daten in [Stoekli 90b] legen nahe, dass eine DA-Gleichung mit dem Exponenten $n = 3$ besser die Adsorptionseigenschaften sehr schmaler Porenradienverteilungen beschreibt. Deshalb scheint die DR-Gleichung als Kernisotherme nicht immer geeignet zu sein.

In allgemeiner Form setzt hier Jaroniec [Jaroniec 97] an, indem eine Lokalcharakteristik vom DA-Typ mit beliebigen n gewählt wird und eine Gammafunktion als Verteilung für die charakteristische Energie:

$$\begin{aligned}\theta_t(A) &= \int_0^\infty \exp\left[-\left(\frac{A}{\beta\varepsilon}\right)^n\right] F(\varepsilon) d\varepsilon \\ F(\varepsilon) &= \left[\frac{n\rho^\nu}{\Gamma\left(\frac{\nu}{n}\right)}\right] \varepsilon^{3-\nu} \exp\left[-\left(\frac{\rho}{\varepsilon}\right)^n\right]\end{aligned}\quad (2.45)$$

Die Parameter der Verteilung sind ρ und ν . Das Integral lässt sich analytisch lösen und es ergibt sich für die Gesamtcharakteristik die Funktion:

$$\theta_t(A) = \left[1 + \left(\frac{A}{\beta\rho}\right)^n\right]^{-\frac{\nu}{n}}\quad (2.46)$$

Stöckli [Stoekli 90b] beschränkt sich hierbei auf einen Exponenten mit dem Werte $n = 3$.

2.3.5 Theoretische Basis für die charakteristische Kurve nach Dubinin

Die Berechnung der Porenradialverteilung nach dem Vorgehen der Gleichungen (2.41) und (2.42) setzt voraus, dass die Adsorptionscharakteristik eines strukturell homogenen Stoffes bekannt ist. Die Gleichungen (2.44) und (2.46) setzen hierfür die DR bzw. die DA Gleichung ein und gehen von einer inversen Proportionalität zwischen der charakteristischen Energie E_0 und einer Porendimension nach Gleichung (2.43) aus. Begründet wird dies mit experimentellen Ergebnissen der Kleinwinkelstreuung von Röntgenstrahlen an unterschiedlichen Aktivkohlen mit homogener Struktur [Dubinin 80]. Theoretische Argumente für die Unterstützung dieser Wahl wurden von S.G.Chen und R.T. Yang in ihren Publikationen der Jahre 1994 [Chen 94b] und 1996 [Chen 96] vorgestellt. Auf eine detaillierte Diskussion der Herleitung wird hier verzichtet, da sie den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde. Hier sollen nur die wichtigsten Schlussfolgerungen genannt werden.

Mit Hilfe von Methoden aus der statistischen Physik wird eine charakteristische Kurve für eine homogene Porenstruktur hergeleitet, die als Spezialfälle sowohl die DR- als auch die DA-Gleichung enthält:

$$\ln \theta = - \left[\frac{RT}{KN_A \bar{\Phi}} \ln \left(\frac{p}{p_s} \right) \right]^n \quad (2.47)$$

Durch Vergleich mit der DA-Gleichung in der traditionellen Schreibweise (Gleichung 2.40) ergibt sich für die charakteristische Energie E_0 der Ausdruck:

$$E_0 \beta = KN_A \bar{\Phi} \quad (2.48)$$

die Avogadro Zahl, β die Ähnlichkeitskonstante von Dubinin, K eine Konstante und $\bar{\Phi}$ das mittlere Wechselwirkungspotential in der Pore ist. Die charakteristische Energie ist demnach proportional zum mittleren Potential in der Pore. In der Herleitung dieser Gleichung wird dabei das mittlere Potential als eine Näherung für das ortsabhängige Potential $\Phi(r_k)$ in der Pore eingesetzt.

Die Werte für K und n ergeben sich für jede Adsorbens-Adsorbatkombination aus dem Grad der Porenfüllung beim Sättigungsdampfdruck p_s . Für den Wert von n bedeutet dies insbesondere, dass für unterschiedliche Adsorbate sich abweichende Werte von n ergeben können, da der Belegungsanteil der Porenoberfläche bei Sättigungsbedingungen unterschiedlich sein kann. Für Benzoladsorption an Aktivkohlen leiten die Autoren die Werte $K = 1$ und $n = 2$ her, was mit den empirischen Daten von Dubinin übereinstimmt. Eine genaue Diskussion dieser Parameter ist in den genannten Veröffentlichungen zu finden.

Für den Zusammenhang zwischen der charakteristischen Energie E_0 und der Porendimension ist die Berechnung des mittleren Potentials $\bar{\Phi}$ wichtig und wurde von den beiden Autoren im Detail in ihrer Publikation aus dem Jahre 1996 untersucht [Chen 96]. Die Art der Mittelwertbildung ist nicht gleichgültig: je nachdem, welcher Beladungsbereich betrachtet wird, sollten unterschiedliche Mittelwertbildungen angewendet werden, da die Adsorbatmoleküle unterschiedlich dem sehr stark ortsabhängigen Potential ausgesetzt sind. Für die Berechnung des mittleren Potentials bei kleinen Poren und mittleren Beladungen ist das Vorgehen nach Horvath und Kawazoe [Horvath 83] eine Möglichkeit.

Das Modell von Horvath-Kawazoe zur Berechnung von Mikroporenradialverteilungen wurde für Schlitzporen entwickelt. Eine Schlitzpore ist der Hohlraum zwischen zwei parallelen, unendlich ausgedehnten Adsorbensoberflächen. Ausgegangen wird von einem 10:4 Lennard-Jones Potential für die Wechselwirkung zwischen dem Adsorbat und dem Adsor-

bens:

$$\Phi = \frac{n_{ad}A_{ad} + n_{sor}A_{sor}}{2\sigma^4} \left[-\left(\frac{\sigma}{r}\right)^4 + \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{10} - \left(\frac{\sigma}{l-r}\right)^4 + \left(\frac{\sigma}{l-r}\right)^{10} \right] \quad (2.49)$$

wobei r der Abstand zwischen den Mittelpunkten des Adsorbat- und Adsorbensmolekül ist, und σ der Abstand der beiden Moleküle, bei dem das Wechselwirkungspotential Null ist.

Das mittlere Potential in Abhängigkeit des absoluten Abstandes der beiden Oberflächen errechnet sich aus der Integration :

$$\bar{\Phi} = \frac{n_{ad}A_{ad} + n_{sor}A_{sor}}{2\sigma^4(l-d)} \int_{\frac{d}{2}}^{l-\frac{d}{2}} \Phi dr \quad (2.50)$$

wobei d_{ad} der Durchmesser der Adsorbatmolekül, d_{sor} der des Adsorbensmolekül und $d = d_{ad} + d_{sor}$ ist. Die Porendimension l ist der Abstand zwischen den Zentren von zwei in der Pore gegenüberliegenden Adsorbensmolekülen. Für das mittlere Potential in der Pore erhält man:

$$\bar{\Phi} = \frac{n_{ad}A_{ad} + n_{sor}A_{sor}}{2\sigma^4(l-d)} \left[\frac{\sigma^4}{3\left(l-\frac{d}{2}\right)^3} - \frac{\sigma^{10}}{9\left(l-\frac{d}{2}\right)^9} - \frac{\sigma^4}{3\left(\frac{d}{2}\right)^3} + \frac{\sigma^{10}}{9\left(\frac{d}{2}\right)^9} \right] \quad (2.51)$$

Diese Gleichung ergibt den Zusammenhang zwischen dem mittleren Potential $\bar{\Phi}$ und der Porendimension l . Unterschiedliche Abwandlungen dieses Originalmodells erlauben die Behandlung von Zylinderporen [Saito 91] und Kugelporen [Chen 94a].

Die Gleichungen (2.51) und (2.48) stellen eine Verbindung zwischen charakteristischer Energie E_0 und Porendimension l her. Das mittlere Potential ist einer inversen Proportionalität zur Porendimension bei kleinen Poren sehr ähnlich. Der Ausdruck 2.51 ist aber bei sehr geringen Beladungen nicht anwendbar. Unter diesen Bedingungen weicht das mittlere Potential in der Pore von dem arithmetischen Mittel der Gleichung 2.50 deutlich ab, da sich die Adsorbatmoleküle vorwiegend an der Adsorbensoberfläche befinden. Für sehr geringe Beladungen muss das mittlere Potential daher anders berechnet werden und es wird temperaturabhängig. Bei mittleren relativen Porenfüllungen ist die Berechnung des mittleren Potentials nach diesem Verfahren jedoch geeignet und die inverse Proportionalität zwischen charakteristischer Energie und Porendimension für kleine Poren eine akzeptable Näherung. Dies ist auch der Beladungsbereich, bei dem die DR und DA-Gleichungen anwendbar sind.

Aus diesen theoretischen Betrachtungen können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

1. die DA und DR-Gleichungen lassen sich theoretisch begründen, sofern mittlere Füllungsgrade ($0, 2 < \theta < 0, 8$) und eine homogene mikroporöse Porenstruktur betrachtet werden,
2. der Wert des DA-Exponenten n hängt von dem Adsorbat und der Porendimension ab, für Benzoladsorption an typischen Aktivkohlen ist $n \cong 2$ zu erwarten,
3. eine inverse Proportionalität zwischen charakteristischer Energie E_0 und der Porendimension ist nur für mittlere Beladungen und Porendurchmesser in der Größenordnung von 1-2 Adsorbatmolekülen eine gute Näherung. Der Beladungsbereich, für den diese Näherung noch haltbar ist, hängt von der Porendimension ab.

4. weder bei sehr hohen noch bei sehr geringen Beladungen ist eine inverse Proportionalität zu erwarten, bei geringen Beladungen ist auch die DA-Gleichung nicht mehr anwendbar.

2.3.6 Adsorptionsenergieverteilung

Ein alternativer Ansatz zur Behandlung der Heterogenität ist über die Berechnung einer Adsorptionsenergieverteilung möglich, wenn ein Modell für die Adsorption mit einem energetisch homogenen Adsorbens angesetzt wird ([Stoeckli 82], [Stoeckli 81]). Unter dem Begriff *Adsorptionsenergie* wird dabei im allgemeinen das Minimum des Wechselwirkungspotentials in der Pore verstanden. Eine energetische Heterogenität kann zwei Ursachen haben: einerseits eine chemisch heterogene Oberfläche mit einer ungleichen Verteilung der aktiven Gruppen, andererseits die Porenstruktur selbst, die auch bei einer homogenen Oberfläche durch die Oberflächenkrümmung Adsorptionsplätze unterschiedlicher Energien verursacht ([Jaroniec 96], [McEnaney 88]). Bei mikroporösen Adsorbentien wird der strukturelle Faktor in der Heterogenität für die Adsorptionsenergie als der dominante Faktor betrachtet. Mit einem Porenmodell kann ein Zusammenhang zwischen dem Potentialminimum und dem Porenradius aufgestellt werden. Im folgenden wird die strukturelle Heterogenität als die einzige Ursache für unterschiedliche Adsorptionsenergien vorausgesetzt.

ähnlich wie in Gleichung 2.41 geht man bei diesem Ansatz davon aus, dass sich die *Gesamtcharakteristik* $\theta_t(T, p)$ aus der Kombination einer *lokalen Charakteristik* $\theta_q(T, p, q)$ und einer *Energieverteilung* $\zeta(q)$ durch die Integraltransformation

$$\theta_t(T, p) = \int_{\Omega_q} \theta_q(T, p, q) \zeta(q) dq \quad (2.52)$$

berechnet. Dabei ist im allgemeinen die Gesamtcharakteristik $\theta_t(T, p)$ als experimentelles Ergebnis bekannt und die Verteilungsfunktion $\zeta(q)$ wird gesucht. Ist das Potential in der Pore definiert, und das Minimum $q(r)$ in Funktion des Porenradius bekannt, kann eine Porenradialverteilung $\chi(r)$ aus der Energieverteilung $\zeta(q)$ berechnet werden:

$$\chi(r) = \left(\frac{dq}{dr} \right) \zeta(q)$$

Mathematisch ist die lokale Charakteristik $\theta_q(T, p, q)$ nur eine Kernfunktion für die Transformation, physikalisch beschreibt sie die Adsorption an einem Adsorbens mit einer einzigen Adsorptionsenergie q . Integriert wird über alle im Modell physikalisch möglichen Energien.

Für die lokale Charakteristik sind klassische Modelle der Adsorption geeignet. Wird für die lokale Charakteristik $\theta_q(T, p, q)$ eine Langmuirisotherme gewählt, ist das Integral:

$$\theta_t(T, p) = \int_{\Omega_q} \frac{\frac{p}{p_0} \exp\left(\frac{q}{RT}\right)}{1 + \frac{p}{p_0} \exp\left(\frac{q}{RT}\right)} \zeta(q) dq$$

mit einer gegebenen Gesamtcharakteristik $\theta_t(T, p)$ für die Verteilungsfunktion $\zeta(q)$ zu lösen.

Da dieses Integral für experimentell beobachtete Adsorptionscharakteristiken nicht analytisch lösbar ist, ist ein vereinfachter Ansatz, der unter dem Namen 'Kondensationsnäherung' bekannt ist, üblich geworden ([Jaroniec 88b], [Cerofolini 74], [Cerofolini 71]). Im

Rahmen der Kondensationsnäherung wird für die Energie in der Lokalcharakteristik eine Stufenfunktion angesetzt:

$$\theta_q(T, p, q) = \begin{cases} 0 & \text{falls } q < q_c(T, p) \\ 1 & \text{falls } q \geq q_c(T, p) \end{cases} \quad (2.53)$$

Das Integral (2.52) berechnet sich aus:

$$\theta_t(q_c) = \int_{q_c}^{\infty} \zeta_c(q) dq \quad (2.54)$$

und es lässt sich die Energieverteilung unmittelbar aus der Gesamtcharakteristik bestimmen:

$$\zeta_c(q_c) = -\frac{\partial \theta_t(q_c)}{\partial q_c} \quad (2.55)$$

Vom Ausdruck für $q_c(T, p)$ hängt die resultierende Gesamtcharakteristik ab. Wählt man für q_c den Wert:

$$q_c = RT \ln \left(\frac{p_0}{p} \right) + q_0 = A + q_0$$

mit q_0 der Verdampfungsenthalpie des Adsorptivs, und für die Verteilungsfunktion $\zeta_c(q)$ eine generalisierte Rayleigh-Verteilung

$$\zeta_c(q) = \frac{n (q - q_0)^{n-1}}{(\beta E_0)^n} \exp \left[- \left(\frac{q - q_0}{\beta E_0} \right)^n \right] \quad (2.56)$$

erhält man für die Gesamtcharakteristik die DA-Gleichung (2.40) bzw. mit $n = 2$ die DR-Gleichung (2.39) ([Stoekli 82], [Stoekli 81], [Jagiello 92]). Diese Verteilung spiegelt die experimentelle Beobachtung wieder, dass kleine Werte für n eine größere Heterogenität darstellen, da die Energieverteilung $\zeta_c(q)$ für kleinere Werte von n 'breiter' wird. Aus der Verteilung (2.56) lässt sich die mittlere Adsorptionsenergie \bar{q} für dieses Modell berechnen. Für typische Aktivkohlen, bei denen der Exponent $n = 2$ ist, ergibt sich ein Wert

$$\bar{q} = q_0 + \beta(\sqrt{\pi}/2)E_0 \quad (2.57)$$

Der Faktor $\beta(\sqrt{\pi}/2)E_0$ ist die Verstärkung der mittleren Adsorptionsenergie gegenüber der Verdampfungsenthalpie des reinen Adsorptivs durch die Existenz der Mikroporen. Die Kondensationsnäherung ist eine grobe Näherung für die Adsorption an einem Adsorptionsplatz mit fester Energie. Besser ist es, genauere Modelle solcher Isothermen zu verwenden. Jagiello [Jagiello 92] verwendet beispielsweise die Isothermengleichungen von Langmuir, Fowler-Guggenheim und Hill-deBoer ([Ruthven 84], [Rudzinski 92]). Die Lösung des Integrals 2.52 muss numerisch erfolgen. Verglichen mit der Kondensationsnäherung ergeben die Energieverteilungen für die DA-Kurve mit diesen Isothermenmodellen eine etwas schmalere Verteilung, als mit Gleichung 2.56 zu erwarten ist.

2.3.7 Schlussfolgerungen zum Ansatz von Dubinin

Der Ansatz von Dubinin stellt eine andere Herangehensweise als die klassischen Isothermengleichungen dar. Über eine Variablentransformation wird das dreidimensionale Feld aus Beladung, Druck und Temperatur auf ein zweidimensionales reduziert. Dies ist nur

möglich, wenn die Bedingung der Temperaturinvarianz für die charakteristische Kurve erfüllt ist. Unter diesen Voraussetzungen ist die Berechnung aller thermodynamischen Eigenschaften besonders einfach. Für die Beschreibung der Mikrostruktur der Adsorbentien wurden im Rahmen des Dubinin-Modells zwei Ansätze verfolgt. Ein Ansatz geht davon aus, dass die charakteristische Kurve in der Form wie sie von Dubinin und seinen Mitarbeitern für Aktivkohlen entwickelt wurde (DR, DA), Adsorbentien mit einer homogenen Porenstruktur beschreiben. Dabei wird die charakteristische Energie E_0 zum Porenradius umgekehrt proportional angenommen und ist somit eine Strukturkonstante. Diese Sichtweise ist sowohl durch experimentelle Ergebnisse mit Kleinwinkelstreuung von Röntgenstrahlen, als auch durch theoretische Überlegungen begründet. Heterogene Materialien werden demnach durch eine Überlagerung von DA bzw. DR-Kurven und einer Verteilung über der charakteristischen Energie E_0 beschrieben. Der zweite Ansatz geht davon aus, dass selbst Adsorbentien, bei denen die DA und DR-Gleichungen anwendbar ist, unterschiedliche Poren aufweisen, die auf eine Verteilung der Adsorptionsenergien zurückzuführen ist. Die Energieverteilung wird aus einer Integraltransformation mit einem physikalischen Modell für die Adsorption an einem einzelnen Adsorptionsplatz und einer Verteilungsfunktion über dieser Energie gewonnen. Unter der Adsorptionsenergie versteht man dabei das Minimum des Wechselwirkungspotential in der Pore. Für die Adsorption an einem einzelnen Platz werden klassische Isothermenmodelle wie die von Langmuir herangezogen. Ist ein Zusammenhang zwischen dem Potentialminimum und der Porendimension bekannt, kann aus der Energieverteilung eine Porenradienverteilung berechnet werden. Die charakteristische Energie E_0 stellt dabei nur einen mittleren energetischen Verstärkungsfaktor in dem porösen Adsorbens gegenüber der Kondensation dar. Im Vergleich mit dem ersten Ansatz ergibt dies den Widerspruch, dass die DA-Kurve einerseits ein Material mit einer homogenen Porenstruktur mit einem Radius $r \sim \frac{1}{E_0}$ beschreibt, andererseits eine Porenradienverteilung entspricht. Trotz dieses Widerspruches stimmen beide Ansätze insofern überein, dass sie beide einen in etwa gleich großen Mittelwert für den Porenradius geben [Jagiello 92]. Eine definitive Lösung dieses Problems ist noch nicht bekannt, erschwerend kommt hinzu, dass die Definition der Porenweite nicht einheitlich ist.

2.4 Molekulare Computersimulationen

Alle in den vorherigen Abschnitten vorgestellten Modelle stützen sich auf vereinfachte Vorstellungen der Porenstruktur der Sorbentien (Schlitzporen, Zylindrische Poren), einfache Wechselwirkungen wie solche, die durch das Lennard-Jones Potential beschrieben werden können, und semiempirische Interpretation experimenteller Daten. Komplexere Porenstrukturen wie die amorphen Silikagele und Adsorptive wie Wasser, die durch ihre Dipole auch andere Wechselwirkungen aufweisen, können durch diese Modelle nur mit Einschränkungen beschrieben werden. Auch eine analytische Behandlung ist wegen der Komplexität nicht realisierbar. Deshalb bietet sich für diese Systeme im Zuge der zunehmenden Leistungsfähigkeit moderner Rechenanlagen die molekulare Computersimulation von Adsorptionsgleichgewichten aus mikroskopischen Modellen verstärkt an. Über Molekularsimulationen können Wechselwirkungen und Strukturen berücksichtigt werden, die für eine analytische oder auch genäherte Lösung unerreichbar waren. Hierbei geht man von der mikroskopischen Struktur und mikroskopischen Modellen der Wechselwirkung zwischen den Molekülen, sowohl mit dem Adsorbens als auch mit mehr oder weniger benachbarten Adsorbatmolekülen aus, und berechnet Mittelwerte für die Energie und Anzahl der adsorbierten Moleküle. So können auch räumlich inhomogene, unsymmetrische

Wechselwirkungen wie Dipol-Dipol Wechselwirkungen berücksichtigt werden. Prinzipiell lassen sich Molekulare Computersimulationen grob in zwei Klassen einteilen: Simulation der Molekulardynamik (MD) und Monte-Carlo-Simulationen (MC). Im ersten Falle handelt es sich um eine numerische Integration der Bewegungsgleichungen in kleinen Zeitschritten, es werden somit Trajektorien im Phasenraum berechnet. Diese Methode ermöglicht nicht nur die Simulation von stationären Zuständen, sondern auch die Zeitentwicklung des Systems. Allerdings ist diese Methode für die Simulation von Adsorptionssystemen weniger geeignet, da bei dem Austausch von Gasmolekülen mit einem Reservoir dieses mit simuliert werden müsste. Ein Großteil der Rechenzeit würde somit für die Simulation eines Systemteils verwendet werden, der eigentlich nur von mittelbarem Interesse ist.

Im Falle der Monte-Carlo-Simulation wird dagegen anders vorgegangen: mit Hilfe von Zufallszahlen werden eine große Zahl von Mikrozuständen des Systems erzeugt, deren Verteilung der Wahrscheinlichkeitsverteilung für Mikrozustände in einem thermodynamischen Gleichgewicht entspricht. Um diese Verteilung zu erreichen, müssen die erzeugten Mikrozustände mit einer diesem Kriterium entsprechenden Akzeptanzregel akzeptiert bzw. verworfen werden. Die gesuchten thermodynamischen Größen werden durch Mittelwertbildung aus den erzeugten Mikrozuständen errechnet. Folge dieses Vorgehens ist allerdings, dass keine zeitliche Entwicklung des Systems berechnet werden kann, da nur stationäre Zustände simuliert werden. Der Vorteil liegt allerdings darin, dass deutlich weniger Rechenzeit nötig ist, als die Simulation der Molekulardynamik brauchen würde, um Gleichgewichtszustände zu berechnen. Das Gasreservoir wird nicht mit simuliert, sondern durch Zustandsgleichungen modelliert. Für Adsorptionssysteme ist die geeignete Methode die großkanonische Monte-Carlo-Simulation. Durch den Vergleich der Simulationsergebnisse mit experimentellen Tests können die eingehenden mikroskopischen Modelle für Adsorptiv und Adsorbens validiert werden. Im Vergleich mit approximativen, semi-empirischen Modellen können sie zum Verständnis dieser beitragen. Durch die Simulation erhält man 'exakte' Lösungen der Systeme, die den eingesetzten Modellvorstellungen entsprechen und anschließend mit den Schlussfolgerungen aus approximativen Modellen verglichen werden können. Abgesehen von dem tieferen Verständnis der Adsorptionsvorgänge in mikroporösen Adsorbentien könnten durch die gezielte Variation der mikroskopischen Struktur hypothetische Materialien virtuell abgebildet werden und die Auswirkungen dieser Struktur auf die Adsorptionseigenschaften untersucht werden. Dies kann Hinweise auf ein gezieltes Materialdesign geben, und zur Synthetisierung von Adsorbentien zu führen, die den Anforderungen der Wärmetransformation besser angepasst sind, als die zur Zeit erhältlichen Materialien.

Auf die Details der Methode soll hier nicht weiter eingegangen werden. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass der Konferenzband der 'Fundamentals of Adsorption' [Meunier 98] mehrere Artikel, die sich mit dem Design neuer Adsorbentien mit selektiven Adsorptionseigenschaften für die Gastrennung befassen und sich auf molekulare Computersimulation stützen (z.B. [Davies 98]) enthält. Ob sich diese Simulationstechniken für Adsorptionssysteme für die Wärmetransformation eignen und ähnlich wertvolle Beiträge zum Materialdesign liefern kann, muß sich noch herausstellen. Ein erster Schritt in diese Richtung wurde im Rahmen einer Diplomarbeit [Schmidt 99] angegangen.

2.5 Zusammenfassung

Aus den vorangegangenen Abschnitten ist zu sehen, dass die Charakterisierung von Adsorbentien sich auf zwei Ebenen abspielt: einerseits ist es nötig, für die thermodynamische

Beschreibung des makroskopischen Verhalten in Form von Adsorptionsmessungen und deren geeigneter Parametrisierung durchzuführen, andererseits wäre es wünschenswert, diese makroskopische Charakteristik auf mikroskopische Eigenschaften zurückführen zu können. Für die makroskopische Charakterisierung mikroporöser Adsorbentien bei mittleren Beladungen bietet sich das Dubinin-Modell besonders an. Ist die Temperaturinvarianz der charakteristischen Kurve erfüllt, kann die gesamte Charakteristik mit einer Funktion beschrieben werden. Der funktionale Zusammenhang spielt dabei nur eine untergeordnete Rolle. Ist die Temperaturinvarianz nicht gegeben, beschränkt sich die Beschreibung nur auf jeweils eine Isotherme. Einschränkend muss hier jedoch darauf hingewiesen werden, dass die temperaturinvariante charakteristische Kurve nicht für den gesamten Druckbereich gültig sein kann. Ihre Gültigkeit beschränkt sich auf mittlere Beladungen – allgemein ist ein relativer Beladungsanteil von 0,1 bis zur Kapillarkondensation als geeignet anerkannt – und ist sicher nicht bei sehr geringen oder sehr hohen Beladungen haltbar. Für die meisten Anwendungen der Adsorption zur Wärmetransformation spielen diese Bereiche jedoch keine bedeutende Rolle (Kapitel 5).

Die Modelle von Langmuir und BET sind dagegen für mikroporöse Materialien weniger geeignet, da sie einerseits nur einzelne Isothermen zu parametrisieren vermögen und dies auch nur bei geringen relativen Dampfdrücken. Sie sind dem Dubinin-Formalismus bei sehr geringen Beladungen überlegen, da sie sich auf das allgemein gültige Henry'sche Gesetz reduzieren lassen. Hier verliert der Dubinin-Formalismus eindeutig seine Gültigkeit.

Soll die Adsorption unterschiedlicher Gase oder auch chemisch gleicher, aber strukturell unterschiedlicher Stoffe vorhergesagt werden, ist es unausweichlich, ein Modell der mikroskopischen Struktur und Wechselwirkungen zu entwickeln. Durch die Änderung der entsprechenden Parameter wäre es möglich, eine Vorhersage zu treffen. Einige Verfahren haben sich zur mikroskopischen Charakterisierung durchgesetzt: unter diesen stellt die Oberflächenbestimmung nach der BET Methode mit N_2 Adsorptionsisothermen einen Standard dar. Allerdings sind deren Ergebnisse nur mit Einschränkungen zu verwenden: Vergleichbar sind nur die Oberflächenwerte, die genau mit der gleichen Methodik bestimmt wurden. Die Ergebnisse sagen nur wenig über die tatsächlich geometrische Oberfläche der Sorbens aus, falls eine solche überhaupt klar definiert ist [Everett 88]. Dies ist sicher fraglich bei mikroporösen Adsorbentien. Das gleiche gilt für die Porenradienverteilungen, die durch die Methode von Horvath-Kawazoe [Horvath 83], mit Hilfe der Gleichungen der Kapillarkondensation oder auch der im Abschnitt 2.3.4 vorgestellten Methoden berechnet werden.

Als Schlussfolgerung sei festgehalten, dass es eine Fülle an Methoden gibt, die Mikrostruktur von Adsorbentien zu beschreiben. Der Vergleich unterschiedlicher Materialien ist jedoch derzeit nur möglich, wenn bei allen die gleiche Methode angewendet wird. Empfohlene Vorgehensweisen und Tests sind in der Standardliteratur zu finden (z.B. [Gregg 82]). Mit diesem Vorgehen ist eine Reproduktion und der Vergleich von Ergebnissen auf der gleichen Grundlage gewährleistet, was jedoch wenig über die Allgemeingültigkeit und Vergleichbarkeit mit anderen Methoden aussagt. In diesem Sinne wurden DIN-Normen entwickelt, die auf N_2 -Adsorptionsisothermen basieren. Die Übertragung der Adsorptionseigenschaften aufgrund der so erhaltenen mikroskopischen Struktur auf die Adsorptionseigenschaften mit anderen Gasen ist jedoch nicht geklärt, da die Adsorptionsmechanismen andere sein können (z.B. Dipolwechselwirkungen) und die Übertragung der mikroskopischen Eigenschaften auf das makroskopische Verhalten äußerst komplex ist. Dass Adsorptionsisothermen mit unterschiedlichen Gasen auch unterschiedliche Porenradienverteilungen ergeben, wurde von Parent (Unterschiedliche Auswertemethoden an einer Messung: [Parent 95]) und Carrasco (Unterschiedliche Adsorptive: [Carrasco-Marín 93])

nachgewiesen. Neue Erkenntnisse mittels der molekularen Computersimulation können hier in Zukunft vielleicht Aufschlüsse bringen.

Für die detaillierte Bewertung von Adsorbentien für Wärmetransformationsanwendungen, wo die Adsorptionsgase unterschiedliche sein können, aber sicher nicht Stickstoff darunter ist, bleibt somit eine detaillierte experimentelle Bestimmung der Gleichgewichte unausweichlich. Weiterhin ist eine geeignete, einfach handhabbare Parametrisierung dieser Daten nötig, die möglichst auch auf physikalischen Grundlagen fundiert ist. Eine geeignete Methode findet sich hier im Dubinin-Modell. Innerhalb der Grenzen, in denen die Voraussetzungen der Temperaturinvarianz erfüllt werden, was durch die Inspektion der experimentellen Daten durchzuführen ist, beschreibt eine einzige charakteristische Kurve das gesamte Adsorptionsverhalten. Für den funktionalen Zusammenhang zwischen dem adsorbierten Volumen und dem Adsorptionspotential ist keine definitive Vorschrift gegeben, abgesehen von einigen Grundbedingungen, die die Funktion erfüllen muss (stetige und fallende Funktion, differenzierbar) womit man freie Hand hat, für die Anpassung der Messdaten an eine Kurve die beste Funktion zu wählen. Alle thermodynamisch relevanten Größen lassen sich nun aus dieser Funktion bestimmen, und ein Vergleich der unterschiedlichen Stoffpaare beim Einsatz in einer Anwendung ist direkt möglich. Dies wird Inhalt von Kapitel 5 sein.

Kapitel 3

Grenzwirkungsgrade von Wärmetransformationsprozessen

Im vorherigen Kapitel wurden die Grundlagen der Adsorptionsmodelle behandelt und in dem von Dubinin eingeführten Modell eine geeignete Methode zur Parametrisierung von Adsorptionsgleichgewichten von Adsorbentien gefunden. In diesem Kapitel wird der Adsorptionsprozess aus der Perspektive der Wärmetransformation betrachtet.

An erster Stelle wird auf die reversible Wärmetransformation als eine bei vier Temperaturniveaus arbeitende thermische Maschine eingegangen. Dieses Modell legt die obere Grenze für den Wirkungsgrad thermischer Wärmetransformatoren wie Wärmepumpen und Kältemaschinen fest. In einem weiteren Abschnitt wird der Wärmetransformationsprozess eines Adsorptionssystems vorgestellt und auf die typischen Anwendungen als Wärmepumpe, Kältemaschine und Wärmespeicher eingegangen. Diese Untersuchung wird zeigen, inwiefern der Adsorptionsprozess von einer reversiblen Prozessführung abweicht und wie Grenzwirkungsgrade definiert werden können, die dem Verfahren besser angepasst sind. Diese Grenzwirkungsgrade sind vom verwendeten Adsorbens abhängig. Auf einen Vergleich der Grenzwirkungsgrade mit den tatsächlich erreichbaren Wirkungsgraden für unterschiedliche Materialien und Betriebsbedingungen wird hier nur sehr kurz eingegangen, da dies Inhalt von Kapitel 5 auf Basis der im Thermoanalyselabor erhaltenen Materialdaten ist.

3.1 Die reversible thermische Wärmepumpe

Zur Bestimmung des thermodynamischen Grenzwirkungsgrades für einen Wärmetransformationsprozess kann dieser als eine kombinierte Verschaltung zweier Carnot-Maschinen betrachtet werden. Abbildung 3.1 zeigt schematisch diese Anordnung: eine Wärmekraftmaschine arbeitet zwischen den Temperaturniveaus T_1 und T_2 und wandelt dabei einen Teil W der Energie im Wärmefluss Q_1 in Arbeit um. Eine Wärmepumpe nimmt diese Arbeit W auf, um Wärme von dem Temperaturniveau T_3 auf das Niveau T_4 zu pumpen. Die Kombination der Carnot-Wirkungsgrade der beiden nacheinander geschalteten Maschinen ergibt den maximalen Wirkungsgrad der gesamten Anordnung.

Aus der Energie- und Entropiebilanz für den reversiblen Prozess ergibt sich der Carnot-Wirkungsgrad. Die Kombination der beiden Maschinen zu einer Wärmetransformation setzt voraus, dass die transferierte Arbeit gleich ist und ohne Irreversibilitäten transferiert

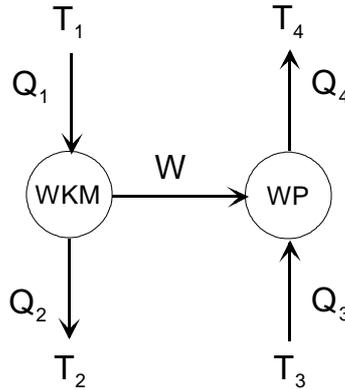


Abbildung 3.1: Schematisches Bild einer Wärmepumpe zusammengestellt aus zwei Carnot-Maschinen

wird.

$$Q_1 = W + Q_2 \quad (3.1)$$

$$Q_3 = -W + Q_4$$

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} \quad (3.2)$$

$$\frac{Q_3}{T_3} = \frac{Q_4}{T_4}$$

Umformen der Gleichungen ergibt die transferierte Arbeit und den bekannten Carnot-Wirkungsgrad:

$$W = \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) Q_1 = \eta_{c1} Q_1$$

$$W = -\left(1 - \frac{T_4}{T_3}\right) Q_3 = -\eta_{c2} Q_3$$

$$\eta_{c1} = \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) \quad (3.3)$$

$$\eta_{c2} = \left(1 - \frac{T_4}{T_3}\right) \quad (3.4)$$

Durch die Wahl der Temperaturniveaus und der Wärmen, die als Nutzwärmen angesehen werden, definieren sich die Anwendungen Wärmepumpe und Kältemaschine. Bei einer Wärmepumpe geht man davon aus, dass bei geeigneter Wahl der Temperaturen T_2 und T_4 die Wärmen Q_2 und Q_4 genutzt werden können. Die Wärme Q_1 stellt den Antrieb der Maschine dar und die Wärme Q_3 wird 'kostenlos' von der Umgebung aufgenommen. Der Wirkungsgrad COP_{WP}^{4T} , 'Coefficient of Performance' COP genannt, ist definiert durch:

$$COP_{WP}^{4T} = \frac{Q_2 + Q_4}{Q_1} = 1 - \frac{\eta_{c1}}{\eta_{c2}} \quad (3.5)$$

Für eine Kältemaschine ist die Nutzwärme die bei tiefer Temperatur T_3 aufgenommene Wärme Q_3 , die Abwärmen Q_2 und Q_4 müssen an die Umgebung abgeführt werden. Der Prozess wird durch die Antriebswärme Q_1 angetrieben. Der Wirkungsgrad COP_{KM}^{4T} ist

definiert durch:

$$COP_{KM}^{4T} = \frac{Q_3}{Q_1} = -\frac{\eta_{c1}}{\eta_{c2}} \quad (3.6)$$

Dies sind die maximalen Wirkungsgrade, die bei einer Wärmetransformation zwischen den gegebenen vier Temperaturniveaus erreichbar sind. Sie beruhen allein auf den ersten beiden Hauptsätzen der Thermodynamik, und hängen nur von den Temperaturen T_1 bis T_4 ab.

Diese Wirkungsgrade setzen voraus, dass die Maschine reversibel arbeitet und die Wärme bei konstanten Temperaturen übertragen wird. Beide Voraussetzungen sind bei der Adsorption nicht erfüllt. Während der Desorption, die dem obigen Modell entsprechend dem Wärmekraftprozess gleichgesetzt werden kann, wird der Adsorber von einer Anfangstemperatur bis zur maximalen Desorptionstemperatur aufgewärmt. Reversibel könnte die Wärme nur mit einer genau der momentanen Adsorbtemperatur angepassten Wärmequelle übertragen werden und wenn der Adsorber einen quasistatischen Prozess durchläuft. Ähnlich ist die Wärmeabgabe bei der Adsorption: diese erfolgt auch auf gleitenden Temperaturniveaus. Die Wirkungsgrade COP_{WP}^{4T} und COP_{KM}^{4T} sind daher für die Bewertung des Adsorptionsprozesses nur eingeschränkt geeignet, da sie für eine Maschine mit konstanten Temperaturniveaus definiert wurden. Im folgenden soll daher untersucht werden wie ein dem Adsorptionsprozess besser angepasster Grenzwirkungsgrad bestimmt werden kann, der dieser gleitenden Temperatur sowohl bei der Adsorption als auch bei der Desorption Rechnung trägt.

3.2 Wärmetransformation durch Gasadsorption an porösen Feststoffen

Das chemisch-physikalische Gleichgewicht zwischen dem Arbeitsstoff in der Dampf- und der adsorbierten Phase kann wie eine Verdichtung des Gases betrachtet werden, und somit mit einem aus einer Wärmekraftmaschine und Wärmepumpe bestehenden Modell behandelt werden.

Traditionell wird der Prozesszyklus im Isosterendiagramm wie in Abbildung 3.2 dargestellt. Der Prozess ist analog zur reversiblen Maschine durch vier Temperaturen festgelegt: die Temperatur T_{Verd} im Verdampfer, die Temperatur T_{Kond} des Kondensators, die maximale Desorptionstemperatur T_{Desmax} und die minimale Adsorptionstemperatur T_{Adsmi} . Die Temperatur des Verdampfers legt den Arbeitsdruck p_{Verd} während der Adsorptionsphase fest, die Temperatur des Kondensators den Druck p_{Kond} in der Desorptionsphase. Die maximale Desorptionstemperatur T_{Desmax} und der Arbeitsmitteldruck p_{Kond} im Kondensator definieren die Beladung des Material im desorbierten Zustand $x_{min}(T_{Desmax}, p_{Kond})$. Analog ist durch die minimale Adsorptionstemperatur T_{Adsmi} und den Druck im Verdampfer p_{Verd} der maximale Beladungszustand des Material $x_{max}(T_{Adsmi}, p_{Verd})$ im Prozess gegeben. Das Isosterenfeld des Stoffpaares und die vier Temperaturen T_{Desmax} , T_{Adsmi} , T_{Kond} und T_{Verd} bestimmen eindeutig den Verlauf des idealisierten Kreisprozesses. Bei der Zwischentemperatur T_d beginnt die Desorption des Materials. Sie ist durch den Schnittpunkt der Isosteren maximaler Beladung x_{max} mit der Isobaren p_{Kond} definiert. Bei T_a beginnt die Adsorptionsphase. T_a ist durch den Schnittpunkt der Isosteren minimaler Beladung x_{min} und der Isobaren p_{Verd} festgelegt. Der Prozess besteht somit aus zwei isobaren Abschnitten, in denen sich die Beladung des Sorbens ändert und sorptive Wärme umgesetzt wird, und zwei isosteren Abschnitten, in denen nur sensible Wärme ausgetauscht wird.

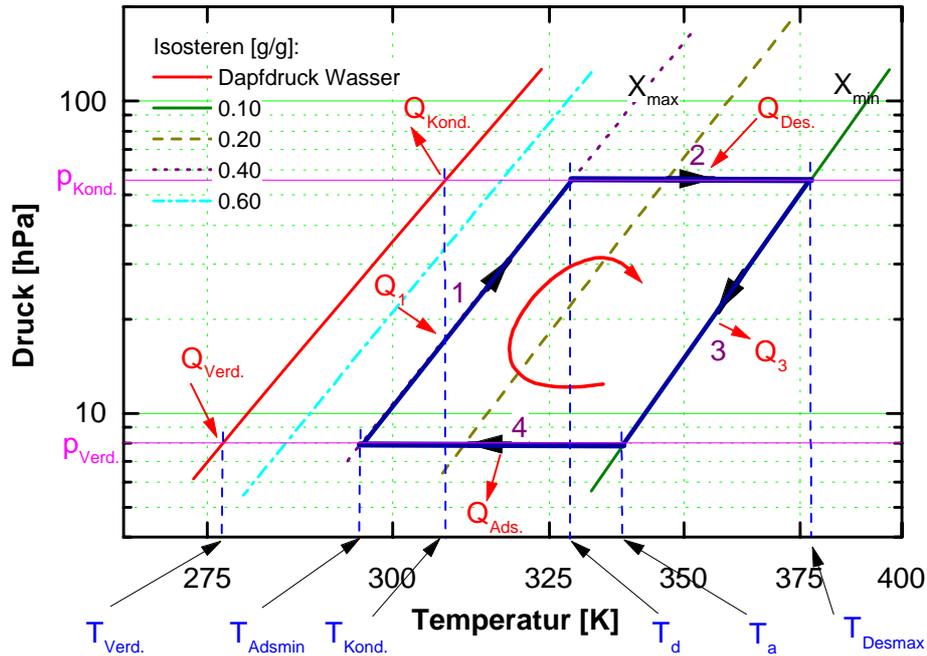


Abbildung 3.2: Prozesszyklus einer Wärmetransformation im Isosterenfeld eines Feststoffadsorbens. Eingezeichnet sind die Grenztemperaturen im Zyklus und die umgesetzten Wärmemengen. Material: Selective Water Sorbent 1L- Wasser

Die Temperaturen werden je nach Anwendungsfall des Prozesses gewählt. Bei dieser Betrachtung werden alle Wärmewiderstände zu den Wärmequellen oder -senken vernachlässigt, da Grenzwirkungsgrade berechnet werden sollen. Für eine Wärmepumpe ist im allgemeinen die Kondensator- und die minimale Adsorptionstemperatur gleich und entspricht dem Nutztemperaturniveau. Der Verdampfer befindet sich dabei auf Umgebungstemperatur, um die 'kostenlose' Umweltwärme aufzunehmen. Bei einer Kältemaschine befindet sich der Verdampfer auf dem Temperaturniveau der zu erzeugenden Kälte, die im Kondensator und Adsorber anfallende Wärme muss an die Umgebung abgeführt werden. Der Kondensator wird daher auf Umgebungstemperatur betrieben und der Adsorber bis zu dieser Temperatur abgekühlt. Die maximale Desorptionstemperatur ist ein freier Parameter und hängt von der zur Verfügung stehenden Antriebswärmequelle (z.B. Solarenergie, Heizkessel) ab. Welche maximale Desorptionstemperatur sinnvoll ist, hängt mit dem eingesetzten Adsorbens eng zusammen: Bei dieser Temperatur und dem Druck p_{Kond} sollte eine ausreichende Desorption stattgefunden haben, aber gleichzeitig darf das Material nicht irreversibel thermisch belastet worden sein. Geeignete Desorptionstemperaturen müssen daher anhand der Materialdaten ausgewählt werden.

Mit den in Abbildung 3.2 eingezeichneten Wärmemengen lässt sich der Wirkungsgrad für eine Wärmepumpe und Kältemaschine berechnen mit:

$$COP_{WP}^{Sorption} = \frac{Q_{Kond} + Q_{Ads} + Q_3}{Q_{Des} + Q_1} \quad (3.7)$$

$$COP_{KM}^{Sorption} = \frac{Q_{Verd}}{Q_{Des} + Q_1} \quad (3.8)$$

Eine dritte Anwendung stellt die Wärmespeicherung dar. In diesem Falle ist der Desorptionszyklus zeitlich vom Adsorptionszyklus getrennt. Die Speicherladung ist der Desorp-

tionsprozess: das Material wird desorbiert, wenn zu speichernde Wärme anfällt. Der Kondensator wird dabei bei möglichst tiefen Temperaturen (Umwelttemperatur) betrieben, um die Desorption so effektiv wie möglich durchzuführen. Die Speicherentladung erfolgt über die Adsorption und die Nutzwärme wird aus dem Reaktor (Adsorptionswärme) entnommen. Der Verdampfer wird bei Umwelttemperatur oder einer anderen verfügbaren Niedertemperaturquelle betrieben. Während der Speicherentladung wird der Wärmepumpeneffekt des Systems genutzt und die Verdampfungswärme von der Verdampfungs- auf die Adsorbentemperatur gepumpt. Ein thermochemische Speicher funktioniert nur in Zusammenhang mit einer Niedertemperaturquelle, aus der die Wärme gepumpt werden kann. Somit ist ein thermochemischer Speicher ein indirekter Speicher nach der Klassifizierung von Sizmann in [Sizmann 89].

Für eine Speicheraanwendung ist es nicht sinnvoll, einen Wirkungsgrad im obigen Sinne zu definieren, auch wenn sich der Betrieb mit dem einer Wärmepumpe teilweise deckt. Von primären Interesse ist hier der über den Speicherzeitraum gespeicherten Energie pro Volumeneinheit. Zu der gespeicherten Energie zählt primär die Adsorptionswärme. Je nach Speicherdauer und Ausführung (Isolation) des Systems kann eventuell auch ein Teil der sensiblen Wärme in den Abschnitten 3 und 4 (Abbildung 3.2) hinzugerechnet werden. Die Energiedichte ist:

$$Q_{Dichte} = \frac{Q_{Ads} + \varepsilon Q_3}{m_{Sor} \cdot \rho_{Sorbens} + m_{WT} \cdot \rho_{WT}} \quad (3.9)$$

Der Faktor ε stellt den Anteil der nutzbaren sensiblen Wärme dar; zum Volumen des Speichers tragen das Sorbens und die Wärmeübertrager bei. Die Schüttdichte ρ_s des Sorbens ist die Dichte einer Adsorbensschüttung inklusive aller Hohlräume zwischen den Adsorbenspartikeln.

3.2.1 Energie- und Stoffbilanz

Die Wärmetransformation mit einem Adsorptionsprozess wird in periodischer Arbeitsweise realisiert. Bei der Desorption wird die Wärme Q_{Des} bei hoher Temperatur im Adsorber eingesetzt, um das Material zu desorbieren. Dabei wird die Wärme Q_{Kond} im Kondensator frei. Dieser Abschnitt kann als der Wärmekraftprozess zwischen den Temperaturen T_{Des} und T_{Kond} der Wärmepumpe in Abbildung 3.1 verstanden werden. Die verrichtete Arbeit wird dabei im Sorptionsmaterial in Form von chemischer Energie gespeichert. Bei der Adsorption, die nach der isosteren Abkühlphase einsetzt, wird diese gespeicherte Arbeit eingesetzt, um Wärme von dem Temperaturniveau des Verdampfers T_{Verd} aufzunehmen und auf das höhere Temperaturniveau des Adsorbers T_{Ads} zu pumpen. Dieser Abschnitt entspricht dem Wärmepumpenprozess der reversiblen Maschine. Im Unterschied zur Carnot-Maschine finden diese beiden Prozesse nicht gleichzeitig statt, sondern sind zeitlich getrennt. Außerdem sind sie beim Sorptionsprozess mit realen Materialien durch zwei isostere Abschnitte getrennt, in denen zwar Wärme eingesetzt oder gewonnen wird, die aber nicht mit einem Wärmekraftprozess in Zusammenhang stehen.

Da sich die Adsorbentemperatur im Prozessablauf laufend ändern muss, sollen die für eine Temperaturänderung dT umgesetzten differentiellen Wärmen betrachtet werden. Eine Temperaturänderung dT ist über das Adsorptionsgleichgewicht mit einer Beladungsänderung dx in den isobaren Abschnitten verknüpft. Die gesamte Wärmemenge berechnet sich aus der Integration der differentiellen Beiträge über die entsprechenden Abschnitte.

Auf den isosteren Abschnitten wird nur sensible Wärme umgesetzt, deren differentieller

Beitrag sich aus der spezifischen Wärmekapazität und der Temperaturerhöhung dT berechnet:

$$\delta Q_{1,3} = \left(c_p^{eff} + c_p^{Ads} x_{1,3} \right) dT \quad (3.10)$$

dabei ist $x_{1,3}$ die Gleichgewichtsbeladung der entsprechenden Isosteren. c_p^{eff} ist die auf die Sorbensmasse bezogene effektive Wärmekapazität des Sorbens inklusive der Wärmeübertragermassen:

$$c_p^{eff} = c_p^{Sorbens} + \frac{m_{WT}}{m_{Sor}} c_p^{WT} \quad (3.11)$$

Auf den isobaren Abschnitten sind für den Wärmeumsatz im Adsorber bei der differentiellen Beladungsänderung dx zwei Beiträge zu berücksichtigen:

$$\delta Q_{Adsorber} = \left(c_p^{eff} + c_p^{Ads} x(p, T) \right) dT + \delta Q_{Sorp}(x(p, T)) \quad (3.12)$$

Der erste Term berücksichtigt die sensible Wärme des beladenen Sorbens, der zweite stellt die Adsorptionsenthalpie dar. Im Rahmen des Dubinin-Modells lässt sich der Beitrag der Adsorptionsenthalpie über die charakteristische Kurve unmittelbar berechnen:

$$\delta Q_{Sorp}(x(p, T)) = h_{ad}(x, T) dx = h_v(T(x, p)) dx + A(x) dx - T \Delta S dx \quad (3.13)$$

wobei $h_v(T)$ die temperaturabhängige differentielle Verdampfungsenthalpie des Arbeitsstoffes ist und sich die differentielle Entropiedifferenz mit $\Delta S = \alpha \left(\frac{\partial A}{\partial \ln W} \right)_T$ berechnet (siehe Kapitel 2, Abschnitt 2.3.2).

Während der isobaren Abschnitte treten noch zwei weitere Wärmeumsätze im System auf: der Phasenwechsel des Arbeitsstoffes im Verdampfer bzw. Kondensator und die sensible Wärme des Gases zwischen Adsorber und Verdampfer/Kondensator. Im Verdampfer/Kondensator ist der Wärmeumsatz:

$$\delta Q_{Verd/Kond} = h_v(T_{Verd/Kond}) dx \quad (3.14)$$

Die sensible Wärme des Gases ist:

$$\delta Q_{Dampf} = \left(\int_{T_v}^T c_{p,g}(T) dT \right) dx \approx c_{p,g} \cdot (T_v - T) dx \quad (3.15)$$

Für eine vollständige Energiebilanz für das abgeschlossene System muss noch die sensible Wärme des flüssigen Arbeitsstoffes zwischen Kondensator und Verdampfer bilanziert werden:

$$\delta Q_{fl} = \left(\int_{T_{Verd}}^{T_{Kond}} c_{p,fl}(T) dT \right) dx \approx c_{p,fl} \cdot (T_{Kond} - T_{Verd}) dx \quad (3.16)$$

In den meisten Fällen ist es eine gute Näherung, wenn man für die beiden letzten Gleichungen die spezifische Wärmekapazität als temperaturunabhängig annimmt und das Integral durch die Näherung ersetzt.

Mit den Definitionen der Wirkungsgrade über die Gleichungen 3.7 und 3.8 und den Ausdrücken zu den Wärmemengen kann unter Berücksichtigung der Stoffbilanz im Zyklus für den einstufigen Prozess ohne jegliche Form von Wärmerückgewinnung eine weitere Grenze für den maximal möglichen Wirkungsgrad festgelegt werden. Wird während der Desorption mit dem Einsatz der Wärme Q_{Des} eine Menge m des Arbeitsstoffes desorbiert, entsteht

im Kondensator die Kondensationswärme Q_{Kond} . Diese ist immer kleiner als die Desorptionswärme, da in der Letzteren noch ein Anteil Bindungswärme enthalten ist. Bei der Adsorption entsteht die Wärme Q_{Ads} , die der Desorptionswärme entspricht, da die gleiche Menge m an Arbeitsstoff umgesetzt wurde. Aus der Umgebung wird die Verdampfungswärme Q_{Verd} entnommen. Durch die größere Beladung auf der isosteren Aufheizphase ist $Q_1 > Q_3$. Aus diesen Überlegungen ergibt sich jeweils eine obere Grenze für den Wirkungsgrad einer Wärmepumpe und einer Kältemaschine, die nicht überschritten werden kann:

$$Q_{Des} \cong Q_{Ads} \geq Q_{Kond} \cong Q_{Verd} \quad (3.17)$$

$$Q_1 > Q_3 \quad (3.18)$$

$$COP_{WP}^{Sorption} = \frac{Q_{Kond} + Q_{Ads} + Q_3}{Q_{Des} + Q_1} < 2 \quad (3.19)$$

$$COP_{KM}^{Sorption} = \frac{Q_{Verd}}{Q_{Des} + Q_1} < 1 \quad (3.20)$$

Bei gegebenen Temperaturniveaus ist der mögliche Wirkungsgrad sowohl durch den maximalen Wirkungsgrad $COP_{WP/KM}^{AT}$ nach den Gleichungen 3.5 und 3.6 als auch durch die obere Schranke, die durch die Stoffbilanz (Gleichungen 3.19 und 3.20) gegeben ist, begrenzt. In erster Näherung ist der maximale Wirkungsgrad der Anlage durch das Minimum aus diesen beiden Werten gegeben:

$$COP_{WP} < \min(COP_{WP}^{AT}, 2)$$

$$COP_{KM} < \min(COP_{KM}^{AT}, 1)$$

Die Wirkungsgradgrenzen $COP_{WP/KM}^{AT}$ und $COP_{WP/KM}^{Sorption}$ liegen bei üblichen Temperaturniveaus sehr weit auseinander. Wie eingangs festgestellt wurde, ist der maximale Wirkungsgrad $COP_{WP/KM}^{AT}$ nach den Gleichungen 3.5 und 3.6 ein schlechtes Maß, da der Adsorptionsprozess nicht bei konstanten Temperaturen der Quellen abläuft. Eine besser angepasste Grenze soll im folgenden Abschnitt hergeleitet werden.

3.3 Prozessnahe Grenzwirkungsgrade

Werden konstante Temperaturen für die Quellen und Senken in einem Adsorptionsprozess eingesetzt, verursacht die Wärmeübertragung aus diesen Quellen einen bedeutenden Anteil an Irreversibilitäten. Zu Beginn der Desorptionsphase ist der Adsorber kalt und bedarf nur einer Quelle geringer Temperatur, um reversibel aufgewärmt und desorbiert zu werden. Erst am Ende der Desorptionsphase ist die maximale Desorptionstemperatur erreicht. Wird die Wärme δQ zwar bei der Temperatur T_{Desmax} bereitgestellt, aber bei der Temperatur T für die Desorption eingesetzt, so wird eine Entropie $\delta S = \frac{\delta Q}{T_{Desmax}} - \frac{\delta Q}{T}$ erzeugt. Folglich kann der $COP_{WP/KM}^{AT}$ niemals erreicht werden. Um einen Grenzwirkungsgrad zu definieren, der den Prozess besser bewertet, muss die Wärmeübertragung zu den Quellen und Senken reversibel durchgeführt werden. Dazu muss die Temperatur der Wärmequelle der Gleichgewichtstemperatur im Adsorber nachgeführt werden. Dies setzt eine unendliche Anzahl von Wärmequellen und -senken voraus, die dem jeweiligen Temperaturverlauf angepasst Wärme liefern bzw. aufnehmen. Der Verlauf der umgesetzten Wärme δQ im Adsorber über der Temperatur während der Desorptions- und Adsorptionsphase ist für jedes Material charakteristisch und höchst unterschiedlich. In Abbildung 3.3 ist dieser Verlauf für die Materialien Silikagel Grace 125 und Zeolith 13X dargestellt.

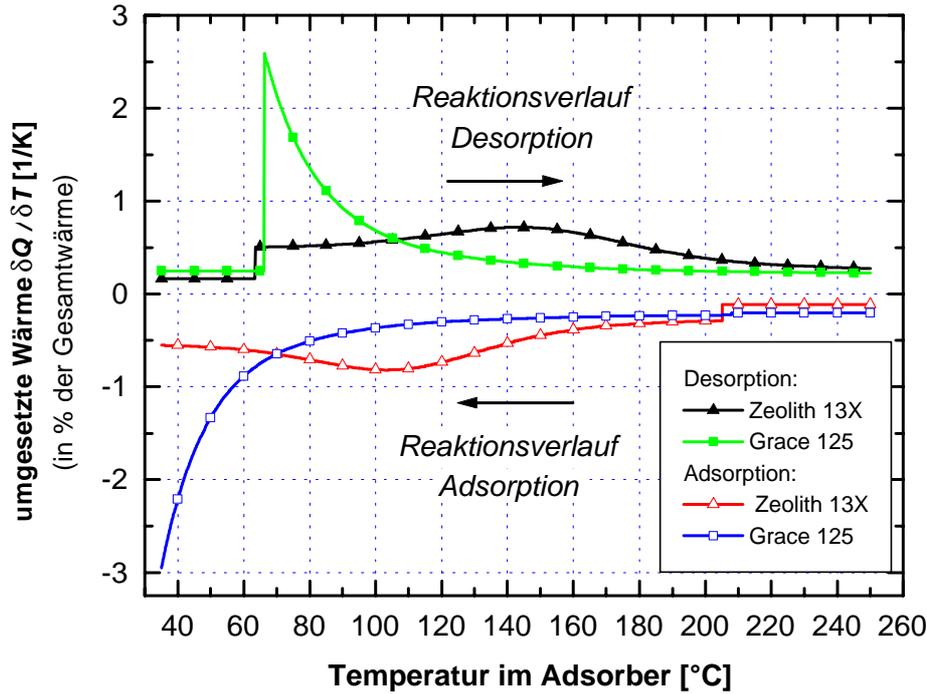


Abbildung 3.3: Verlauf des Wärmeumsatzes über der Temperatur im Adsorber. Die Betriebsbedingungen sind: maximale Desorptionstemperatur: 250°C ; minimale Adsorptionstemperatur: 35°C ; Kondensator: 35°C ; Verdampfer: 7°C .

Es ist zu erkennen, dass sich die umgesetzte Wärme auf die gesamte Temperaturspanne verteilt und für die zwei gewählten Materialien ganz unterschiedlich verläuft. Für die Definition eines Wirkungsgrades nach den Gleichungen 3.6 und 3.5, die dem Verlauf der umgesetzten Wärme Rechnung trägt, werden für den Adsorber in der Desorptions- als auch der Adsorptionsphase thermodynamische Mitteltemperaturen berechnet. Angenommen, die Temperaturen von Kondensator und Verdampfer bleiben konstant, berechnen sich die thermodynamischen Mitteltemperaturen für den Adsorber wie folgt:

$$\tilde{T}_{Des} = \frac{Q_{Des}}{\int_{T_1}^{T_{Desmax}} \frac{\delta Q}{T}} \quad (3.21)$$

$$\tilde{T}_{Ads} = \frac{Q_{Ads}}{\int_{T_{Adsmi}}^{T_2} \frac{\delta Q}{T}} \quad (3.22)$$

Diese Mitteltemperaturen tragen den jeweils bei der Temperatur T umgesetzten Wärmemengen δQ über ihren Entropiegehalt $\frac{\delta Q}{T}$ Rechnung.

Vom Standpunkt der Anwendung bzw. des Nutzers einer thermischen Wärmepumpe oder Kältemaschine können nun unterschiedliche Wirkungsgrade definiert werden, an denen das Sorptionssystem gemessen werden kann. Hier sollen Wirkungsgrade nach den folgenden Kriterien definiert werden (siehe Tabelle 3.1):

1. Ausgegangen wird von dem im Abschnitt 3.1 definierten thermischen Wärmetransformator. Für die Temperaturniveaus werden konstante Werte angenommen, wobei die Antriebstemperatur gleich der maximalen Desorptionstemperatur ($T_1 =$

Modell	T_1	T_2	T_3	T_4	Wärmetrafo	COP
1. Carnot, 4 Temp.	T_{Desmax}	T_{Kond}	T_{Verd}	$T_{Adsmín}$	rev. Carnot	COP^{4T}
2. Carnot, 3 Temp.	\tilde{T}_{Des}	T_{Kond}	T_{Verd}	$T_{Adsmín}$	rev. Carnot	COP^{3T}
3. Carnot, 2 Temp.	\tilde{T}_{Des}	T_{Kond}	T_{Verd}	\tilde{T}_{Ads}	rev. Carnot	COP^{2T}
4. Sorptionssystem	T_{Des}	T_{Kond}	T_{Verd}	T_{Ads}	Sorption	$COP^{Sorption}$

Tabelle 3.1: Modell für die Berechnung unterschiedlicher Grenzwirkungsgrade.

T_{Desmax}), die Nutzttemperatur gleich der minimalen Adsorptionstemperatur ($T_4 = T_{Adsmín}$) ist. Dies entspricht dem maximalen Wirkungsgrad COP^{4T} , der mit den vorhandenen Grenztemperaturen erreicht werden könnte. Als Bewertungsmaß für den Sorptionsprozess ist er geeignet, wenn mit einem Vergleichsprozess verglichen werden soll, der diese festen Temperaturniveaus tatsächlich nutzen kann. Für den Nutzer bedeutet es, dass Wärme nur auf der Temperatur T_{Desmax} zum Antrieb eingesetzt wird und Nutzwärme nur auf dem Niveau $T_{Adsmín}$ zur Verfügung steht.

- Um den Wärmeumsatz bei steigenden Temperaturen bei der Desorption zu berücksichtigen kann man das Modell anpassen, indem dieser Temperaturverlauf bei der Desorption über die thermodynamische Mitteltemperatur berücksichtigt wird. Weiterhin soll aber die Nutzttemperatur noch konstant und gleich der minimalen Adsorptionstemperatur bleiben. Diese Wahl entspricht der Vorstellung, dass man zwar angepasste Antriebstemperaturen und Quellen zur Verfügung hat, aber nur eine feste Nutzttemperatur haben will. Für den Wärmetransformator soll weiterhin eine reversible Maschine nach Abschnitt 3.1 eingesetzt werden.
- Ein weiterer Schritt zur Bewertung des realen Sorptionssystem berücksichtigt auch gleitende Temperaturniveaus auf der Nutzerseite. Dieser Situation kommt man entgegen, wenn für die Temperatur T_4 die Mitteltemperatur \tilde{T}_{Ads} eingesetzt wird. Wieder soll der Transformator eine reversible Maschine sein. Bei diesem Modell ist der Verlauf der Wärmeaufnahme und der -abgabe dem des Sorptionssystem identisch. Dieses Modell unterscheidet sich vom Sorptionssystem nur durch die eingesetzte Maschine: in einem Falle ist es ein reversibel arbeitender Carnot-Wärmetransformator, im Zweiten das Sorptionssystem.
- Auf der letzten Stufe steht die Adsorptionsmaschine, bei der der Wirkungsgrad über die Energiebilanz berechnet wird. Dies ist nicht a priori eine reversible Maschine.

Die Tabelle 3.1 fasst die unterschiedlichen Wirkungsgrade noch mal zusammen.

Die Wirkungsgrade der ersten drei Modelle in Tabelle 3.1 berechnen sich nach den Gleichungen 3.5 und 3.6 mit den angegebenen Temperaturen, der Wirkungsgrad des Sorptionssystem über die Gleichungen 3.7 und 3.8. Die thermodynamischen Mitteltemperaturen berechnen sich nach den Gleichungen 3.22 und 3.21, wobei diese über die umgesetzte Wärmemenge δQ von den Betriebsbedingungen und dem Sorptionsmaterial abhängen.

übertragen auf den zyklischen Prozessablauf im Adsorptionsprozess können die ersten drei Modelle als Maschinen mit einem Arbeitsspeicher verstanden werden: während der Desorptionsphase wird eine Wärmekraftmaschine bei den Temperaturen T_1 und T_2 betrieben und dabei Wärme in Arbeit umgewandelt. Diese Arbeit wird vorerst zwischengespeichert. In der anschließenden Adsorptionsphase wird genau diese Arbeit eingesetzt, um Wärme vom Temperaturniveau T_3 auf das Niveau T_4 zu pumpen. Dabei ist in den Modellen COP^{4T} und COP^{3T} die Zieltemperatur fixiert, im Modell COP^{2T} ist diese Temperatur variabel.

Speziell in diesem Fall ist durch die Berechnung des thermodynamischen Temperaturniveaus \tilde{T}_{Ads} gewährleistet, dass der Verlauf der gepumpten Wärme exakt mit dem Verlauf im Adsorptionssystem übereinstimmt.

Die im Adsorptionsprozess aufgewendeten sensiblen Wärmen spielen für die Wirkungsgrade eine wichtige Rolle. Im Sorptionssystem müssen diese Wärmemengen während der Desorption aufgebracht werden, aber sie tragen nicht zur Arbeitsumwandlung bei. Sie werden im System als Wärme bei einer gegebenen Temperatur gespeichert und werden in der Adsorptionsphase wieder frei. Im Sorptionssystem wird folglich sowohl Arbeit als auch Wärme gespeichert. Dies ist ein grundlegender Unterschied zum stationären Carnot-Modell: bei diesen Modellen wird zu jeder Temperatur die maximale Arbeit erzeugt und auch wieder entsprechend der Temperaturniveaus umgewandelt. Es wird keine zusätzliche Wärme gespeichert. Dies bedeutet, dass alle die hier definierten reversiblen Wirkungsgrade größer sein müssen, als derjenige, den man über die Energiebilanzen im Sorptionssystem erhält. Um den Beitrag der sensiblen Wärme des Adsorbats und des Adsorbens bei der Reduktion des maximalen Wirkungsgrades zu ermitteln, wurden die oben definierten Grenzwerte für unterschiedliche Idealisierungsgrade berechnet:

1. den höchsten Idealisierungsgrad stellt ein Prozess dar bei dem jegliche Wärmekapazitäten vernachlässigt werden. Dies ist die thermodynamische Grenze der 'Chemie' in der Reaktion.
2. in einer zweiten Stufe kann die Wärmekapazität des Arbeitsstoffes, der die Zustandsänderungen im Prozess durchläuft, mit einbezogen werden. Das Adsorbens wird nicht berücksichtigt. In dieser Stufe trägt man der Tatsache Rechnung, dass ein Arbeitsstoff vorhanden sein muss der die Zustandsänderungen erfährt.
3. in der dritten Stufe wird die Wärmekapazität des Adsorbens und des Adsorbats bei der Berechnung einbezogen.

Bei den folgenden Ergebnissen wurde von der Berücksichtigung der thermischen Masse der Wärmeträger im Adsorber abgesehen. Es wird nur der Prozess als solches, inklusive der inhärenten Materialeigenschaften, mit den thermodynamisch maximal möglichen Wirkungsgraden unter vergleichbaren Bedingungen verglichen. Konstruktive Einschränkungen bleiben vorerst außen vor. Die Wirkungsgrade COP^{3T} , COP^{2T} und $COP^{sorption}$ sind nur ab der minimalen Desorptionstemperatur T_d in der Abbildung 3.2 definiert, da bei geringeren Temperaturen kein Sorptionsprozess statt findet und die Berechnungsgrundlage entfällt. Für den Idealisierungsgrad verschwindender Wärmekapazitäten fällt in den Abschnitten 1 und 3 keine Wärme an und die Wirkungsgrade COP^{3T} , COP^{2T} stimmen bei der Desorptionstemperatur T_d mit dem COP^{4T} überein.

In Abbildung 3.4 sind die Ergebnisse für das Material Grace 125 dargestellt. Die maximale Desorptionstemperatur beträgt $100^\circ C$, die Nutzttemperatur $35^\circ C$ und die Verdampfertemperatur $7^\circ C$. Berechnet wurden die Wirkungsgrade für eine Anwendung als Wärmepumpe und als Kältemaschine. Für die Berechnung der Integrale in den Gleichungen 3.22 und 3.21 wurden mit der im Abschnitt 3.2.1 vorgestellten differentiellen Energiebilanz die umgesetzten Wärmen δQ bei der Temperatur T bestimmt und anschließend die Integration numerisch durchgeführt.

Man erkennt, dass die gleitenden Temperaturen bei der Desorption und Adsorption den erreichbaren Wirkungsgrad im Vergleich zum thermodynamisch maximal möglichen bei festen Antriebs- und Nutzttemperaturen deutlich verringert. Der Unterschied zwischen COP^{4T} und COP^{2T} kommt etwa zu gleichen Teilen durch die variablen Temperaturen

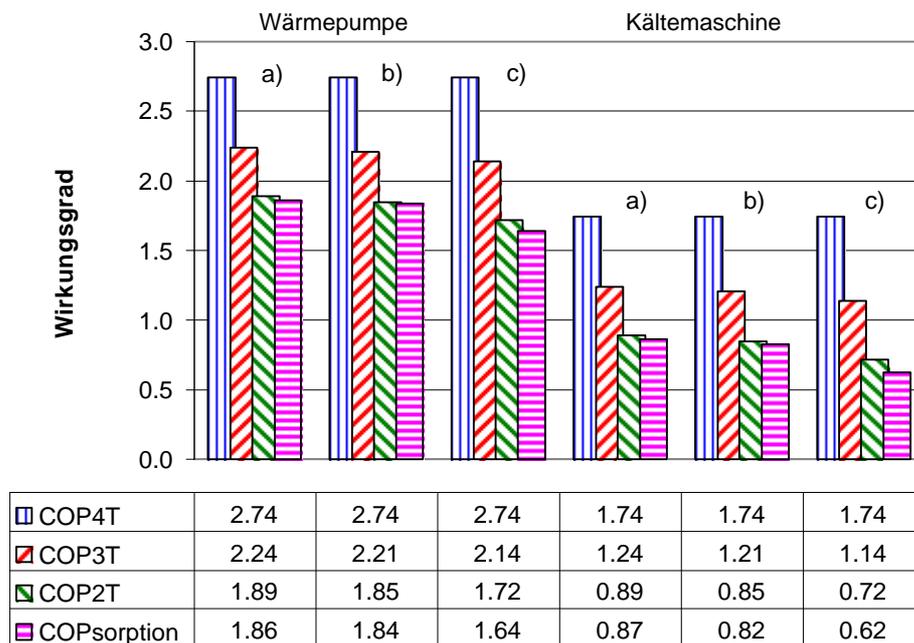


Abbildung 3.4: Wirkungsgrade der vier Modelle für das Material Silikagel Grace 125 - Wasser. (Betriebsbedingungen: maximale Desorptionstemperatur: 100°C , miniale Adsorptionstemperatur: 35°C , Kondensator: 35°C , Verdampfer: 7°C). Die Bezeichnungen bedeuten: COP^{4T} : reversibles Modell mit 4 festen Temperaturen, COP^{3T} : reversibles Modell mit 3 festen Temperaturen; COP^{2T} : reversibles Modell mit 2 festen Temperaturen; $\text{COP}^{\text{sorption}}$: Energiebilanz im Sorptionssystem. Für alle Modelle gilt: a) Modellierung ohne sensible Wärmen, b) Modellierung mit sensibler Wärme von Adsorbat und Adsorptiv und c) Modellierung mit sensibler Wärme von Adsorbat, Adsorptiv und Adsorbens.

bei der Desorption und bei der Adsorption zustande, der COP^{3T} liegt ziemlich genau zwischen den Werten für COP^{4T} und COP^{2T} . Das Sorptionssystem liegt andererseits sehr nahe an dem maximal möglichen Wirkungsgrad eines Carnot-Wärmetransformators, wenn dieser mit den gleichen gleitenden Temperaturniveaus angetrieben wird. Dies ist durch die sehr ähnlichen Werte für COP^{2T} und $COP^{sorption}$ zu erkennen. Dies deutet darauf hin, dass das Sorptionssystem intern annähernd reversibel arbeitet.

Vergleicht man die Wirkungsgrade COP^{2T} und $COP^{sorption}$ bei unterschiedlichen Idealisierungsgrad, erkennt man, dass die sensible Wärme des Sorbens den größten Beitrag zur weiteren Reduktion des Wirkungsgrades beisteuert. Die sensible Wärme des Adsorbats und Adsorptivs spielt nur eine sehr untergeordnete Rolle. Sensible Wärme muss im Sorptionssystem bei der Desorption zum Aufheizen des Materials aufgebracht werden, wird aber nur gespeichert und in der Adsorptionsphase wieder abgegeben ohne im Prozess Arbeit zu leisten. Zum Unterschied hierzu wird in den Modellen 2 und 3 in Tabelle 3.1 diese Wärme während der Antriebsphase teilweise in Arbeit umgewandelt, die im zweiten Teil der Maschine genutzt wird, um mehr Wärme als im Sorptionssystem vom tiefen Temperaturniveau auf das Nutztemperaturniveau zu pumpen. Die in der reversiblen Maschine zeitweise gespeicherte Arbeit ist größer als die im Adsorptionssystem umgewandelte Arbeit.

Die einzelnen Wirkungsgrade sind von den Betriebsbedingungen abhängig. Wird für die Regeneration des Materials nur eine geringe Desorptionstemperatur benötigt, stellt sich bei hohen Adsorbtemperaturen ein ungünstiges Verhältnis zwischen der aufgewendeten sensiblen Wärme und der zur Desorption aufgewendeten Adsorptionswärme ein. Das Verhältnis der im Sorptionssystem gespeicherten Arbeit zu gespeicherten Wärme verlagert sich zu Gunsten der gespeicherten Wärme und zu Lasten der gespeicherten Arbeit. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Wirkungsgraden vergrößern sich. In der Abbildung 3.5 sind die Ergebnisse für das Material Silikagel Grace 125 für unterschiedliche Desorptionstemperaturen bei sonst festen Bedingungen dargestellt. Es sind die Ergebnisse für eine Wärmepumpenanwendung dargestellt.

Es ist zu erkennen, dass das Adsorptionssystem durch die gleitenden Temperaturen von dem maximalen Grenzwert COP^{4T} sehr weit entfernt liegt. Dieser Abstand vergrößert sich bei steigender Desorptionstemperatur. Außerdem ist ein gegenläufiger Trend erkennbar: während der Wirkungsgrad bei konstanter Temperatur mit steigender Antriebstemperatur zunimmt, erreicht der Grenzwirkungsgrad für den Adsorptionsprozess ein Maximum und nimmt mit steigender Temperatur ab. Die Temperatur des Maximums hängt mit dem Stoffumsatz im Prozess zusammen und ist eine Materialcharakteristik.

Im weiteren sollen nur die Wirkungsgrade COP^{2T} und $COP^{sorption}$ weiter verglichen werden, da sie einen identischen Temperaturverlauf sowohl bei der Wärmeaufnahme als auch bei der -abgabe aufweisen. Der COP^{2T} stellt dadurch eine Bewertung der internen Entropieproduktion des Sorptionssystems bei den gegebenen Betriebsbedingungen dar. Der Quotient $\frac{COP^{sorption}}{COP^{2T}}$ gibt an, welchen Anteil der reversibel zugeführten Wärme durch das Sorptionssystem tatsächlich umgesetzt wird. Somit ist dieser Quotient ein Maß für die Güte des eingesetzten Materials im Vergleich zu einer reversiblen Maschine, die bei den gleichen Bedingungen arbeiten würde. In Abbildung 3.6 ist dieser Quotient als Funktion der maximalen Desorptionstemperatur für das Material Grace 125 aufgetragen.

Man erkennt, dass es für das Material eine optimale Desorptionstemperatur gibt, bei der das Sorptionssystem dem Wirkungsgrad der reversiblen Maschine am nächsten kommt. Bei den gegebenen Bedingungen liegt diese bei rund $80^\circ C$. Bei Desorptionstemperaturen, die unter diesem optimalen Wert liegen, wird im Sorptionssystem nicht genügend Arbeitsstoff umgesetzt, bei Temperaturen über $80^\circ C$ wächst der Anteil an sensibler Wärme

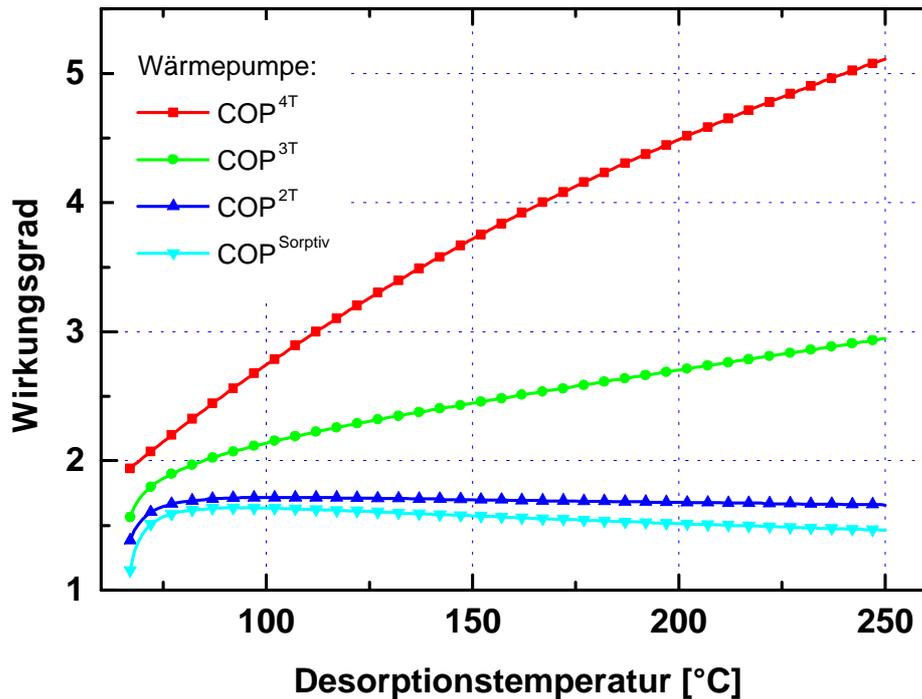


Abbildung 3.5: Grenzwirkungsgrade einer Wärmepumpe bei steigender Desorptionstemperatur. Bei der Modellierung wurden die sensiblen Wärmen des Adsorbats, Adsorptivs und Adsorbens berücksichtigt, aber nicht die der Wärmeträger.

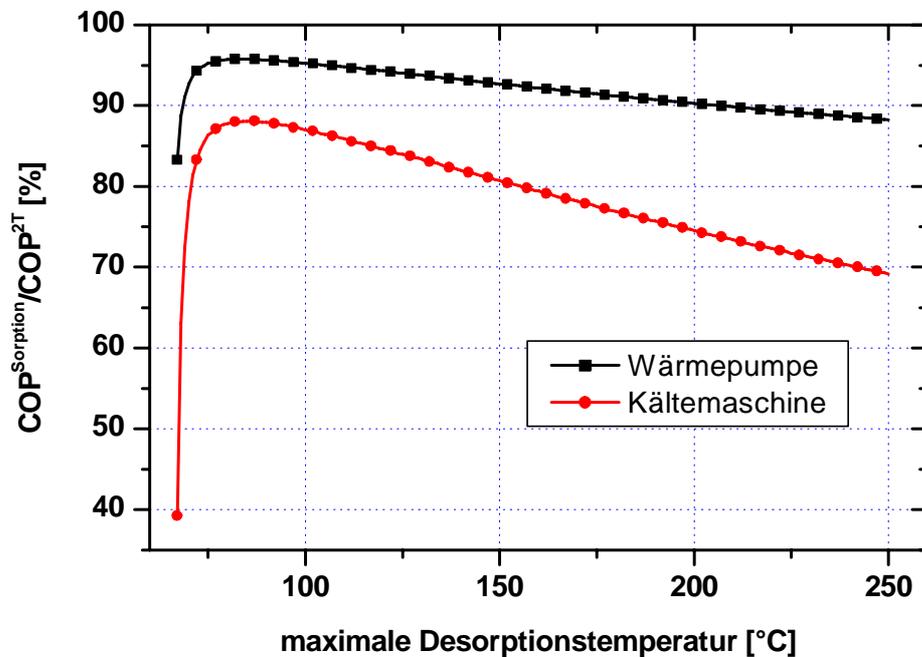


Abbildung 3.6: Bruchteil des reversiblen Wirkungsgrades, der durch das Sorptionssystem umgesetzt wird, bei steigender Desorptionstemperatur. Modellierung für eine Wärmepumpe und Kältemaschine für das Material Grace 125.

überproportional gegenüber dem Anteil sorptiver Wärme und der Wirkungsgrad nimmt ab.

Inwiefern der Wirkungsgrad vom Material abhängt, wie die Materialien vergleichbar sind und welches der Einfluss der weiteren Betriebsbedingungen ist, wird im Kapitel 5 anhand der im Rahmen dieser Arbeit vermessenen Stoffpaare näher untersucht.

3.4 Zusammenfassung

Der maximale Wirkungsgrad für den Adsorptionsprozess ist durch die unterschiedlichen Temperaturen, die der Adsorber durchläuft, begrenzt. Wird der Prozess mit konstanten Temperaturniveaus angetrieben, wird die Arbeitsfähigkeit der Wärme nicht vollständig genutzt, da bei der Wärmeübertragung Entropie produziert wird. Somit ist der Wirkungsgrad, der durch einen Prozeß mit Carnot-Maschinen bei vier konstanten Temperaturniveaus berechnet wird, kein geeignetes Maß für den Grenzwirkungsgrad des Adsorptionsprozesses. Die größten Einbußen im Wirkungsgrad des Sorptionssystems verglichen mit dem reversiblen System bei festen Temperaturen entstehen bei der Wärmeübertragung, in etwa gleichem Maße bei der Desorption wie bei der Adsorption. Für das in diesem Kapitel vorgestellte Wärmeumsatzprofil des Materials Grace 125 bei den gewählten Betriebsbedingungen, und mit Berücksichtigung der sensiblen Wärmen für das Adsorptiv und Adsorbens, reduziert die Wärmeübertragung bei der Desorption den Wirkungsgrad auf rund 78%, zusammen mit der Adsorption insgesamt auf 63% des thermodynamisch mit Carnot-Maschinen maximal möglichen Wertes bei vier festen Temperaturen.

Ein besser geeigneter Grenzwirkungsgrad wird durch einen äquivalenten Carnot-Prozess definiert, in dem der Wärmeumsatz über der Adsorbentemperatur im Adsorptionssystem berücksichtigt wird. Wird die Wärme dem System reversibel zugeführt, kann der Sorptionsprozess mit einem reversiblen Prozess verglichen werden, der genau den gleichen Wärmeumsatzverlauf über der Temperatur aufweist. So ein Prozess ist durch die thermodynamischen Mitteltemperaturen nach Gleichungen 3.22 und 3.21 und einen reversibel arbeitenden Carnot-Transformator nach Abbildung 3.1 gegeben. Verglichen mit diesem Wirkungsgrad erreicht das Sorptionssystem einen sehr hohen Wirkungsgrad. Unter Berücksichtigung der unvermeidlich vorhandenen zusätzlichen Wärmen, die für die sensible Aufwärmung des realen Stoffsystems nötig sind, erreicht das Sorptionssystem noch 95% des reversibel möglichen Wertes. Dieser letzte Wert berechnet sich durch das Verhältnis $\frac{COP_{sorption}}{COP_{2T}}$ und gibt die Güte eines Systems bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen an. Dieser Gütefaktor gibt an, welcher Anteil der im Sorptionssystem eingesetzten Wärme für den Wärmetransformationsprozess eingesetzt wird.

Alle diese Ergebnisse sind stark von den Betriebsbedingungen und dem eingesetzten Material abhängig. Die Bewertung des Systems kann nicht isoliert von diesen Bedingungen vorgenommen werden. Beispielhaft wurde hier der Einfluss der maximalen Desorptionstemperatur auf die Güte des Systems Silikagel Grace 125 - Wasser vorgestellt. Man erkennt, dass es eine optimale Desorptionstemperatur gibt, bei der das Sorptionssystem dem reversiblen Wirkungsgrad am nächsten kommt. In dem vorgestellten Fall ist dies ca. $82^{\circ}C$ mit einer Güte von 95.8%. Sowohl bei tieferen als auch bei höheren Desorptionstemperaturen nimmt die Güte des Systems wegen eines ungünstigeren Verhältnisses der arbeitsleistenden Sorptionswärme zur nur gespeicherten sensiblen Wärme ab. Der Vergleich unterschiedlicher Materialien ist über diesen Gütefaktor möglich, ist aber nur bei den gleichen Bedingungen sinnvoll.

Um den Wirkungsgrad eines Sorptionssystems bei der Verwendung von vier festen Temperaturniveaus zu erhöhen und den Unterschied zum thermodynamisch mit Carnot-Maschinen

maximal möglichen Wirkungsgrad zu verringern, muss die Entropieproduktion bei der Wärmeübertragung reduziert werden. Entropie wird erzeugt, wenn der Prozess über endliche Temperaturdifferenzen angetrieben wird, und nur ein Nachführen der Wärmequellen kann diese Entropieproduktion verringern. In der Praxis ist das Nachführen der Wärmequellen und -senken nicht praktikabel. Dies kann aber durch eine interne Wärmerückgewinnung der Adsorptionswärme erreicht werden. Durch die serielle Anordnung vieler Reaktoren, die sich in unterschiedlichem De- und Adsorptionszustand befinden, kann die Temperaturdifferenz der Reaktoren zur Antriebswärmequelle bei der Desorption, und zur Nutzwärmesenke bei der Adsorption reduziert werden. Nahe der minimalen Adsorptionstemperatur wird dabei eine Restwärme als Nutzwärme frei, bei der maximalen Desorptionstemperaturen wird zusätzliche externe Antriebswärme zur Restdesorption nötig sein. In Abbildung 3.7 ist so ein Konzept, entsprechend dem von Lang [Lang 99] entwickeltem System, schematisch dargestellt.

Den Idealfall stellt eine Anordnung mit unendlich vielen Reaktoren dar, so dass der Wärmeträger in jedem Reaktor nur eine differentielle Temperaturdifferenz erfährt, und die Wärmeübertragung reversibel erfolgt. Meunier [Meunier 85] untersuchte das System Wasser-Zeolith und zeigte mit der Modellierung von unendlich vielen Adsorbentien, dass für den Kälteprozess ein Wirkungsgrad von 68% und für den Wärmepumpenprozess rund 80% des Carnot-Wirkungsgrades bei den gleichen, festen vier Temperaturniveaus theoretisch möglich ist. Diese Ergebnisse sind material- und temperaturabhängig und können nicht direkt verallgemeinert werden. Nur eine genaue Energiebilanz gibt Aufschluss über die möglichen Werte. In der Praxis kann natürlich nur eine endliche Anzahl von Reaktoren eingesetzt werden und es müssen treibende Temperaturdifferenzen vorliegen. Der tatsächlich erreichbare Wirkungsgrad ist somit nochmal etwas geringer.

Ein weiterer Faktor, der den tatsächlich erreichbaren Wirkungsgrad vom theoretisch möglichen abweichen lässt, ist die Nutzbarkeit der einzelnen Wärmemengen. Für die Energiebilanz des Systems sind sowohl die sensiblen Wärmen des Arbeitsmittels in der Dampfphase als auch die sensible Wärme des flüssigen Arbeitsmittels zwischen Kondensator und Verdampfer mit zu berücksichtigen, sie werden jedoch kaum von praktischem Nutzen sein. Die sensible Wärme des Dampfes in der Desorptionsphase kann zwar als Nutzwärme bilanziert werden, wird jedoch im allgemeinen teilweise in den Zuleitungen zum Kondensator anfallen und somit nicht signifikant zur tatsächlichen Energieabgabe am Kondensator beitragen. Eine noch größere Rolle spielt die sensible Wärme des Wärmeübertragers im Adsorber. Die Wärme, die hierzu aufgewendet wird, geht zwar nicht verloren, trägt aber in keiner Weise zur Arbeitsfähigkeit und zur Wärmetransformation bei. Dies reduziert den maximal erreichbaren Wirkungsgrad ähnlich wie die Wärmekapazität des Adsorbens selbst.

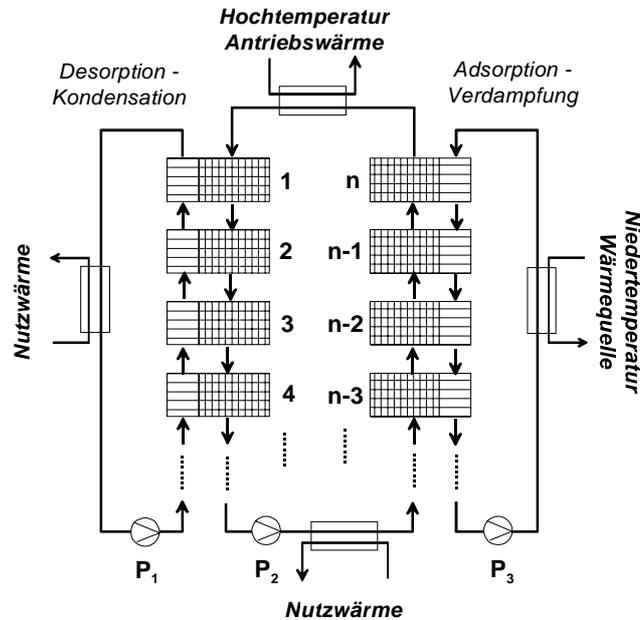


Abbildung 3.7: Prinzipbild einer Wärmepumpe mit interner Wärmerückgewinnung (nach [Lang 99]). Jedes Modul (1 bis n) besteht aus einer integrierten Einheit mit Reaktor und Kondensator/Verdampfer. Alle Module sind in einen geschlossenen Wärmeträgerkreis eingebunden, die auf der linken Seite befinden sich in der Desorptionsphase, die auf der rechten Seite in der Adsorptionsphase. Jeder Reaktor befindet sich dabei in einem anderen Abschnitt dieser Phasen: Reaktor 1 ist am Ende der Desorptionsphase, alle weiteren Reaktoren in diesem Strang sind jeweils etwas weniger desorbiert. Auf der Adsorptionsseite ist Reaktor n am Anfang der Adsorptionsphase, bei allen weiteren ist diese Phase entsprechend weiter fortgeschritten. In diesem Wärmeträgerkreis ist zusätzlich ein Übertrager für die Antriebswärmequelle, ein weiterer für die Nutzwärmesenke und eine Förderpumpe (P_2) eingebaut. P_1 und P_3 sind Förderpumpen für die Wärmeträgermedien im Kondensator- und Verdampferkreis. Funktionsweise: Die Reaktoren in der Adsorptionsphase geben ihre Adsorptionswärme an den Wärmeträger ab, die Temperatur des Wärmeträgers steigt. Mit der Antriebswärmequelle muß der Wärmeträger nur noch um eine reduzierte Temperaturdifferenz erhitzt werden. Die vom Wärmeträger aufgenommene Wärme wird anschließend für die Desorption der sich in der Desorptionsphase befindenden Reaktoren eingesetzt. Ist die Desorption von Reaktor 1 abgeschlossen, wird der Reaktor 1 an die Position n gesetzt. Alle weiteren Reaktoren rücken entsprechend eine Position weiter ($2 \rightarrow 1$, $3 \rightarrow 2$, ..., $n \rightarrow n-1$, $n-1 \rightarrow n-2$, ...), und der Prozess kann fortgesetzt werden.

Kapitel 4

Experimentelle Charakterisierung von Adsorbentien

Für die Bewertung von Adsorptionsmaterialien für Wärmetransformationsanwendungen sind verlässliche experimentelle Daten der Adsorptionseigenschaften eine unverzichtbare Voraussetzung. Wie im Kapitel 2 erkannt wurde, ist es nicht ausreichend, mit Daten aus N_2 -Adsorptionsisothermen, zu denen es einige Angaben in der Literatur gibt, zu arbeiten. Aus diesen Daten ist es bislang nicht gelungen, auf das Adsorptionsvermögen der Adsorbentien mit anderen Adsorptiven zu schließen. Es ist deshalb nötig, die Adsorbentien mit den tatsächlich eingesetzten Adsorptiven thermodynamisch zu charakterisieren. Um diese Charakterisierung durchzuführen, wurde als Teil dieser Arbeit am Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme ISE ein Thermoanalyselabor konzipiert, aufgebaut und betrieben. Der experimentelle Aufbau des Thermoanalyselabors des Fraunhofer-ISE ist in Abbildung 4.1 skizziert. Die Grundgeräte sind eine thermogravimetrische Waage (TG) und ein Differentialkalorimeter (DSC). Zusatzgeräte zur Gasaufbereitung und Datenaufnahme vervollständigen den Aufbau.

In den folgenden Abschnitten werden die beiden Grundgeräte zur Thermogravimetrie und Kalorimetrie einschließlich der zusätzlichen Geräte zur Gasaufbereitung beschrieben. Die Thermogravimetrie ist dabei das wichtigste Arbeitsmittel. In einem weiteren Abschnitt in diesem Kapitel wird auf die Durchführung und Auswertung der Messungen eingegangen. Als Beispiel wurde das Stoffpaar 'Selective Water Sorbent 1L'-Wasser gewählt. Diese Wahl dient einerseits dazu, die Verfahren, Möglichkeiten und Einschränkungen der Charakterisierung vorzustellen, als auch das Material 'Selective Water Sorbent 1L' näher zu untersuchen. Selective Water Sorbent (SWS) ist die Kennzeichnung einer neuen Adsorbensklasse, die am Boreskov Institute of Catalysis in Novosibirsk, Russland, entwickelt wurde. SWS besteht aus einer Silikagelmatrix, die mit einer hygroskopischen Substanz imprägniert ist. Durch diese Kombination vereinen die SWS-Materialien die Eigenschaften der mikroporösen Adsorbentien mit denen von hydratbildenden Salzen. Im Falle von SWS-1L ist die Matrix ein mesoporiges Silikagel, die hygroskopische Substanz $CaCl_2$. Erstmals veröffentlicht wurde es in [Aristov 96], weitere Publikationen zu den Eigenschaften und dem Anwendungspotential sind [Aristov 99] und [Núñez 99]. Die Eigenschaften dieses Materials sind für Wärmetransformationsanwendungen bei Temperaturniveaus, die auch durch Solarkollektoren erreicht werden können, besonders gut geeignet. Allerdings sind SWS-Materialien bislang nicht kommerziell erhältlich, und Fragen zur Stabilität und Kompatibilität dieser Materialien mit Behälter- und Wärmetascheroberflächen sind noch nicht geklärt [Mittelbach 01]. Eine vergleichende Bewertung der Materialeigenschaften von SWS mit kommerziell erhältlichen traditionellen Adsorbentien wie Silikagelen und

übliche METTLER Analysenwaage (Delta Range 200) mit einer Auflösung von $10\mu\text{g}$ und einer Reproduzierbarkeit von $15\mu\text{g}$ eingesetzt.

Die Probenkammer hat drei Gaszuleitungen und ist für Drücke von Ultrahochvakuum bis 20bar ausgelegt. Um die Probenkammer herum ist ein Ofen angeordnet. Der Ofen ist mit einer elektrischen Heizleitung und einem doppelwandigen Kühlmantel ausgestattet. Mit der Heizung kann die Probe von Raumtemperatur bis auf 400°C geregelt erhitzt werden, weiterhin können Temperaturen gehalten und Temperaturrampen gefahren werden. Mit Kühlwasser im Kühlmantel kann ein geregeltes Abkühlen der Probenkammer bei Temperaturen bis Raumtemperatur gewährleistet werden. Wird kaltes Stickstoffgas als Kühlfluid eingesetzt können Proben Temperaturen bis -20°C erreicht werden. Somit sind Temperaturen von ca. -20°C bis 400°C in der Probenkammer möglich.

Weiterhin sind alle Innenteile der Probenkammer aus Edelstahl oder vergoldet, womit auch korrosive Gase wie Ammoniak eingesetzt werden können. Um störende Konvektionsströmungen zwischen der eventuell heißen Probenkammer und der auf maximal 100°C temperierten Schwebekupplung zu vermeiden, ist eine schmale Konvektionsbremse zwischen diesen beiden Einheiten eingebaut. Diese Konvektionsbremse verhindert auch, dass sich die Schwebekupplung durch Wärmeleitung über den Probenkammerflansch übermäßig aufheizt.

Die Gewichtsaufnahme mit der Magnetschwebekupplung hat drei Messlagen: Gewichtsablage bzw. 'AUS'-Position, Nullpunkt- und Messpunktlage. In der 'AUS'-Position ist der Elektromagnet ausgeschaltet und das Gewicht inklusive Permanentmagnet auf einer vorgesehenen Ablage abgelegt. Wird die Schwebekupplung angeschaltet und die Nullpunktlage angefahren, zieht der Elektromagnet den Permanentmagneten leicht an und hebt ihn in den Schwebezustand, ohne jedoch die Last (i.a. die Probe) abzuheben. Dies wird durch einen Entkopplungskäfig zwischen Permanentmagnet/Sensorhülse und dem Probenriegel erreicht. In dieser Lage (Abbildung 4.2 b)) kann die Waage kalibriert, tariert und der Nullpunkt aufgenommen werden. Zur Aufnahme des Probengewichtes wird der Permanentmagnet weiter angehoben, bis sich auch die Last im Schwebezustand befindet (Abbildung 4.2 a)). Dies ist bei einem fest definiertem Abstand zwischen Elektromagnet und Permanentmagnet der Fall. Aufgabe der elektronischen Regelung ist, diesen Abstand konstant zu halten, auch bei steigendem oder fallendem Gewicht der Probe. Ist ein konstanter Abstand gewährleistet, kann von die Waage das aktuelle Bruttogewicht der Probe (inklusive Tiegel, Entkopplungskäfig und Gestänge) abgelesen werden. Das Gewicht von Tiegel, Entkopplungskäfig und Gestänge muss in einer getrennten Messung bestimmt werden.

In einer Messreihe, die viele Stunden dauern kann, kann der Nullpunkt beliebig oft angefahren und kontrolliert werden. Zeigt in dieser Lage die Waage nicht Null an, ist der Nullpunkt der Waage gedriftet, die Messwerte können mit diesem Drift korrigiert werden. Die gesamte Apparatur wird über einen Rechner gesteuert. Dieser steuert sowohl die Temperatur der Probenkammer als auch die Schwebekupplung. Weiterhin nimmt er automatisch die Messdaten wie Gewicht und Temperatur auf.

4.1.2 Fehlerquellen

Die bekannten Fehlerquellen, die bei der Gewichtsaufnahme der Probe berücksichtigt werden müssen, sind:

- systematische Fehler bedingt durch den Auftrieb der Probe im Gasraum und den Nullpunktdrift der Waage, und
- statistische Fehler auf Grund der Messgenauigkeit und Auflösung der Waage.

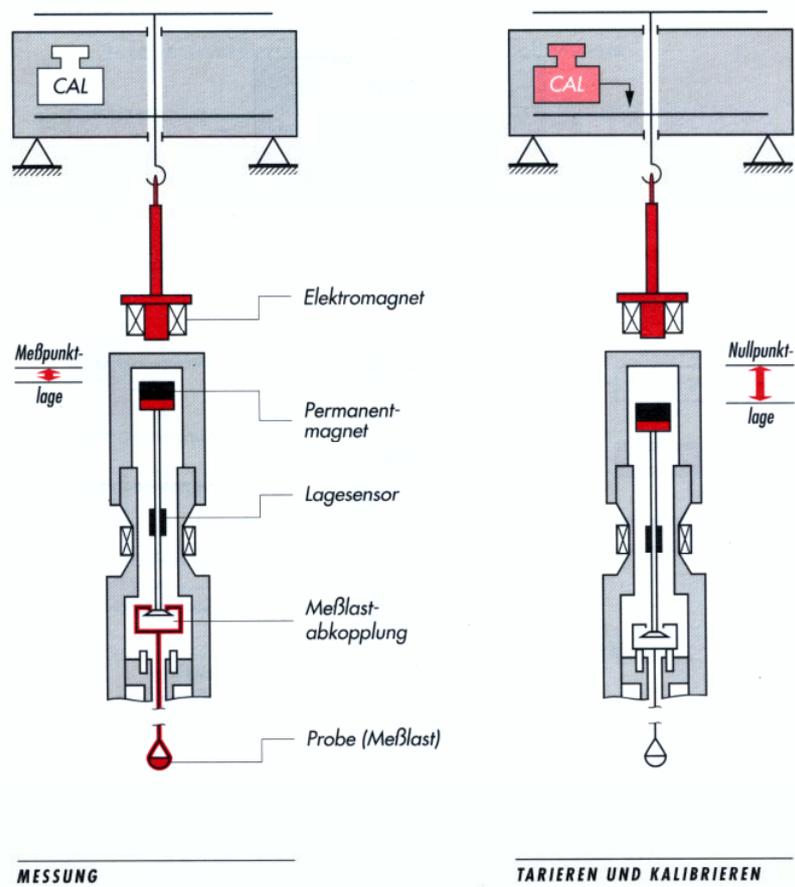


Abbildung 4.2: a) Messlage (links) und b) Nullpunktlage (rechts) des Schwebemagneten der thermogravimetrischen Apparatur (aus [Rubotherm 94]).

Im folgenden wird auf die Ursachen dieser Fehlerquellen genauer eingegangen und Größenordnungen sowie das Verfahren zur Minimierung dieser Fehlerquellen diskutiert.

Auftrieb

Der Auftrieb, den die Last sowie deren Halterung und Tiegel bei der Messung unter unterschiedlichen Drücken erfahren, ist ein systematischer Fehler, der korrigiert werden kann. Im folgenden werden alle Gewichtskräfte und auftretende Auftriebskräfte der Einfachheit halber in Masseneinheiten ausgedrückt.

Die Massenkorrektur durch die Auftriebskraft, die sich als eine Minderung des angezeigten Gewichtes zum tatsächlichen Gewicht der Last zeigt, berechnet sich nach:

$$m_{Auftrieb}^{p,T} = \rho_{Gas}^{p,T} \cdot V \quad (4.1)$$

wobei $\rho_{Gas}^{p,T}$ die Dichte des verwendeten Gases unter dem aktuellem Druck und V das Volumen der Last ist. Wird das Gas als ideales Gas betrachtet, ist die Dichte des Gases $\rho_{Gas}^{p,T}$ proportional zum Druck und umgekehrt proportional zur Temperatur:

$$\rho_{Gas}^{p,T} = \frac{p}{RT} \quad (4.2)$$

wobei p der Druck, R die spezifische Gaskonstante für das Adsorptiv und T die Temperatur ist. Eine beim Druck p und Temperatur T gemessene Masse m^p muss mit der Massenkorrektur $m_{Auftrieb}^{p,T}$ korrigiert werden um die auftriebsbereinigte Masse m^0 der Last zu erhalten:

$$\begin{aligned} m^0 &= m^p + m_{Auftrieb}^{p,T} = m^p + \frac{p}{RT} \cdot V \\ V &= V_{Tiegel} + V_{Probe} \end{aligned} \quad (4.3)$$

Unbekannt bleibt das Lastvolumen V . In diesem Lastvolumen sind zwei Anteile enthalten: Das Volumen V_{Tiegel} des Tiegels inklusive dem Entkopplungskäfig und der Halterung, aber ohne die Sensorhülse und Permanentmagneten, und das Volumen V_{Probe} des Adsorbens. Der Auftrieb von Sensorhülse und Permanentmagneten wird bei der Nullpunktbestimmung am Anfang der Messung austariert bzw. kann während der Messung korrigiert werden. Der Volumenanteil des Tiegels kann durch die Gewichtsbestimmung des Tiegels bei zwei unterschiedlichen, bekannten Drücken p_1 und p_2 (z.B. im Vakuum und bei Atmosphärendruck) bei identischer Temperatur T bestimmt werden :

$$V_{Tiegel} = \frac{\left(m_{Tiegel}^{(2)} - m_{Tiegel}^{(1)} \right) \cdot RT}{(p_1 - p_2)} \quad (4.4)$$

Für das Probenvolumen kann dieses Verfahren nicht ohne weiteres übernommen werden. Bei porösen Stoffen, wie sie in dieser Arbeit untersucht wurden, ist das Volumen nicht eindeutig definiert: es kommt darauf an, welche Poren noch durch das Gas ausgefüllt werden können und somit nicht zum Feststoffvolumen zählen. Eine zusätzliche Schwierigkeit entsteht durch die Tatsache, dass die Proben im Ausgangszustand im allgemeinen nicht frei von Adsorbaten wie Wasser vorliegen. Eine Bestimmung der Masse bei atmosphärischen Bedingungen und anschließend im Vakuum ist durch die einsetzende Desorption nicht zur Volumenbestimmung geeignet. Um hier eine genaue Volumenbestimmung vorzunehmen, muss die Probe erst durch Ausheizen im Vakuum vollständig desorbiert werden. Anschließend kann das Volumen durch die Reduktion der Gewichtskraft bei einem anderen

Druck bestimmt werden, wobei ein inertes Gas, das bei Umgebungstemperatur nicht signifikant adsorbiert wird, verwendet werden sollte. Eine weitere, einfachere, aber ausreichend genaue Möglichkeit zum Abschätzen des Probenvolumens V_{Probe} besteht darin, das Volumen aus dem gemessenen Trockengewicht der Probe im Vakuum und der Skelettdichte des Sorbens ρ_{Probe} zu berechnen:

$$V_{Probe} = \frac{m_{Probe,Trocken}^0}{\rho_{Probe}} \quad (4.5)$$

Die wahre Dichte ist die Feststoffdichte des Materials und kann durch Heliumpyknometrie bestimmt werden. Werte der üblichen Sorbentien sind in Tabellen in der Literatur [Kast 88] zu finden.

Die Nettomasse der Probe m_{Probe}^0 berechnet sich aus der gemessenen Gesamtlast m_{brutto}^p bei dem Druck p mit:

$$m_{Probe}^0 = m_{brutto}^p - m_{Tiegel}^0 + \frac{p}{RT} \cdot (V_{Probe} + V_{Tiegel}) \quad (4.6)$$

dabei ist m_{Tiegel}^0 die Nettomasse des Tiegels im Vakuum. Im diesem Wert des Tiegels ist der Entkopplungskäfig und der Verbindungsdraht zum Tiegel enthalten.

Letztendlich interessieren die Beladungen bei den unterschiedlichen Bedingungen. Beladungen werden aus dem Quotienten der adsorbierten Masse der beladenen Probe und deren Trockenmasse berechnet. Berücksichtigt man, dass in den gemessenen Lasten immer die Tiegelmasse enthalten ist, berechnet sich die Beladung durch die folgende Formel:

$$\begin{aligned} x &= \frac{m_{Probe}^0 - m_{Probe,Trocken}^0}{m_{Probe,Trocken}^0} \\ &= \frac{m_{brutto}^p - m_{Tiegel}^0 + \frac{p}{RT} (V_{Probe} + V_{Tiegel}) - (m_{brutto,Trocken}^0 - m_{Tiegel}^0)}{m_{brutto,Trocken}^0 - m_{Tiegel}^0} \\ &= \frac{m_{brutto}^p + \frac{p}{RT} (V_{Probe} + V_{Tiegel}) - m_{brutto,Trocken}^0}{m_{brutto,Trocken}^0 - m_{Tiegel}^0} \\ &= \frac{m_{brutto}^p - m_{brutto,Trocken}^0}{m_{brutto,Trocken}^0 - m_{Tiegel}^0} + \frac{p \cdot (V_{Probe} + V_{Tiegel})}{RT \cdot (m_{brutto,Trocken}^0 - m_{Tiegel}^0)} \end{aligned} \quad (4.7)$$

Die letzte Formel besteht aus zwei Teilen. Der erste Term enthält den Anteil der Beladung, der aus den gemessenen Lasten zu berechnen ist: aus der in der Messung bestimmten Bruttolast der gesamten Anordnung beim Druck p (m_{brutto}^p), der brutto Trockenlast im Vakuum ($m_{brutto,Trocken}^0$) und der Tiegelmasse im Vakuum (m_{Tiegel}^0). Der zweite Teil ist die Auftriebskorrektur: hier treten die Volumina der Probe V_{Probe} und des Tiegels V_{Tiegel} sowie der Druck p und die Temperatur T der Probenkammer auf. Da die Trockenmasse $m_{brutto,Trocken}^0$ im Vakuum aufgenommen wird, tritt kein Auftrieb auf, und der entsprechende Wert kann direkt aus der Messdatei entnommen werden. Die Differenz $m_{Sor} = m_{brutto,Trocken}^0 - m_{Tiegel}^0$ ist die Nettotrockenmasse des Sorbens. Das Probenvolumen wird nach Gleichung (4.5) bestimmt.

Die Auftriebskorrektur ist umso bedeutender je höher der Arbeitsdruck des Gases ist. Da die thermogravimetrische Apparatur für einen weiten Druckbereich ausgelegt ist, wurde die Auftriebskorrektur auch standardmäßig in die Auswertung der Messungen aufgenommen, auch wenn bei den in dieser Arbeit verwendeten Drücken die Auftriebskorrektur nicht signifikant ist. Mit dem Adsorptiv Wasser wurde in einem Druckbereich von 10 bis 100hPa

gearbeitet. Dies bedeutet für eine typische Probe mit einer Masse von ca. $0,1\text{ g}$, was einem Volumen von ca. $0,05\text{ cm}^3$ entspricht, einem Tiegelvolumen von ca. $1,2\text{ cm}^3$ und bei einer Temperatur von 300 K , eine Auftriebskorrektur von $0,01$ bis $0,1\text{ mg}$. Bezogen auf eine typische Maximalbeladung bei Silikagelen von ca. 40% ergibt das einen Fehler von $0,03\%$ bis $0,25\%$ für die Beladung. Bei Messungen mit dem Adsorptiv Methanol ist die Auftriebskorrektur bedeutender: bei Arbeitsdrücken von 10 bis 5000 hPa treten Auftriebe im Bereich von $0,02$ bis 8 mg auf, was bei den typischen Maximalbeladungen des Systems Aktivkohle-Methanol von 30% zu einem Fehler von $0,07\%$ bis 26% bei der Beladung führen würde.

Nullpunktdrift der Waage

Der Nullpunkt der Waage zeigt bei langen Messungen eine Abweichung von Null. Ursprung dieser Drift können Temperatur- und Luftdruckschwankungen im Aufstellungsraum der Waage sein. Diese Drift muss in die Auswertung der Messwerte eingearbeitet werden. Durch regelmäßiges Aufnehmen des Nullpunktes, indem die Probe abgesetzt wird, kann die Drift des Nullpunktes bestimmt werden. Eine lineare Interpolation der Nullpunktabweichungen zweier aufeinanderfolgenden Nullpunktaufnahmen ermöglicht es, alle zwischenzeitlich aufgenommenen Messpunkte um diese Drift zu korrigieren. Wird der Nullpunkt regelmäßig aufgenommen, kann angenommen werden, dass diese Korrektur die tatsächliche Drift weitgehend korrigiert und weitere Abweichungen dem statistischen Messfehler zugerechnet werden können.

Statistische Fehler: Messgenauigkeit

Die in der verwendeten Waage spezifizierte Auflösung beträgt $10\mu\text{g}$, die Reproduzierbarkeit ist mit $15\mu\text{g}$ angegeben. Die Kraftübertragung über die Schwebekupplung führt keine neuen Fehlerquellen ein. Gezielte Untersuchung der Reproduzierbarkeit der Gewichtsaufnahme haben gezeigt, dass die Genauigkeit die vom Waagenhersteller angegebenen Spezifikationen deutlich übertrifft [Lösch 94].

Bei der Berechnung der Beladung x aus den in der Gleichung (4.7) genannten Größen werden folgende Fehler abgeleitet:

$$\begin{aligned} \Delta x = & \left| \frac{\partial x}{\partial m_{brutto}^p} \right| \cdot \Delta m_{brutto}^p + \left| \frac{\partial x}{\partial m_{brutto,trocken}^0} \right| \cdot \Delta m_{brutto,trocken}^0 \quad (4.8) \\ & + \left| \frac{\partial x}{\partial m_{Tiegel}^0} \right| \cdot \Delta m_{Tiegel}^0 + \left| \frac{\partial x}{\partial p} \right| \cdot \Delta p \\ & + \left| \frac{\partial x}{\partial T} \right| \cdot \Delta T + \left| \frac{\partial x}{\partial V_{Tiegel}} \right| \cdot \Delta V_{Tiegel} \end{aligned}$$

Die Ableitungen berechnen sich aus:

$$\begin{aligned} \frac{\partial x}{\partial m_{brutto}^p} &= \frac{1}{m_{Sor}} \\ \frac{\partial x}{\partial m_{brutto,trocken}^0} &= -\frac{1}{m_{Sor}} \cdot \left[(x+1) + \frac{pV_{Tiegel}}{RTm_{Sor}} \right] \\ \frac{\partial x}{\partial m_{Tiegel}^0} &= \frac{1}{m_{Sor}} \cdot \left(x + \frac{pV_{Tiegel}}{RTm_{Sor}} \right) \end{aligned}$$

Größe	Wert	Größe	Wert
m_{Sor}	0,1g	$\Delta m_{brutto,trocken}^0$	20 μ g
m_{Tiegel}^0	9,0g	Δm_{Tiegel}^0	10 μ g
V_{Tiegel}	1,0cm ³	ΔV_{Tiegel}	0,1cm ³
T	40°C	ΔT	0,1K
p	56hPa	Δp	0,5hPa
x	0,3g/g	Δm_{brutto}^p	10 μ g
ρ_{Probe}	2,2g/cm ³	R	0,4614J/(gK)

Tabelle 4.1: Typische Werte bei Adsorptionsmessungen mit Wasserdampf für die Berechnung der Messfehler der Beladung

Fehlerbeitrag	Wert ($\cdot 10^{-4}$) [g/g]
Δm_{brutto}^p	1,3
$\Delta m_{brutto,trocken}^0$	1,0
ΔV_{Tiegel}	0,39
Δp	0,036
Δm_{Tiegel}^0	0,3
ΔT	0,0017

Tabelle 4.2: Beitrag der unterschiedlichen Größen zum Messfehler bei der Beladung

$$\frac{\partial x}{\partial p} = \frac{1}{RT} \cdot \left(\frac{1}{\rho_{Probe}} + \frac{V_{Tiegel}}{m_{Sor}} \right)$$

$$\frac{\partial x}{\partial T} = -\frac{p}{RT^2} \cdot \left(\frac{1}{\rho_{Probe}} + \frac{V_{Tiegel}}{m_{Sor}} \right)$$

$$\frac{\partial x}{\partial V_{Tiegel}} = \frac{p}{RT} \cdot \frac{1}{m_{Sor}}$$

Um die Größenordnung der einzelnen Beiträge zum Messfehler in der Beladung abzuschätzen, sind in der Tabelle 4.1 typische Werte für die Größen in den letzten Gleichungen angegeben. Tabelle 4.2 zeigt die Größenordnung der Fehler, die sich aus diesen typischen Werten ergeben.

Aus diesen Werten lässt sich erkennen, dass die Gewichtsmessung sowohl während der Adsorption als auch bei der Bestimmung der Masse von Tiegel und Adsorbens den wichtigsten Beitrag zum Messfehler bei der Beladung beisteuert. Weil der Fehler im Tiegelvolumen relativ groß ist (ca. 10%), trägt diese Größe auch einen nicht vernachlässigbaren Anteil bei. Insgesamt ergibt sich bei diesen typischen Bedingungen ein absoluter Fehler von ca. 30mg/g für die Beladung. Auch bei kleinen Beladungen ist der Absolutwert in etwa gleich, da die Fehlerrechnung relativ unsensibel gegenüber der Beladung ist. Anders als in dieser Größenabschätzung wurde bei der Auswertung von Messungen der Fehler mit den tatsächlich herrschenden Messbedingungen berechnet. Dies bedeutet auch, dass eventuell größere Ungenauigkeiten bei den einzelnen Größen berücksichtigt werden können. Insbesondere beim Druck konnte die theoretische Genauigkeit des Drucksensors (mit 0,25% des Messwertes angegeben) nicht erreicht werden, da durch Temperaturschwankungen im Thermostaten signifikante Druckschwankungen zu beobachten waren. Beim Druck wurden daher die Messwerte gemittelt und die Standardabweichung für die Genauigkeit der Druckaufnahme verwendet.

4.1.3 Wärmetransport in der Thermowaage

Die Adsorption oder Desorption der Probe in der TG-Apparatur ist mit einem Wärmeumsatz verbunden. Da in der Probe selbst kein Temperaturfühler angebracht werden kann, ist dieser in der Messzellenwand integriert. Für eine korrekte Temperaturangabe muss sich die Messzellenwand mit der Probe im thermischen Gleichgewicht befinden. Adsorbiert die Probe, muss die entstehende Adsorptionswärme von der Probe abgeführt werden, damit sie wieder im thermischen Gleichgewicht mit der Messzellenwand ist. Dieser Wärmeaustausch findet unter erschwerten Bedingungen statt: Die Probe befindet sich in einer Atmosphäre bei geringem Druck und hat keinerlei Wärmeleitenden Kontakt zu den Messzellenwänden. Unter diesen Bedingungen ist die Wärmeleitung über das Gas sowie durch natürliche Konvektion sehr gering. Der primäre Wärmetransportmechanismus ist daher die Wärmestrahlung. Die strahlende Oberfläche ist dabei die Tiegeloberfläche, da die Probe in einem vergleichsweise guten Wärmekontakt zum Tiegel steht. Der metallene Tiegel kann dabei wegen seiner hohen Wärmeleitfähigkeit als isotherm betrachtet werden. Dass der Wärmeaustausch zwischen Tiegel und Messzellenwand primär durch Strahlung stattfindet, wurde durch Messungen mit einem zylindrischen Kupferkörper, in den ein Temperatursensor eingelassen war und der an Stelle des Tiegels platziert wurde, experimentell bestätigt [Schmidt 98]. Die Ergebnisse zeigten, dass die Wärmestrahlung der ausschlaggebende Wärmetransportmechanismus unter diesen experimentellen Bedingungen ist.

Bei allen Sorptionsmessungen zeigt die Gewichtskurve eine charakteristische zeitliche Verzögerung gegenüber der Temperaturkurve (Abbildung 4.5). Als Ursache dieser zeitlichen Verschiebung wurde der Wärmetransport zwischen Messzellenwand und Probe erkannt, die kinetischen Effekte bei der Adsorption spielen nur eine zweitrangige Rolle. Wenn die kinetischen Effekte keine vorrangige Rolle spielen, bedeutet dies, dass die Probe sich zu jeder Zeit praktisch im thermodynamischen Sorptionsgleichgewicht befinden muss. Das gemessene Gewicht entspricht der Gleichgewichtbeladung bei dem extern angelegtem Druck und einer Proben temperatur, die von der Temperatur der Messzellenwand abweicht. Die tatsächliche Proben temperatur kann durch die Gleichgewichtscharakteristik des Materials berechnet werden, wenn angenommen wird, dass die in der Probe umgesetzte Adsorptionswärme (die durch die Gewichtsänderung bekannt ist) durch Wärmestrahlung (und in geringem Maße durch Konvektion) übertragen werden muss. Bei der Desorption wäre die Proben temperatur deshalb niedriger als die Messzellentemperatur. Erst durch die Wärmeübertragung kann sich die Temperaturdifferenz zur Messzellenwand abbauen und der angestrebte Gleichgewichtspunkt sich einstellen. Wird mit der über den Wärmeaustausch berechneten Proben temperatur und dem angelegten Druck das Probengewicht berechnet, kann dieses Gewicht mit dem gemessenen verglichen werden. Stimmen die beiden in etwa überein, muss davon ausgegangen werden, dass die Annahme richtig ist und die Probe sich im sorptiven Gleichgewicht befindet. Der Verlauf der Temperaturkurve spiegelt somit nicht den tatsächlichen Verlauf der *Proben temperatur* sondern nur der *Messzellentemperatur* wieder. Sobald sich das Gewicht nicht mehr ändert, ist das Wärme Gleichgewicht erreicht und die Proben temperatur ist gleich der Messzellentemperatur. In Abbildung 4.3 sind die Ergebnisse für einen Drucksprung bei konstanter Messzellentemperatur dargestellt.

Die oben aufgeführten Untersuchungen haben gezeigt, dass der zeitliche Verlauf der Gewichtsänderung der Probe vom Wärmetransport in der Probenkammer, der primär über Strahlung erfolgt, bestimmt ist. Kinetische Effekte der Adsorption sind in diesem Verlauf nicht auszumachen. Folgende Konsequenzen für die Durchführung von Messungen können

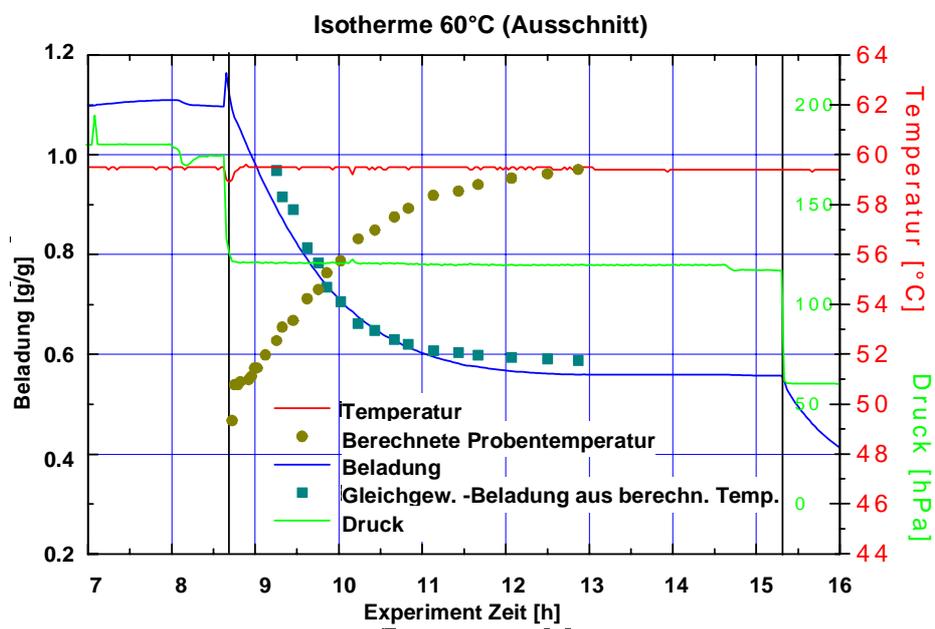


Abbildung 4.3: Temperatur- und Beladungsverlauf in der TG-Apparatur bei einer isothermen 60°C Desorption. Während die gemessene Messzellentemperatur konstant bleibt, errechnet sich aus der Desorptionswärme und dem Wärmeaustauschmodell über Wärmestrahlung eine abweichende -tiefere- Probentemperatur. Die aus dieser Probentemperatur berechnete Gleichgewichtsbeladung stimmt mit dem Verlauf der gemessenen Beladung sehr gut überein. Material: SWS-1L-Wasser

aus dieser Erkenntnis gezogen werden:

- Um möglichst schnell einen Gleichgewichtszustand zu erreichen, ist es vorteilhaft, kleine Probenmassen zu wählen, da diese einen kleineren absoluten Wärmeumsatz erfordern. Da die strahlende Oberfläche der Tiegel ist, ändert sich bei unterschiedlichen Probenmassen *nicht* die strahlende Oberfläche. Die geeignete Probenmasse ergibt sich aus dem Abwägen der zu erwartenden Wartezeiten zum Erreichen eines Gleichgewichtes durch den Wärmetransport der entstehenden Adsorptionswärme und der Genauigkeit der Gewichtsaufnahme durch die Empfindlichkeit der Waage.
- Je höher der Druck in der Probenkammer ist, desto größer ist auch der Anteil an Wärmeleitung und Konvektion über das Gas. Dies hat zur Folge, dass Messungen bei höheren Drücken schneller verlaufen.
- Ein Gleichgewichtszustand, der mit einer hohen Beladungsänderung bei gleicher Temperaturdifferenz zusammenhängt, ist deutlich langsamer zu erreichen als wenn kleine Beladungsänderungen vorliegen.
- Es wäre sinnvoll, sich einen Mechanismus zu überlegen, wie der Wärmetransport verbessert werden könnte. Denkbar wäre ein regelmäßiges Absetzen der Probe auf eine wärmeleitende Ablage, um die Wärmeabgabe zu beschleunigen, oder die Vergrößerung der Tiegeloberfläche durch Kühlrippen. Bislang wurde solch ein Mechanismus jedoch noch nicht implementiert.

4.1.4 Gasaufbereitung

Die gesamte Apparatur ist auf Messungen in einem geschlossenem System ausgelegt. Hierbei befinden sich die Proben in einer reinen Atmosphäre des Arbeitsgases ohne weitere Fremdgase. Das gesamte System wird vor einer Messung evakuiert. Das Arbeitsgas wird in einer Flasche (Volumen: 300cm^3) mit dem Arbeitsstoff in einem Temperatur geregelten Behälter bereitgestellt. In der Gasflasche ist ein konstanter Phasenwechsel von der flüssigen in die Dampfphase möglich. Nach dem öffnen des Ventils stellt sich ein Druck ein, entsprechend dem Gleichgewichtsdampfdruck der Flüssigkeit bei der Temperatur der thermostatisierten Flasche. Dieser Aufbau gewährleistet einen konstanten Druck in der Anlage, auch wenn bedeutende Mengen Gas adsorbiert oder desorbiert werden: Die nötige oder überschüssige Gasmenge verdampft bzw. kondensiert in der Gasflasche. Um jegliche Kondensation des Adsorptivs in den Zuleitungen und somit einen undefinierte Druckzustand in der Anlage zu vermeiden, sind alle Zuleitungen geheizt. Die Heiztemperatur ist dabei stets über der höchsten zu erwartenden Kondensationstemperatur anzusetzen.

Die Druckaufnahme erfolgt durch einen kapazitiven Absolutdrucksensor der Firma MKS. Es sind zwei Sensoren eingebaut und durch getrennte Ventile einsetzbar: der eine hat einen Messbereich von $0,1..1000\text{mbar}$, eine Auflösung von $0,1\text{mbar}$, der zweite ist für einen Messbereich von $1,5..15000\text{mbar}$ ausgelegt. Die Auflösung ist dabei $1,5\text{mbar}$. Die Genauigkeit für beide Drucksensoren ist mit $0,25\%$ des Messwertes angegeben. Die Druckdaten werden zusammen mit den Gewichts- und Temperaturwerten in der TG-Apparatur aufgenommen. Auch der Drucksensor ist thermostatisiert und erlaubt Dampfdrücke bis zu einer Kondensationstemperatur von 100°C . Die möglichen Dampfdrücke in der Anlage sind sowohl durch die Druckfestigkeit des Drucksensors als auch durch diese Kondensationstemperatur von 100°C begrenzt. Bei Adsorptiven mit hohen Siedetemperaturen (Wasser) ist der Druck durch die Kondensationstemperatur begrenzt, bei Adsorptiven mit

tieferen Siedetemperaturen (Methanol, Ammoniak) kann andererseits die Druckfestigkeit der Anlage und des Drucksensors der begrenzende Faktor sein.

Der Absolutwert des gemessenen Drucksignals hängt von dem Nullpunkt des Sensors ab. Dieser kann im Laufe der Wochen driften und hängt auch von mechanischen Spannungen (thermische Ausdehnung etc.) in dem Anschlußstutzen ab. Der Nullpunkt wird durch das Evakuieren des Drucksensors bestimmt, wobei der Enddruck im Drucksensor 1-2 Größenordnungen unterhalb des Messbereichs liegen sollte. Bei dem vorliegendem Aufbau reicht es, den Drucksensor mit der Vakuumpumpe (zweistufige Drehschieberpumpe; Enddruck ca. 10^{-4} mbar) zu evakuieren und den Anzeigewert aufzunehmen.

Durch das Einstellen der Temperaturen am Thermostaten, der die Gasflasche temperiert, können unterschiedliche Drücke realisiert werden. Die Genauigkeit der Druckeinstellung in Abhängigkeit der eingestellten Thermostatttemperatur hängt von mehreren Faktoren ab:

- Der Temperaturgenauigkeit und Temperaturbereich des Thermostaten: bei dem eingesetzten Thermostaten sind Temperaturen zwischen -40°C und 150°C mit einer Genauigkeit von $0,1\text{K}$ einstellbar. Die Temperaturkonstanz schwankt jedoch je nach Temperaturbereich um etwa $0,2$ bis $0,5\text{K}$ und ist von der Umgebungstemperatur abhängig.
- Da die Gasflasche aus konstruktiven Gründen in einem durch den Thermostaten temperierten externen Behälter angeordnet ist, kann die Temperatur nicht im gleichen Maße konstant gehalten werden wie dies im Thermostatenbad selbst gewährleistet wäre.
- Die temperierte Flasche, eine Druckflasche aus Edelstahl, ist über die Gaszuleitung sehr gut wärmeleitend an die Umgebung und an die geheizte Gaszuleitung angeschlossen. Dies ist unumgänglich, da die Rohrleitungen während der gesamten Messung die gleiche Temperatur haben sollen und diese eventuell hoch gewählt werden muss, damit Kondensation in den Rohren vermieden wird. Die eventuell ziemlich heißen Rohre beeinflussen den oberen Bereich der Gasflasche. Damit die Flüssigkeitsoberfläche jedoch näherungsweise der gewünschten Thermostatttemperatur entspricht wird die Flasche nur zu höchstens $2/3$ gefüllt. Dies gewährleistet gleichzeitig ein ausreichendes Gasreservoir.
- Dampfdruckkurve des Arbeitsstoffes: durch den logarithmischen Zusammenhang zwischen Temperatur und Dampfdruck ist für eine genaue Druckeinstellung bei tiefen Temperaturen eine sehr genaue Temperaturregelung und -einstellung nötig. Bei hohen Verdampfungstemperaturen spielt dieser absolute Temperaturwert im Thermostaten keine so entscheidende Rolle.

Da der Druck unabhängig mit dem Drucksensor gemessen wird, ist gewährleistet, dass der tatsächlich anliegende Druck aufgenommen wird, unabhängig davon, wie genau die absolute Temperatureinstellung und Regelung ist. Die Temperaturangabe am Thermostaten wird in der Messung nicht erfasst und dient nur dazu, den gewünschten Druckbereich zu wählen und den Thermostaten zu regeln.

4.1.5 Messwerterfassung

Der Computer, der die TG-Apparatur steuert, ist auch für die Datenerfassung zuständig. Hier werden die Ergebnisse der Gewichtsmessung aus der Waage direkt eingelesen. Werden während einer Messung Nullpunktlagen angefahren und der Nullpunkt aufgenommen,

können die Messwerte automatisch mit der Nullpunktdrift korrigiert werden. Zu jeder Gewichtsaufnahme wird auch die Temperatur der Messzelle und der Druck am Drucksensor eingelesen. Die Aufnahmefrequenz richtet sich nach der zu erwartenden Experimentzeit: Sie kann frei ab einer Messung pro Sekunde gewählt werden. Bei jeder Wechsel zwischen Mess- und Nullpunktaufnahme ist eine Wartezeit von mindestens 10 Sekunden empfohlen, damit die Schwebekupplung ihren stationären Zustand und die Waage den Stillstand erreichen kann. Da bei den vorliegenden Messungen die Gewichtsänderungen nicht sehr schnell erfolgen, wurden Wartezeiten von 30 Sekunden und Messzeiten zwischen 60 und 240 Sekunden gewählt.

4.2 Durchführung und Auswertung von Thermogravimetrie-messungen

Im folgenden soll exemplarisch der Ablauf von Messungen in der TG-Apparatur beschrieben werden. Die hier beschriebenen Messabläufe stellen das übliche Vorgehen dar, auch wenn für besondere Untersuchungen andere Vorgehen von Vorteil sein könnten. Eine vollständige Vermessung in der TG-Apparatur besteht aus mehreren Einzelmessungen:

- einer Ausheizkurve zur Bestimmung der Probenmasse im vollständig desorbierten Zustand (Trockenmasse)
- einer oder mehrerer Desorptionskurven, entweder ausgeführt als Isobaren oder Isothermen
- einer oder mehrerer Adsorptionskurven, falls das Material eine Histerese aufzeigt und diese untersucht werden soll.
- zusätzlich ist eine Kenntnis des Tiegelgewichts im Vakuum nötig. Dies muss in einer getrennten Messung bestimmt werden

Für eine schnelle Abschätzung der Materialeigenschaften kann es ausreichen, eine Ausheizkurve und eine Desorptionsisobare durchzuführen. Mit diesen Messungen kann das grundsätzliche Verhalten des Materials abgeschätzt werden.

4.2.1 Messkurven

Ausheizkurve

Die Ausheizkurve dient dazu, das Gewicht der vollständig desorbierten Probe zu bestimmen, um die Beladung auf diese Trockenmasse beziehen zu können. Hierzu wird die Probe in der Apparatur auf hohe Temperatur aufgeheizt (je nach Material zwischen 150°C und 250°C) und unter ständigem Evakuieren das Gewicht aufgenommen. Sobald sich das Gewicht nicht mehr ändert, kann angenommen werden, dass die Probe unter diesen Bedingungen vollständig desorbiert ist. Das Endgewicht entspricht der Trockenmasse. Eine Ausheizkurve kann je nach Material und Ausgangszustand mehrere Stunden in Anspruch nehmen (Abbildung 4.4).

Es ist schwierig, eine allgemeingültige Ausheiztemperatur festzulegen, da schwer auszumachen ist, bei welcher Temperatur das Material sich einerseits nicht strukturell irreversibel verändert aber andererseits auch nur noch eine sehr geringe Restbeladung aufweist. Für den

Vergleich von Materialien ist es wichtig, alle unter den gleichen Bedingungen zu vermessen, bei gleichzeitig möglichst geringer Restbeladung. Solange nur Beladungsdifferenzen verglichen werden, spielt die Restbeladung bei der 'Trockenmasse' keine Rolle, Absolutwerte können dann aber nur schlecht verglichen werden. Da für einige Silikagele, die im Rahmen dieser Arbeit vermessen wurden, irreversible Änderungen bezüglich der Adsorptionsfähigkeit nach Ausheiztemperaturen von 250°C beobachtet wurden, wurden für alle Silikagele Ausheiztemperaturen von 150°C festgelegt. Für Zeolithe ist diese Temperatur nicht ausreichend. Für diese wurde eine Ausheiztemperatur von 250°C auf Grund der Temperaturbeständigkeit der standardmäßig eingesetzten Dichtungen gewählt.

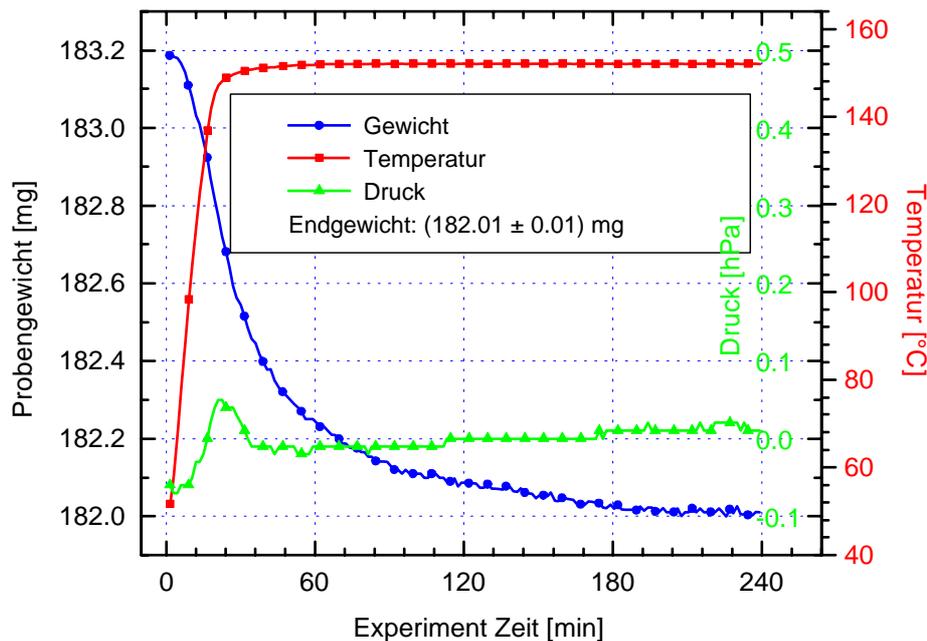


Abbildung 4.4: Ausheizkurve zur Ermittlung des Gewichtes im desorbierten Zustand (Trockengewicht). Material: Selective Water Sorbent 1L.

Desorptionsisobare

Zur Bestimmung von Beladungen haben sich isobare Desorptionsmessungen als das effektivste Vorgehen herausgestellt. Hierbei wird der Druck im System auf einen festen Wert während der gesamten Messung festgelegt und die Temperatur der Probe stufenförmig erhöht. Angefangen wird bei einer tiefen Temperatur, nahe der Dampfdrucktemperatur des Arbeitsfluides. Die Messung wird bei der Ausheiztemperatur der Probe beendet.

Die Vorteile dieser Messung sind:

- durch geeignete Wahl des Dampfdruckes und der Temperaturstufen können viele Gleichgewichtszustände, von der Maximalbeladung (Sättigung) bis in den fast völlig desorbierten Zustand in einem Messablauf bestimmt werden,
- durch fein eingestellte Temperaturwerte können weitgehend regelmäßige Beladungsschritte erzielt werden.
- die Druckregelung ist einfach, da nur ein konstanter Wert gehalten werden muss,

- das Aufheizen der Probe in der Probenkammer ist gut und schnell zu gewährleisten, da das Aufheizen des Ofens aktiv gesteuert wird, im Gegensatz zum Abkühlen, das auf einer passiven Abfuhr der Wärme beruht.

Wie im Abschnitt 4.1.3 diskutiert wurde, ist eine Messung in der TG-Apparatur nicht zur Bestimmung kinetischer Effekte geeignet: der Zeitverlauf der Adsorption ist bei diesen Messungen durch den Wärmetransport zwischen Ofenwand und Probe bestimmt, und dieser ist um viele Größenordnungen geringer als die Adsorptionskinetik es erlauben würde. Ziel ist, für jede Temperaturstufe einen Gleichgewichtswert für die Beladung zu erhalten. Hierzu muss die Temperatur so lange konstant gehalten werden bis sich das Gewicht nicht mehr ändert. Da die Regelung des Ofens nicht auf die Reaktion auf Gewichtsänderungen ausgelegt ist, muss bei der Programmierung der Temperaturstufen ausreichend Zeit für jedes Temperaturniveau vorgesehen werden. Die Wahl der Haltezeit ergibt sich aus einer Abschätzung der zu erwartenden Beladungsänderung und der im Laufe der Zeit gewonnen Erfahrungswerte. Wurde die Messung einmal gestartet, kann in deren Temperaturablauf nicht mehr eingegriffen werden. Am Anfang jeder Isobaren werden einige Messpunkte bei laufender Vakuumpumpe aufgenommen. Sie dienen dazu, den Nullpunkt des Drucksensors aufzunehmen und gegebenenfalls die Probe auf die Starttemperatur aufzuheizen. Eine Isobare bestand im allgemeinen aus 6 bis 16 Gleichgewichtswerten zwischen Sättigung und der Ausheiztemperatur. Abbildung 4.5 zeigt eine Messkurve aus der Thermogravimetrischen Apparatur.

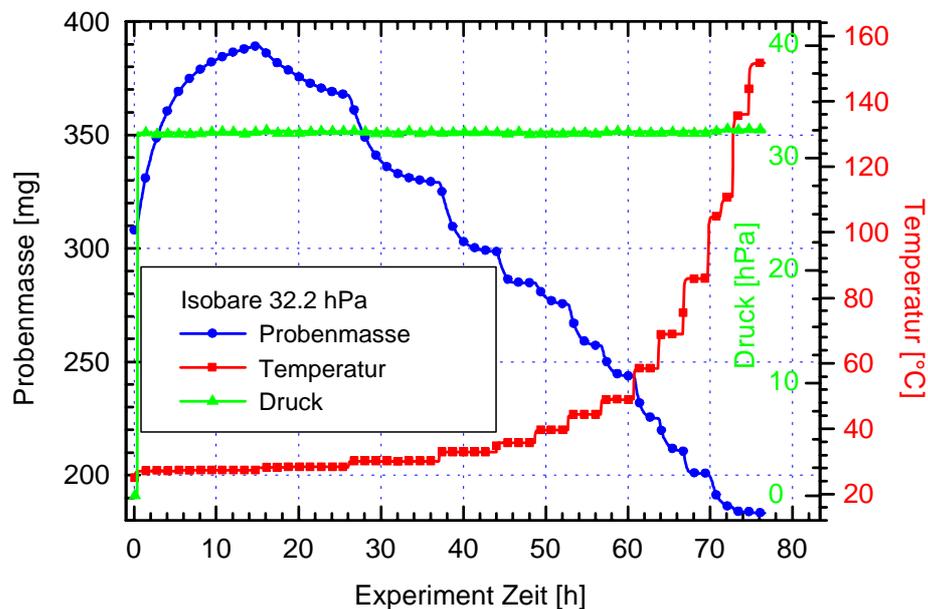


Abbildung 4.5: Isobare Desorption mit der TG-Apparatur aufgenommen. Sorptionspaar: Selective Water Sorbent 1L - Wasser. Zu jeder Temperaturstufe kann eine Gleichgewichtseladung entnommen werden. Probenmasse (trocken): 182.01 mg

4.2.2 Auswertung und Parametrisierung

Für die Auswertung, Parametrisierung und Vergleich der gemessenen Adsorptionscharakteristika wurde das im Kapitel 2 dargestellte Verfahren nach Dubinin gewählt. Wie in

dem Kapitel erwähnt wurde, ist dies ein geeignetes Verfahren zum Vergleich der Stoffcharakteristika, das auch bei einer Vielzahl von unterschiedlichen Messungen anwendbar ist.

Diese Auswertung der Messkurven beinhaltet drei grundsätzliche Schritte:

1. Extraktion der Gleichgewichtswerte für Beladung, Temperatur und Druck aus den Messkurven,
2. Anwendung der Variablentransformation nach Dubinin und Beurteilung der Temperaturinvarianz für die vorliegenden Messungen.
3. Bestimmung einer Funktion für die Charakteristische Kurve. Mit dieser kann die Adsorptionswärme, Entropie und Beladungen bei beliebigen Bedingungen innerhalb des Gültigkeitsbereiches der charakteristischen Kurve berechnet werden.

Im folgenden werden die einzelnen Schritte im Detail vorgestellt.

Extraktion der x , T , p Punkte

Aus den TG-Messkurven, in denen das Gewicht und die Temperatur einer Probe bei einem gegebenem Druck als Funktion der Zeit gemessen werden, müssen Gleichgewichtsbeladungen extrahiert werden. Eine Gleichgewichtsbeladung ist erreicht, wenn sich bei konstantem Druck und konstanter Temperatur das Gewicht der Probe nicht mehr ändert. Normalerweise ist dieser Zustand am Ende jeder Temperaturstufe erreicht, wie in Abbildung 4.5 zu sehen ist.

In einigen Fällen hat die Haltezeit einer Temperaturstufe nicht ausgereicht, um den Gleichgewichtszustand zu erreichen. In diesen Fällen ist oft eine Extrapolation der Gewichtskurve durch einen geeigneten exponentielle Anpassung möglich, so dass der Gleichgewichtswert als Extrapolationswert bestimmt werden kann.

Aus dem Endgewicht wird für jede Temperaturstufe mit Hilfe der Gleichung (4.7) die Beladung und der Fehler (Gleichungen 4.8) bestimmt. In Abbildung 4.6 sind die Ergebnisse für Selective Water Sorbent 1L dargestellt. In der Abbildung sind die Fehlerbalken für Beladung und Temperatur zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Der absolute Fehler bei der Beladung beläuft sich auf unter $0,001g/g$, bei der Temperatur ist er durchgehend ca. $0,2K$.

Variablentransformation

Auf die extrahierten Gleichgewichtsbeladungen wird die Variablentransformation nach Dubinin (Gleichungen 2.19 und 2.20, Kapitel 2) angewendet und das adsorbierte Volumen W und das Adsorptionspotential A für jeden $x-T-p$ -Punkt berechnet. Zur Beurteilung der Temperaturinvarianz wird eine grafische Darstellung des adsorbierten Volumens über dem Adsorptionspotential gewählt. Abbildung 4.7 zeigt das Ergebnis dieser Transformation für die Gleichgewichtswerte von Abbildung 4.6.

In Abbildung 4.7 ist deutlich zu erkennen wie sich in diesem Fall alle Gleichgewichtspunkte auf eine Kurve konzentrieren. Dies bedeutet, dass eine Näherungsfunktion $W = f(A)$ für die charakteristische Kurve gefunden werden kann, der alle Gleichgewichtswerte genügen.

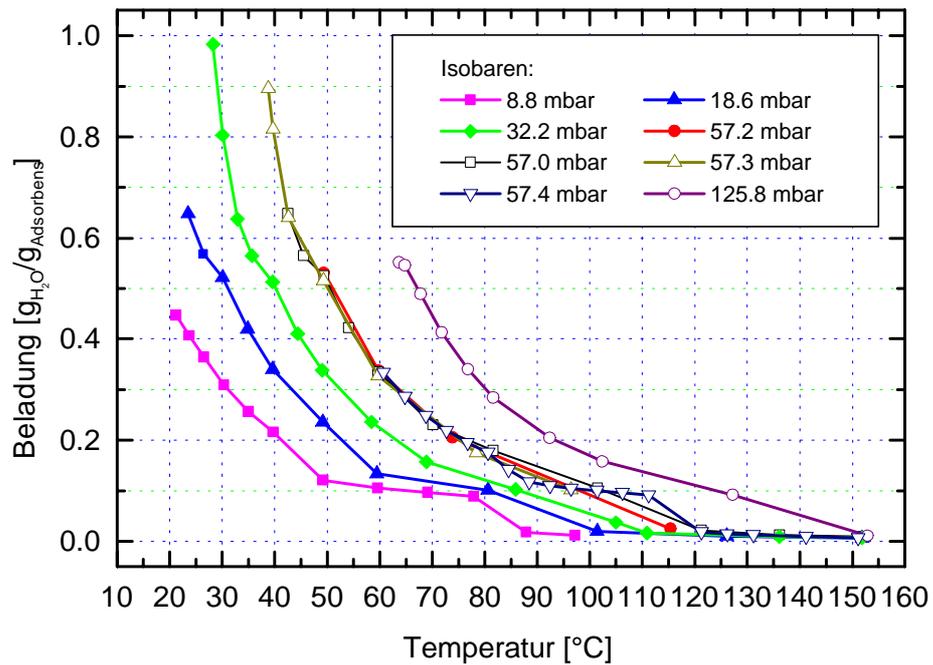


Abbildung 4.6: Gleichgewichtsbeladungen für unterschiedliche Messungen (Isobaren, Isothermen) für das Stoffpaar 'Selective Water Sorbent 1L' - Wasser.

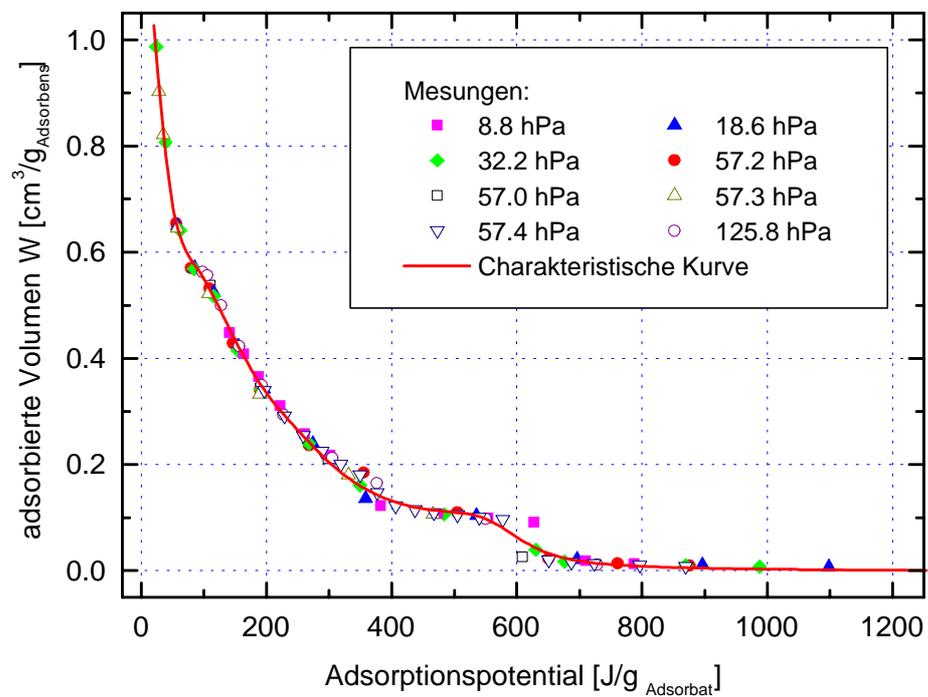


Abbildung 4.7: Variablentransformation der Gleichgewichtswerte aus Abbildung 4.6. Deutlich zu sehen ist die Konzentration aller Gleichgewichtspunkte auf eine einzige Kurve. Eingezeichnet ist auch der Funktionsverlauf der Näherungsfunktion $W = f(A)$, der charakteristischen Kurve. (Siehe Anhang A)

Bestimmung der Näherungsfunktion für die charakteristische Kurve

Da für die charakteristische Kurve keine feste Funktionsvorschrift vorgeschrieben ist, kann eine solche gewählt werden, die die gemessenen Gleichgewichtswerte am besten nähert. Mit der Näherungssoftware 'TABLECURVE' wurden unterschiedliche Funktionen getestet und die quadratische Abweichung als Anpassungskriterium gewählt. Zur Auswahl einer Funktion aus der großen Anzahl möglicher Vorschläge mit ähnlicher quadratischer Abweichung wurden folgende Kriterien berücksichtigt:

- die Funktion muss für positive Adsorptionspotentiale stetig, fallend und differenzierbar sein
- die Funktion sollte auch in einem gewissen Maße jenseits des maximal gemessenen Adsorptionspotential sich gemäß der oberen Anforderung verhalten
- negative Adsorptionspotentiale können nicht auftreten und das Verhalten der Näherungsfunktion in diesem Bereich spielt keine Rolle
- solange die Funktion die obigen Kriterien erfüllt, könnte diese auch stückweise aus unterschiedlichen Funktionen zusammengestellt werden. Es hat sich für manche Materialien als geeignet erwiesen, die Messpunkte in drei Bereiche aufzuteilen (geringe, mittlere und hohe Werte für A), für den unteren und oberen Bereich Näherungsfunktionen zu bestimmen und im mittleren Bereich mit Hilfe eines Polynoms 3. Grades einen stetigen und differenzierbaren Übergang zu schaffen. Dieses Verfahren hat sich bei Materialien bewährt, bei denen der gesamte Messbereich nicht gut genug durch eine einzige Funktion anpassbar war.

Implementierung

Die erhaltene Näherungsfunktion wurde anschließend inklusive ihrer Ableitung $\frac{\partial A}{\partial \ln W}$ und Informationen zum Gültigkeitsbereich in PASCAL programmiert und eine 'Dynamic Link Library' (DLL) erstellt. Die charakteristische Kurve von jedem im Labor vermessenen Material ist in so einer Funktionsbibliothek abgelegt. Durch die Erstellung dieser Funktionsbibliothek können die Stoffcharakteristika zur Laufzeit in Anwendungsprogramme eingebunden werden, ohne bei der Auswahl eines anderen Materials die Anwendung neu programmieren und kompilieren zu müssen. Für die Gleichungen zur Berechnung von Enthalpie, Entropie und einem der drei Werte Beladung, Druck oder Temperatur aus den beiden anderen (Gleichungen 2.31, 2.32, 2.33, 2.20 und 2.19 aus Kapitel 2) wurde ein weiteres Programmmodul erstellt, das in den Quellcode von Anwendungsprogrammen integriert werden kann. Die für jede Berechnung nötigen Stoffdaten des Adsorptivs (Dichte, Dampfdruck, Temperatursausdehnungskoeffizient, siehe Anhang B) sind in weiteren Funktionsbibliotheken abgelegt, die zur Programmlaufzeit durch die Kennzeichnung des Stoffpaares dynamisch eingebunden werden. Im Anhang A ist die Funktion der charakteristischen Kurve für SWS 1L im Detail aufgeführt.

Beurteilung der charakteristischen Kurve und der Temperaturinvarianz

Wie schon im Abschnitt 2.3.2 im Kapitel 2 festgestellt wurde, ist die Temperaturinvarianz der charakteristischen Kurve insbesondere für die Berechnung der Entropie und Bindungsenthalpie von Bedeutung. Für die Berechnung von Gleichgewichtszuständen ist es ausreichend, wenn die Messwerte im W vs. A Diagramm auf ein- und dieselbe Kurve

fallen. In diesem Falle können Beladungswerte innerhalb der Fehler der Kurvenanpassung mit der charakteristischen Kurve berechnet werden. In Abbildung 4.8 sind die Abweichungen zwischen den gemessenen Beladungen und den mit der angepassten charakteristischen Kurve berechneten Beladungen dargestellt. Für die Berechnung der Beladung mit der charakteristischen Kurve wurde jeweils die gemessene Temperatur und der Druck verwendet. Abgesehen von einigen wenigen Ausnahmen liegen alle Abweichungen im Bereich von $\pm 0,02 \text{ g/g}$.

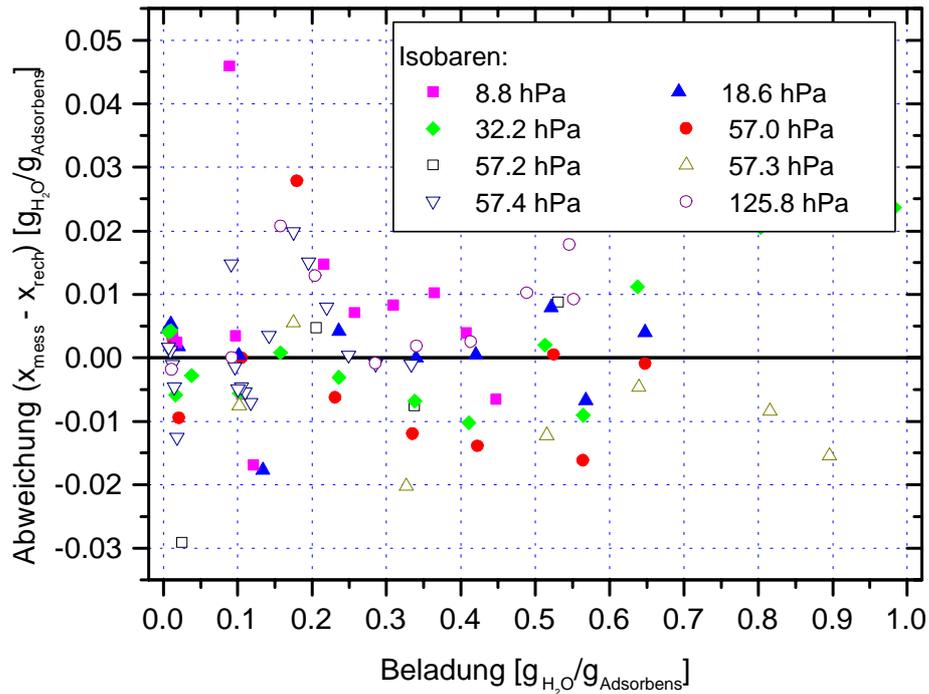


Abbildung 4.8: Abweichung der gemessenen Beladung von der bei gleichem Druck- und Temperaturbedingungen mit der aus der charakteristischen Kurve berechneten Beladung. Material: 'Selective Water Sorbent 1L' - Wasser

Auch wenn die Messpunkte in der Abbildung 4.7, dem Augenschein nach, sehr gut auf einer einzigen Kurve liegen, sind die Abweichungen bei der Beladungsberechnung mit der charakteristischen Kurve gegenüber den Messwerten um etwa eine Größenordnung größer als der Messfehler. Andererseits erkennt man in Abbildung 4.8 eine gleichmäßige Streuung der Abweichungen zu positiven sowie negativen Werten. Dies könnte darauf hinweisen, dass für die Reproduzierbarkeit der einzelnen Messwerte ein größerer Fehler als der reine Meßfehler zu erwarten ist.

Die Beurteilung der Temperaturinvarianz ist bei dieser Messung schwierig: Zur Abschätzung des Faktors $\frac{\partial A}{\partial T}|_W$ sind Messpunkte gleicher Volumenfüllung W bei unterschiedlichen Temperaturen nötig. Solche Daten liegen bei der vorliegenden Messung nur in sehr geringem Maße vor. Für die Abschätzung des Temperaturabhängigkeitsfaktors kann somit nur eine grobe obere Grenze angegeben werden. In der Tabelle 4.3 sind die geeigneten Messwerte ausgewählt und die Ergebnisse für die Abschätzung dieser Ableitung $\frac{\partial A}{\partial T}|_W$ zusammengestellt. Hierzu wurden nur Werte ausgewählt, die eine Volumenfüllung von 3% bis 60% aufweisen, und bei denen gleichzeitig zwei Messwerte bei gleichem W und unterschiedlichen Temperaturen vorliegen. In der Tabelle sind die Volumenfüllungen W , die Adsorptionspotentiale A , die Temperaturen T , die Abweichung δW der beiden Messwerte

W_1 cm^3/g	W_2 cm^3/g	δW cm^3/g	A_1 J/g	A_2 J/g	ΔA J/g	T_1 $^{\circ}C$	T_2 $^{\circ}C$	ΔT K	$\frac{\Delta A}{\Delta T} _W$ $J/(g K)$
0,1042	0,1047	4,8E-4	535,3	504,5	-30,75	34,9	88,5	53,6	-0,57
0,1093	0,1098	5,3E-4	467,1	504,7	37,56	92,4	54,1	-38,3	-0,98
0,1220	0,1227	7,6E-4	406,6	382,8	-23,81	101,4	39,7	-61,7	0,39
0,1799	0,1800	9,0E-5	331,1	350,1	18,94	39,7	111,2	71,5	0,26
0,3425	0,3431	6,5E-4	195,7	190,8	-4,85	59,5	73,9	14,4	-0,34
0,4227	0,4232	5,2E-4	155,9	156,6	0,71	80,7	92,4	11,7	0,06
0,5695	0,5698	3,0E-4	85,4	79,7	-5,65	126,1	136,2	10,1	-0,56

Tabelle 4.3: Abschätzung der Temperaturabhängigkeit der charakteristischen Kurve für die Messungen am Material SWS-1L - Wasser. Berücksichtigt wurden nur Wertepaare, die eine Volumenfüllung zwischen $0,1cm^3/g$ und $0,6cm^3/g$ aufweisen, und bei denen gleichzeitig Messungen bei zwei unterschiedlichen Temperaturen vorliegen.

und die Ergebnisse für ΔA , ΔT und $\frac{\Delta A}{\Delta T}|_W$ angegeben.

Für die Berechnung der Entropie und Enthalpie gilt es, diese Werte mit den Ergebnissen aus Gleichungen 2.31 bis 2.33 zu vergleichen. In Abbildung 4.9 ist für den gleichen Beladungsbereich ein Entropiediagramm dargestellt, das sich aus der Näherung der Temperaturinvarianz und der charakteristischen Kurve berechnet. Es ist zu erkennen, dass der Faktor $\frac{\Delta A}{\Delta T}|_W$ mindestens eine Größenordnung größer als die berechnete Entropie ist. Andererseits zeigt die Grafik einen Entropiesprung bei einer Beladung von $0,1g/g$. Dies ist die Beladung, bei der nach Aristov [Aristov 99] auch eine Zersetzung des $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ Hydrats in das $CaCl_2 \cdot 0,33H_2O$ Hydrat statt findet. Diese Umwandlung verursacht eine großen Entropieänderung, die trotz der großen Fehlerspanne in Abbildung 4.9 angedeutet ist. Auch wenn die Ergebnisse das generelle Entropieverhalten andeuten, ist die Berechnung der Entropiedifferenz bei diesen Messungen nicht sehr aussagekräftig, der eventuelle Fehler könnte den Absolutwert um rund eine Größenordnung überschreiten.

Die Unsicherheit bei der Entropie beeinflusst aber nur in sehr geringem Maße die Bindungs- und Adsorptionenthalpie, da sie in diesen Größen nur einen sehr geringen Beitrag beisteuert. In Abbildung 4.10 sind die Terme aus Gleichung 2.33, die zur Adsorptionenthalpie beitragen, getrennt dargestellt.

Es ist zu erkennen, dass bei diesem Material die Entropiedifferenz eine vernachlässigbare Rolle in der Adsorptionenthalpie spielt. Auch die große Unsicherheit bei der Berechnung der Entropiedifferenz kann das Gesamtergebnis – auch bei integralen Werten – nicht signifikant beeinflussen.

Für die unmittelbare Darstellung von Stoffcharakteristika wurde ein Programm erstellt, mit dem Isothernenfelder, Enthalpie- und Entropiekurven sowie Isothermen und Isobaren für die unterschiedlichsten Bedingungen aus der charakteristischen Kurve erzeugt werden können. In Abbildung 4.11 ist beispielhaft für das bislang betrachtete Stoffpaar ein Isothernenfeld dargestellt.

In Abbildung 4.12 sind Isobaren, die mit der charakteristischen Kurve berechnet wurden, mit den experimentellen Ergebnissen von Aristov [Aristov 96] für das Material 'Selective Water Sorbent 1L' gegenübergestellt. Die gute Übereinstimmung dieser zwei vollständig unabhängigen Messungen zeigt, dass die Charakterisierung im Thermoanalyselabor inklusive der Parametrisierung über das Dubinin-Modell unabhängig gemessene Daten gut zu reproduzieren vermag.

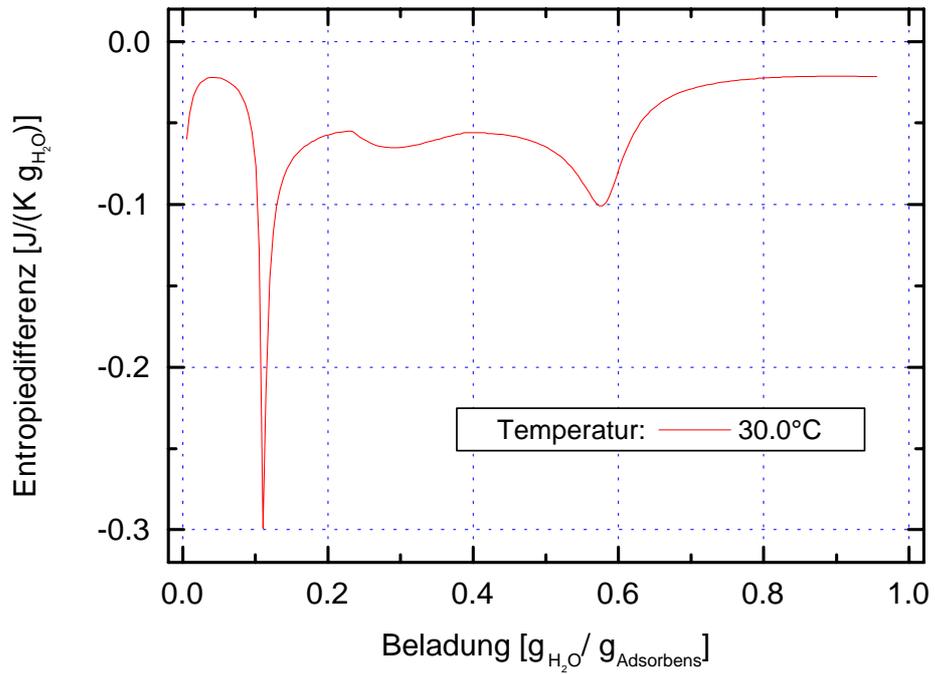


Abbildung 4.9: Entropiedifferenz Adsorbat - flüssiges Adsorptiv bei 30°C für das Sorptionspaar Selective Water Sorbent - Wasser, berechnet mit der charakteristischen Kurve.

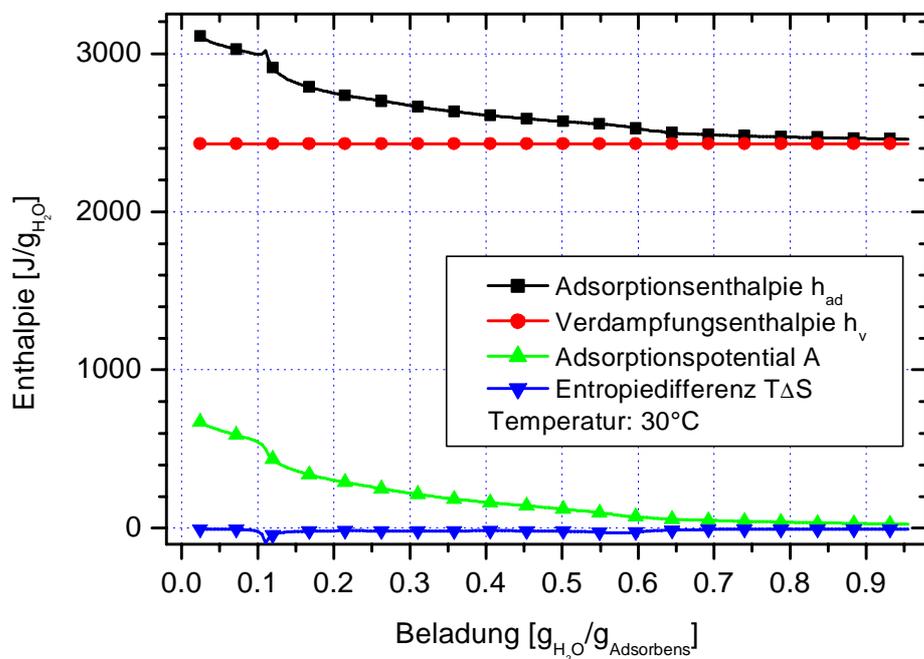


Abbildung 4.10: Beitrag von Entropiedifferenz, Adsorptionspotential und Verdampfungsenthalpie zur Adsorptionenthalpie für das Material 'Selective Water Sorbent 1L'-Wasser. Temperatur: 30°C .

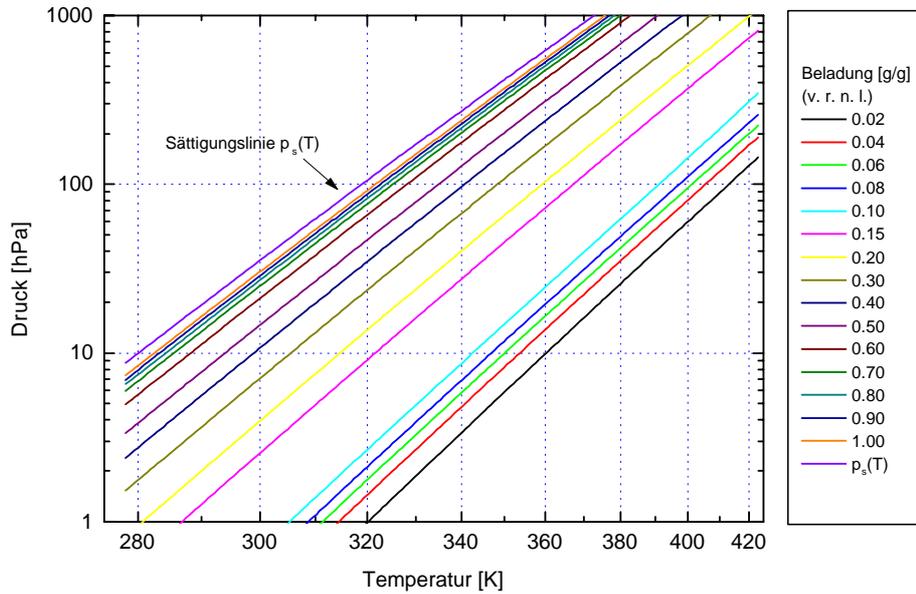


Abbildung 4.11: Isosterenfeld für das Sorptionspaar 'Selective Water Sorbent 1L' - Wasser.

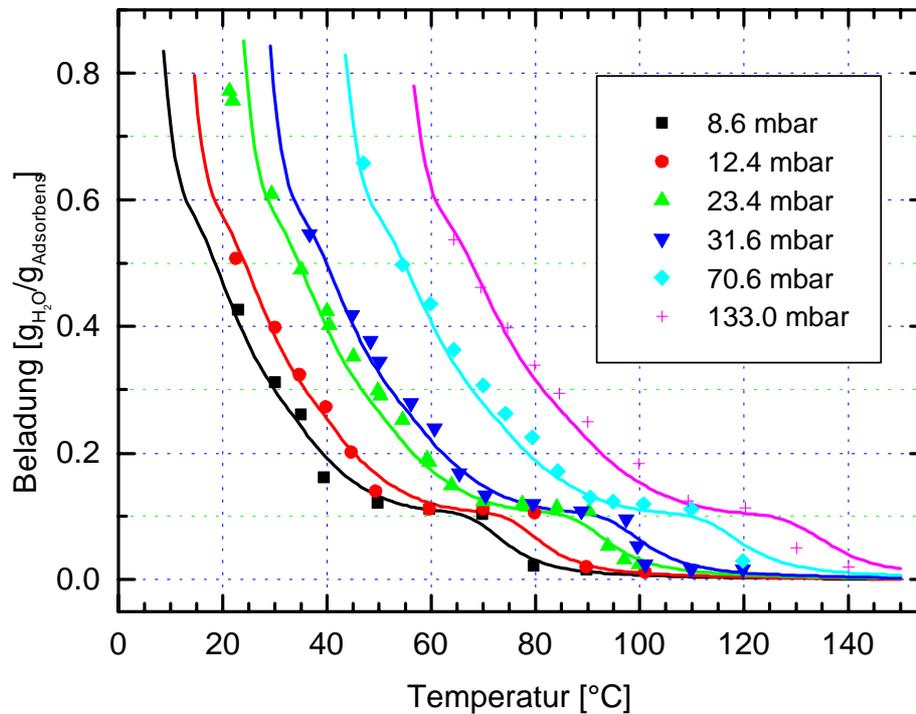


Abbildung 4.12: Vergleich der Daten für SelectiveWater Sorbent 1L die im Thermoanalyselabor bestimmt wurden (durchgezogene Isobaren) und unabhängigen Messungen aus [Aristov 96] (einzelne Punkte).

4.3 Kalorimeter

Als zusätzliche Apparatur zur Charakterisierung der Sorbentien verfügt das Fraunhofer-ISE im thermoanalytischen Labor über ein Differentialkalorimeter (DSC - Differential Scanning Calorimeter). In einem Differentialkalorimeter werden Wärmeflussdifferenzen zwischen einer Probe und einem leeren Referenztiegel in zwei identischen Probenkammern aufgenommen. Dabei wird in beiden Kammern (Referenz- und Probenkammer) ein Temperaturprogramm durchgeführt. Durch diese Anordnung ist im Ausgangssignal nur der Wärmefluss enthalten, der auf die Probe zurückzuführen ist – abgesehen von geringen konstruktiven Unterschieden bei den Kammern und den Tiegeln – und gewährleistet so eine sehr genaue und empfindliche Wärmeflussmessung.

Bei dem vorliegenden Gerät handelt es sich um ein Kalorimeter DSC-111 der Firma SETARAM aus Frankreich. Das Messprinzip zur Bestimmung des Wärmeflusses beruht auf der über einer Thermosäule gemessenen Temperaturdifferenz an der Innen- und Außenseite eines die Probe umschließenden Zylinders bekannter Wärmeleitfähigkeit (zylindrisches Tian-Calvet-Prinzip). Details des Messverfahrens, Aufbaus und Auswertung sind dargestellt in ([Naumann 91a], [Naumann 91b]). Im DSC können Adsorptionswärmen und die spezifische Wärmekapazität des Sorbens bestimmt werden.

4.3.1 Anpassung des Kalorimeters

Für die Bestimmung von Adsorptionswärmen an Feststoffadsorbentien reichte die Vakuumdichtigkeit der Standard-Apparatur für lange Standzeiten bei einer statischen Atmosphäre von wenigen Millibar nicht aus. Deshalb wurden Vakuumdichte Einsätze konzipiert und angefertigt. Mit diesen Einsätzen ist es möglich, Sorptionsmessungen bei geringen Drücken und unter statischen Bedingungen während langer Messzeiten durchzuführen. Die Vakuumeinsätze sind Edelstahlröhren, die passgenau in die Detektorenröhren eingeführt werden. Jenseits der zentralen, aktiven, wärmeflussmessenden Zone ist die Wandstärke verjüngt, um Wärmeverluste durch Wärmeleitung in axialer Richtung zu minimieren. Geeignete Vakuumschlüsse stellen die Gasverbindung zum restlichen Aufbau her (4.13).

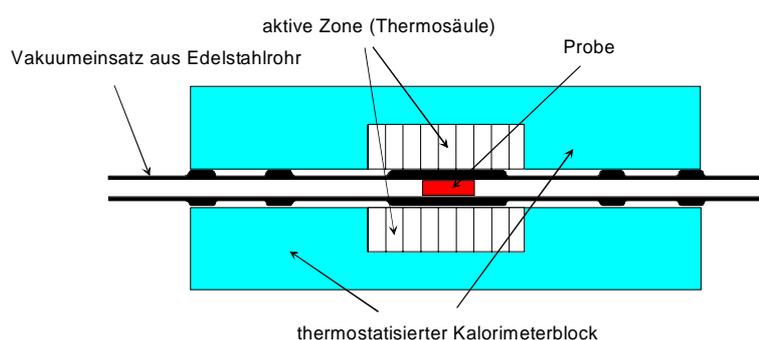


Abbildung 4.13: Vakuumeinsätze aus Edelstahl für das Kalorimeter. Die Verjüngung des Rohres jenseits der aktiven Zone im Kalorimeterblock reduziert die Wärmeverluste in axiale Richtung.

Durch den Einsatz der Stahlröhren in den Detektorröhren weicht die Empfindlichkeit und das Temperaturverhalten des Sensors von den Standardbedingungen ab, da der Wärmekontakt und die Wärmeverluste gegenüber dem Einsatz ohne die Röhren verändert wurden. Das Gerät wurde deshalb inklusive der Einsätze durch die Vermessung mit einigen

reinen Metalle neu kalibriert. Kalibriert wird die Wärmefluss- und Temperaturmessung bei unterschiedlichen Heizraten und Temperaturniveaus über die bekannte Schmelzwärme und -temperatur dieser Metalle. Regelmäßig muss auch eine Kontrolle der Kalibrierung vorgenommen werden.

Die Messungen im DSC dienen zwei Zwecken. Es kann die spezifische Wärme der trockenen, desorbierten Sorbentien gemessen werden, und es können Enthalpieumsätze bei der Ad- oder Desorption experimentell bestimmt werden. Die Enthalpiemessung stellt eine unabhängige experimentelle Kontrolle der Modellergebnisse aus den thermogravimetrischen Messungen dar. Die Enthalpiemessungen im Kalorimeter haben jedoch einen Nachteil: da keine Massen bestimmt werden, kann die Beladung der Probe nicht berechnet werden, die Enthalpieangaben können nur auf die gemessenen Temperatur- und Druckbedingungen bezogen werden. Selbst massenspezifische Enthalpien können nur richtig angegeben werden, wenn die Trockenmasse der Probe genau bekannt ist. Diese muss gesondert bestimmt werden, und es reicht nicht aus, die Probe vor dem Einsatz im Kalorimeter bei Umgebungsbedingungen zu wiegen.

Die Detektorröhren mit dem empfindlichen Messbereich sind in einem Kalorimeterblock eingebaut. Dieser Block wird während der gesamten Messung auf einer konstanten, homogenen Temperatur mittels eines Kühlwasserkreises temperiert, selbst wenn der unmittelbare Bereich um die Probe zu Messzwecken geheizt oder gekühlt wird. Da die Zuleitungen zur Gasversorgung bei Adsorptionsmessungen mit dem Kalorimeterblock in thermischem Kontakt stehen, würde dieser Kühlwasserbetrieb eine Kondensation des Adsorptivs in den Zuleitungen verursachen, falls deren Kondensationstemperatur unterschritten wird. Deshalb wurde der Kühlkreis insofern modifiziert, dass dieser mit auf 50°C temperiertem Wasser betrieben werden kann. Die Beschränkung auf 50°C ist konstruktionsbedingt. Diese Temperatur des Kalorimeterblocks begrenzt daher die möglichen Dampfdrücke, die bei Adsorptionsmessungen verwendet werden können. Die Kondensationstemperatur des Adsorptivs darf 50°C nicht überschreiten.

4.3.2 Fehlerquellen

Grundsätzlich muss zwischen den Sorptionsmessungen und den Wärmekapazitätsmessungen unterschieden werden. Für die experimentelle Bestimmung von Sorptionsenthalpien können im Kalorimeter sowohl isotherme als auch isobare Messungen durchgeführt werden. Als Fehlerquellen sind zu beachten:

- Wärmeströme, die durch die sensible Wärme des Sorbens und Adsorbats auftreten und von den Sorptionswärmen nicht direkt zu trennen sind. Dies tritt bei Isobarenmessungen auf, da bei konstantem Druck die Probentemperatur geändert wird und zusätzlich zu den Sorptionswärmen die sensiblen Wärmeumsätze gemessen werden. Bei Isothermen ist dieser Wärmestrom nicht vorhanden, da die Probe immer auf der gleichen Temperatur gehalten wird.
- Wärmeverlustströme an die Umgebung durch Wärmeleitung in den beiden Vakuumzellsätzen. Obwohl die Verlustströme an die Umgebung verfahrensbedingt durch die Differenzbildung der Wärmeströme in den beiden Probenkammern eliminiert werden, ist die Differenz nur Null, falls die beiden Zellen und deren Anbindung an die Umgebung genau identisch ist. Dies kann nicht exakt gewährleistet werden. Wird über die gesamte Messzeit eine konstante Temperatur gehalten, haben diese Verlustströme keine Auswirkung auf die Enthalpiebestimmung, da sie lediglich die

Basislinie verschiebt. Bei der Integration der Enthalpiepeaks wird zwischen der Basislinie und dem Messsignal integriert, eine verschobene Basislinie beeinflusst nicht das Integrationsergebnis. Werden jedoch in einer Messung unterschiedliche Temperaturen eingestellt (Sorptionsisobaren) kann die Basislinie bei jeder Temperaturen ein anderes Niveau erreichen. Die Festlegung der Basislinie für die Integration wird schwieriger und die Ergebnisse ungenauer.

Beide oben genannten Fehlerquellen lassen sich abschätzen und gegebenenfalls berücksichtigen, führen jedoch zu zusätzlicher Ungenauigkeit in der Auswertung. Besser ist es, Isothermen zu messen, da bei diesem Verfahren diese Fehler nicht auftreten.

Für den gerätespezifischen Fehler bei Standardbedingungen (Schmelzwärme und -temperatur von Indium) wird für die Temperatur ein Fehler von $0,5K$ und für die Wärmen ein Fehler von 1% bis 5% angegeben. Dieser Wert setzt sich aus dem Messfehler im Signal und aus dem Fehler, der bei der Integration der Peaks gemacht wird, zusammen. Letzterer ist von der Eindeutigkeit der Basislinie abhängig und kann nur für jede einzelne Messung beurteilt und abgeschätzt werden.

Die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität des trockenen Sorbens entspricht teilweise einer Standardanwendung des DSC. Abweichend ist nur festzustellen, dass die Messung unter Vakuumbedingungen durchgeführt werden muss, um mögliche Störungen durch Ad- oder Desorptionsprozesse im Wärmeumsatz auszuschließen. Auch die Massenbestimmung muss getrennt und unter Vakuumbedingungen in einer Ausheizkurve bestimmt werden. Der Fehler setzt sich daher zusammen aus dem der Wärmeflussmessung und dem der getrennten Trockenmassenbestimmung.

4.4 Kalorimetermessungen

4.4.1 Sorptionswärmen

Zur Messung von Sorptionswärmen im Kalorimeter ist ein isothermer Messverlauf aus den im letzten Abschnitt genannten Gründen vorteilhaft. Bei diesem Vorgehen wird die Probe im Kalorimeter auf einer konstanten Temperatur gehalten und der Druck des Adsorptivs variiert.

Den Vorteilen einer isothermen Messung steht ein wichtiger Nachteil gegenüber: Um viele unterschiedliche Gleichgewichte anzusteuern ist eine sehr genaue Druckregelung nötig. Insbesondere bei tiefen relativen Dampfdrücken kann dies schwierig werden. In dem vorliegenden Aufbau wird der Druck durch den Gleichgewichtsdampfdruck in der temperierten Adsorptivflasche festgelegt. Bei tiefen Drücken erfordert dies eine sehr genaue und feine Temperatureinstellung und -regelung des temperierenden Thermostaten. Da die maximale Dampf Temperatur, bei der die Probe vermessen werden kann, auf etwa $50^{\circ}C$ begrenzt ist, sind geringe relative Dampfdrücke nur schwer zu erreichen. Mit Wasser als Adsorptiv lassen sich relative Dampfdrücke im Bereich von 0,05 bis nahezu Sättigung erreichen wenn die Probe auf $50^{\circ}C$ gehalten wird. Geringere relative Dampfdrücke sind nur bei höheren Proben temperaturen möglich. Allerdings können dann in der gleichen Messung keine hohen relativen Dampfdrücke erreicht werden. In Abbildung 4.14 ist eine isotherme Adsorptionskurve dargestellt. Der Druck wurde über den Computer der TG-Apparatur aufgenommen, da die Software des DSC keine gleichzeitige Aufnahme dieses Wertes erlaubte. In Abbildung 4.14 ist der Druck synchronisiert eingezeichnet.

Die Extraktion der Adsorptionswärmen erfolgt über die Integration der Wärmeflusspeaks. Hierzu werden vor und nach dem Peak, in dem Bereich konstanten Wärmeflusses, zwei

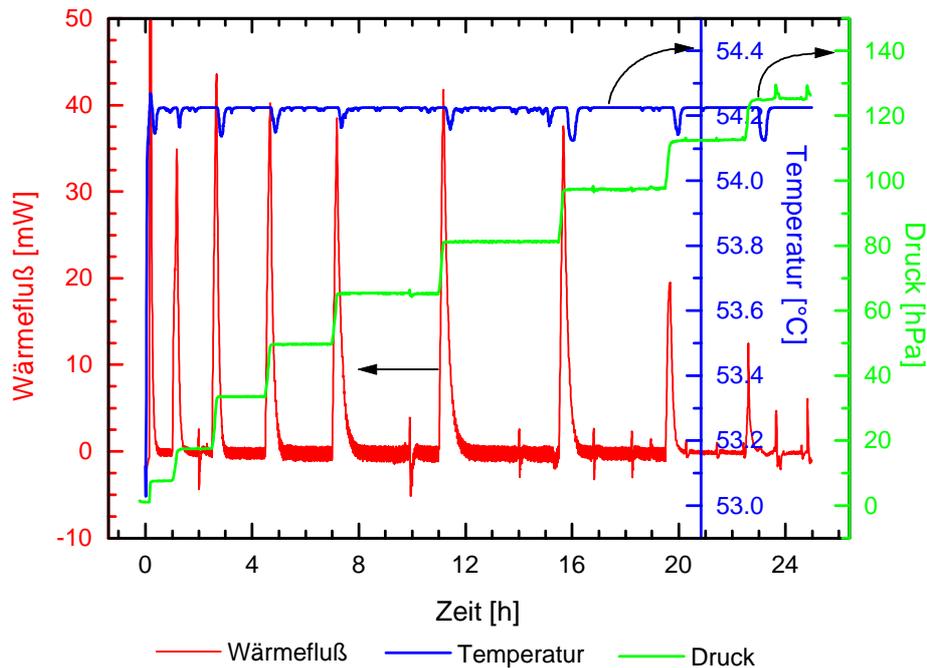


Abbildung 4.14: Isotherme Adsorption im DSC. Zu sehen ist der Wärmefluss bei unterschiedlichen Druckstufen und weitgehend konstanter Temperatur. Material: Silikagel Grace 127B - Wasser.

Stützpunkte gewählt und eine lineare Verbindung -die Basislinie- gezogen. Die umgesetzte Wärme ist die Fläche zwischen der Wärmeflusskurve und der Basislinie. Man erhält so die integrale Sorptionswärme zwischen den Zuständen vor und nach dem Peak, in diesem Falle charakterisiert durch die gleiche Temperatur und unterschiedliche Drücke.

Da die Probe in dem Kalorimeter im direkten, thermisch leitenden Kontakt mit dem Probenhalter steht, ist der Wärmetransport deutlich besser als in der Thermogravimetrie. Dies hat zur Folge, dass die DSC-Messungen schneller durchgeführt werden können: eine komplette Isotherme dauert kaum länger als 24 Stunden. Da nur Wärmeumsätze zwischen zwei a priori unbekanntem Beladungszuständen gemessen werden, kann aus diesen Messungen alleine nicht auf die gesamte Charakteristik des Sorptionspaares geschlossen werden. Es ist nötig, bei den eingestellten Druck- und Temperaturbedingungen den Beladungszustand zu kennen, um ein Diagramm der umgesetzten Wärme über der Beladung anzufertigen. Selbst um einen groben Vergleich ähnlicher Materialien vorzunehmen, ist mindestens die Trockenmasse der Probe gravimetrisch zu bestimmen, da sonst keine spezifischen Wärmen berechnet werden können. Die Trockenmasse bestimmt man dabei am besten in der TG-Apparatur. Ist die Trockenmasse bekannt, kann durch eine Gegenüberstellung der spezifischen Wärmeumsätze über dem relativen Adsorptivdruck in etwa auf den Verlauf der Isothermen geschlossen werden und Materialien für eine genauere Vermessung ausgewählt werden. Im Unterschied zu den Adsorptionenthalpiediagrammen ist der Wärmeumsatz jedoch pro Masseneinheit trockenen Sorbens aufgetragen und nicht pro Masseneinheit Adsorbat. In Abbildung 4.15 sind die 54°C Isothermen von drei Materialien in dieser Darstellung vorgestellt. Die Messungen wurden mit dem Kalorimeter durchgeführt.

Während die beiden Silikagele -Trockenperlen N und Grace 127 B- große Wärmeumsätze

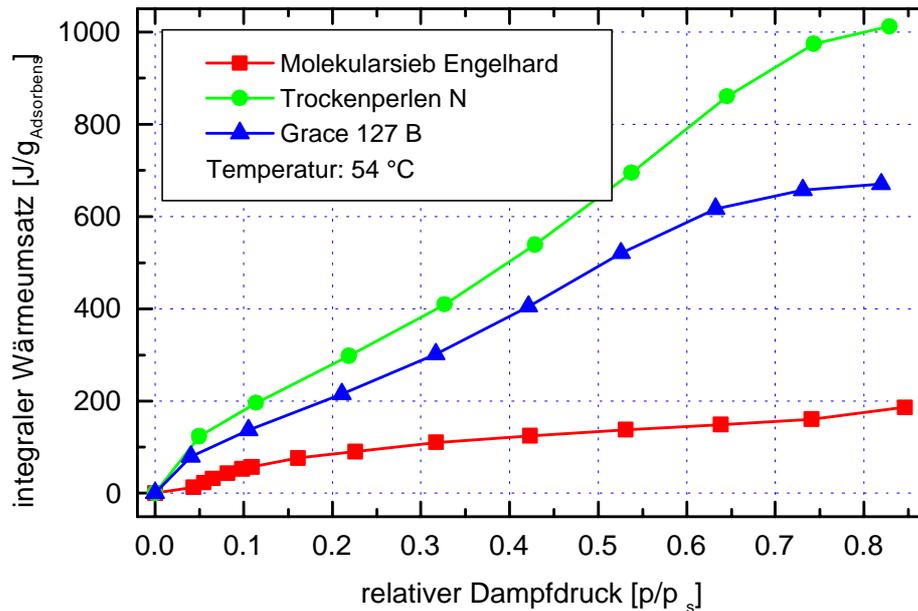


Abbildung 4.15: Integrale Wärmeumsätze bei steigendem relativen Dampfdruck (Adsorption) und konstanter Temperatur (54°C) für drei unterschiedliche Materialien.

zwischen den relativen Drücken 0,1 und 0,6 aufweisen, ist dagegen bei dem Molekularsieb der Gesamtumsatz deutlich kleiner und findet hauptsächlich bei relativen Drücken unter 0,3 statt. Unter der Annahme ähnlicher Bindungskräfte lässt sich daraus schließen, dass der Beladungshub bei den beiden Silikagelen deutlich größer als bei dem Molekularsieb sein muss.

4.4.2 Gegenüberstellung von gravimetrischen und kalorimetrischen Messungen

Aus einer DSC-Messung alleine ist nicht ein Bezug der Sorptionswärmen auf die Beladung möglich. Hierzu muss in einer getrennten Messung der Beladungszustand bei den gleichen Bedingungen bekannt sein. Dieser kann aus eventuell vorliegenden TG-Messungen berechnet werden. Da aus diesen auch die Adsorptionswärme nach dem Verfahren von Dubinin berechnet werden kann, ist die DSC-Messung eine unabhängige experimentelle Kontrolle der Modellrechnungen. Zu beachten ist, dass beide Messungen mit dem gleichen Verfahren durchgeführt wurden, d.h. entweder in einem Desorptions- oder Adsorptionsverlauf. Dies ist wichtig, wenn die Materialien bei hohen Beladungen eine Histerese aufweisen und unterschiedliche Gleichgewichtsbeladungen bei der Ad- oder Desorption erreicht werden. In Abbildung 4.16 ist eine Gegenüberstellung der errechneten Wärmen aus den TG-Messung über den Umweg des Dubinin-Modells und der gemessenen Wärmen aus der DSC-Messung dargestellt.

In der Abbildung 4.16 ist zu erkennen, dass die beiden Ergebnisse weitgehend übereinstimmen. Da die DSC-Messung der Wärmen unabhängig von den TG-Messungen ist -auch wenn die TG-Daten für die Berechnung der Beladungen benötigt werden, um die Wärmen über der Beladung aufzutragen- bestätigt diese Gegenüberstellung die gute Anwendbarkeit des Dubinin-Modells für die Berechnung der Adsorptionseenthalpie.

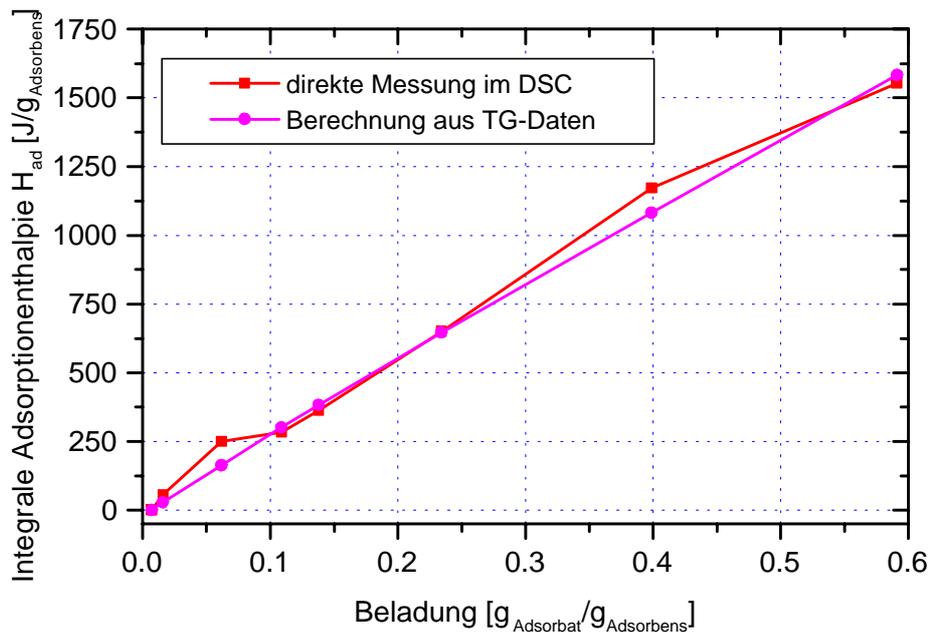


Abbildung 4.16: Vergleich der integralen Adsorptionenthalpie aus DSC-Messung mit dem Ergebnis der Berechnung mit den Daten der TG-Messungen. Material: Selective Water Sorbent 1L - Wasser.

4.4.3 Spezifische Wärmekapazität

Mit dem DSC kann auch die spezifischen Wärmekapazität des trockenen, desorbierten Materials bestimmt werden. Experimentell ist es sehr schwierig, die Wärmekapazität im beladenen Zustand zu bestimmen, da der Wärmefluss während einer Aufheiz- oder Abkühlphase gemessen und gleichzeitig die Beladung konstant gehalten werden muss. Dies erfordert einerseits eine Möglichkeit, die Beladung zu überwachen und ein Verfahren, sie konstant zu halten. In [Restuccia 99] ist ein Verfahren und entsprechende Messergebnisse veröffentlicht. Für die Simulation von Anwendungen ist die experimentelle Bestimmung dieser Größe aber nicht unbedingt erforderlich: befindet sich das Material in einem bestimmten Beladungszustand, kann die effektive Wärmekapazität aus eine Kombination des reinen Sorbens und des Adsorbats mit hinreichend guter Genauigkeit zusammengesetzt werden. Die sensible Wärme des Materials spielt zudem in Wärmetransformationsanwendungen nur eine untergeordnete Rolle.

Zur Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität im trockenen Zustand wird der Wärmefluss zur Probe bei einer konstanten Heizrate bestimmt. Der Quotient aus Wärmefluss und Heizrate ergibt die temperaturabhängige spezifische Wärmekapazität:

$$c_p = \frac{\frac{dQ}{dt}}{\frac{dT}{dt}}$$

Dies ist eine Standardanwendung des Kalorimeters, auf die nicht näher eingegangen werden soll. Um Störungen durch ad- oder desorbierende Gase zu vermeiden, muss die Probe unter Vakuumbedingungen vermessen und vorher ausgeheizt und möglichst vollständig desorbiert werden. Dazu werden die vakuumdichten Einsätze verwendet.

4.5 Zusammenfassung

Mit dem experimentellen Aufbau am Fraunhofer ISE können Adsorptionsmaterialien ausführlich und umfassend für alle Belange der Wärmetransformationsanwendungen charakterisiert werden. Es wurden Messungen mit den Stoffpaaren Silikagel-Wasser, Zeolith-Wasser, Silikagel-Methanol, Aktivkohle-Methanol und Zeolith-Methanol durchgeführt. Größtes Interesse galt dem Stoffpaar Silikagel-Wasser und modifizierten Silikagelen.

Zur Ermittlung möglichst vieler Gleichgewichtsbeladungen in einem Messablauf in der TG-Apparatur haben sich Isobaren als besonders gut geeignet gezeigt. Die experimentellen Ergebnisse wurden nach dem Verfahren von Dubinin dargestellt und eine charakteristische Kurve bestimmt. Diese charakteristische Kurve stellt die Basis für die Berechnung aller thermodynamischen Eigenschaften dar. An Hand der Messergebnisse für das Adsorbens 'Selective Water Sorbent 1L' mit dem Adsorptiv Wasser wurde das Verfahren und seine Genauigkeit untersucht und vorgestellt. 'Selective Water Sorbent' ist ein Sorbens einer neuen Materialklasse (modifizierte Silikagele), das wegen seines hohen Adsorptionsvermögens ein großes Potential für Wärmetransformationsanwendungen aufweist.

Ausschlaggebend für die Berechnung von Beladungen ist die Güte der Kurvenanpassung und wie gut sich die einzelnen Messwerte auf eine Kurve in der Darstellung 'adsorbiertes Volumen W vs. Adsorptionspotential A ' konzentrieren. Die Berechnung von Beladungen mit der angepassten charakteristischen Kurve erfolgt mit ausreichender Genauigkeit, wie ein Vergleich mit unabhängig gemessenen Werten gezeigt hat.

Die Berechnung der Entropie erfordert jedoch eine sehr präzisere Abschätzung der Temperaturabhängigkeit der charakteristischen Kurve. Dazu ist es erforderlich, über Messergebnisse bei konstantem Wert von W bei unterschiedlichen Temperaturen zu verfügen und den Quotienten $\frac{\partial A}{\partial W}|_W$ abzuschätzen. So eine Abschätzung ist besser mit Isothermen als mit Isobaren zu bewerkstelligen, da durch Interpolation auf den Isothermen genauere Werte für konstante adsorbierte Volumina bei unterschiedlichen Temperaturen zu berechnen sind als mit Isobaren. Eine Abschätzung anhand der Messwerte am Material SWS-1L hat gezeigt, dass bei diesen Messungen der Fehler bei der Berechnung der Entropie möglicherweise bis zu einer Größenordnung über dem mit dem Modell von Dubinin berechneten absoluten Wert liegen kann. Um den genauen Wert der eventuellen Temperaturabhängigkeit zu bestimmen und genauere Angaben über die Entropie machen zu können, sind daher gezielte Messungen der Temperaturabhängigkeit nötig.

Der Fehler in der Entropie beeinflusst jedoch nur in sehr geringem Maße und hauptsächlich nur bei geringen Beladungen die Ergebnisse für Bindungsenthalpie und AdsorptionSENTHALPIE: Zu diesen Größen tragen die Verdampfungswärme und das Adsorptionspotential deutlich mehr bei als die Entropie. Ergänzend zu der thermogravimetrischen Charakterisierung ermöglicht ein Differentialkalorimeter (DSC) eine unabhängige, experimentelle Überprüfung der berechneten Adsorptionswärmern. Die im DSC durchgeführten Messungen und der Vergleich mit den aus der charakteristischen Kurve berechneten AdsorptionSWÄRMERN zeigen, dass der Fehler unterhalb 10% liegt. Die Genauigkeit der berechneten Wärmeumsätze aus der charakteristischen Kurve sind somit für Modellrechnungen in Wärmetransformationsanwendungen vollkommen ausreichend.

Die Auswertung der Messungen zielt auf deren Bewertung für die Anwendung in Wärmetransformationsanwendungen. Solche Bewertungsverfahren werden im folgenden Kapitel vorgestellt und untersucht.

Kapitel 5

Bewertung von Adsorbentien und Modellierung von Adsorptionszyklen

Die Bewertung eines Stoffpaares für den Einsatz einem Wärmetransformationsprozeß kann nur in Verbindung mit eben dieser Anwendung erfolgen, da jede Anwendung ihre eigenen Anforderungen an die Eigenschaften der Materialien stellt. So ist für die Energiespeicherung das Volumen, und somit volumenspezifische Größen von hoher Bedeutung, während bei Wärmepumpen oder Kältemaschinen das Anlagenvolumen keine so bedeutende Rolle spielt. Bei den letzteren sind die spezifische Leistungsdichte und der Wirkungsgrad ausschlaggebende Größen. Jede Anwendung arbeitet zudem bei ihren ganz spezifischen Betriebsbedingungen: bei einer Kältemaschine ist es wichtig, die Abwärme möglichst effizient abzuführen, vornehmlich auf geringen Temperaturniveaus (Umwelttemperatur), für einen Speicher und eine Wärmepumpe ist die Temperatur der Wärmesenke durch das Nutztemperaturniveau gegeben. Alle drei Anwendungen haben gemeinsam, dass die Antriebstemperatur durch die Temperatur der verfügbaren Wärmequelle gegeben ist.

Um diese Vielfalt von Randbedingungen und Voraussetzungen systematisch anzugehen, soll im folgenden eine Reihe von Bewertungsstufen vorgestellt werden. Anhand dieser Bewertungsmethoden sollen Verfahren eingeführt werden, mit denen ein Vergleich der Materialien auch bei unvollständiger Kenntnis über deren Eigenschaften möglich ist.

Das erste Verfahren stellt die Definition einer sehr allgemeinen Maßzahl dar, die auf einer Isothermen basiert und eine grobe Vorauswahl der Stoffsysteme in Verbindung mit einfachen Randbedingungen und einem minimalen Maß an Information für jede Anwendung erlaubt. Diese Maßzahl stellt einen ersten Filter dar. Sie kann naturgemäß nicht alle Details berücksichtigen, vermeintlich schlechter abschneidende Stoffe können sich bei einer genaueren Betrachtung als durchaus vorteilhaft erweisen.

Eine genauere Bewertung der Materialien unter Berücksichtigung der Betriebsbedingungen erfolgt über die charakteristische Kurve: Durch dieses Bewertungsverfahren werden weitere thermodynamische Eigenschaften berücksichtigt, die Bewertung fällt genauer aus. Allerdings ist hierzu auch eine komplette Charakterisierung des Stoffpaares und die Erstellung der charakteristischen Kurve nötig.

Eine dritte Auswahlebene stellt eine Energiebilanz im idealisierten Prozeßzyklus dar, der im Kapitel 3 vorgestellt wurde. In diese Energiebilanz finden thermische Massen der Materialien und der Reaktorbestandteile Eingang. Dies bedeutet, dass die Bewertung der Materialien feiner wird und auf Konstruktionsvarianten und Prozeßführung Rücksicht

genommen werden kann. Für Wärmepumpen und Kältemaschinen können auf diese Art Wirkungsgrade und Nutzenergien berechnet werden, was mit den beiden ersten Verfahren nur mit Einschränkungen möglich ist.

Diese stationäre Betrachtung kann aber den zeitlichen Ablauf des Prozesses nicht wiedergeben. Technische Größen, die bei der Ausführung einer konkreten Anlage konstruktiven Begrenzungen oder ökonomischen Erwägungen unterliegen, finden keinen Eingang. Um diese Größen ansatzweise zu berücksichtigen, wurde als letzte Stufe der Bewertung ein allgemeines dynamisches Modell einer Adsorptionsmaschine entwickelt. Mit diesem dynamischen Modell werden weitere anlagenspezifische Größen, die den Stoff- und Wärmetransport beschreiben, in den Bewertungsprozeß integriert. Mit steigender Komplexität der Modelle und eingehenden Größen relativiert sich jedoch die Bewertung der Materialien. Zwar können unterschiedliche Materialien mit genau dem gleichen Parametersatz verglichen werden, aber der erweiterte Nutzen der zusätzlichen Parameter ist, die Effektivität des Anlagendesigns zu untersuchen. Es ergibt sich hierdurch eine Bewertung nicht nur des Materials, sondern auch ein Hinweis auf mögliche Verbesserungen einer Anlage in der technischen Ausführung und ein Abwägen des nötigen Aufwandes beim Einsatz des einen oder anderen Materials.

5.1 Bewertungsverfahren

Im folgenden werden die Bewertungsebenen ausführlich dargestellt und an Hand von Beispielen illustriert. Ziel jedes Verfahrens ist, den zu erwartenden Wärmeumsatz bei einem vollständigen Prozeßzyklus (Desorption und Adsorption) auf Grund von mehr oder weniger detaillierter Kenntnis der Adsorptionseigenschaften abzuschätzen. Im Abschnitt 5.2 werden die Ergebnisse der Bewertungsverfahren, für einige Materialien die im Rahmen dieser Arbeit vermessen wurden, vorgestellt und verglichen.

5.1.1 Bewertungsmaßzahl über Isothermen.

Zur Bewertung der Adsorbentien kann im ersten Schritt eine Isotherme oder Isobare herangezogen werden. Isothermen haben den Vorteil, dass sie die gebräuchlichste Art der Darstellung von Adsorptionseigenschaften ist. Stoffdaten werden üblicherweise anhand ausgewählter Isothermen veröffentlicht. Der Nachteil liegt darin, dass die Wärmetransformationsprozesse nicht isotherm ablaufen und sich die Prozeßbedingungen nur näherungsweise auf die Isotherme übertragen lassen.

Die im Abschnitt 3.2 definierten Betriebstemperaturen T_{Desmax} , T_{Adsmi} , T_{Verd} und T_{Kond} können auf einen Arbeitsbereich auf einer Isothermen übertragen werden. Der Arbeitsbereich des Prozesses wird durch zwei relative Dampfdrücke begrenzt: $\frac{p(T_{Des})}{p_{Kond}}$ am Ende der Desorptionsphase und $\frac{p(T_{Ads})}{p_{Verd}}$ am Ende der Adsorptionsphase. Die Drücke p_{Kond} und p_{Verd} sind die Sättigungsdrücke im Kondensator bzw Verdampfer bei den entsprechenden Temperaturen. In einer Isothermengrafik ist der Arbeitsbereich des Prozesses durch diese beiden relativen Dampfdrücke begrenzt, und eine Anschätzung des Beladungshubes der Anlage kann aus der Grafik abgelesen werden:

$$\Delta x_T = x \left(\frac{p(T_{Ads})}{p_{Verd}} \right) - x \left(\frac{p(T_{Des})}{p_{Kond}} \right) \quad (5.1)$$

Die Definition der Maßzahl über den Beladungshub ist deshalb sinnvoll, weil bei den in dieser Arbeit untersuchten Stoffpaaren der Anteil der Kondensations- bzw. Verdampfungswärme sowohl bei der Desorption als auch bei der Adsorption die größte Rolle spielt.

Die umgesetzte Wärme ist näherungsweise proportional zum Stoffumsatz, der durch den Beladungshub gegeben ist. Die Proportionalitätskonstante ist die Verdampfungswärme des Arbeitsstoffes. Die Bindungswärme, die bei dem Adsorptionsprozeß hinzu kommt, spielt bei den meisten Prozessen mit dem Arbeitsstoff Wasser nur eine kleine Rolle. Bei Prozessen mit anderen Adsorptiven könnten die Bindungswärmen einen weit größeren relativen Anteil beitragen und stark vom Beladungsbereich abhängig sein. In diesen Fällen wäre eine Bewertung nur über den Beladungshub wenig aussagekräftig.

Die Bestimmung des maximalen Beladungshubes anhand einer Adsorptionsisothermen ist in Abbildung 5.1 dargestellt.

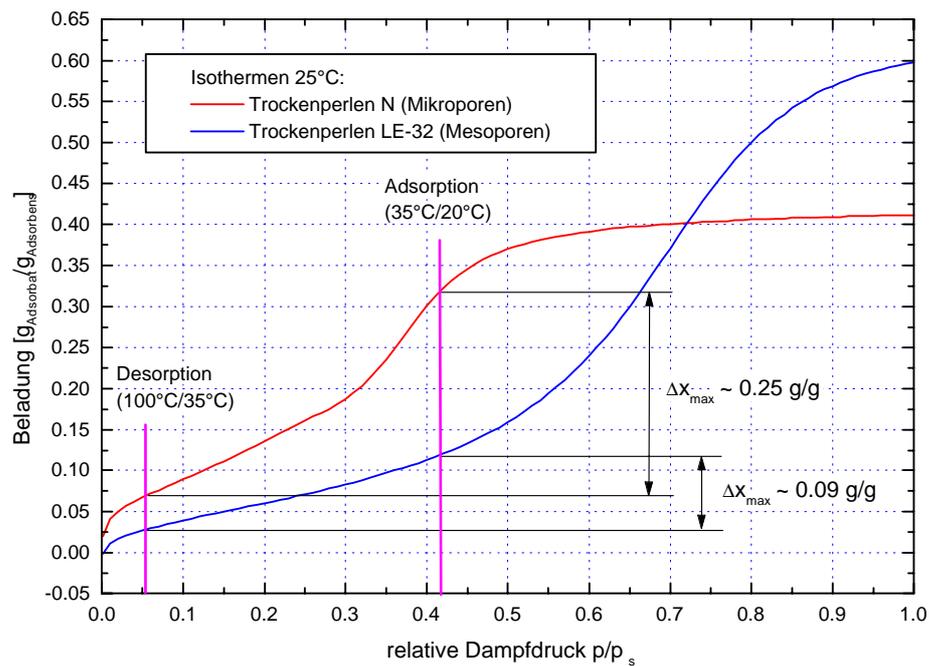


Abbildung 5.1: 25°C Isothermen für zwei Silikagele. Eingezeichnet ist der Arbeitsbereich und Beladungshub bei den Temperaturen: Desorption 100°C, Kondensation: 35°C, Adsorption 35°C, Verdampfung 20°C.

Die Vorteile bei der Verwendung einer einzigen Isothermen liegt darin, dass nur geringe Information über die Adsorptionseigenschaften benötigt wird, um eine Einschätzung und Vergleich von Materialien vorzunehmen. Auch wenn auf diese Art eine erste Vorauswahl getroffen werden kann – im Beispiel von Abbildung 5.1 weist das Silikagel vom Typ N einen deutlich größeren Beladungshub auf als das vom Typ LE-32 –, erkennt man eine wichtige Einschränkung: die Berechnung des Beladungshubes über nur eine Isotherme ist nur insoweit näherungsweise korrekt, wie die Isothermen unterschiedlicher Temperaturen ähnlich sind. Weichen die Isothermen deutlich voneinander ab, kann es zu größeren Abweichungen vom wahren Beladungshub kommen, da dieser auf unterschiedlichen Isothermen abgelesen werden müsste. In Abbildung 5.2 ist diese Diskrepanz verdeutlicht.

Der Fehler im Beladungshub, der durch die Verwendung einer einzigen Isothermen gegenüber dem wahren Wert bei den Prozessbedingungen gemacht wird, fällt je nach Materialien unterschiedlich aus. Grundsätzlich wird der isotherme Beladungshub kleiner als der wahre Beladungshub ausfallen, da Isothermen hoher Temperatur unterhalb der Isothermen tieferer Temperatur verlaufen. Da die Spreizung der Isothermen bei geringen relativen

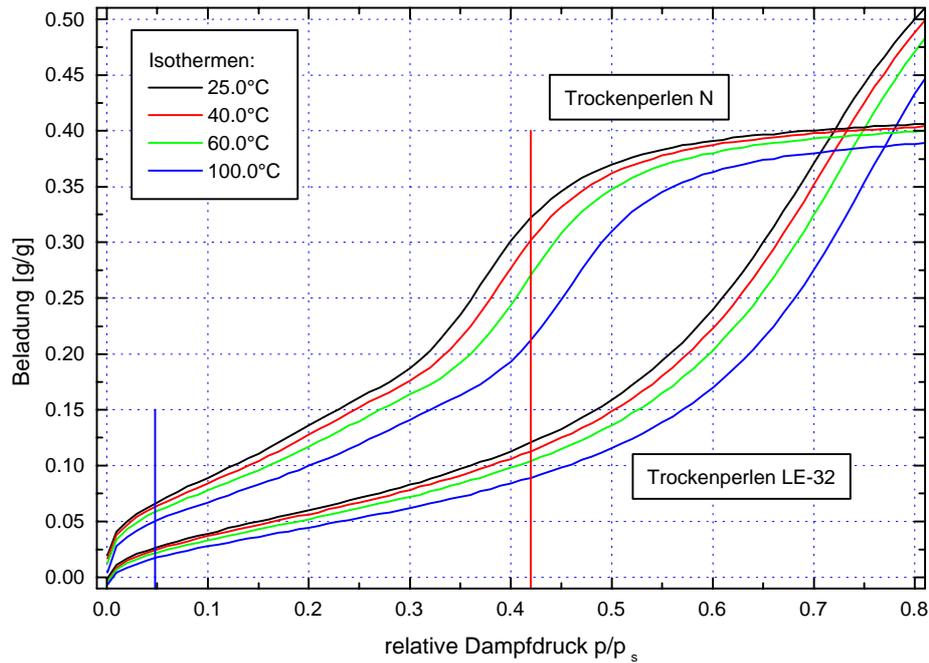


Abbildung 5.2: Isothermen für Trockenperlen N und LE-32. Es ist der Fehler im Beladungshub zu sehen, der durch das Verwenden einer Isothermen gemacht wird.

Material	N		LE-32	
	g/g	%	g/g	%
Δx_{real}	0.251	100	0.095	100
$\Delta x_{40^\circ C}$	0.245	96	0.088	93
$\Delta x_{100^\circ C}$	0.161	64	0.071	75

Tabelle 5.1: Beladungshübe für die Materialien Trockenperlen N und LE-32. Der wahre Beladungshub Δx_{real} berechnet sich aus den Isothermen $40^\circ C$ für die Adsorption und $100^\circ C$ für die Desorption, die beiden anderen Beladungshübe sind jeweils nur mit einer Isothermen berechnet.

Dampfdrücken (Desorptionsbedingung) kleiner ist als bei hohen relativen Dampfdrücken (Adsorptionsbedingung) ist der Fehler geringer, wenn eine Isotherme nahe der Adsorptionstemperatur gewählt wird. In der Tabelle 5.1 sind die entsprechenden Beladungshübe aufgeführt.

Wird in den Beispielen von Abbildung 5.2 die $40^\circ C$ -Isotherme gewählt, erreicht der abgelesene Beladungshub 96% (Trockenperlen N) bzw. 93% (Trockenperlen LE-32) vom wahren Wert. Wird die $100^\circ C$ -Isotherme verwendet ist der abgelesene Wert nur 64% bzw. 75%, vom wahren Beladungshub.

Zusammenfassend kann für diese Maßzahl folgendes festgehalten werden:

1. es ist nur minimale Information über das Stoffpaar nötig: eine Isotherme des Stoffpaares ist ausreichend,
2. die Betriebsbedingungen eines Zyklus gehen über die relativen Dampfdrücke ein,
3. Bindungswärmen werden nicht berücksichtigt,

4. ein Vergleich unterschiedlicher Materialien ist nur in Kombination mit dem gleichen Adsorptiv sinnvoll, und unter der Voraussetzung, dass die Adsorption ähnliche Bindungswärmen aufweist,
5. Abweichungen treten auf durch eine mögliche Hysterese oder durch Unterschiede in den Isothermen. Zu empfehlen sind Isothermen bei einer Temperatur nahe der minimalen Adsorptionstemperatur, dadurch kann der systematische Fehler der Methode reduziert werden.

Im Abschnitt 4.4 in Kapitel 4 wurden im Kalorimeter gemessene Isothermen vorgestellt. In diesen Isothermen wurde der spezifische integrale Wärmeumsatz über dem relativen Dampfdruck aufgetragen (Abbildung 4.15). Diese Isothermen können ähnlich der oben definierten Maßzahl einem Materialvergleich dienen: sind die begrenzenden relativen Dampfdrücke des Prozesses bekannt, kann die umgesetzte Wärme im Adsorber berechnet werden. Da diese Isothermen direkt die umgesetzte Wärme darstellt, können selbst Adsorbentien mit unterschiedlichen Bindungswärmen oder Adsorptiven bezüglich *der im Adsorber umgesetzten Wärmen* verglichen werden. Die Methode bleibt aber unvollständig: für eine Kältemaschine wird die im Verdampfer umgesetzte Wärme benötigt, und diese ist der adsorbierten Menge proportional. Diese ist aber aus der DSC-Isothermen nicht abzulesen, wie im Kapitel 4 ausführlich dargestellt wurde. Analog ist für eine Wärmepumpe die Menge der abgeführten Wärme im Kondensator unbekannt.

Wenn wenige Daten vorliegen, ist die in Gleichung 5.1 definierte Maßzahl eine geeignete Größe, um eine erste Abschätzung des Potentials eines Materials vorzunehmen. Eine genauere Bewertung, die sowohl die Tatsache berücksichtigt, dass die Adsorption und die Desorption bei unterschiedlichen Temperaturen stattfindet, als auch die Bindungswärmen des Adsorptionsprozesses mit einbezieht, kann mit Hilfe der Dubinin'schen charakteristischen Kurve erreicht werden.

5.1.2 Bewertung über die charakteristische Kurve

Die charakteristische Kurve vereint in einer Kurve die gesamten Gleichgewichtsdaten eines Adsorptionspaares. Deshalb ist es möglich anhand dieser einzigen Kurve den sorptiven Wärmeumsatz beim Adsorptionskreisprozeß vollständig zu erfassen. Die Wärmeumsatzberechnung allein über die charakteristische Kurve berücksichtigt die Adsorptionseenthalpie und Verdampfungswärme, kann aber keine sensiblen Wärmen einbeziehen, da hierzu die spezifischen Wärmekapazitäten nötig wären. Für die zu erwartenden sorptiven Wärmeumsätze zwischen den definierten Betriebspunkten werden deren genaue Druck- und Temperaturbedingungen einbezogen.

Die Betriebspunkte eines Adsorptionsreaktors sind durch die Desorptionsbedingungen (T_{Desmax} und T_{Kond}) und den Zustand am Ende der Adsorptionsphase ($T_{Adsmín}$ und T_{Verd}) gegeben. Diese Bedingungen ergeben eine obere und eine untere Grenze für die Werte des Adsorptionspotentials A , die den Arbeitsbereich der Maschine im Diagramm der charakteristischen Kurve festlegen. Die untere Grenze ist durch die Adsorptionsbedingung gegeben:

$$A_{min} = RT \cdot \ln \left(\frac{p_{Verd}(T_{Verd})}{p_s(T_{Adsmín})} \right) \quad (5.2)$$

die obere Grenze durch die Bedingungen bei der Desorption:

$$A_{max} = RT \cdot \ln \left(\frac{p_{Kond}(T_{Kond})}{p_s(T_{Desmax})} \right) \quad (5.3)$$

Der Wert der charakteristischen Kurve bei diese beiden Grenzen definiert über die Umkehrung der Transformation $W(x, T)$ (Gleichung 2.20) die maximale und minimale Beladung x_{max} und x_{min} , die in einem Zyklus erreicht werden. Das Integral der differentiellen Adsorptionenthalpie zwischen diesen Beladungsgrenzen ist die umgesetzte sorptive Wärme Q_{Sorp} während eines Zyklus:

$$\begin{aligned} Q_{Sorp} &= \int_{x_{min}}^{x_{max}} h_{Ads} dx \\ &= \int_{x_{min}}^{x_{max}} h_{Verd} dx - \int_{x_{min}}^{x_{max}} A dx + \int_{x_{min}}^{x_{max}} T \Delta S dx \end{aligned} \quad (5.4)$$

mit

$$\Delta S = \alpha \left(\frac{\partial A}{\partial \ln W} \right)_T \quad (5.5)$$

Die mit der Gleichung 5.4 berechneten Wärmen stellen eine einfach zu bestimmende Größe dar, um den Wärmeumsatz unterschiedlicher Stoffpaare bei den gleichen Betriebsbedingungen zu vergleichen. Nötig ist nur die charakteristische Kurve $W(A)$, die Beladungsgrenzen x_{min} und x_{max} und Stoffdaten des Adsorptivs. Diese letzten sind die Verdampfungswärme des Arbeitsstoffes $h_{Verd}(T)$ und der thermische Ausdehnungskoeffizient α des Adsorbats, der in der vorliegenden Näherung durch den thermischen Ausdehnungskoeffizienten der freien Flüssigkeit ersetzt wird und sich aus der temperaturabhängigen Dichte ρ_{Ads} des flüssigen Adsorptivs berechnen lässt (vergl. Gleichung 2.28). Die Beladungsgrenzen ergeben sich aus den vier Betriebstemperaturen $T_{Des\ max}$, $T_{Ads\ min}$, T_{Kond} und T_{Verd} und stellen keine neuen Randbedingungen dar.

In Abbildung 5.3 ist das Vorgehen anhand der charakteristischen Kurven von Zeolith 13X, Silikagel Grace 125 und Selective Water Sorbent 1L dargestellt. Der schraffierte Bereich stellt das Betriebsintervall eines Zyklus dar. Die obere Grenze ist durch die Desorptionsbedingungen ($T_{Des} = 120^\circ C$ und $T_{Kond} = 40^\circ C$) gegeben. Bei diesen Temperaturen wird eine minimale Beladung x_{min} erreicht. Die Untere Grenze für die Werte von A ist durch die Adsorptionsbedingungen ($T_{Ads} = 40^\circ C$ und $T_{Verd} = 7^\circ C$) gegeben, hier wird die Maximalbeladung x_{max} erreicht.

Mit Gleichung 5.4 berechnet sich die rein sorptive Wärme, die im Reaktor umgesetzt wird. Für eine Wärmepumpe ist die Kondensationswärme im Kondensator, für eine Kälteanwendung die der Niedertemperaturquelle entzogene Verdampfungswärme zusätzlich zu berechnen. Beide berechnen sich aus der temperaturabhängigen Verdampfungswärme $h_{Verd}(T)$ des Adsorptivs und dem Stoffumsatz:

$$Q_{Verd/Kond} = h_{Verd}(T_{Verd/Kond}) \cdot (x_{max} - x_{min}) \quad (5.6)$$

In Gleichung 5.4 ist eine Trennung der Beiträge der unterschiedlichen Komponenten zu erkennen: Die beiden Grenzen x_{min} und x_{max} werden durch die Anwendung und deren Betriebsbedingungen über die Gleichungen 5.2 und 5.3 festgelegt. Die Verdampfungswärme h_{Verd} im ersten Integral gibt den Beitrag des Arbeitsmittels an. Die beiden letzten Integrale geben den Beitrag der Bindungswärme an, die auf die Kombination des betrachteten Sorbens mit dem eingesetzten Arbeitsstoff zurückzuführen ist.

Bei einer Materialbewertung über diese Methode muss vorsichtig vorgegangen werden, da sie sehr sensibel gegenüber einzelnen Betriebsbedingungen aufgrund der Form der charakteristischen Kurve sein kann. Wird eine Anlage mit Wärmequellen und -senken mit schwankenden Temperaturniveaus betrieben kann sich die Rangordnung der Materialien,

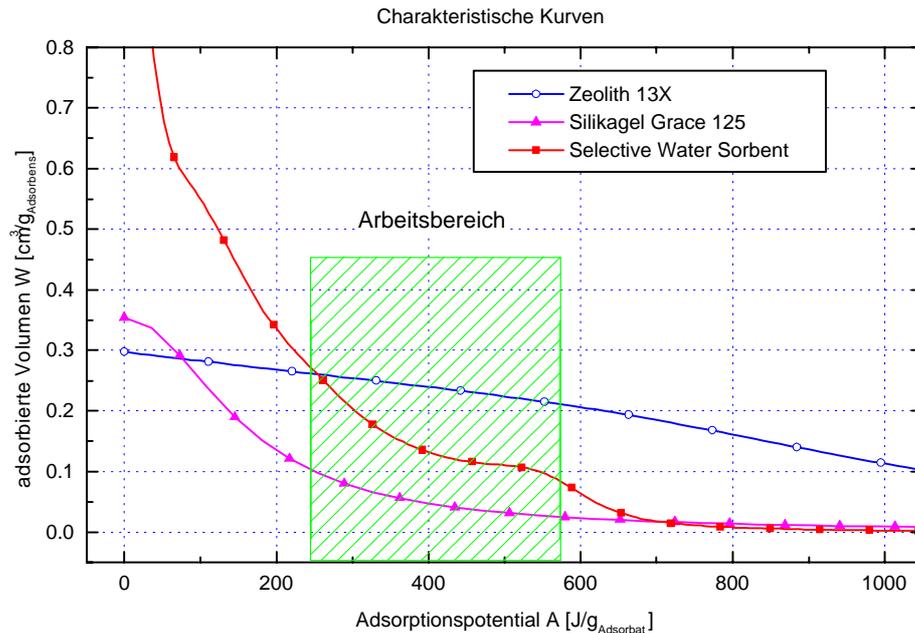


Abbildung 5.3: Bewertung der Sorbentien durch die charakteristische Kurve. Es sind die charakteristischen Kurven von Zeolith 13X, Silikagel Grace 125 und Selective Water Sorbent 1L zu sehen sowie der typische Arbeitsbereich eines Adsorptionszyklus mit den Betriebsbedingungen: $T_{Des} = 120^{\circ}C$, $T_{Ads} = T_{Kond} = 40^{\circ}C$, $T_{Verd} = 7^{\circ}C$ (schraffierter Bereich).

die durch das obere Kriterium aufgestellt wurde, umkehren. Je nach Form der charakteristischen Kurve könnte es passieren, dass eine geringe Erhöhung der minimalen Nutzwärme (und somit der Grenze A_{min}) eine sehr starke Reduktion der umgesetzten Wärme zur Folge hat. Um eine falsche Bewertung zu vermeiden, ist es wichtig, sowohl die obere als auch die untere Grenze zu variieren und die Nutzwärmen bei unterschiedlichen Bedingungen zu berechnen. Erst eine Variation der Betriebsgrenzen um den möglichen Arbeitsbereich im realen Betrieb kann die Bewertung festigen. In Abbildung 5.4 wird deutlich, wie zwei Materialien, die im Maximalbereich ähnliche Werte liefern, bei steigender minimaler Adsorptionstemperatur voneinander abweichen.

Ein nächster Schritt zur Bewertung der Materialien muss die im Betrieb mitgeführte sensible Wärme sowohl des Adsorbens als auch der Wärmetauscher und weiterer Komponenten berücksichtigen. Dies kann anhand eines Wärmebilanzmodells erfolgen.

5.1.3 Bewertung mit einem Wärmebilanzmodell

Als Verfeinerung der Materialbewertung über die charakteristische Kurve bietet sich die Berechnung der umgesetzten Wärmen im Adsorptionszyklus über ein statisches Modell an. Die Berechnung von zu erwartenden Wirkungsgraden mit statischen Wärmebilanzmodellen ist in vielen Publikationen zu finden. So stellen Meunier [Meunier 79] und Adell [Adell 84b] mit vereinfachten Gleichungen für die Stoffdaten im Rahmen des Dubinin-Modells analytische Gleichungen für den Wirkungsgrad einer Kältemaschine auf und vergleichen die Stoffpaare Zeolith-Wasser und Silikagel-Wasser. Auch Guilleminot et. al. [Guilleminot 80] arbeiten mit einem vereinfachten Dubinin-Radushkevich Modell, um Ad-

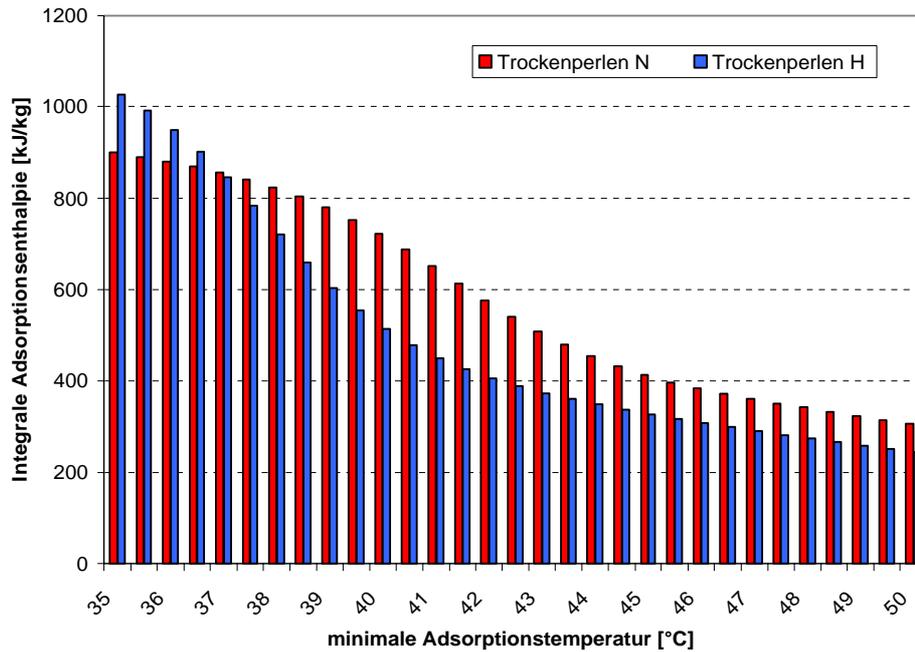


Abbildung 5.4: Vergleich der integralen Adsorptionseenthalpie von Trockenperlen N und Trockenperlen H bei unterschiedlichen minimalen Adsorptionstemperaturen. Die Desorptionsbedingungen sind: $T_{Des} = 120^\circ C$, $T_{Kond} = 35^\circ C$, die Verdampfungstemperatur beträgt $T_{Verd} = 25^\circ C$.

sorptionseenthalpien analytisch zu berechnen. Für die Abschätzung des Wirkungsgrades einer Kältemaschine wird die Adsorptionseenthalpie bei der minimalen Beladung und die Verdampfungseenthalpie des Adsorptivs verwendet. Verglichen werden die Ergebnisse für Zeolith-Wasser, LiBr-Wasser und Aktivtonerde-Wasser bei unterschiedlichen Bedingungen. Chritoph [Critoph 89] verwendet eine Stoffparametrierung nach dem Modell von Dubinin-Astakhov, um die Adsorptionseenthalpie bei der Endbeladung zu berechnen. Zusammen mit der Verdampfungseenthalpie werden COPs für die paare Aktivkohle-Methanol und Aktivkohle-Ammoniak berechnet. Luo [Luo 94] verwendet das Dubinin-Redushkevich Modell, um Beladungswerte zu berechnen. Aus diesem Modell werden analytische Gleichungen für die umgesetzten Wärmen über den gesamten Zyklus hergeleitet und die COPs berechnet. Auch sensible Wärmen werden berücksichtigt. Es werden insgesamt 19 Materialkombinationen bei unterschiedlichen Bedingungen verglichen. Gemeinsam haben alle diese Untersuchungen, dass auf eine vereinfachte Parametrisierung der Stoffdaten mangels genügend experimenteller Daten zurückgegriffen wird.

In dieser Arbeit werden die im Thermoanalytelabor ermittelten Stoffdaten direkt über die charakteristische Kurve verwendet und ein Modell eingeführt, das unabhängig von der Funktionsvorschrift für diese Kurve ist. Es wird nicht auf ein festgelegtes Modell für die charakteristische Kurve zurückgegriffen, sondern eine Funktion gewählt, die die Beladungscharakteristik möglichst genau wiedergibt (Abschnitt 2.3.2). Dies gewährleistet ein realitätsnahe numerische Berechnung der umgesetzten Wärmen, wie die Vergleiche mit kalorimetrischen Messungen gezeigt haben (Abschnitt 4.4.2). Der analytische Ausdruck dieser Funktion ist dabei zweitrangig. Die einfachen Modelle von Dubinin-Radushkevich und Dubinin-Astakhov können insbesondere die Adsorptionsegleichgewichte der Silikagele mit dem Adsorptiv Wasser nicht befriedigend wiedergeben und schließen sich damit für die

Anwendung	T_{verd}	T_{kond}	T_{Adsmi}	T_{Desmax}	$m_{WT} : m_{Sor}$
Kältemaschine	$3^{\circ}C$	$35^{\circ}C$	$35^{\circ}C$	$110^{\circ}C$	2:1
Wärmepumpe	$7^{\circ}C$	$35^{\circ}C$	$35^{\circ}C$	$110^{\circ}C$	2:1

Tabelle 5.2: Randbedingungen für die Anwendung als Kältemaschine und Wärmepumpe als Basis für den Vergleich der Materialien

Material	c_p $kJ/kg_s K$	ρ_b kg_s/m^3	Hersteller	Kommentar
KC-N	$1,01^{\dagger}$	805^{\dagger}	Engelhard	Silikagel, Perlen, mit Binder, engporig
Wi-198	$1,0^{\ddagger}$	750^{\ddagger}	Engelhard	Silikagel, Perlen, mit Indikator, engporig
LE-32	$1,04^{\dagger}$	620^{\dagger}	Engelhard	Silikagel, Perlen, mit Binder, mesoporig
Envisorb B	$1,0^{\ddagger}$	500^{\ddagger}	Engelhard	Silikagel, Perlen mit Aktivkohleanteil
Grace 125	$1,0^{\ddagger}$	750^{\ddagger}	Grace Davison	Silikagel, Granulat
Grace 127 B	$1,0^{\ddagger}$	710^{\dagger}	Grace Davison	Silikagel, Perlen, mit Binder, engporig
Fuji Silysia	$1,0^{\dagger}$	800^{\dagger}	Fuji Silysia	Silikagel (Typ A, 60-200 Mesh), engporig
SWS 1L	$0,88^{\dagger}$	646^{\dagger}	–	Silikagel mit $CaCl_2$ impregniert
13X	$1,04^{\dagger}$	896^{\dagger}	Bayer	Zeolith Typ 13X
NaCa 5A	$1,01^{\dagger}$	801^{\ddagger}	Bayer	Zeolith (KE 154)

Tabelle 5.3: Auswahl einiger Sorbentien, Hersteller Wärmekapazität und Schüttdichte
 † Messwerte, ‡ Literaturwerte

Berechnung der Enthalpien aus. Mit dem im Abschnitt 3.2.1 vorgestellten Wärmebilanzen kann der theoretische COP berechnet werden, die Integrale werden numerisch gelöst.

Das Energiebilanzmodell kommt mit wenigen Parametern aus und berücksichtigt die thermischen Massen von Wärmeübertragern, Adsorbens und Adsorbat. Dadurch lässt sich untersuchen, welchen Einfluß diese Größen auf den Wirkungsgrad haben, und wie sie sich bei unterschiedlichen Materialien und Betriebsbedingungen auswirken.

Im folgenden Abschnitt werden einige im Thermoanalyselabor des Fraunhofer ISE vermessene Materialien mit den drei vorgestellten Bewertungsverfahren verglichen.

5.2 Ergebnisse für einige Stoffpaare

Um das Potential der Materialien in den Anwendungen Wärmepumpe und Kältemaschine zu vergleichen, müssen geeignete Randbedingungen festgelegt werden. In einer internationalen Zusammenarbeit haben Pons, Meunier, Cacciola et. al. [Pons 99] die Modellrechnungen für unterschiedliche Anlagen, Systeme und Stoffpaare in sieben Laboratorien verglichen. Allgemeine Randbedingungen wurden für sechs Anwendungstypen festgelegt wobei, den Autoren die Wahl der Antriebstemperatur frei blieb. In Anlehnung an diese Untersuchung wurden die in Tabelle 5.2 zusammengefassten Werte für die Temperaturen und das Massenverhältnis von Wärmeübertrager zu Adsorbensmasse gewählt. Eine Antriebstemperatur von $110^{\circ}C$ entspricht dem Temperaturbereich, der mit guten Solarflachkollektoren bei einem noch akzeptablen Wirkungsgrad erreicht werden kann.

Aus den rund 40 Materialien die im Thermoanalyselabor vermessen wurden stellen die in Tabelle 5.3 ausgewählten typische Vertreter dar. Es handelt sich überwiegend um Silikagele unterschiedlicher Hersteller, aber auch zwei Zeolithe und zwei modifizierte Silikagele sind vertreten.

Für diese Materialien wurden die drei vorgestellten Vergleichsmethoden für die Anwendungen Wärmepumpe und Kältemaschine ausgewertet. In Tabelle 5.4 sind die Ergebnisse

Material	Wärmepumpe				Kältemaschine			
	$\Delta x_{40^\circ C}$ %	Δx_{real} %	Q_{Sorp} kJ/kg_s	COP_{WP} -	$\Delta x_{40^\circ C}$ %	Δx_{real} %	Q_{Sorp} kJ/kg_s	COP_{KM} -
KC-N	6,1	7,52	210,2	1,50	4,2	5,55	157,6	0,46
Wi-198	6,8	8,46	236,8	1,52	4,8	6,26	177,8	0,48
LE-32	3,1	3,93	109,7	1,35	2,3	3,07	86,7	0,31
Envisorb B	2,9	3,55	98,9	1,37	2,1	2,65	74,9	0,31
Grace 125	6,5	7,76	215,2	1,52	4,6	5,75	161,8	0,47
Grace 127 B	4,5	5,62	152,7	1,47	3,3	4,34	119,5	0,42
Fuji Silysia	5,2	6,31	175,6	1,48	3,7	4,74	133,6	0,43
SWS 1L	15,6	18,9	525,5	1,67	11,1	13,93	393,0	0,64
13X	3,0	5,9	179,0	1,38	2,5	5,34	162,8	0,39
NaCa 5A	1,6	3,45	107,1	1,28	1,3	3,16	98,4	0,30

Tabelle 5.4: Vergleich der Bewertungsgrößen für einige ausgewählte Sorbentien: Beladungshub mit der $40^\circ C$ Isothermen berechnet, wahrer Beladungshub, sorptiv umgesetzte Wärme und Wirkungsgrad. Anwendungen: Wärmepumpe und Kältemaschine.

für eine Wärmepumpe und eine Kältemaschine zusammengefaßt. Für den Beladungshub wurde einerseits jeweils die $40^\circ C$ Isotherme gewählt, andererseits dieser Hub aus der charakteristischen Kurve berechnet. Er ist in Prozent des trockenen Adsorbens angegeben. Mit der charakteristischen Kurve wurde die sorptiv umgesetzte Wärme Q_{sorp} , mit dem Wärmebilanzmodell die Wirkungsgrade COP_{KM} und COP_{WP} berechnet. Dabei wurde die spezifische Wärmekapazität des Wärmeträgers aus Kupfer mit $0.385 kJ/(kg K)$ und einem Massenverhältnis von 2:1 von Wärmeträger zu Sorbens angenommen. Die jeweiligen Betriebsbedingungen sind in Tabelle 5.2 zu finden.

Es ist zu erkennen, dass die Rangordnung, die durch die sorptiv umgesetzte Wärme aufgestellt wird, mit dem Wärmebilanzmodell bestätigt wird. Nur der Vorteil von Wi 198 gegenüber Grace 125 bei der sorptiven Wärme reduziert sich bei näherer Betrachtung mit dem Wärmebilanzmodell. Der mit einer Isothermen berechnete Beladungshub weicht von dem tatsächlich erreichten Hub bei den Silikagelen um durchschnittlich 20% vom realen Wert ab, bei den Zeolithen ist die Abweichung rund 50%. Selbst mit dieser großen Abweichung ist aber auch durch den Beladungshub aus Isothermen eine vergleichende Bewertung der Materialien möglich, die man auch bei genauerer Betrachtung mit dem Energiebilanzmodell bestätigt sieht. In der Abbildung 5.5 sind die Beladungshübe, in der Abbildung 5.6 die sorptiv umgesetzte Wärme aus der charakteristischen Kurve und der Wirkungsgrad aus der Energiebilanzrechnung graphisch dargestellt.

Es ist zu erkennen, dass SWS-1L deutlich mehr Wärme sorptiv umsetzt als alle anderen Materialien. Der Blick auf die Wirkungsgrade rückt den Materialvergleich ins richtige Licht: der erreichte Wirkungsgrad beim SWS 1L ist zwar größer als bei den anderen Materialien, aber nicht so wie die Adsorptionswärme andeuten würde. Zwar ist durch die hohe Adsorptionswärme die Nutzenergie groß, aber auch die Desorptionsenergie wächst im gleichen Maße. Der höhere Wirkungsgrad wird durch das günstigere Verhältnis von sorptiver zu sensibler Wärme erreicht.

Deutlich werden die Auswirkungen dieses Verhältnisses bei steigender Desorptionstemperatur. In Abbildung 5.7 sind zwei Kurvensätze dargestellt: mit durchgezogenen Linien sind die Wirkungsgrade bei Vernachlässigung der Wärmeübertragermasse gekennzeichnet, die gestrichelten Linien zeigen die Wirkungsgrade mit Berücksichtigung der thermischen Masse der Wärmeübertrager, bei einem Massenverhältnis 2:1 zur Adsorbensmasse. Aus den durchgezogenen Kurven ist zu erkennen, dass die Sorbentien unter den gegebenen Be-

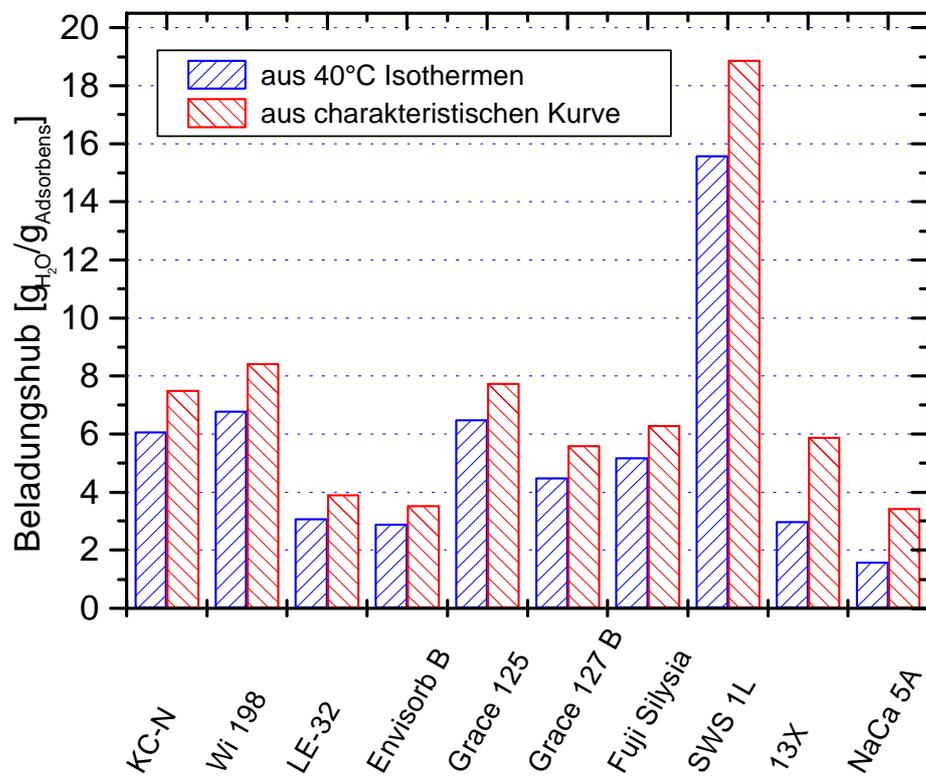


Abbildung 5.5: Beladungshub für eine Wärmepumpe. Berechnet wurde der Hub a) aus einer 40°C Isothermen und b) mit der charakteristischen Kurve.

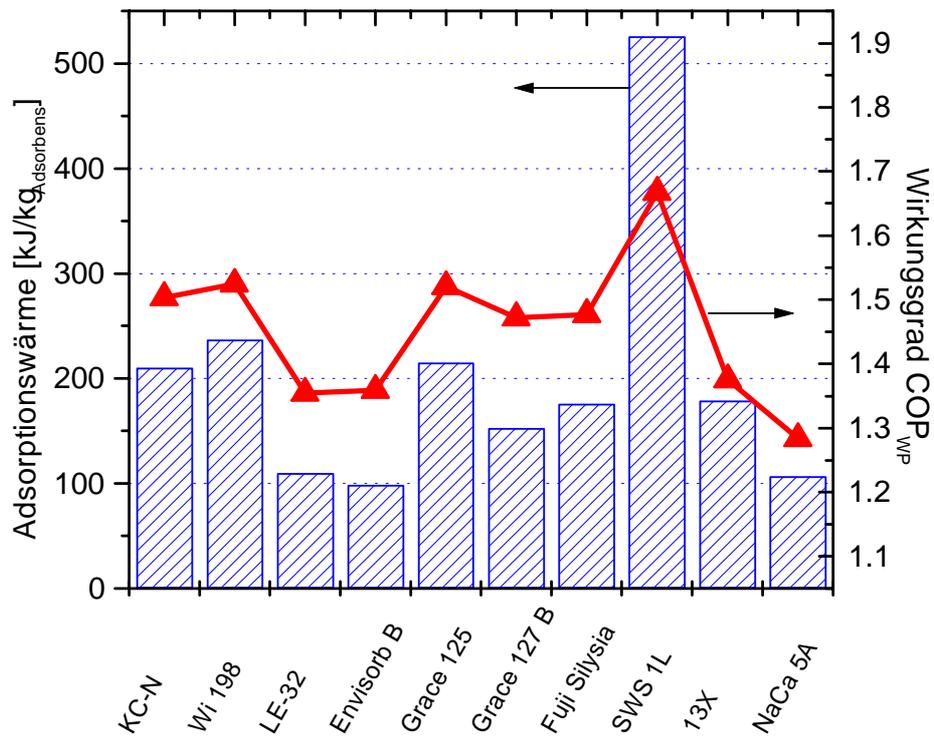


Abbildung 5.6: Sorptiv umgesetzte Wärme und Wirkungsgrad für eine Wärmepumpe. Die sorptiv umgesetzte Wärme wurde direkt aus der charakteristischen Kurve berechnet. Der Wirkungsgrad wurde mit dem Energiebilanzmodell berechnet und berücksichtigt ein Massenverhältnis von 2:1 für die Massen von Wärmeträger zu Adsorbens.

dingungen bei unterschiedlichen Temperaturen ihren maximalen Wirkungsgrad erreichen. Während für die silikagelbasierten Materialien wie Grace 125 und SWS-1L der maximale Wirkungsgrad bei Temperaturen zwischen 100°C und 130°C erreicht wird, liegt der maximale Wirkungsgrad für das Zeolith 13X jenseits von 160°C .

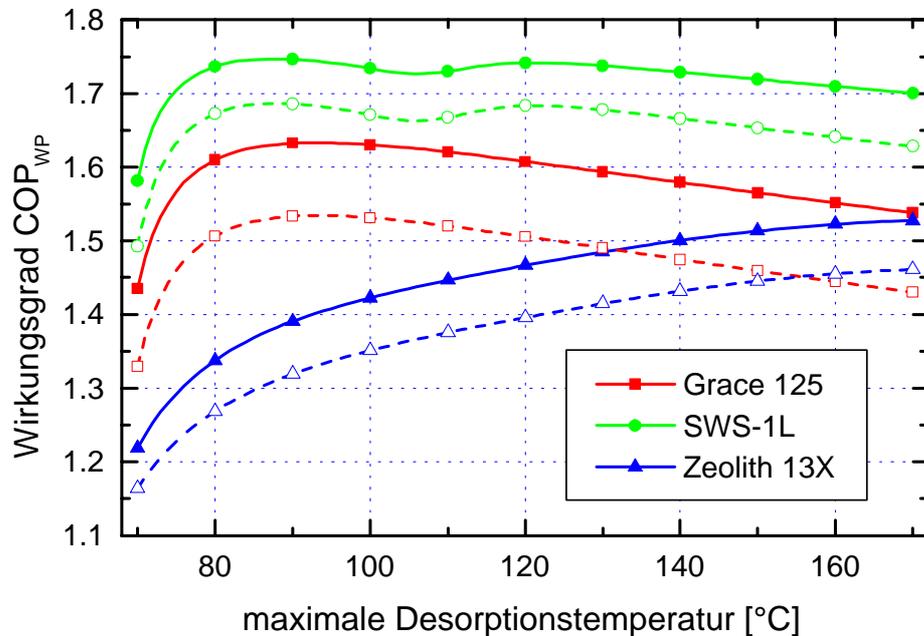


Abbildung 5.7: Wirkungsgrad einer Wärmepumpe mit (gestrichelte Linien) und ohne (durchgezogene Linien) Berücksichtigung der thermischen Masse der Wärmeübertrager. Für das Massenverhältnis $m_{WT} : m_{Sor}$ wurde ein Faktor 2:1 angenommen. Betriebsbedingungen: $T_{Nutz} = 35^{\circ}\text{C}$, $T_{Verd} = 7^{\circ}\text{C}$

Der Wirkungsgrad bei Berücksichtigung der tatsächlich nutzbaren Wärmen und der thermischen Massen der Wärmeübertrager im Reaktor fällt noch mal geringer aus. Bei tiefen Temperaturen bis etwa 150°C ist Zeolith 13X dem Silikagel Grace 125 unterlegen, ab dieser Temperatur weist es einen höheren Wirkungsgrad auf. Ursache ist die hohe Desorptionstemperatur vom Zeolith. Beim Zeolith erlangt die sorptive Wärme erst ab 150°C ein größeres Gewicht gegenüber der sensiblen Wärme. Bei dem Silikagel verhält es sich genau umgekehrt: wird die Desorptionstemperatur erhöht, findet fast kein zusätzlicher sorptiver Umsatz mehr statt, das Material ist schon weitgehend desorbiert und nur noch zusätzliche sensible Wärme wird umgewandelt. Diese trägt nicht zum Wärmepumpeneffekt bei und der Wirkungsgrad nimmt ab. Bei SWS-1L erreicht der Wirkungsgrad bei 110°C ein lokales Minimum, um bei 120°C wieder ein Maximum zu erlangen. Dies Verhalten ist auf den Beladungssprung zurückzuführen, der in der charakteristischen Kurve bei einem Adsorptionspotential von ca. 600J/g zu erkennen ist (Abbildung 4.7).

5.3 Dynamisches Simulationsmodell

Durch die Energiebilanz mit dem statischen Wärmebilanzmodell können wichtige Erkenntnisse über die möglichen Wärmeverhältnisse eines bestimmten Sorptionspaares gewonnen werden. Allerdings kann dieses Modell weder nähere Auskunft über den zeitlichen Leistungsverlauf und die Leistungsdichte geben, noch werden Übertragungseigenschaften der

Wärmetauscher berücksichtigt. Um einen zeitlichen Verlauf des Prozesses zu modellieren, sind dynamische Modelle nötig, die den Wärme- und den Stofftransport sowohl im Sorptionsbett als auch im Verdampfer und Kondensator beschreiben.

Ein sehr detaillierter Ansatz führt über eine räumlich aufgelöste Beschreibung des Wärme- und Stofftransportes durch die Schüttung unter Berücksichtigung der Wärmeleitung und der verschiedenen Übertragungs- und Diffusionskoeffizienten im Reaktor. Dieser Ansatz führt zu partiellen Differentialgleichungen, deren Lösung bei gegebener Adsorbergeometrie meist Methoden mit finiten Elementen bedarf. In unterschiedlichen Veröffentlichungen ([Guillemint 89], [Hermes 95], [Bjurström 84], [Critoph 94] u.a.) werden solche Modelle entwickelt, vorgestellt und diskutiert. Mit diesen Modellen wurden auch Systeme mit mehreren Adsorbentien ([Hajji 91], [Zheng 95]) untersucht, Materialien verglichen ([Sun 95], [Luo 91]) und die Einbindung von Solarenergie bzw. die Simulation eines Reaktors, der in einem Solarkollektor integriert ist ([Arora 94], [Adell 84a], [Jing 94]), durchgeführt. Diese Modelle sind sehr detailliert und geben gut die experimentellen Ergebnisse wieder. Ihre Implementation und Durchführung ist jedoch sehr aufwendig und sie haben den Nachteil, dass jeweils nur eine Geometrie für den Reaktor implementiert wird und jede Änderung in der Konstruktion einer Änderung des Modells bedarf. Für die Entwicklung von Wärmeübertragern im Reaktor sind diese detaillierten Methoden unverzichtbar.

Für den Materialvergleich ist ein einfacherer Ansatz, der auf Effektivgrößen beruht, besser geeignet. In diesem Falle verabschiedet man sich ganz von einer räumlichen Auflösung der Differentialgleichungen und modelliert den Adsorber durch einen oder mehrere Temperaturknoten. Modelle dieser Art kommen mit Effektivgrößen für den Wärme- und Stofftransport aus, können aber keine räumliche Auflösung der Temperatur und Beladungsprofile im Reaktor liefern. Zwei Beispiele dieses Ansatzes sind in [Karagiorgas 87] und [Sakoda 86] zu finden. Der Vorteil dieser Modelle liegt darin, dass keine finiten Elemente für die Lösung der Differentialgleichungen nötig sind, was den Aufwand für die Simulation deutlich reduziert. Der einfache Aufbau der Modelle erlaubt grundlegende Untersuchungen zum zeitlichen Verlauf der Reaktion und eine grundsätzliche Dimensionierung sowohl des Reaktors als auch von Kondensator und Verdampfer, da diese Komponenten auf der gleichen Basis mitsimuliert werden können.

Für den Stofftransport in allen dynamischen Modellen – basierend auf einer räumlichen Auflösung im Reaktor oder auf Effektivgrößen – wird ein lokales Gleichgewicht für die Adsorption angenommen. Die Adsorptionskinetik im Adsorbentienkorn wird gegenüber der Kinetik des Stoff- und -Wärmetransports in der Adsorbentienfüllung des Reaktors vernachlässigt. Jedes Adsorbentienelement im Reaktor ist durch seine Temperatur charakterisiert und befindet sich bei dem anliegenden Druck im Adsorptionsgleichgewicht. Die aktuelle Beladung kann somit durch den Druck, die Temperatur und die Gleichgewichtsgleichungen berechnet werden. Eine Bestätigung, dass diese Modellierung geeignet ist, ergibt sich aus der Tatsache, dass die Adsorptionskinetik deutlich schneller als der Wärmetransport in der Schüttung ist, wie Untersuchungen von Bjurström [Bjurström 84] gezeigt haben.

Da das primäre Interesse dieser Arbeit darin besteht, Materialien zu vergleichen und zu bewerten, wurde ein einfaches Modell auf Basis von Effektivgrößen implementiert. Dieses Modell wurde mit den Meßkurven an einem Testreaktor verifiziert, und die Modellparameter wurden identifiziert.

5.3.1 Modellbildung: Differentialgleichungen für Adsorber, Verdampfer und Kondensator

Das Modell beruht auf folgenden Annahmen:

1. Die Komponenten Adsorber, Verdampfer und Kondensator wurden als Ein-Temperatur-Knoten Modelle erstellt. Durch eine homogene Temperatur $T_{Adsorber}$ im Adsorber werden die Wärmetransporteigenschaften im Adsorber selbst und der Wärmeübertragung vom Wärmeträger zum Adsorbens in einer Größe zusammengefasst. Dieses Modell ist besonders dann geeignet, wenn die Adsorbenschicht geringe Stärke aufweist und der primäre Wärmewiderstand bei dem Übergang auf den Wärmeübertrager liegt. Dies ist der Fall bei dem Testreaktor am Fraunhofer ISE.
2. Der Wärmeübertrager im Adsorber, Kondensator und Verdampfer können durch eine endliche Effektivität ε beschrieben werden. Die Effektivität ist von den Eigenschaften des Übertragungsfluides (c_p, \dot{m}), einem k -Wert und der Fläche A des Wärmeübertragers abhängig. Die Effektivität ε berechnet sich nach:

$$\varepsilon = 1 - \exp\left(-\frac{kA}{\dot{m}c_p}\right) \quad (5.7)$$

Die Übertragungsleistung berechnet sich aus der Temperaturdifferenz zwischen Vorlauf und Adsorber (Abbildung 5.8):

$$P_{WT} = \dot{m}c_p \cdot \varepsilon \cdot (T_{Ads} - T_{Vor}) \quad (5.8)$$

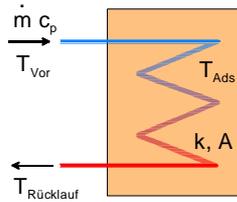


Abbildung 5.8: Wärmeübertrager im Adsorber. Die Temperatur im Adsorber ist homogen und der Wärmeübertrager charakterisiert durch die Übertragungsleistung k und die Fläche A .

3. Im Adsorber werden keine kinetischen Effekte des Adsorptionsprozesses berücksichtigt, das Sorbens ist jederzeit im thermodynamischen Gleichgewicht. Aus dem Druck und der Temperatur im Adsorber kann jederzeit die momentane Beladung berechnet werden.
4. Stofftransport zwischen dem Verdampfer/Kondensator und dem Adsorber wird durch eine effektive Diffusionskonstante β beschrieben. Der Massenstrom zwischen den Komponenten ist proportional zur Druckdifferenz zwischen Adsorber und Verdampfer bzw. Kondensator:

$$\dot{m}_{Dampf} = \beta \cdot (p_{Ads} - p_{Kond/Verd}) \quad (5.9)$$

Mit diesen Annahmen können gekoppelte Differentialgleichungen aufgestellt werden, aus denen die Temperatur und der Druck als Funktion der Zeit berechnet werden. Die entsprechenden Gleichungen sind:

Energiebilanz des Verdampfer/Kondensators

$$(c_{p,fl}m_{fl} + c_p^{WT}m_{WT}) \frac{dT_{Verd}}{dt} = P_{WT} - h_{Verd}\dot{m}_{Dampf} \quad (5.10)$$

Energiebilanz des Adorbers:

$$\left[m_{Sor} \left(c_p^{Sor} + c_p^{Ads} x \right) + c_p^{WT} m_{WT} \right] \frac{dT_{Ads}}{dt} \quad (5.11)$$

$$= P_{WT} - h_{ad} \dot{m}_{Dampf} - m_{Sor} c_p^{Ads} T_{Ads} \frac{dx}{dt} \quad (5.12)$$

Massenbilanzgleichung:

$$\dot{m}_{Dampf} = m_{Sor} \frac{dx}{dt} = \beta \cdot (p_{Verd/Kond} - p_{Ads}) \quad (5.13)$$

Für jede der Komponenten werden außerdem Gleichungen für den Druck und die Verdampfungs- bzw. Adsorptionseenthalpien benötigt, die durch die entsprechenden thermodynamischen Stoffeigenschaften gegeben sind:

$$p_{Verd/Kond}(t) = f(T_{Verd/Kond}) \quad (5.14)$$

$$p_{Ads}(t) = f_{Ads}(T_{Ads}, x) \quad (5.15)$$

$$h_{Verd}(t) = f_{Verd}(T_{Verd}) \quad (5.16)$$

$$h_{Ads}(t) = f_{Ads}(x) \quad (5.17)$$

Die Gleichungen (5.14) bis (5.17) sind reine Stoffcharakteristika. Der Druck im Adsorber (Gleichung 5.15) und die Adsorptionseenthalpie (Gleichung 5.17) werden aus der charakteristischen Kurve berechnet. Die Energie- und Stoffbilanzgleichungen sind über die Zustandsgleichungen gekoppelt und bilden das zu lösende Gleichungssystem. Für die Vorlaufemperaturen der Wärmeübertrager können feste Werte vorgegeben oder durch die Modellierung der Wärmequelle berechnet werden.

5.3.2 Numerisches Verfahren zur Lösung der Differentialgleichungssysteme

Für die Lösung der gekoppelten Differentialgleichungen, die durch die Verbindung der Gleichungen (5.11), (5.13) und (5.10) entstehen, wurde ein numerisches Verfahren nach Runge-Kutta mit einer variablen Schrittweitensteuerung implementiert ([Boehm 93]). Ein Verfahren mit variabler Schreitweite ist in diesen Simulationen nötig, da es während des Prozesses große Zeitabschnitte gibt, bei denen relativ wenig Änderungen zu erwarten sind, während in der Anfangsphase bei der Adsorption große Änderungen statt finden. Diese Diskrepanz kann nur durch eine variable Schrittweite effizient und zufriedenstellend gelöst werden. Die Schrittweite wird automatisch anhand der zu erwartenden Änderungen der Variablen gewählt. Die Lösung der Differentialgleichungen folgt nach dem folgendem Schema:

Zu lösen ist das Differentialgleichungssystem

$$\vec{y}' = \vec{f}(\vec{x}, \vec{y})$$

mit den Anfangswerten \vec{x}_0, \vec{y}_0 .

Für das Berechnungsintervall $[a, b]$ und die Schrittweite h werden die Vektoren \vec{f}_0, \vec{f}_1 ,

\vec{f}_2 , \vec{F}_2 und \vec{F}_3 berechnet (\vec{e} ist der Einheitsvektor):

$$\begin{aligned}\vec{f}_0 &= \vec{f}(\vec{x}_k, \vec{y}_k) \\ \vec{f}_1 &= \vec{f}(\vec{x}_k + h \cdot \vec{e}, \vec{y}_k + \vec{f}_0 \cdot h) \\ \vec{f}_2 &= \vec{f}(\vec{x}_k + \frac{1}{2}h \cdot \vec{e}, \vec{y}_k + \frac{1}{4}\vec{f}_0 + \frac{1}{4}\vec{f}_1) \\ \vec{F}_2 &= \frac{1}{2}\vec{f}_0 + \frac{1}{2}\vec{f}_1 \\ \vec{F}_3 &= \frac{1}{6}\vec{f}_0 + \frac{1}{6}\vec{f}_1 + \frac{2}{3}\vec{f}_2\end{aligned}$$

Die neue Schrittweite wird durch die Differenz $\delta = \|\vec{F}_2 - \vec{F}_3\| = \max_i |F_2^i - F_3^i|$ bestimmt:

$$h_\delta = h\sqrt{\frac{\varepsilon}{\delta}}$$

wobei ε eine festgelegte Toleranz ist. Ist $h_\delta < h$, wird h_δ als neue Schrittweite h gewählt und die Größen \vec{f}_0 , \vec{f}_1 , \vec{f}_2 , \vec{F}_2 und \vec{F}_3 neu berechnet. Der Prozeß wiederholt sich, bis die Abbruchbedingung $h_\delta \not< h$ erfüllt ist. Ist die Schrittweite festgelegt, berechnet sich der neue Punkt der Funktion aus

$$\begin{aligned}\vec{x}_{k+1} &= \vec{x}_k + \vec{e} \cdot h \\ \vec{y}_{k+1} &= \vec{y}_k + h \cdot \vec{F}_{p+1}\end{aligned}$$

Für den nächsten Simulationsschritt wird die letzte Schrittweite für den ersten Versuch beibehalten.

5.3.3 Parameteridentifikation und Ergebnisse der dynamischen Modellierung

Zur Parameteridentifikation sowie zum Test des vorliegenden Modells wurden Simulationsrechnungen für eine einstufige Anlage mit Messungen an einem am Fraunhofer ISE konstruierten Testreaktor verglichen. Dieser Testreaktor wurde im Rahmen einer Diplomarbeit konstruiert und ausführlich vermessen [Luginsland 98]. Eine Abbildung des Versuchsaufbaus, des Testreaktors und des Wärmeübertragers ist im Anhang C zu finden. Untersucht werden soll die Frage, inwiefern dieses einfache Modell den Prozeßablauf in einem Adsorptionsreaktor wiedergeben und die gemessenen Leistungsdaten reproduzieren kann. Außerdem sollen die Effektivparameter des Modells, die nicht direkt durch Messungen zugänglich sind, wie der Wärmeübertragungskoeffizient k und der Diffusionskoeffizient β , bestimmt werden. Bei diesen Parametern handelt es sich um Effektivparameter, die sich durch ein kompliziertes Zusammenspiel von mehreren Einzelparametern zusammensetzen. Der Wärmeübertragungskoeffizient k setzt sich beispielsweise aus den Wärmeübergangskoeffizienten des Wärmeträgerfluides auf den Wärmeübertrager, einem weiteren Übergangskoeffizient zwischen dem Wärmeübertrager und der Schüttung und den Wärmeleitkoeffizienten innerhalb des Wärmeübertragers und der Schüttung zusammen. Da diese Einzelfaktoren nur in einer sehr detaillierten Untersuchung und dann auch nur für die untersuchte Anordnung zugänglich sind, ist die vorliegende Simulation mit Effektivparametern ein sinnvoller Ansatz.

Im Zusammenhang mit dem vermessenen Testreaktor wurden in dem Modell noch folgende Vereinfachungen vorgenommen:

- Die Konstruktion des Verdampfers und Kondensators als überflutete Komponenten lassen zu, dass die Behältermasse für die thermischen Kapazitätsberechnung mit berücksichtigt wird. Sowohl im Verdampfer als auch im Kondensator steht das Kondensat vollständig mit der Behälterwand in Kontakt. Anders ist es für den Adsorber: konstruktionsbedingt ist das Sorbens und der Wärmetauscher nur an der Deckelfront mit dem Behälter in thermischen Direktkontakt. Dies legt nahe, den Reaktorbehälter als thermische Masse zu vernachlässigen, zumal experimentell beobachtet wurde, dass die Temperatur der Reaktorwand nur in sehr geringem Maße der Wärmeübertragertemperatur folgt.
- Verluste zur Umgebung werden nicht berücksichtigt. Die Behälterwand zeigte in den Messungen zwar einen Temperaturanstieg, der aber stark von der Wärmetauschertemperatur abwich. Sollen die Behältermassen berücksichtigt werden, muss ein weiterer Temperaturnoten für die Behälterwand eingeführt werden. Dies wurde in diesen Rechnungen nicht durchgeführt. Auch wenn Kondensator und Verdampferbehälter für die thermische Masse berücksichtigt wurden, ist auch hier der Wärmeverlust an die Umgebung der Einfachheit halber vernachlässigt worden, was aufgrund der guten Isolation und den relativ geringen Temperaturen gerechtfertigt erscheint.
- Für die Parameteridentifikation wurden die gemessenen Vorlauftemperaturen von Verdampfer, Kondensator und Adsorber für die Berechnung herangezogen. Diese Werte wurden in den Gleichungen als Vorlauftemperaturen verwendet. Somit ist gewährleistet, dass mit den tatsächlichen Vorlauftemperaturen gerechnet wurde und die eventuellen Abweichungen zwischen gemessenen und modellierten Wärmeströmen nicht durch eine ungenaue Modellierung der Vorlauftemperaturen verursacht werden.

Zur Identifikation der Parameter wurden mit einer Meßdatei eine Simulation durchgeführt und die gemessenen und berechneten Leistungskurven verglichen. Auf einen Vergleich der Druck- und Temperaturkurven im Adsorber wurde verzichtet, da zu erwarten ist, dass diese Werte nicht übereinstimmen werden. Zwar wurde die Reaktortemperatur mit vier Temperatursensoren im Reaktor, die direkt im Plattenwärmeübertrager in der Schüttung plazierte waren, gemessen, aber die verwendeten Sensoren waren zu groß, um die Temperatur des Adsorbens wiederzugeben. Die gemessene Reaktortemperatur spiegelt eher die Temperatur des Wärmeübertragers wieder als die des Adsorbens, auch wenn die Konstruktion des Übertragers und die dünne Adsorbenschicht zwischen den Übertragerplatten (siehe Abbildung C.4) sehr ähnliche Temperaturen erwarten lassen. Die Druckmessung wurde an einem Vakuumanschluß am Adsorberbehälter gemessen. Auch dieser Wert spiegelt nicht den Gleichgewichtsdruck bei der Adsorption wieder, sondern einen mittleren Druck im Reaktor. Ein Vergleich mit dem simulierten Druck ist somit nur bedingt aussagekräftig. Die Leistungskurven dagegen werden in Simulation und Messung beide an der Vor- und Rücklauftemperatur der entsprechenden Komponente ausgewertet, eine Vergleichbarkeit ist somit zu erwarten. Abbildung 5.9 zeigt die gemessenen und berechneten Leistungskurven des Adsorbens und Kondensators für den Referenzfall mit eingestellten Temperaturen 110°C bei der Desorption, 7°C für den Verdampfer und 35°C für den Kondensator.

Ein Vergleich der Kurven zeigt, dass der Leistungsverlauf des Adsorber über eine Messreihe mit einer hohen Deckung durch die Simulation wiedergegeben werden kann. Insbesondere in der Desorptionsphase – positive Leistung in der Abbildung 5.9 – wird die Messung nahezu deckungsgleich wiedergegeben. Abweichungen sind beim Adsorber in der Adsorptionsphase auszumachen, wo die simulierte Leistung durchweg etwas größer als die

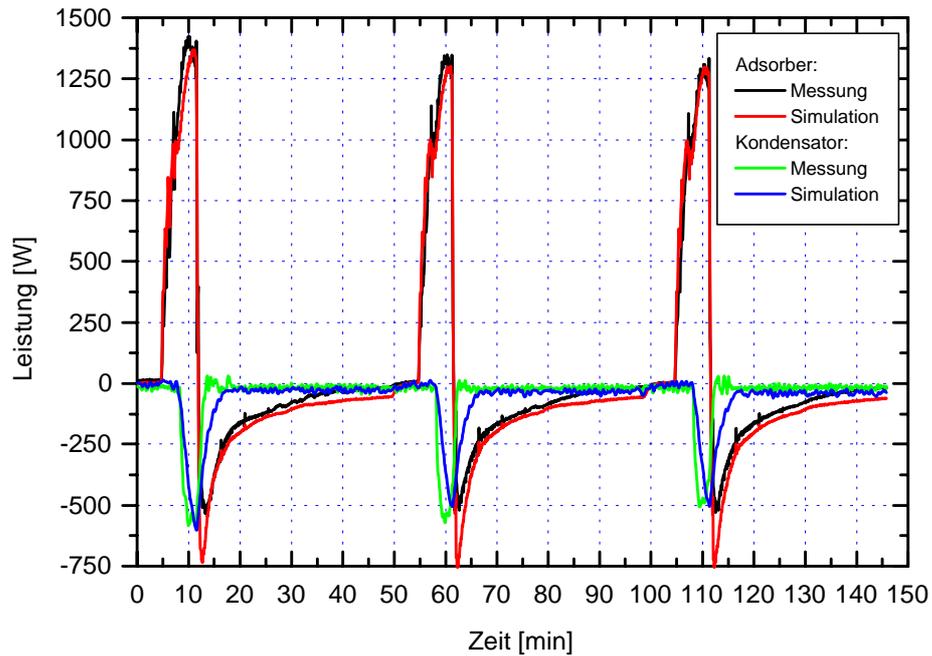


Abbildung 5.9: Vergleich der gemessenen und gerechneten Leistungskurven für die Betriebsbedingungen: Desorption: 110°C, Nutzwärme: 35°C, Verdampfer: 7°C

Parameter	Einheit	Verdampfer	Kondensator
c_p Arbeitsfluid [†]	$[kJ/(kg K)]$	4.19	4.19
c_p Behälter [‡]	$[kJ/(kg K)]$	0.732	0.732
Masse Behälter [‡]	$[kg]$	9.4	9.4
c_p Wärmeträger [†]	$[kJ/(kg K)]$	4.2	4.2
k -Wert Wärmeübertrager*	$[kW/(m^2 K)]$	0.4	0.4
Übertragungsfläche A [‡]	$[m^2]$	0.17	0.17
c_p^{WT} Wärmeübertrager [†]	$[kJ/(kg K)]$	0.39	0.39
m_{WT} Masse Wärmetauscher [‡]	$[kg]$	1.35	1.35

Tabelle 5.5: Parameter der dynamischen Simulation für Verdampfer und Kondensator. [†]Literaturwerte, [‡]Messwerte, *in der Simulation optimierte Werte

gemessene ist. Die Wiedergabe des Kondensators ist nicht so gut: der simulierte Verlauf ist träger als die Messung, die abgegebene Leistung klingt in der Simulation langsamer als in der Messung ab.

Alle im Modell verwendeten Parameter sind in den Tabellen 6.3 und 6.4 zusammengefasst. Dort ist auch gekennzeichnet, welche Parameter angepasst, welche direkt gemessen, und welche aus der Literatur entnommen wurden. Besonderer Augenmerk wurde hier auf den Adsorber gelegt, da dieser die wichtigste Komponente darstellt. Der Verdampfer und Kondensator wurde nur zweitrangig betrachtet, da diese Komponenten, wie sich in den Messungen am Testreaktor gezeigt hat, nicht geeignet dimensioniert waren.

In Abbildung 5.10 ist der mit dem Simulationsprogramm errechnete Prozesszyklus dargestellt. Alle eingezeichneten Punkte sind für das gleiche Zeitintervall dargestellt. Ein hohe Punktedichte bedeutet daher ein langsames, eine geringe Punktedichte ein schnelles Fortschreiten des Prozessabschnittes. Die dargestellte Beladung wird unter den Annah-

Parameter Adsorber	Einheit	
Adsorbensmasse m_{Sor} ‡	[kg]	1.47
c_p^{Sor} Adsorbens ‡	[kJ/(kg K)]	1
c_p^{Ads} Adsorbat †	[kJ/(kg K)]	2.5
effektive Diffusion β *	[kg/(bar s)]	0.005
k -Wert Wärmeübertrager*	[kW/(m ² K)]	0.09
Übertragungsfläche A ‡	[m ²]	1.16
c_p^{WT} Wärmeübertrager †	[kJ/(kg K)]	0.39
m_{WT} Masse Wärmetauscher ‡	[kg]	3

Tabelle 5.6: Parameter des Adsorbers für die dynamische Simulation †Literaturwerte, ‡Messwerte, *in der Simulation optimierte Werte

men des Modells erreicht. Es kann nicht festgestellt werden, ob in der Messung tatsächlich diese Beladungen erreicht wurden, da sie nicht gemessen werden konnten. Die gemessene Temperatur und der Druck ist zur Berechnung der experimentellen Beladung im Reaktor ungeeignet, da diese beiden Werte nicht den tatsächlichen Gleichgewichtswert für das Adsorbens wiedergeben.

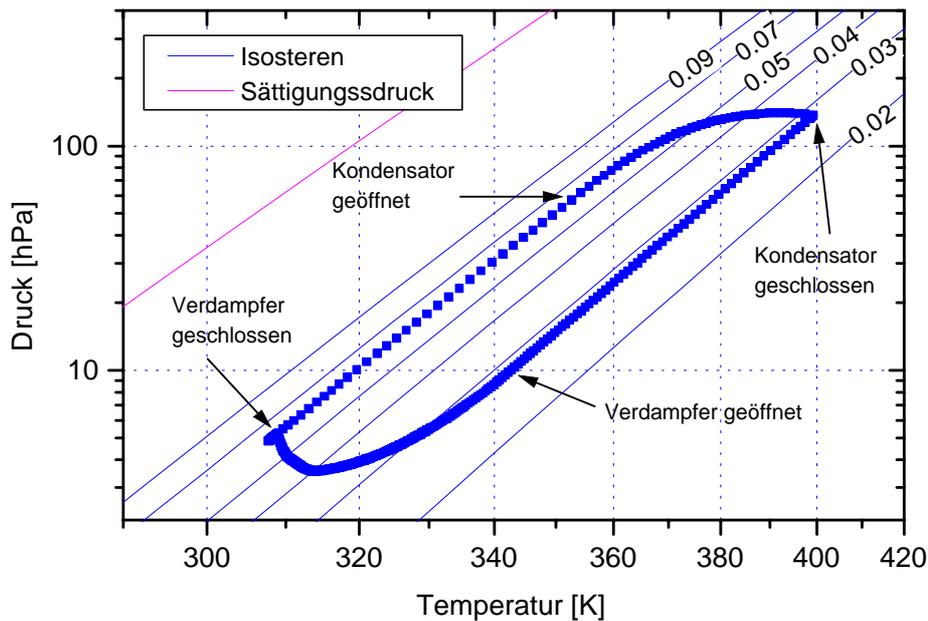


Abbildung 5.10: Simulierter Prozesszyklus im Isosterenfeld für die Referenzmessung des Technikumadsorbers. Alle eingezeichneten Punkte sind für das gleiche Zeitintervall von fünf Sekunden dargestellt. Sorbens: Silikagel Grace 125; Messung: Desorption 110°C, Nutzwärme 35°C, Verdampfung: 7°C.

In Abbildung 5.11 sind die experimentellen und errechneten Wirkungsgrade für unterschiedliche Nutzwärmeniveaus dargestellt. Es sind zwei errechnete COPs aufgeführt: den Wert von COP_{theor} erhält man aus der rein statischen Energiebilanz nach der Methode von Abschnitt 3.2 und den eingestellten Temperaturen. Den COP_{sim} erhält man aus der dynamischen Simulation und den mit diesem Modell errechneten Wärmemengen. Für die gemessenen Wärmeverhältnisse sind auch zwei unterschiedliche Werte aufgeführt:

COP_{exp} ist der experimentell ermittelte COP, COP_{korr} ist der experimentell ermittelte Wert, der mit berechneten Verlusten korrigiert wurde. Bei der Betrachtung der Messprotokolle wurde festgestellt, dass mit jedem weiteren Zyklus die Wärmeverluste kleiner wurden. Dies deutete darauf hin, dass noch kein stationärer Zustand erreicht wurde. Ein stationärer Zustand konnte erst nach vielen Zyklen (>10 Zyklen) erreicht werden. Da der Zeitaufwand für solche Messungen sehr groß gewesen wäre, wurden die Verluste während der instationären Zyklen rechnerisch ermittelt und in der Auswertung berücksichtigt. Die Messungen zur Ermittlung der thermischen Verluste und die Simulation dieser Messung ergaben eine sehr gute Übereinstimmung der Temperaturkurven. Allerdings ist die Abschätzung der thermischen Verluste nur im Bereich von $\pm 20\%$. Eine weitere größere Fehlerquelle bei den experimentell ermittelten Wärmeverhältnissen war die Kondensationsenergie und Abweichungen zwischen der in einem Zyklus ermittelten Adsorptions- und Desorptionsenergie. Die Kondensationsenergie konnte wegen einer ungünstigen Dimensionierung des Kondensators für den vorliegenden Reaktor nur sehr schlecht ermittelt werden (die Temperaturunterschiede zwischen Vorlauf und Rücklauf war nur minimal). Abweichungen zwischen Adsorptions- und Desorptionsenergie könnten von zusätzlichem Verlust von Wasserdampf an den Behälterwänden oder Zuleitungen herrühren, die in der Verlustberechnung nicht berücksichtigt werden konnten. Eine detaillierte Untersuchung des experimentellen Aufbaus und deren Auswertung ist in der Diplomarbeit von F. Luginsland [Luginsland 98] zu finden.

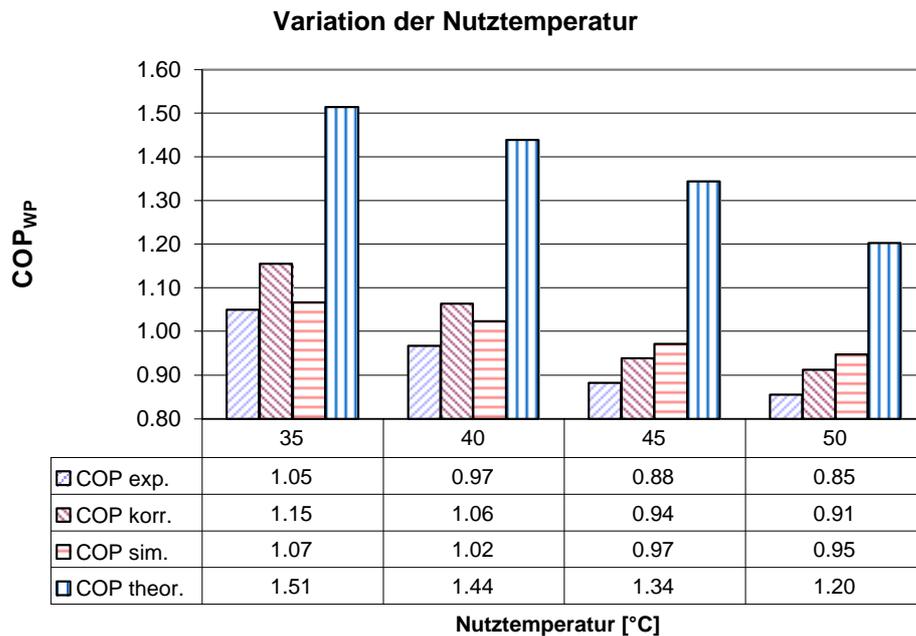


Abbildung 5.11: Vergleich von gemessenen und berechneten Wirkungsgraden am Testreaktor des Fraunhofer ISE. COP_{exp} : experimenteller Wert ohne Verlustkorrektur; COP_{korr} : experimentell mit Verlustkorrektur; COP_{sim} : mit dem dynamischen Modell errechnet; COP_{theor} : theoretischer COP aus dem statischen Modell. Desorptionstemperatur $110^{\circ}C$, Verdampfungstemperatur: $7^{\circ}C$

Unter Berücksichtigung dieser Randbedingungen kann festgestellt werden, dass die in Abbildung 5.11 vorgestellten simulierten und experimentellen Wirkungsgrade zufriedenstellend übereinstimmen. Es ist nicht zu übersehen, dass die mit dem statischen Wärme-

bilanzmodell ermittelten Wirkungsgrade COP_{theor} deutlich über den wirklich erreichten Werten liegen, auch wenn der abnehmende Trend mit steigender Nutztemperatur wiedergegeben wird. Die Ursache dieser deutlichen Abweichung liegt vorwiegend darin, dass der Gleichgewichtsdruck bei der Desorption deutlich höher lag als geplant. Bei einer Kondensationstemperatur von $35^{\circ}C$ wäre ein Druck von ca. 56 hPa zu erwarten, simuliert wurde aber ein Druck von über 100hPa. Bei diesem Druck ist auch die theoretische Endbeladung nicht zu erreichen und der sorptive Umsatz kleiner. Auch der Verdampfungsdruck ist tiefer als erwartet, was noch einmal den Umsatz reduziert.

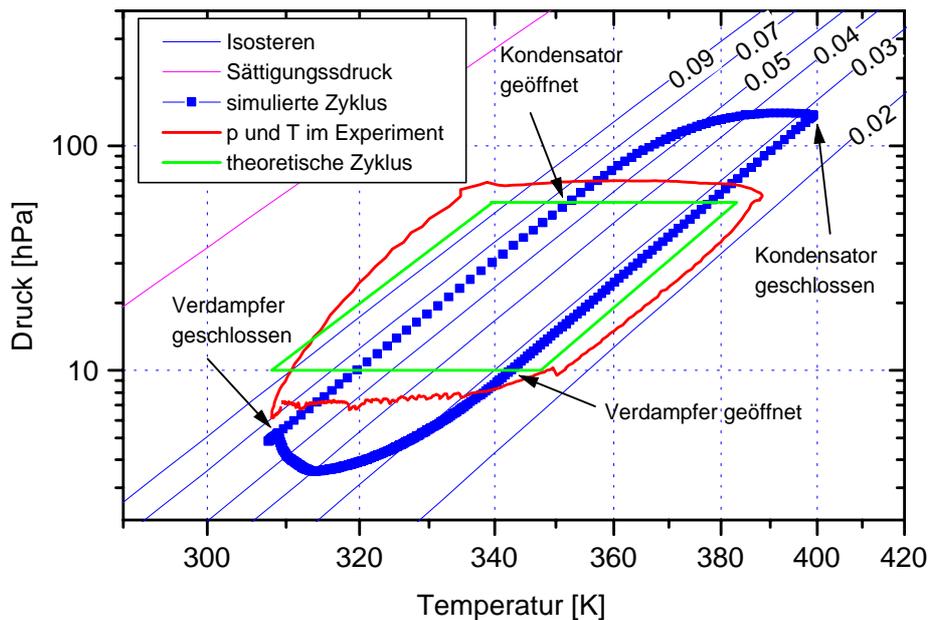


Abbildung 5.12: Zyklus im Isosterenfeld. Eingezeichnet sind der simulierte Zyklus (Punkte mit konstanten Zeitintervallen, (5s)), der gemessene Druck und Temperaturen im Adsorber und der ideale Zyklus bei den vorgewählten Betriebsbedingungen ($110^{\circ}C$ Desorption, $35^{\circ}C$ Nutztemperatur, $7^{\circ}C$ Verdampfung)

In Abbildung 5.12 ist nochmals der simulierte Zyklus dargestellt, zusammen mit dem idealen Zyklus und dem gemessenen Druck und Temperatur im Adsorber. Die drei Zyklen weichen deutlich voneinander ab. Die gemessenen Werte zeigen, dass der geplante Zyklus anhand der beobachteten Werte für Druck und Temperatur durchgeführt wurde. Der reale Zyklus für das Adsorbens verlief jedoch entsprechend der simulierten Werte. Die gemessenen Werte geben dadurch ein verfälschtes Bild des tatsächlich abgelaufenen Zyklus. Wäre der Zyklus verlaufen wie die gemessenen Druck- und Temperaturkurve suggerieren, hätte ein deutlich größerer Wärmeumsatz als der tatsächlich beobachtete erfolgen müssen, da der Beladungshub größer ausgefallen wäre (von maximal rund 11% bis minimal rund 2% Beladung). Ein solcher Beladungshub wird durch den idealen Zyklus vorhergesagt, mit der Folge eines deutlich größeren COPs. Der ideale COP_{theor} wird nicht erreicht, da der Beladungshub real tiefer liegt. Das vermeintliche Gleichgewicht bei $110^{\circ}C$ und $56,2hPa$ Druck wird im Adsorber nicht erreicht. Der in der Simulation errechnete Druck liegt bei rund $135hPa$, die Temperatur bei $125^{\circ}C$. Diese hohe Temperatur wurde simuliert, weil bei diesen Punkten die experimentelle Vorlauftemperatur zum Adsorber einen maximalen Wert von $140^{\circ}C$ erreicht, die sich in den experimentell ermittelten Temperaturen im

Adsorber nicht widerspiegelt. Der Diffusionskoeffizient β ist für die Druckdifferenz zwischen Adsorber und Kondensator verantwortlich: Während im Adsorber ein Druck von etwa $69hPa$ gemessen wird, ergibt die Simulation einen Druck bis maximal $135hPa$. Dieser Druck ist nötig, um bei dem ermittelten Wert von β den Gasstrom zwischen Adsorber und Kondensator aufrecht zu erhalten, so dass der Reaktor die gemessene Desorptionsleistung aufnimmt. Die Desorptionsphase wurde abgebrochen, bevor der Gleichgewichtsdruck auf das Niveau des Kondensators abklingen konnte. Dies hatte experimentelle Gründe: die Desorptionsphase wurde beendet, sobald die gemessene Adsorbentemperatur die vorab festgelegte Grenze überschritten hatte (in dieser Messung $110^\circ C$).

Ähnlich ist es in der Adsorptionsphase: der Gleichgewichtsdruck im Adsorber ist tiefer als im Verdampfer, und so wird beim Beenden der Adsorptionsphase nicht die maximale Beladung von rund 11%, sondern nur knapp 7% erreicht. Der Diffusionskoeffizient β ist wieder für diese Druckdifferenz zwischen Adsorber und Verdampfer verantwortlich. Auch die Adsorptionsphase wurde experimentell vor dem Erreichen des angestrebten Gleichgewichtswertes abgebrochen: diese Phase wurde beendet sobald die gemessene Adsorbentemperatur die vorab festgelegte minimale Adsorptionstemperatur unterschritten hatte (hier $35^\circ C$). Wie die Simulation zeigt, war dabei das erste Gleichgewicht noch nicht erreicht.

5.4 Zusammenfassung

In dem vorliegenden Kapitel wurden unterschiedliche Verfahren zur Bewertung von Stoffpaaren für die Anwendung in einem Wärmetransformationszyklus vorgestellt. Liegt nur minimale Information über das Stoffpaar vor – z.B. in Form einer einzigen Isothermen – läßt sich eine erste Abschätzung des zu erreichenden Beladungshubes nach Gleichung 5.1 ermitteln. Diese Maßzahl gibt einen Anhaltspunkt zum Abschätzen des Materialpotentials. Nachteil ist, dass unterschiedliche Adsorptive nur schlecht verglichen werden können, da keine Information über die Bindungsenthalpie gegeben ist. Auch ist das Verfahren ungenau, wenn Isothermen vorliegen, die weit von der minimalen Adsorptionstemperatur entfernt sind.

Abhilfe schafft die Bewertung über die charakteristische Kurve. Kann sie berechnet werden, liegt die gesamte Gleichgewichtsinformation vor, und genaue Wärmeumsätze können zwischen den Betriebspunkten berechnet werden. Zur belastbaren Erstellung der charakteristischen Kurve sind jedoch mindestens zwei bis drei Isothermen oder Isobaren nötig sowie detaillierte Daten über das Adsorptiv. Mit diesem Verfahren können Stoffpaare mit unterschiedlichen Adsorptiven unter den zu berücksichtigenden Betriebsbedingungen einheitlich verglichen werden. Als Ergebnis erhält man die im Reaktor, Verdampfer und Kondensator umgesetzten Wärmen, die dem Sorptionsprozeß zuzuschreiben sind. Nicht berücksichtigt werden sensible Wärmen.

Hier setzt die statische Wärmebilanzierung über den Kreisprozeß an. Durch die Berechnung der Wärmeumsätze in jedem Abschnitt des Kreisprozesses können die sensiblen Wärmen, die in jedem Abschnitt des Prozesses auftreten, berücksichtigt werden. Auch thermischen Massen von Behälter oder Wärmeübertragern können einbezogen werden. Dies ergibt eine realistischere Abschätzung der tatsächlich umgesetzten Wärme und die Möglichkeit, zwischen sorptiven und sensiblen Beiträgen zu unterscheiden. Über diese Wärmebilanz können sinnvolle Wirkungsgrade berechnet werden, die an die konstruktiven Gegebenheiten der Maschine angepaßt sind.

Die Wirkungsgradberechnung über ein Wärmebilanzmodell setzt voraus, dass die angestrebten Endbeladungen sowohl in der Desorptions- als auch in der Adsorptionsphase vollständig erreicht werden. Weiterhin wird von einem idealisierten Zyklus mit isobaren

Ad- und Desorptionsabschnitten ausgegangen und es kann keine Aussage über die Leistung der Maschine getroffen werden. Auch wenn die angestrebten Endbeladungen im realen Betrieb erreicht werden könnten, führt dies zu keinem sinnvollen Betrieb, da die Leistung der Maschine einbrechen würde. Weiterhin können streng isobare Phasen mit vertretbarem technischen Aufwand nicht realisiert werden: die Wärmeträger müßten für nur sehr kurzzeitige Leistungsspitzen ausgelegt werden. Um das zeitliche Verhalten der Maschine zu untersuchen, ist eine dynamische Simulation erforderlich. Für eine dynamische Simulation müssen weitere stoff- und anlagenspezifische Größen eingeführt werden, wodurch ein reiner Materialvergleich immer schwieriger wird. Deshalb wurde hier ein einfaches dynamisches Modell gewählt, das sich auf wenige Effektivgrößen stützt. Es wurde gezeigt, dass dieses Modell trotz aller Vereinfachungen geeignet ist, den dynamischen Verlauf des Prozesses zu beschreiben. Die errechneten Wärmeverhältnisse liegen deutlich näher an den experimentell ermittelten, als dies bei dem statischen Modell der Fall ist. Die dynamische Simulation gibt Aufschluß über den zeitlichen Verlauf des Prozesses im Adsorbens. Ursachen für die Abweichungen zwischen dem tatsächlich erreichbaren und dem theoretisch möglichen Wirkungsgrad können untersucht und konstruktive Varianten ausprobiert werden. Gleichzeitig ist die Anzahl der Parameter gering, so dass ein Materialvergleich weiterhin möglich ist. Die Einfachheit des Modells erlaubt zudem eine Simulation mehrstufiger Zyklen mit geringem Aufwand, wie im folgenden Kapitel dargestellt wird.

Kapitel 6

Simulation einer zweistufigen Adsorptionswärmepumpe

Als Anwendung wurde eine zweistufige Adsorptionswärmepumpe untersucht. Ziel dieser Untersuchungen¹ war die Entwicklung einer mehrstufigen Adsorptionswärmepumpe zur Raumheizung. Angestrebt wurde, eine Anlage zu entwickeln, die im Vergleich zu verfügbaren Heiztechnik (Brennwerttechnik) die Primärenergieausnutzung um einen Faktor 2 verbessert. Der entscheidende Ansatz zur Verwirklichung dieser Zielsetzung ist die Verwendung einer neuartigen, zweistufigen Technik. Gegenüber einer einstufigen Adsorptionswärmepumpe wird in diesem mehrstufigen Prozess die Wärmetransformation mehrfach durchgeführt und somit ein höherer Wirkungsgrad erzielt. Es gibt eine große Anzahl von Möglichkeiten für mehrstufige Zyklen, eine umfassende Zusammenstellung wurde von Alefeld als Patent angemeldet [Alefeld 85]. Im vorliegenden Vorhaben wurde die mehrfache Wärmetransformation durch den Einsatz von zwei in ihren Adsorptionseigenschaften unterschiedlichen Sorptionsmaterialien erreicht. Ein Material mit hoher Bindungsenthalpie wird dazu genutzt, den Zyklus eines Materials mit niedriger Bindungsenthalpie anzutreiben. Die Desorption des Reaktors mit dem schwächer bindenden Adsorbens erfolgt sowohl mit der freiwerdenden Wärme im Kondensator des stärker bindenden Materials als auch der in diesem Reaktor anfallenden Adsorptionswärme. Dabei wird Wärme jeweils aus der Umgebung auf das Nutztemperaturniveau gepumpt. Mit dieser Anordnung wird die hochgradige Wärme zweifach genutzt, und es ist ein theoretisch maximaler Wirkungsgrad von 4 möglich. Realistische Abschätzungen lassen ein realisierbares Wärmeverhältnis um den Faktor 2 erwarten. Der Prozesszyklus wurde auf der 6th International Conference on Fundamentals of Adsorption [Schawe 98] vorgestellt.

In diesem Kapitel wird der untersuchte Prozesszyklus vorgestellt und die Simulationsrechnungen zur Auswahl der Materialien mit Hilfe des dynamischen Simulationsmodells aus Kapitel 5, Abschnitt 5.3 untersucht.

6.1 Prozesszyklus und Modell

Das System besteht aus zwei getrennten Adsorptionsreaktoren: einem Hochtemperaturadsorber (HT-Adsorber) und einem Niedertemperaturadsorber (NT-Adsorber). Im HT-Adsorber wird ein Material mit großen Bindungskräften eingesetzt, bei dem die Desorptionstemperaturen höher liegen, im NT-Adsorber dagegen eines mit geringen Bindungs-

¹Diese Untersuchungen wurden im Rahmen eines von der Stiftung Energieforschung Baden-Württemberg geförderten Projektes durchgeführt.

kräften, damit die Temperatur aus der ersten Stufe ausreicht, um ihn weitgehend zu desorbieren. Für jeden Adsorber ist jeweils ein Kondensator (HT- und NT-Kondensator) vorgesehen. Ein gemeinsamer Verdampfer, der je nach Prozessschritt mit dem einem oder anderen Adsorber in Verbindung steht, versorgt beide Reaktoren. Durch diesen Aufbau sind nur solche Stoffpaare einsetzbar, die mit dem gleichen Arbeitsmittel auskommen. Beide Reaktoren sind durch einen strömenden Wärmeträger miteinander verbunden, durch den ein Wärmeaustausch zwischen den Reaktoren stattfinden kann.

Eine Wärmequelle hoher Temperatur (HT-Quelle) wird an den HT-Adsorber angeschlossen und liefert die Antriebswärme. Einer Wärmequelle niedriger Temperatur (Umweltwärme) muss für den Verdampfer (NT-Quelle) vorgesehen werden. Die Wärmesenke, die den Nutzwärmekreis darstellt, wird abwechselnd je nach Abschnitt des Prozesses an den NT-Kondensator, den HT-Kondensator oder den NT-Reaktor angeschlossen. Abbildung 6.1 zeigt den prinzipiellen Aufbau der 2-stufigen Anlage. In Abbildung 6.2 ist der zu Grunde liegende Zyklus im $\ln(p)$ vs. $-1/T$ Diagramm dargestellt.

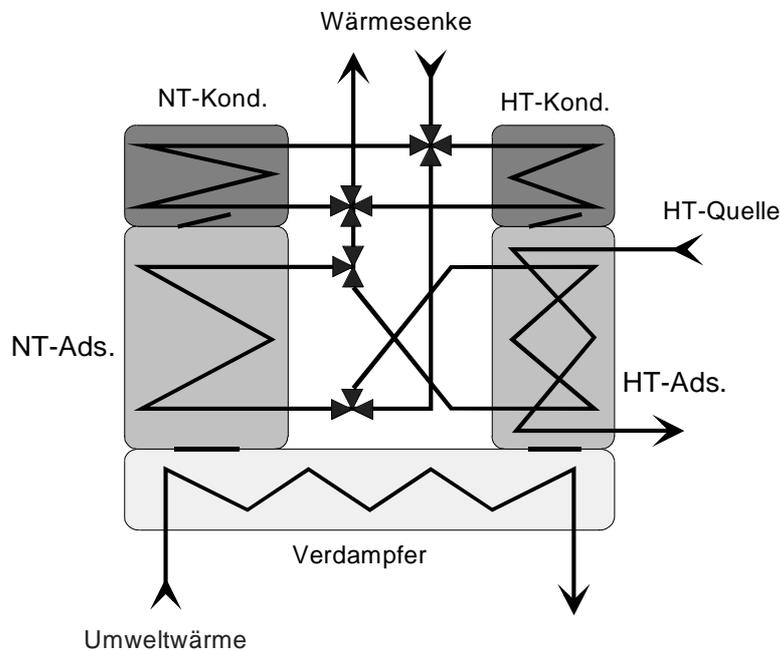


Abbildung 6.1: Skizze des prinzipiellen Aufbaus der zweistufigen Adsorptionswärmepumpe. Hauptkomponenten sind zwei Adsorber (NT-Ads., HT-Ads.), je ein Kondensator (HT-Kond., NT-Kond.) und ein gemeinsamer Verdampfer.

6.1.1 Einzelschritte der zweistufigen Adsorptionswärmepumpe

Der gesamte Prozess der Wärmepumpe kann in 9 Einzelabschnitte aufgeteilt werden. In jedem Abschnitt sind unterschiedliche Komponenten aktiv und miteinander verschaltet, oder an eine Wärmequelle oder Senke angeschlossen. Dies gibt für jeden Abschnitt ein gekoppeltes Differentialgleichungssystem nach dem Schema von Abschnitt 5.3, das gelöst werden muss.

Zum selbständigen, kontinuierlichen Betriebsablauf des Zyklus mussten drei Schaltungsbedingungen eingeführt werden. Wie in der anschließenden Beschreibung der einzelnen Schritte deutlich wird, muss für die Desorption des HT-Adsorbens und für den Wärme-

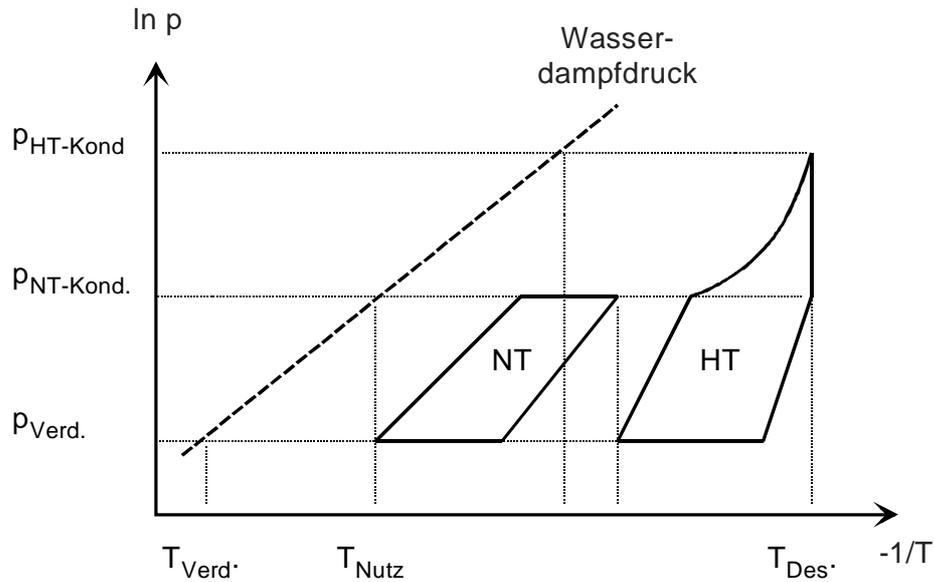


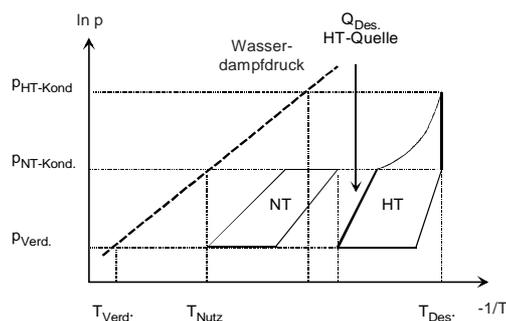
Abbildung 6.2: Schema des Prozesszyklus der zweistufigen Anlage: Der linke Zyklus entspricht dem Niedertemperaturreaktor, der rechte dem Hochtemperaturreaktor.

austausch zwischen den Adsorbern ein Temperaturkriterium, und für die Beendigung der Adsorption des NT-Adsorbers ein weiteres Abbruchkriterium festgelegt werden. Für die ersten beiden Fälle wurde eine minimale Temperaturdifferenz zwischen den Komponenten festgelegt. Diese minimale Temperaturdifferenz muss unterschritten werden, um den folgenden Prozessschritt einzuleiten. Die Adsorption des NT-Adsorbers wird beim Unterschreiten einer minimalen Leistung beendet. Alle anderen Schaltbedingungen zwischen Prozessschritten beruhen auf internen Temperatur- oder Druckbedingungen, die ein Fortführen des Zyklus voraussetzen.

Im folgenden werden die 9 Einzelschritte näher beschrieben und die Schaltbedingungen für den Übergang der einzelnen Schritten erläutert. Als Startbedingung werden beide Adsorber als beladen betrachtet. Für jeden Schritt ist ein Schema des Prozesszyklus dargestellt, in dem der entsprechende Abschnitt hervorgehoben wurde.

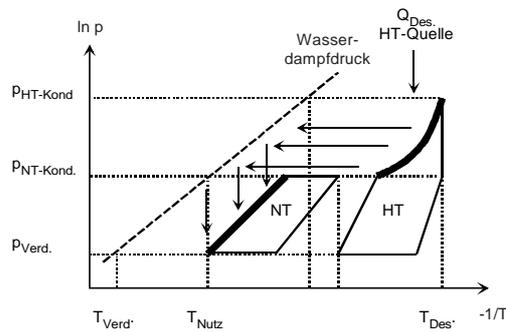
1. *Isosteres Aufheizen des Hochtemperaturadsorbers.*

In diesem Schritt ist der HT-Adsorber an die HT-Quelle angeschlossen, Ventile zum Verdampfer oder Kondensator sind geschlossen. Die aktiven Komponenten sind der HT-Adsorber und die HT-Quelle, die NT-Komponenten sind passiv. Steigt der Druck im HT-Adsorber über den Druck des NT-Kondensators wird Schritt 2 eingeleitet.



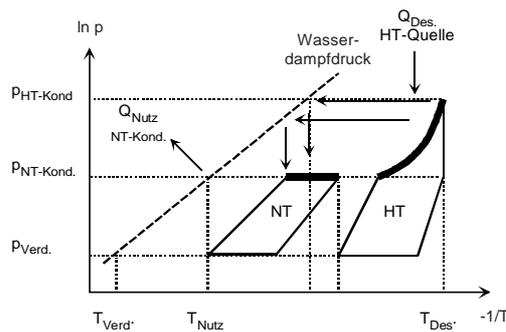
2. *Desorption des HT-Adsorbers mit gleichzeitigem isothermen Aufwärmen des NT-Adsorbers.*

Der HT-Adsorber ist weiterhin an die HT-Quelle angeschlossen und erwärmt sich bei gleichzeitiger Desorption. Der Dampf kondensiert im HT-Kondensator und die Kondensationswärme wird in den NT-Adsorber geführt. Hierzu ist der Wärmetauscher des HT-Kondensators mit dem des NT-Adsorbers verbunden. Dieser Schritt kann durch zwei unterschiedliche Bedingungen beendet werden: a) Wärmt sich der NT-Adsorber so stark auf, dass sein Druck den des NT-Kondensators überschreitet, wird Schritt 3 eingeleitet; b) wird bei maximaler Temperatur des HT-Adsorbers dieser Druck im NT-Adsorber nicht erreicht, kann die Desorption des NT-Adsorbers nicht beginnen. In diesem Fall wird Schritt 4 eingeleitet.



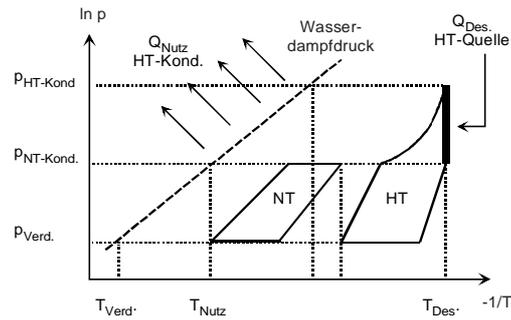
3. *Desorption beider Adsorber.*

Bei weiterer Wärmezufuhr wird der HT-Adsorbers weiter aufgeheizt und die Desorption fortgesetzt, die Kondensationswärme im HT-Kondensator wird im NT-Adsorber zu dessen Desorption verwendet. Die Kondensationswärme im NT-Kondensator wird an die Wärmesenke abgeführt und bildet Nutzwärme. Dieser Schritt wird beendet wenn die Temperatur im HT-Adsorber den maximal erlaubten Wert erreicht hat. Der Prozess wird mit Schritt 4 weitergeführt.



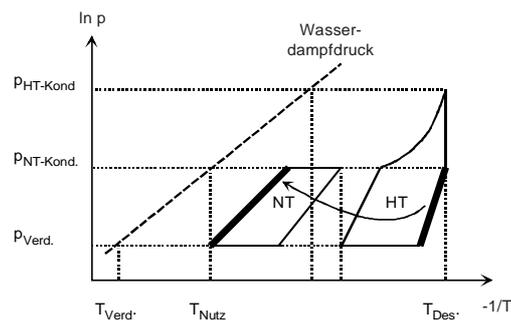
4. *Isotherme Desorption des HT-Adsorbers.*

In diesem Zwischenschritt ist nur der HT-Adsorber und der HT-Kondensator aktiv. Dem HT-Adsorber wird durch die HT-Quelle bei gleichbleibender Temperatur Wärme zugeführt, während der HT-Kondensator an die Wärmesenke angeschlossen ist und sich dadurch auf deren Temperatur abkühlt. Der HT-Adsorber desorbiert isotherm. Dieser Schritt ist beendet, wenn der HT-Kondensator die Temperatur der Nutzsense erreicht hat. Wurde in Schritt 2 die Bedingung a) erfüllt, wird Schritt 5 übersprungen und Schritt 6 eingeleitet, wurde die Bedingung b) erfüllt, wird der Prozess mit Schritt 5 weitergeführt.



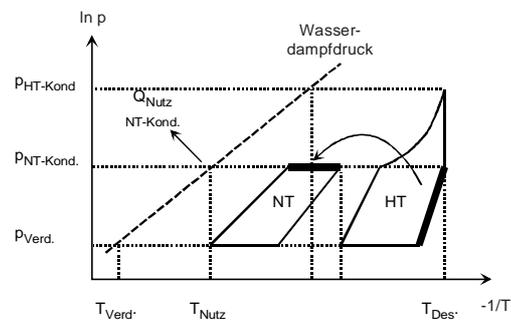
5. *Isosteres Abkühlen des HT-Adsorbers, isosteres Aufheizen des NT-Adsorbers.*

Dieser Schritt wird nur ausgeführt, wenn im Schritt 2 der Druck im NT-Adsorber nicht den Druck des NT-Kondensators überschritten hat und Schritt 3. nicht ausgeführt wurde. In diesem Schritt findet ein Wärmeaustausch zwischen HT-Adsorber und NT-Adsorber statt, wobei die Ventile zu den Kondensatoren oder Verdampfer geschlossen sind. Der HT-Adsorber kühlt sich ab, der NT-Adsorber heizt sich auf. Dieser Schritt ist beendet wenn der Druck im NT-Adsorber den Druck des NT-Kondensators überschreitet. Jetzt kann die Desorption des NT-Adsorbers begonnen werden (Schritt 6)



6. *Isosteres Abkühlen des HT-Adsorbers, Desorption des NT-Adsorbers.*

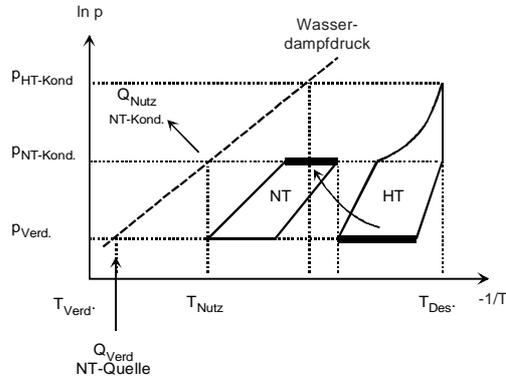
Beide Adsorber befinden sich im Wärmeaustausch, wobei der HT-Adsorber den NT-Adsorber aufheizt. Der NT-Adsorber wird desorbiert. Die anfallende Wärme im NT-Kondensator wird an die Wärmesenke abgeführt. Dieser Schritt ist beendet, sobald der Druck im HT-Adsorber den Druck im Verdampfer unterschreitet und die Adsorption beginnen kann.



7. *Adsorption im HT-Adsorber, Desorption des NT-Adsorbers.*

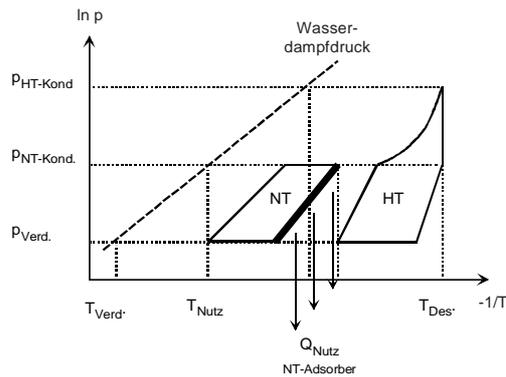
Die Adsorption im HT-Adsorbers beginnt. Die frei werdende Wärme wird in den

NT-Adsorber gespeist und dieser weiter desorbiert. Die im NT-Kondensator anfallende Wärme wird zur Wärmesenke geführt. Der Schritt ist beendet, wenn sich die Temperaturen der beiden Adsorber angeglichen haben.



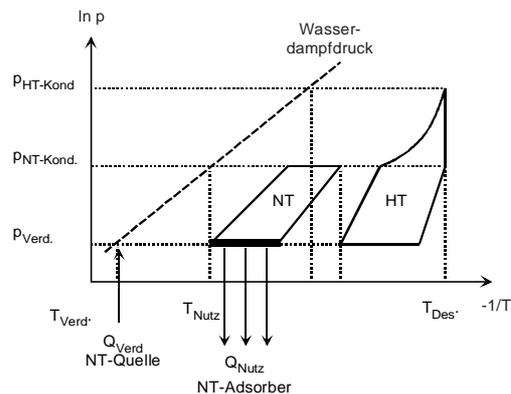
8. Isosteres Abkühlen des NT-Adsorbers.

In dieser Phase ist nur der NT-Adsorber aktiv, der isoster abgekühlt und dessen Wärme an die Wärmesenke abgeführt wird. Der Schritt ist beendet, wenn der Druck im NT-Adsorber den Druck im Verdampfer unterschreitet.



9. Adsorption im NT-Adsorber.

Jetzt wird die Adsorptionsphase des NT-Adsorbers eingeleitet. Die angefallene Wärme wird an die Wärmesenke abgeführt. Der HT-Adsorber ist inaktiv. Dieser Schritt ist beendet, sobald die aus dem NT-Adsorber entnommene Leistung den voreingestellten Mindestwert unterschreitet. Der Zyklus ist abgeschlossen und beginnt von vorne mit Schritt 1. Zeitgleich zu diesem Schritt könnte Schritt 1. erfolgen, dies wurde aber in der vorliegenden Ausführung nicht realisiert.



6.1.2 Wärmequellen und Wärmesenken

Für die Simulation der Wärmepumpe wurden zwei unterschiedliche Modelle für die Wärmequellen und -senken gewählt. Für die Wärmesenke und die NT-Quelle wurde ein Modell mit konstanter Vorlauftemperatur gewählt. Eine konstante Vorlauftemperatur setzt voraus, dass die Quelle oder Senke die gesamte anfallende Leistung liefern bzw. aufnehmen kann und dadurch selbst nicht beeinflusst wird. Dies ist für die Umwelt als Wärmequelle (Niedertemperaturquelle) oder das Heizungsnetz mit einem großen Pufferspeicher und sehr groß dimensionierten Wärmeübertrager näherungsweise der Fall. Dieses Modell ist charakterisiert durch eine unbegrenzte Übertragungsleistung, die nur durch die Temperaturunterschiede zwischen dem angeschlossenen Element und der Vorlauftemperatur des Wärmeträgers festgelegt ist. Die übertragene Leistung berechnet sich nach:

$$W(t) = \dot{m}c_p\varepsilon \cdot (T_{Vor} - T(t)) \quad (6.1)$$

Mit $T(t)$ ist die Temperatur der angeschlossenen Komponenten (Reaktor, Verdampfer oder Kondensator) gekennzeichnet, die Temperatur T_{Vor} ist die Vorlauftemperatur des Reservoirs. Die Vorlauftemperatur ist vorgegeben und konstant.

Bei der Hochtemperaturquelle ist es sinnvoll, die maximale Leistung der Quelle durch die des eingesetzten Brenners zu begrenzen. Weiterhin ist für das Wärmeträgerfluid eine Temperaturgrenze festzulegen, da sonst die Temperatur des Fluides unbegrenzt ansteigen könnte. Deshalb wurde für diese Quelle ein Modell mit indirekter Kopplung über einen Speicher und Leistungsbeschränkung der Energiequelle verwendet. Das Modell weist eine maximale Leistung P_{max} , und einer Masse M als Puffer für den Wärmeträger auf. Die Temperatur des Wärmeträgers hängt von der entzogenen Leistung ab und ist variabel. Die übertragene Leistung berechnet sich nach:

$$\begin{aligned} W(t) &= \dot{m}c_p\varepsilon \cdot (T_{Vor}(t) - T(t)) = P(t) - Mc_p \frac{dT_{Vor}(t)}{dt} \\ P(t) &= \begin{cases} P_{max} & \text{falls } T_{Vor}(t) < T_{max} \\ < P_{max} & \text{falls } T_{Vor}(t) = T_{max} \end{cases} \end{aligned} \quad (6.2)$$

Die Temperatur des Wärmeträgers $T_{Vor}(t)$ ist zeitabhängig und muss im Zusammenhang mit der entzogenen Leistung mit der Differentialgleichung berechnet werden. Damit die Temperatur des Wärmeträgers nicht den Maximalwert T_{max} überschreitet, kann die Leistung der Quelle $P(t)$ geregelt werden: Ergibt die Lösung der Differentialgleichung eine Temperatur für den Wärmeträger über der festgelegten Maximaltemperatur T_{max} , wird die Leistung $P(t)$ des Brenners heruntergefahren, und die Differentialgleichung nochmals gelöst. Dieses iterative Verfahren wird wiederholt, bis die Fluidtemperatur den Maximalwert nicht mehr überschreitet. Solange die Wärmeträgertemperatur geringer als der Maximalwert ist, kann der Brenner mit voller Leistung betrieben werden.

Die Verbindung der Differentialgleichungen für die Komponenten der Wärmepumpe mit den entsprechenden Modell der Wärmequelle oder Senke ergeben für jeden Prozessschritt ein Differentialgleichungssystem. Die Lösung dieser Gleichungssysteme wurde numerisch nach dem im Kapitel 5, Abschnitt 5.3.2 beschriebenen Verfahren durchgeführt.

6.1.3 Parameter und Stoffpaare

Die Modelle für die Wärmequellen und Senken führen zu zusätzlichen Parametern in der Simulation der Anlage. Ein Parametersatz charakterisiert die technische Ausführung der Anlage: Die Größe der Reaktoren steht im direkten Zusammenhang mit dem Verhältnis

von Wärmeüberträgermasse zu Sorbensmasse, dem Massenverhältnis der beiden eingesetzten Adsorbentien zueinander und dem effektiven Diffusionskoeffizienten. Die Schalttemperaturen stehen in engem Zusammenhang mit den Betriebsbedingungen wie der minimalen Nutz- und der maximalen Antriebstemperatur. Für einen Materialvergleich in der gleichen Anlage sollte die Leistungsfähigkeit und der Wirkungsgrad in einer Simulation mit dem gleichen Parametersatz durchgeführt werden. Andererseits können auch zwei Materialien bei unterschiedlichen Parametersätzen verglichen werden mit dem Ziel, annähernd gleiche Leistungsdaten zu erreichen. Das Ergebnis ist die Bewertung des technischen Aufwandes (z.B. Verbesserung des Wärmeübertragers, mehr Material) bei dem Einsatz des einen oder anderen Materials bei annähernd gleichen Leistungsergebnissen.

Die dynamische Simulation dient somit mehreren Zielen: Einerseits kann die Dynamik des Prozesses genauer untersucht und kritische Auslegungsgrößen gefunden werden, andererseits kann das Leistungsvermögen unterschiedlicher Materialien beim Einsatz in der gleichen Anlage verglichen werden.

Für die Simulation der hier vorgestellten zweistufigen Anlage musste erst eine Vorauswahl der einzusetzenden Materialien durchgeführt werden. Diese Vorauswahl erfolgte anhand von Abschätzungen der zu erwartenden Nutzwärmeleistung mit dem in Kapitel 5 vorgestellten statischen Wärmebilanzmodell. Berechnet wurden zwei einstufige Zyklen bei den gegebenen Betriebsbedingungen. Diese Abschätzung geht von zwei Vereinfachungen aus: der isotherme Desorptionsabschnitt des HT-Adsorbers kann nicht berücksichtigt werden, und es muss eine mittlere Temperatur a priori gewählt werden, bei der der Wärmeaustausch zwischen den beiden Adsorbentien stattfindet. Die Vernachlässigung der Isothermen Desorption unterschätzt den möglichen Wirkungsgrad, da das Material bei der maximalen Desorptionstemperatur tatsächlich etwas weiter desorbiert wird.

Die Wahl der mittleren Temperatur legt das erforderliche Massenverhältnis der Adsorbentien zueinander in den beiden Adsorbentien fest, kann aber durch reine Energiebilanzen nicht bestimmt werden. Sie muß a priori gewählt und kann erst durch die dynamische Simulation genau bestimmt werden. Werden die vollständigen Betriebstemperaturen vorgegeben, sowohl für den internen Wärmeaustausch als auch für die Niedertemperatur-, die Hochtemperaturquelle und die Nutzwärmesenke, kann aus der Energiebilanz und der Stoffcharakteristik das nötige Massenverhältnis und eine Abschätzung des Wärmeverhältnisses berechnet werden. Der NT-Reaktor wird durch die Nutzwärme des HT-Reaktors – Adsorptionswärme und Kondensationswärme – desorbiert. Das Massenverhältnis ergibt sich aus dem Quotienten der spezifischen Nutzwärme des HT-Reaktors und der Desorptionswärme des NT-Reaktors:

$$\frac{m_{NT}}{m_{HT}} = \frac{Q_{Nutz}^{HT}}{Q_{Des}^{NT}} \quad (6.3)$$

Das Gesamtwärmeverhältnis berechnet sich aus dem Produkt der beiden einzelnen Wirkungsgraden:

$$COP_{WP} = COP_{WP}^{HT} \cdot COP_{WP}^{NT} \quad (6.4)$$

In der Tabelle 5.4 in Kapitel 5, Abschnitt 5.2 ist für eine Auswahl von Materialien, die für den Einsatz im Niedertemperaturreaktor in Frage kommen, die Nutzwärme und der Wirkungsgrad für die Temperaturniveaus 110°C Desorption, 35°C Nutzwärme (Adsorption, Kondensation) und 7°C Verdampfung zusammengefasst. Die Abschätzungen ergeben für den NT-Reaktor die Materialien Engelhard Wi-198, Grace 125 oder Selective Water Sorbent 1L als potentielle Kandidaten. Da das erste und letzte zum Zeitpunkt der Vermessung des Testreaktors nicht zur Verfügung stand, wurde Grace 125 gewählt. Dies soll auch

Material	Δx g/g_s	Q_{Nutz}^{HT} kJ/kg_s	COP_{WP}^{HT} -
Bayer Zeolith 13X	7,8	791,3	1,28
Baylith KE154	7,4	752,9	1,28
Baylith CP 190	6,0	670,4	1,24

Tabelle 6.1: Beladungshub, spezifische Nutzwärme und Wirkungsgrad für die Zeolithe die im HT-Reaktor eingesetzt werden können. Bedingungen: Desorption bei $280^\circ C$, Adsorption bis $110^\circ C$, Kondensation bei $80^\circ C$, Verdampfung bei $7^\circ C$.

Materialpaar	Q_{Nutz}^{HT} kJ/kg_s	Q_{Des}^{NT} kJ/kg_s	$\frac{m_{NT}}{m_{HT}}$ -	COP_{WP}^{HT} -	COP_{WP}^{NT} -	COP_{WP} -
Zeolith 13X - Grace 125	791,3	357,9	2,21	1,28	1,52	1,95
Zeolith 13X - SWS-1L	791,3	676,9	1,17	1,28	1,67	2,14

Tabelle 6.2: Massenverhältnis und zu erwartende Wirkungsgrade für zwei Materialkombinationen

als Referenzmaterial für die Simulation der zweistufigen Anlage dienen. Selective Water Sorbent 1L ist zum Vergleich ein Material, das eine deutlich höhere Beladungsbreite zu erwarten lässt und wurde deshalb als zweite Möglichkeit ausgewählt. Das Korrosions- und Degradationsproblem, das bei der Vorstellung dieses Materials in Kapitel 4 angesprochen wurde, erfordert jedoch weitere Untersuchungen und geeignete Maßnahmen, um SWS-1L und ähnliche Materialien in Adsorptionsmaschinen einzusetzen.

In Tabelle 6.1 sind mögliche Materialien für den Hochtemperaturreaktor aufgeführt (Desorption $280^\circ C$, Adsorption $110^\circ C$, Kondensation $80^\circ C$, Verdampfung $7^\circ C$). Diese Bedingungen entsprechen einer angenommenen Austauschtemperatur von $110^\circ C$.

Für den HT-Reaktor ergibt Baylith 13X das beste Ergebnis. Weitere Rechnungen der dynamischen Simulation wurden demzufolge mit den Materialkombinationen Zeolith 13X-Grace 125 und Zeolith 13X - SWS-1L durchgeführt. Die statische Wärmebilanz lässt das in Tabelle 6.2 zusammengefasste Ergebnis erwarten. Für das Verhältnis Wärmeträgermasse zu Sorbensmasse wurde ein Wert von 2:1 in Anlehnung an die Werte im Testadsorber von Kapitel 5 angenommen.

Alle weiteren Parameter für das dynamische Modell wurden aus der im Kapitel 5 am Testreaktor durchgeführten Parameteridentifikation entnommen. Diese Parameter stellen noch keine optimierten Werte dar. Abweichend von den identifizierten Parametern wurde für die Diffusionskonstante β ein doppelt so großer Wert gewählt. Diese Wahl war für die nachfolgenden Simulationen erforderlich, wie die Sensibilitätsanalyse zu β im Abschnitt 6.2 zeigt. Die effektive Diffusion ist eine Größe, die in einer Weiterentwicklung verbessert werden muss. Alle Parameter sind in den Tabellen 6.3 bis 6.7 zusammengefasst und bilden die Grundeinstellung für die anschließenden Simulationen.

6.2 Simulationsergebnisse

Ausgehend von dieser Grundkonfiguration wurden unterschiedlichen Parametervariationen durchgeführt, um die Dimensionierung und den Betrieb der Wärmepumpe zu untersuchen. Folgende Parameteruntersuchungen sollen vorgestellt werden:

1. Vergleich des Leistungsvermögen für beide Sorptionspaare,

Parameter	Einheit	Verd.	HT-Kond.	NT-Kond.
Cp Arbeitsfluid	$[kJ/(kg K)]$	4,2	4,2	4,2
Cp Arbeitsgas	$[kJ/(kg K)]$	1,87	1,87	1,87
K-Wert Wärmeübertrager	$[kW/(m^2 K)]$	0,6	0,6	0,6
Übertragungsfläche	$[m^2]$	2	1	2
Cp Wärmeübertrager	$[kJ/(kg K)]$	0,39	0,39	0,39
Masse Wärmetauscher	$[kg]$	2,5	1,25	2,5

Tabelle 6.3: Parameter für Verdampfer und Kondensatoren

Parameter	Einheit	HT-Adsorber	NT-Adsorber
Adsorbensmasse	$[kg]$	m_{HT}	m_{NT}
Cp Adsorbens	$[kJ/(kg K)]$	1	1
Cp Adsorbat	$[kJ/(kg K)]$	2,5	2,5
effektive Diffusion	$[kg/(bar s)]$	0,01	0,01
K-Wert Wärmeübertrager	$[kW/(m^2 K)]$	0,09	0,09
Übertragungsfläche	$[m^2]$	0,8 mHT/kg	0,8 mNT/kg
Cp Wärmeübertrager	$[kJ/(kg K)]$	0,39	0,39
Masse Wärmeübertrager	$[kg]$	2 mHT	2 mNT

Tabelle 6.4: Parameter für die beiden Adsorber

Parameter	Einheit	HT-Quelle
maximale Leistung	$[kW]$	3
maximale Temperatur	$[^{\circ}C]$	280
Temperatur Bandbreite	$[K]$	0,1
Masse Wärmeträger	$[kg]$	2
Massenstrom Wärmeträger	$[kg/s]$	0,075
Cp Wärmeträger	$[kJ/(kg K)]$	2,4

Tabelle 6.5: Parameter für die Modellierung der HT-Quelle. Als Wärmeträger wurde das Thermoöl MARLOTHERM SH der Firma CONDEA eingesetzt.

Parameter	Einheit	NT-Quelle	Wärmesenke
Temperatur Vorlauf	$[^{\circ}C]$	7	35
Massenstrom Wärmeübertrager	$[kg/s]$	0,1	0,1
Cp Wärmeträger	$[kJ/(kg K)]$	4,2	4,2

Tabelle 6.6: Parameter der Niedertemperaturquelle für den Verdampfer und der Wärmesenke

Parameter	Einheit	Wert
Massenstrom Phase 1	$[kg/s]$	0,1
Cp WT-Fluid Phase 1	$[kJ/(kg K)]$	4,2
Massenstrom Phase 2	$[kg/s]$	0,075
Cp WT-Fluid Phase 2	$[kJ/(kg K)]$	2,4
minimale Nutzleistung	$[kW]$	0,1
Temperaturdifferenz	$[K]$	1
Fehlertoleranz	$[K/s]$	$1,00 \cdot 10^{-5}$
Temperaturgenauigkeit	$[K]$	0,001

Tabelle 6.7: Wärmekapazität, Massenströme und weitere Betriebs- und Rechenbedingungen

2. Variation des Massenverhältnisses der im HT- und NT-Reaktor eingesetzten Adsorbentien,
3. Untersuchung der minimalen Nutzleistung zur Beendigung des Adsorptionsvorganges bei der Adsorption im NT-Adsorber,
4. Bestimmung der minimalen Temperaturdifferenz für den Wärmeaustausch zwischen den Adsorbentien,
5. Sensibilitätsanalyse des Wirkungsgrades und der Wärmeleistungsdichte gegenüber der effektiven Diffusion β ,
6. Variation der Nutztemperatur bei zwei Verdampfertemperaturen.

Die beiden ersten Punkte haben zum Ziel, das leistungsstärkste Materialpaar auszuwählen und eine Dimensionierung der Anlage vorzunehmen. Bei der Massenvariation wurden die Wärmeübertragerfläche und -masse entsprechend dem in Tabelle 6.4 gegebenen Verhältnis angepasst. Alle weiteren Parameter wurden konstant gehalten. Änderung des Massenverhältnisses zwischen den beiden Adsorbentien führt nach Gleichung 6.3 zu unterschiedlichen Endtemperaturen beim Wärmeaustausch zwischen dem NT- und dem HT-Adsorber. Die ausgetauschten Wärmemengen müssen in jedem Zyklus dem Massenverhältnisses entsprechen, und dies ist nur bei einer bestimmten Temperatur möglich. Durch die Kopplung der Gleichungen für beide Adsorber in der dynamischen Simulation ist Gleichung 6.3 automatisch erfüllt und der entsprechende Prozessschritt (Schritt 7) ist beendet, wenn sich die Temperaturen der beiden Adsorber bis unter die voreingestellte Schaltdifferenz angenähert haben.

Die Punkte 3. und 4. zielen auf einen sinnvollen Betrieb der Anlage. Wird eine hohe minimale Nutzleistung festgelegt, reduziert sich zwar das mögliche Wärmeverhältnis der Wärmepumpe, aber die Zyklenleistung wird größer. Der Prozess schaltet schneller in die nächste Phase, es wird nicht die maximale Wärme aus dem System entnommen, lange Zeiten mit geringer Leistung werden vermieden.

Ähnlich verhält es sich mit der minimalen Temperaturdifferenz beim Wärmeaustausch zwischen zwei Komponenten: Ist dieser Wert sehr klein, wird die interne Nutzung der Wärme optimiert, aber die Wärmeaustauschphase deutlich verlängert. Auch hier reduziert sich die Zyklenleistung der Wärmepumpe.

Mit der Analyse zu Punkt 5 soll gezeigt werden, dass die effektive Diffusionskonstante, insbesondere bei kleinen Werten, eine sehr sensible Größe ist, die den Betrieb des Zyklus stark beeinträchtigen kann.

Während es sich bei der Auswahl der Sorbentien und der Optimierung des Massenverhältnisses um Parameter handelt, die die Konstruktion der Wärmepumpe beeinflussen, betrifft die Optimierung der minimalen Nutzleistung und die Festlegung der Wärmeaustauschtemperaturdifferenz den Betrieb der Anlage. Deshalb wurde diese letzten beiden Variationen mit einem im ersten Schritt ermittelten vernünftigen Massenverhältnis durchgeführt.

Die Variation der Nutztemperatur stellt typische Betriebsbedingungen der Wärmepumpe beim Einsatz in einem Heizkreis dar. Bei tiefen Außentemperaturen muss der Heizkreis normalerweise mit höheren Vorlauftemperaturen betrieben werden als bei milden Außentemperaturen. Dies stellt unterschiedliche Anforderungen an die Wärmeversorgung und somit an die Wärmepumpe. Mit dieser Parametervariation soll der erwartete Wirkungsgrad bei unterschiedlichen Bedingungen und damit eine Kennlinie berechnet werden.

Parameter	Einheit	Wert
maximale Desorptionstemperatur	[°C]	280
minimale Nutztemperatur	[°C]	35
Niedertemperaturquelle	[°C]	7
minimale Nutzleistung	[kW]	0,1
Temperaturdifferenz bei Wärmeaustausch	[K]	1
Sorbensmasse im HT-Adsorber	[kg]	1

Tabelle 6.8: Betriebsbedingungen für die Variation des Massenverhältnisses

Material	Dichte [kg/m ³]
Grace 125	750
SWS-1L	646
Zeolith 13X	896
Kupfer	8950

Tabelle 6.9: Schüttdichten der verwendeten Sorbentien und Dichte des Wärmeübertragermaterials Kupfer.

6.2.1 Sorbensauswahl und Optimierung

Für die Simulationen wurde die in Tabelle 6.8 aufgeführten Betriebsbedingungen gewählt. Aus den Ergebnissen der Massenvariation ist ein vernünftiges Massenverhältnis für die beiden Materialien zu entnehmen. Das Optimierungskriterium ist dabei eine möglichst große Wärmezahl bei gleichzeitig keinen zu großen Einbußen bei der spezifischen Leistungsdichte. Diese letzte berechnet sich aus der Nutzleistung über einen Zyklus und dem zu erwartenden Volumen der Anlage. Hierbei wurde nur das Volumen des Sorbens und des entsprechenden Wärmeübertragers berücksichtigt, die nötige Peripherie ging nicht ein. Die verwendeten Dichten sind in Tabelle 6.9 zu finden, bei den Sorbentien handelt es sich um die Schüttdichten.

In Abbildung 6.3 und Abbildung 6.4 sind die Ergebnisse aus der Optimierung des Massenverhältnis für die oben genannten Stoffpaare dargestellt.

Aus den beiden Abbildungen sind folgende Schlussfolgerungen zu entnehmen:

1. Das Stoffpaar Zeolith 13X - SWS-1L ist dem Stoffpaar Zeolith 13X - Silikagel Grace 125 deutlich überlegen.
2. Eine vernünftige Auslegung einer Wärmepumpe mit dem Stoffpaar Zeolith 13X - SWS-1L wird bei einem Massenverhältnis von 1,25 erreicht. Bei diesem Verhältnis erreicht die Wärmezahl ein lokales Maximum bei einer gleichzeitig hohen spezifischen Leistungsdichte. Zwar wird die Wärmezahl bei größeren Massenverhältnissen größer, aber auf Kosten der spezifischen Leistungsdichte. Deshalb wurde für die weiteren Rechnungen das oben genannte Massenverhältnis verwendet.

Betriebsbedingungen

Ausgehend von der Grundkonfiguration, wie sie durch die Parameter in den Tabellen 6.3 bis 6.7 gegeben ist, und dem optimalen Massenverhältnis $\frac{m_{NT}}{m_{HT}} = 1,25$ für das Stoffpaar Zeolith 13X - SWS-1L, wurde die Bedeutung der beiden Schaltbedingungen minimale Nutzleistung und minimale Temperaturdifferenz untersucht. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 6.5 und 6.6 dargestellt .

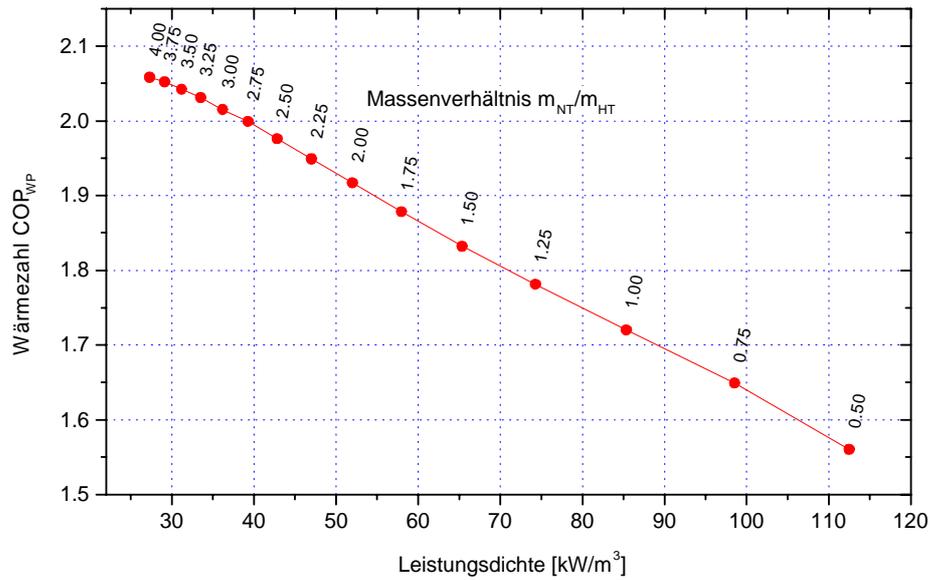


Abbildung 6.3: Wärmeverhältnis COP_{WP} über der Leistungsdichte für das Stoffpaar Zeolith 13X - Silikagel Grace 125 für unterschiedliche Massenverhältnisse. Die einzelnen Simulationspunkte sind mit dem verwendeten Massenverhältnis $\frac{m_{NT}}{m_{HT}}$ gekennzeichnet.

Wie erwartet steigt die Leistungsdichte mit steigender minimaler Nutzleistung, während der Wirkungsgrad abnimmt. Wird eine minimale Nutzleistung von über $0,24kW$ gewählt,

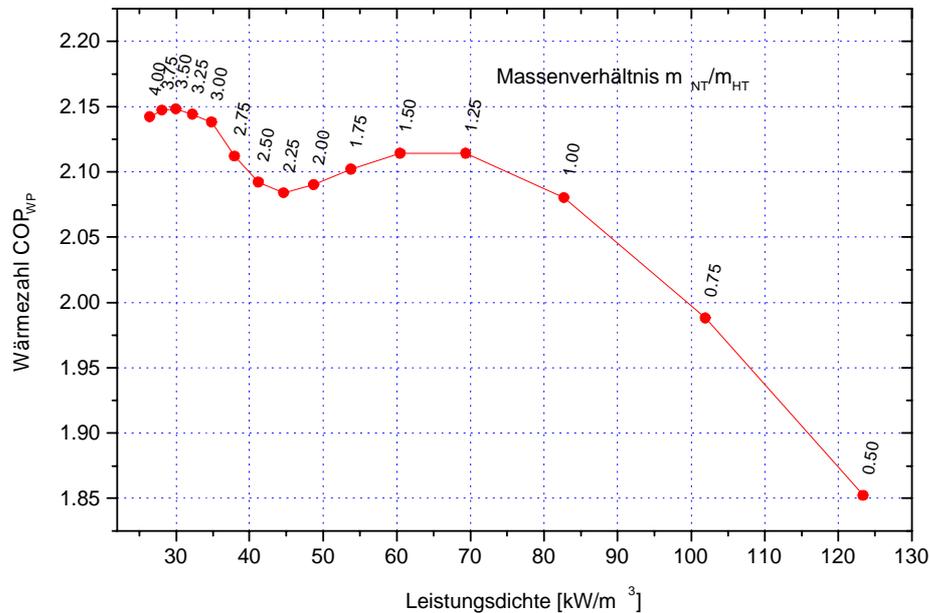


Abbildung 6.4: Wärmeverhältnis COP_{WP} über der Leistungsdichte für das Stoffpaar Zeolith 13X - Selective Water Sorbent-1L bei unterschiedlichen Massenverhältnissen. Die einzelnen Simulationspunkte sind mit dem verwendeten Massenverhältnis $\frac{m_{NT}}{m_{HT}}$ gekennzeichnet.

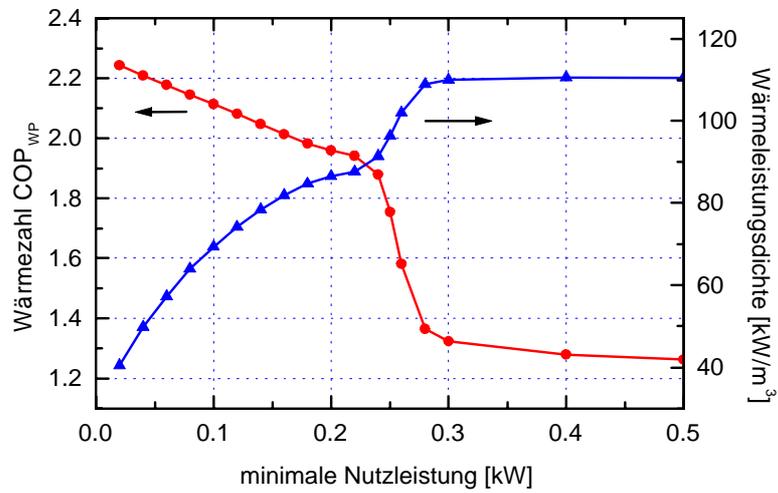


Abbildung 6.5: Wärmezahl COP_{WP} und Wärmeleistungsdichte bei unterschiedlichen minimalen Nutzleistungen. Stoffpaar: Zeolith 13X - Selective Water Sorbent 1L, Massenverhältnis NT/HT: 1,25

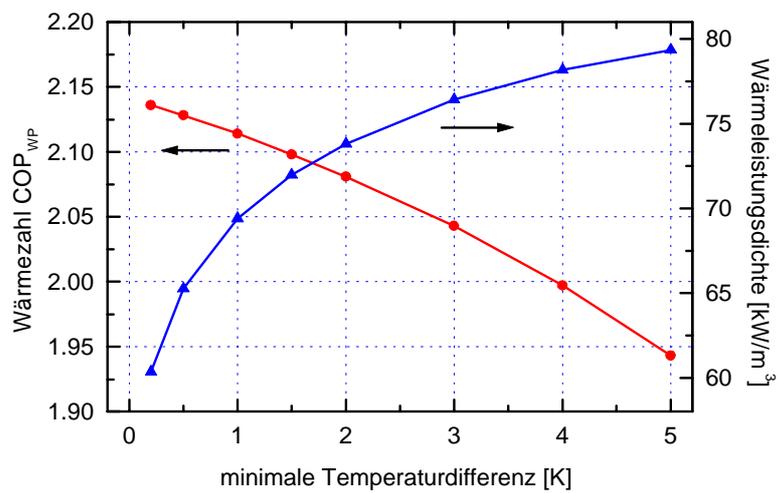


Abbildung 6.6: Wärmezahl COP_{WP} und Nutzleistung bei unterschiedlichen minimalen Schalttemperaturdifferenzen. Stoffpaar: Zeolith 13X - Selective Water Sorbent 1L, Massenverhältnis NT/HT: 1,25

ist ein starker Knick sowohl in der Leistungskurve als auch für den Wirkungsgrad zu beobachten. Dieser Einbruch des Wirkungsgrades liegt daran, dass bei einer zu hohen Schaltleistung der Zyklus nicht komplett durchgeführt werden kann und der Niedertemperaturadsorber sich nur sehr wenig belädt. Dabei steigt zwar die Zyklenleistung, aber der Wirkungsgrad bricht ein, weil im NT-Reaktor keine nennenswerte Wärmetransformation mehr statt findet. Eine Schaltleistung um die $0,24kW$ zu wählen wäre ungeeignet, wenn man bedenkt, dass bei höheren Nutzttemperaturen der Adsorptionsvorgang im Niedertemperaturadsorber dadurch eventuell nicht stattfinden kann. Der Prozess würde zum Erliegen kommen.

Auch beim Erhöhen der Temperaturdifferenz steigt die Leistungsdichte und das Wärmeverhältnis nimmt ab. Die Auswirkungen der Temperaturdifferenz bis $5K$ ist jedoch nicht so bedeutend, vor allem gibt es in dem untersuchten Bereich keinen so bedeutenden Einbruch des Wirkungsgrades.

Sensibilitätsanalyse zu β

Ausgehend von der Grundkonfiguration wurden Simulationen für unterschiedliche Werte von β durchgeführt. Der Diffusionsparameter β bewertet die Gasdiffusion von der äußeren Oberfläche des Adsorbens Korn zum Kondensator bzw. Verdampfer. Er berücksichtigt auf einer globalen Basis alle Strömungswiderstände für das Gas vom Korn zum Verdampfer oder Kondensator. Ist die Diffusion stark behindert (kleiner Wert von β) kann der NT-Adsorber nur sehr langsam adsorbieren, seine Wärmeleistung nimmt ab. Die Leistung überschreitet die minimal geforderte Leistung nur in der Anfangsphase der Adsorption. Die Adsorption im NT-Adsorber wird daher sehr früh mangels ausreichender Leistung abgebrochen, der Stoffumsatz im NT-Adsorber fällt nur sehr gering aus. Dies führt zu einer geringen Leistungsdichte in einem Zyklus und gleichzeitig zu einem geringen Wirkungsgrad. In Abbildung 6.7 sind die Ergebnisse für Wirkungsgrad und Leistungsdichte bei unterschiedlichen Werten für β dargestellt.

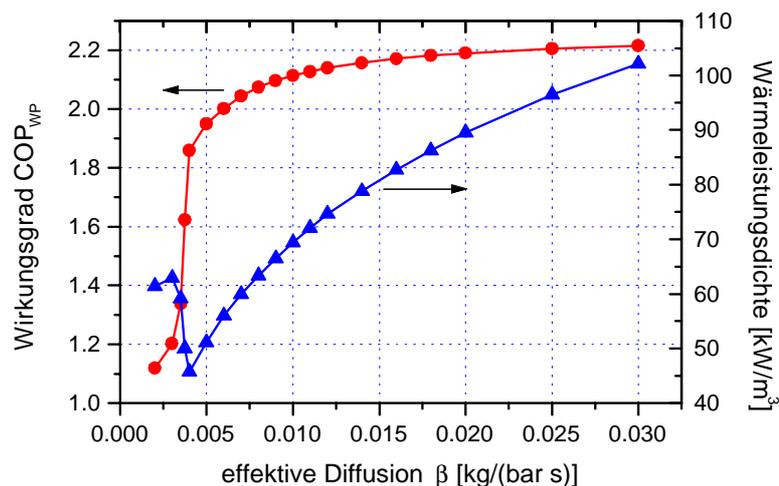


Abbildung 6.7: Wärmezahl und spezifische Leistungsdichte für unterschiedliche Werte des Diffusionsparameters β . Stoffpaar: Zeolith 13X- SWS-1L, Massenverhältnis NT/HT: 1.25

In der Abbildung läßt sich eine kritischer Wert für β ausmachen: wird β kleiner als $0,004kg/(bar \cdot s)$ sinkt der Wirkungsgrad deutlich. Bei Werten für β unter diesem Wert und bei festgelegten sonstigen Parametern (insbesondere der minimalen Nutzleistung) ist

der NT-Adsorber praktisch nicht mehr aktiv. Die Anlage funktioniert nicht mehr als zweistufige Wärmepumpe. Um diesen Wirkungsgradeinbruch bei der Variation der minimalen Nutzleistung zu vermeiden, wurde daher für die Grundkonfiguration ein Wert von $0,01 \text{ kg}/(\text{bar} \cdot \text{s})$ gewählt, der doppelt so hoch liegt wie der, der in dem Testadsorber identifiziert wurde.

6.2.2 Zeitverlauf des Adsorptionsprozesses

In Abbildung 6.8 ist der Verlauf der momentanen Leistung der Wärmepumpe über einen Zyklus dargestellt. Für die Betriebsbedingungen wurden die Referenzbedingungen verwendet. Bei den hier dargestellten Leistungskurven ist zu beachten, dass die verwendeten Modelle für die Wärmesenke ohne Leistungsbegrenzung arbeiten, wodurch große Leistungsspitzen auftreten, die in der Realität durch die Leistungsbegrenzung der Übertrager begrenzt werden würden.

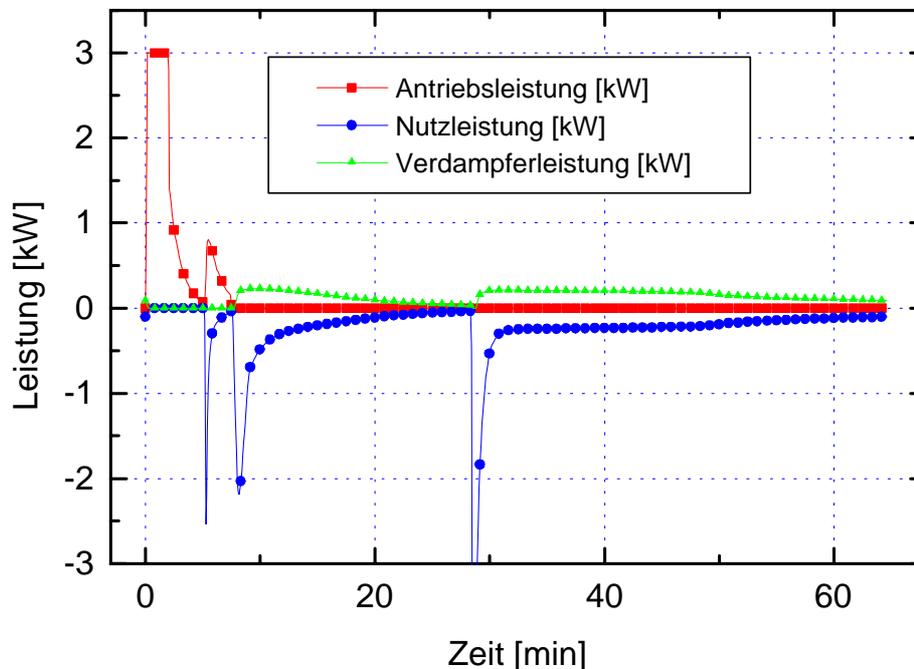


Abbildung 6.8: Errechneter Leistungsverlauf im Verdampfer, der Hochtemperaturquelle und in der Nutzwärmesenke.

In Abbildung 6.9 ist der errechnete Zyklus im Isosterenfeld der beiden Materialien dargestellt. Das Diagramm zeigt deutliche Abweichungen von dem idealen Zyklus, wie er im Abschnitt 6.1 dargestellt wurde:

1. *Druckreduktion bei den Adsorptionsabschnitten:* Die Adsorption verläuft im Adsorber in Wirklichkeit nicht isobar. Die starke Druckreduktion in der Adsorptionsphase sowohl des HT- als auch des NT-Adsorbers in Abbildung 6.9 hat zwei Ursachen: einerseits sinkt durch die starke Leistungsaufnahme im Verdampfer seine Temperatur und somit auch der Druck, und andererseits ist der Gleichgewichtsdruck des Adsorbens durch die endliche Diffusion des Adsorptivs geringer als im Verdampfer. Die Temperatur im Verdampfer ist während der Simulation nicht unter 3°C gesunken.

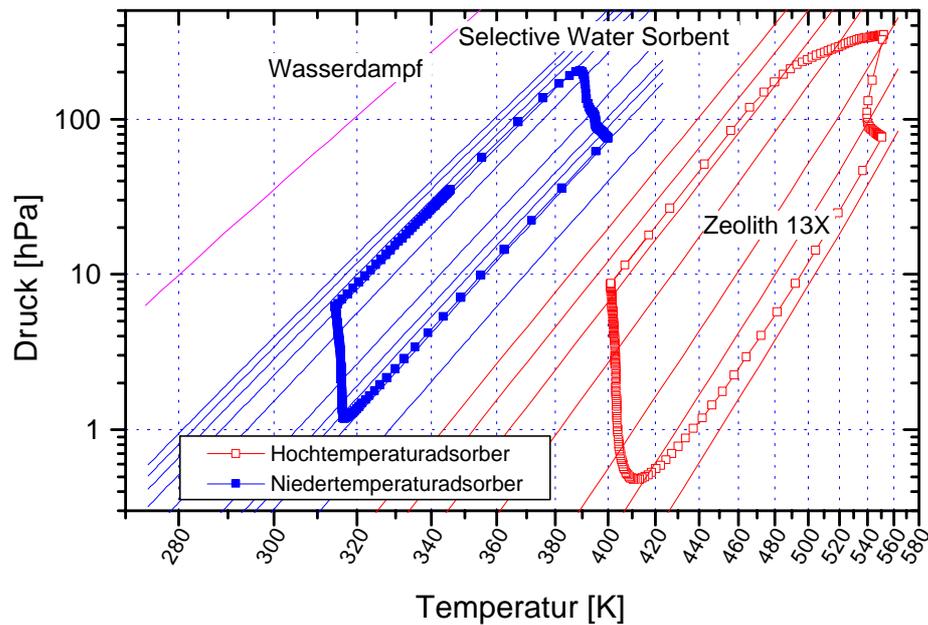


Abbildung 6.9: Errechneter Prozesszyklus im Isosterenfeld. Es sind der Zyklus des NT-Adsorbers (Sel. Water Sorbent) und des HT-Adsorbers (Zeolith 13X) eingezeichnet. Die einzelnen Punkte entsprechen einem konstanten Zeitintervall von fünf Sekunden. Betriebsbedingungen: Vorlauftemperatur für die Desorption: 280°C , Vorlauftemperatur für den Verdampfung: 7°C , Nutztemperatur Vorlauf: 35°C .

Dies würde einen Druck von rund $7,5\text{hPa}$ bedeuten. Drücke unterhalb dieses Wertes im Adsorber sind auf die begrenzte Diffusion zurückzuführen. Der Verdampfer ist unter diesen Bedingungen ausreichend leistungsstark dimensioniert. Bei einer besseren Diffusion müsste er eventuell leistungsstärker sein.

2. *Druckzunahme bei der Desorption des NT-Adsorbers:* Bei der Desorption des NT-Adsorbers wird die im NT-Kondensator anfallende Wärme zur Wärmesenke abgeführt. Entsteht bei der Kondensation mehr Kondensationswärme als durch den Kondensator abgeführt werden kann, steigt die Temperatur im Kondensator und damit auch der Druck. Dies ist besonders dann der Fall, wenn die Desorption einsetzt. Sind die treibenden Temperaturdifferenzen bei der Desorption sehr groß (z.B. bei Beginn des Wärmeaustauschs der beiden Adsorber) heizt sich der NT-Adsorber sehr stark auf und große Mengen an Wasser werden desorbiert. Diese Wassermenge überfordert den vorliegenden Kondensator.
3. *Die isotherme Desorption im HT-Adsorber verläuft nicht wirklich isotherm:* Sobald der HT-Kondensator an die Wärmesenke angeschlossen wird, sinkt seine Temperatur sehr schnell. Dies hat eine starke Desorption des HT-Adsorbers zur Folge. Da die Übertragungsleistung des Adsorberwärmetauschers von der Temperaturdifferenz zwischen Adsorber und Vorlauf des Wärmeträgerfluides abhängt, sinkt die Adsorbentemperatur, um die erforderliche Desorptionsleistung zu erbringen.

6.2.3 Kennlinien

Mit den im vorherigen Abschnitt bestimmten Parametern, die die Konstruktion der Wärmepumpe festlegen, wurde für zwei unterschiedliche Verdampfertemperaturen die Wärmezahl als Funktion der Nutztemperatur berechnet. Hierbei wurde nur das Stoffpaar Zeolith 13X - Selective Water Sorbent 1L betrachtet, da dieses Paar eine höhere Wärmezahl und Leistungsdichte für die Auslegungsbedingungen ergibt. Für die Verdampfertemperaturen wurde 7°C und 12°C gewählt, und ein Nutztemperaturniveau von 30°C bis 60°C betrachtet. Die Ergebnisse für die Wärmezahl als auch für die Leistungsdichte sind in den Abbildungen 6.10 und 6.11 dargestellt.

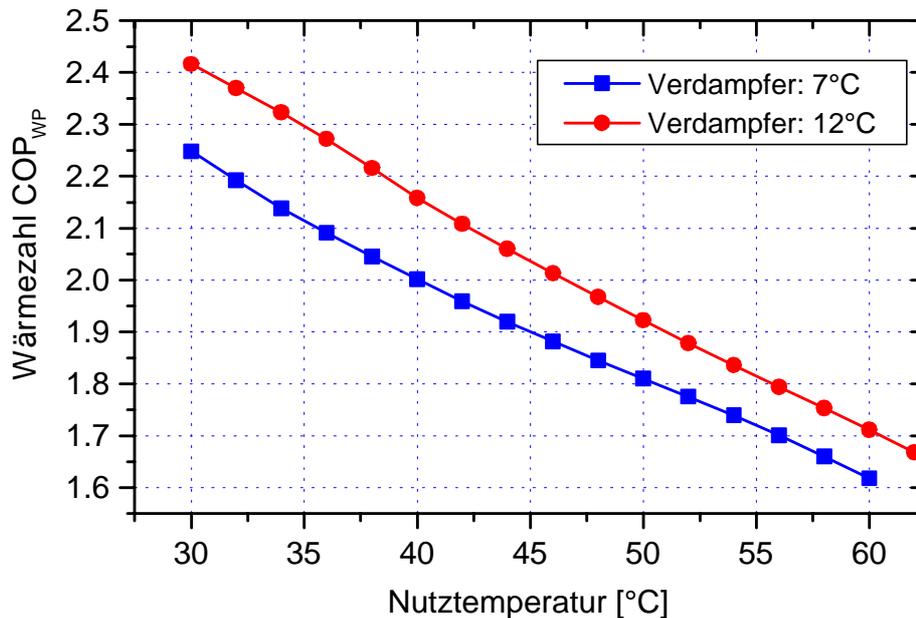


Abbildung 6.10: Wirkungsgrad als Funktion der Nutztemperatur. Materialpaar: Zeolith 13X - Selective Water Sorbent 1L.

Während die Wärmezahl mit steigender Nutztemperatur stetig abnimmt, erreicht die Leistungsdichte in dem betrachteten Bereich jeweils ein Maximum. Dies Maximum liegt bei rund 45°C für eine Verdampfervorlauftemperatur von 7°C und bei rund 52°C bei einer Verdampfervorlauftemperatur von 12°C . In beiden Fällen bedeutet dies, dass die maximale Leistungsdichte bei einem Temperaturhub von rund 40K erreicht wird. Absolut erreicht die maximale Leistungsdichte bei der tieferen Verdampfertemperatur aber nur 88% des Wertes bei der hohen Verdampfertemperatur. Für den gesamten Nutztemperaturbereich ist ein Wirkungsgrad über 1,6 erreichbar, mit Werten über 2 für Nutztemperaturen bis 40°C . Für eine Niedertemperaturheizung ist mit dieser Wärmepumpe daher durchaus eine Jahreswirkungsgrad von über 2 zu erreichen, wenn eine geeignete Niedertemperaturwärmequelle zur Verfügung steht.

6.3 Zusammenfassung

Die durchgeführten dynamischen Simulationen haben gezeigt, dass eine nach diesem Konzept ausgeführte Wärmepumpe durchaus einen Wirkungsgrad von über 2 erreichen kann.

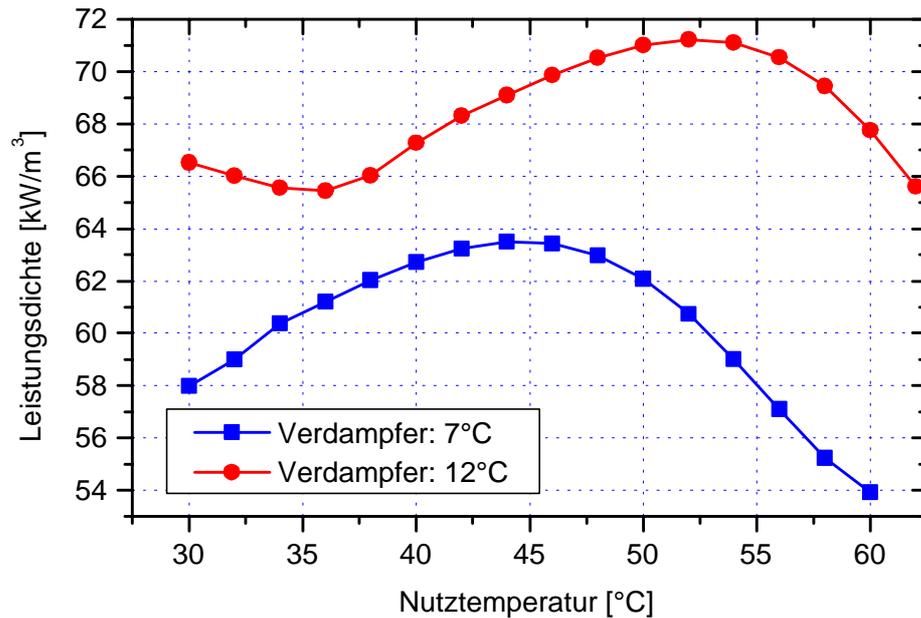


Abbildung 6.11: Leistungsdichte als Funktion der Nutztemperatur für eine Verdampfer-temperatur von 7°C und 12°C. Materialpaar: Zeolith 13X - Selective Water Sorbent 1L.

Die dynamische Simulation, auch mit diesem sehr einfachen Modell, liefert nicht nur realitätsnahe Ergebnisse, wie in Kapitel 5 gezeigt werden konnte, sondern ermöglicht auch die Untersuchung komplexer Zyklen. Eigenschaften und Verhalten dieser Zyklen wie Leistungsdichte, Wirkungsgrad und Zyklusverlauf können untersucht werden, ohne eine detaillierte Modellierung der Reaktoren vorzunehmen. So können Zyklen verglichen werden, die Auswirkung unterschiedlicher Materialien untersucht und die grobe Dimensionierung der Anlage durchgeführt werden. Die Simulation ist komplex genug, um das dynamische Verhalten zu beschreiben, ohne jedoch zu weit ins Detail der Konstruktion einzugehen, was im Stadium eines Materialvergleiches oder der Untersuchung unterschiedlicher Zyklen, Randbedingungen oder Konzepte sicher nicht sinnvoll ist. Die dynamische Simulation nach diesem Modell ist der statischen Abschätzung über Wärmebilanzen überlegen, weil nicht nur Energiebilanzen sondern auch Temperaturniveaus und Transportprozesse berücksichtigt werden.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die Charakterisierung und Bewertung von Feststoffadsorbentien für Wärmetransformationsanwendungen untersucht. Es wurden unterschiedliche Modelle zur Beschreibung der Adsorption vorgestellt und geprüft, inwiefern sie sich für diese Zielsetzung eignen. Eine umfassende Vermessung von kommerziell und im Labormaßstab erhältlichen Adsorbentien lieferte die Ausgangsdaten, um Bewertungskriterien zu entwickeln. An Hand dieser Bewertungsmethoden konnte ein einheitlicher und umfassender Vergleich der Materialien vorgenommen werden.

Bei dem Einsatz der Adsorption für Wärmetransformationsprozesse stellt sich die Frage nach der thermodynamischen Effizienz der Verfahren. Der maximale Wirkungsgrad¹, der mit einem adsorptiven Wärmetransformationsprozess erreicht werden kann, ist wegen der Aufwärm- und Abkühlphasen des Adsorbens generell geringer als jener, der mit einem Wärmeprozess auf konstanten Temperaturniveaus erreicht werden würde. Wird der Adsorptionsprozess dennoch auf konstantem Temperaturniveau angetrieben, wird die Arbeitsfähigkeit der Wärme nicht vollständig genutzt, da bei der Wärmeübertragung ein erheblicher Anteil Entropie produziert wird. Selbst wenn die Wärme dem System durch dem Prozess angepasste Wärmequellen reversibel zugeführt wird, vermag der Prozess nicht die maximale Arbeitsfähigkeit der Antriebswärme zu nutzen. Ein Teil der zur Desorption eingesetzten Wärme wird im Adsorbat und Adsorptiv sensibel gespeichert. Diese Wärme wird zwar in der Adsorptionsphase wieder zurück gewonnen, steht aber nicht zur Arbeitsumwandlung zur Verfügung. Der Ausschöpfungsgrad der Arbeitsfähigkeit ist vom Adsorbens und von den Betriebsbedingungen, wie beispielsweise der maximalen Desorptionstemperatur, abhängig. Jedes Material weist Betriebsbedingungen auf, bei denen die sorptiv umgesetzten Wärme – die ‘arbeitende’ Wärme – einen maximalen Anteil der gesamten im Desorptionsprozeß eingesetzten Wärme erreicht. Beispielhaft wurde der Einfluss der maximalen Desorptionstemperatur auf das System Silikagel Grace 125 - Wasser vorgestellt. Man erkennt, dass bei den verwendeten Nutz- und Verdampfertemperaturen, die optimale Desorptionstemperatur bei ca. 82°C liegt. Bei dieser Desorptionstemperatur erreicht das Adsorptionssystem rund 96% des Wirkungsgrades, der mit einer Carnot-Maschine bei identischem Wärmeeinsatz erzielt werden würde. Hierzu sind Wärmequellen und -senken nötig die dem Temperaturverlauf des Adsorptionsprozesses angepasst sind. Das Nachführen der Wärmequellen- und Wärmesenkentemperatur ist in der Praxis teilweise über interne Wärmerückgewinnung möglich. Um dies zu realisieren, müssen viele Reaktoren zusammengeschaltet werden, die sich in unterschiedlichem De- und Adsorptionszustand

¹Unter dem Wirkungsgrad wird bei Wärmetransformationsprozessen das Verhältnis aus Nutzwärme zur Antriebswärme verstanden. Bei Kältemaschinen ist der Wirkungsgrad entsprechend das Verhältnis aus bereitgestellter Kälteenergie zur Antriebswärme.

befinden. So kann die Adsorptionswärme eines Reaktors für die Desorption eines anderen verwendet werden, der sich gerade auf einer geringfügig tieferen Temperatur befindet.

Zur präzisen und umfassenden experimentellen Vermessung und Charakterisierung von Adsorbentien wurde am Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme ein thermoanalytisches Labor aufgebaut. Dieser Aufbau besteht im wesentlichen aus einer thermogravimetrischen Waage, mit der die Beladung des Adsorbens in einer reinen Adsorptivatmosphäre bei unterschiedlichen Drücken und Temperaturen gemessen werden kann. Insbesondere können mit dem Aufbau Adsorptive wie Wasser, Ammoniak und Methanol, untersucht werden, die für Wärmetransformationsanwendungen von besonderem Interesse sind. Die thermogravimetrische Apparatur wird durch ein Differentialkalorimeter ergänzt, das für die Vermessung von Adsorptionswärmen angepasst wurde. Dies ermöglicht zudem eine unabhängige, experimentelle Überprüfung der berechneten Adsorptionswärmen.

Zur Parametrisierung der experimentell gewonnenen Daten wurden unterschiedliche Modelle zur Beschreibung der Gleichgewichtseigenschaften eines mikroporösen Adsorbens untersucht. Dabei erwies sich die Potentialtheorie von Dubinin als besonders geeignet. Die im Rahmen dieses Ansatzes ermittelte charakteristische Kurve vereint in einer einzigen Funktion – zusammen mit den Eigenschaften des reinen Adsorptivs – die gesamte thermodynamische Information über das Adsorptionspaar. Prinzipiell können alle thermodynamischen Funktionen aus ihr berechnet werden. Allerdings ist hierzu die Temperaturinvarianz der charakteristischen Kurve eine Voraussetzung, die experimentell verifiziert werden muss. Für Beladungsbereiche, die für die Wärmetransformation von Interesse sind, konnte die Gültigkeit der Temperaturinvarianz für alle untersuchten Stoffsysteme mit ausreichender Genauigkeit bestätigt werden. Die experimentellen Ergebnisse wurden nach dem Verfahren von Dubinin ausgewertet und die charakteristische Kurve bestimmt. Für die Berechnung von Beladungswerten bei beliebigen Bedingungen hat sich die jeweils ermittelte Kurve als gut geeignet erwiesen, wie ein Vergleich mit unabhängig gemessenen Werten gezeigt hat. Mit diesen Kurven steht eine umfangreiche Sammlung von Materialdaten zur Verfügung. Bei der Auswahl von Adsorptionspaaren für Wärmetransformationsanwendungen ist die Adsorptionsenthalpie die entscheidende Größe. Zur Adsorptionsenthalpie trägt die Verdampfungswärme, das Adsorptionspotential und in geringem Maße die Entropie bei. Der Beitrag der Entropie am Gesamtwärmeumsatz liegt bei den untersuchten Materialien unter 5%. Auch wenn eine belastbare Berechnung der Entropie eine präzisere Abschätzung der Temperaturabhängigkeit der charakteristischen Kurve erfordert, als in den durchgeführten Messungen möglich war, beeinflusst der Fehler in der Entropie nur in sehr geringem Maße die Ergebnisse für die Bindungs- und Adsorptionsenthalpie. Der Beitrag der Entropie macht sich höchstens bei sehr niedrigen Beladungen bemerkbar, die im allgemeinen für die Zwecke der Wärmetransformation uninteressant sind. Demnach stellt die hier eingesetzte Methode der charakteristischen Kurve ein leistungsfähiges Verfahren dar, um Adsorptionssysteme für Anwendungen der Wärmetransformation zu beschreiben. Kontrollmessungen mit dem Differentialkalorimeter haben diesen Sachverhalt experimentell bestätigt.

Unter den etwa drei Dutzend im Verlauf dieser Arbeit charakterisierten Materialien hat sich eine neue Materialklasse durch ein besonders hohes Adsorptionsvermögen in dem für Niedertemperaturanwendungen interessierenden Temperaturbereich herausgestellt. Diese Materialien vom Typ 'Selective Water Sorbent' sind modifizierte Silikagele in deren Poren hydratbildende Salze eingeschlossen sind. Auch wenn diese Materialien zur Zeit noch nicht ausgereift sind, weisen sie ein hervorragendes Potential auf. Die Stabilität der Kombination aus mikroporöser Matrix und hydratbildender Substanz unter realen Arbeitsbedingungen in einer Anlage muß jedoch verbessert werden, bevor Ein Einsatz in Adsorptionsmaschinen möglich ist.

Für die Bewertung von Materialien für eine Wärmetransformationsanwendung wurden vier unterschiedliche Verfahren dargestellt. Eine erste Abschätzung des Potentials kann an Hand nur einer Isothermen oder Isobaren vorgenommen werden. Die Anwendung dieser Methode ist zweckmäßig, wenn nur wenig Information über ein Material vorhanden ist oder eine schnelle Abschätzung ohne größeren Messaufwand durchgeführt werden soll. Es wurde das Vorgehen und die Grenzen dieses Verfahrens diskutiert. Verfügt man über mehrere Messkurven, oder soll eine genauere Bewertung vorgenommen werden, ist das Verfahren auf Basis der charakteristischen Kurve besser geeignet. Mit diesem Verfahren können Stoffpaare mit unterschiedlichen Adsorptiven bei beliebigen Betriebsbedingungen einheitlich verglichen werden. Mit der charakteristischen Kurve ist es möglich, die Wärmen im Reaktor, Verdampfer und Kondensator zu berechnen, allerdings ohne Berücksichtigung der sensiblen Wärmen. Somit ist eine erste Abschätzung nicht nur des Stoffumsatzes, sondern auch des Wärmeumsatzes in den unterschiedlichen Elementen der Maschine möglich. Sind zusätzlich zur charakteristischen Kurve die spezifischen Wärmekapazitäten von Adsorbat, Adsorbens und weiteren Bauelementen der Maschine bekannt, kann eine statische Wärmebilanzierung über den interessierenden Kreisprozess durchgeführt werden. Bei dieser Energiebilanz können die sensiblen Wärmen aller Komponenten – Adsorbens, Adsorbat, Wärmeübertrager und Behälter – berücksichtigt, und eine realistischere Abschätzung der in einer Maschine insgesamt umgesetzten Wärme vorgenommen werden. Dabei kann zwischen den sorptiv und sensibel umgesetzten Wärmen in jedem Prozessabschnitt unterschieden werden, was für die Deutung der berechneten Wirkungsgrade von Bedeutung ist.

Die statische Wärmebilanzierung kann jedoch keine Aussage über die Leistung der Maschine, also der pro Zeiteinheit realisierbaren Wärmeumsätze, machen. Um die auf Basis der statischen Bilanzierung berechneten Wirkungsgrade zu erreichen, müssten im realen Betrieb der Maschine die vorrausgesetzten Gleichgewichtsbeladungen im Adsorber tatsächlich erreicht werden. Dies führt im praktischen Einsatz zu keiner sinnvollen Betriebsführung. Um das zeitliche Verhalten der Maschine zu untersuchen, ist deshalb eine dynamische Simulation erforderlich. Solch ein dynamisches Modell, das auf wenigen Effektivgrößen für den Stoff- und Wärmetransport beruht, wurde als weitere Bewertungsmöglichkeit entwickelt und vorgestellt. Die Reduktion des komplexen Systems auf die wesentlichen Effektivgrößen und der Einsatz eines effizienten numerischen Verfahrens, erlauben eine erfolgreiche dynamische Simulation des gesamten Zyklus. Die Übereinstimmung der experimentell und simulierten Wirkungsgrade und Leistungsverläufe an einem Testreaktor haben die Eignung dieses Modells bewiesen. Das dynamische Modell bietet somit die Möglichkeit, den zeitlichen Verlauf des Prozesses vorherzusagen, und sowohl die Auswirkung von konstruktiven Randbedingungen als auch von Änderungen in den Materialeigenschaften auf der Basis von Simulationen zu untersuchen. Das Modell ist so allgemein gehalten, dass auch mehrstufige Anlagen ohne übermäßig großen Rechenaufwand abgebildet werden können.

Zum Abschluss wurde mit Hilfe der gewonnen Materialdaten und diesem dynamischen 1-Knoten-Modell für den Adsorptionsreaktor eine komplexe zweistufige Adsorptionswärmepumpe dynamisch modelliert. Der Zyklus beruht auf einer zweifachen Wärmetransformation, die auf dem Einsatz von zwei in ihren Adsorptionseigenschaften aneinander angepassten Adsorbentien basiert. Bei den Simulationen wurde der Wirkungsgrad und die Leistungsdichte für unterschiedliche Parameter- und Adsorbenskombinationen berechnet. Die Simulationen haben gezeigt, dass mit einer nach diesem Konzept aufgebauten Wärmepumpe, beim Einsatz von Zeolith 13 X und Selective Water Sorbent 1L als Adsorbentien, ein Wirkungsgrad von über zwei erreicht werden kann. Die Simulation gibt

Aufschluss über begrenzende Faktoren in der Wärmepumpe und einen Einblick, wie der Adsorptionszyklus in den Adsorbentien tatsächlich abläuft.

Zusammenfassend wurden in dieser Arbeit Methoden entwickelt, die eine Bewertung der Materialeigenschaften von Adsorptionspaaren für Wärmetransformationsanwendungen erlauben. Hierbei spielt die charakteristische Kurve die nach dem Verfahren von Dubinin bestimmt wird, eine zentrale Rolle. Mit diesen Methoden steht ein universelles Verfahren zur Materialcharakterisierung und zur Bewertung dieser Materialien in Wärmetransformatoren zur Verfügung. Die Bewertung der Stoffe für die Wärmetransformationsanwendung gewinnt so eine einheitliche und übergreifende Methodik.

7.1 Ausblick und zukünftige Perspektiven

Die gezielte Optimierung von Adsorbentien für Wärmetransformationsanwendungen bleibt weiterhin eine große Herausforderung. Offen ist bislang eine allgemeingültige theoretische Verknüpfung zwischen den thermodynamischen Eigenschaften und der mikroskopischen Struktur der Adsorbentien. So einen Zusammenhang zu entwickeln ist wünschenswert, um eine Materialentwicklung hin zu verbesserten Adsorbentien für Wärmetransformationsanwendungen voranzutreiben. Zwei mögliche Wege tun sich auf: einerseits wäre es möglich, aus den gemessenen charakteristischen Kurven mit den Methoden aus Abschnitt (2.3.4) eine Porenstruktur zu identifizieren. Diese müsste allerdings mit weiteren experimentellen Methoden verifiziert werden, da die bislang bekannten Begründungen unbefriedigend sind. Durch Parametervariation könnten alternative Porenstrukturen erzeugt werden und bezüglich ihrer Eignung für Adsorptionsanwendungen mit den in dieser Arbeit entwickelten Verfahren untersucht werden. Ein Ansatz in diese Richtung wurde von Follin et. al. [Follin 96] durchgeführt, allerdings unter Verwendung der für die Materialien in dieser Arbeit ungeeigneten Gleichung von Dubinin-Astakhov.

Eine zweite Methode liegt in der computergestützten Molekularsimulation. Diese hat den potentiellen Vorteil, sehr ausführliche Wechselwirkungsmodelle und aufwendige Porenstrukturen abbilden, und Adsorptionsvorhersagen treffen zu können. Bei der Wechselwirkung zwischen den Molekülen ist es möglich, sowohl mehr oder weniger entfernte Nachbarn, als auch richtungsabhängige Beiträge wie Dipolwechselwirkungen zu berücksichtigen. Dieser Lösungsweg wird schon für die Entwicklung von Materialien für die Gastrennungsverfahren durchgeführt, aber noch nicht für die neuen Anwendungsfelder der Wärmetransformation. Der gravierende Nachteil dieser Methode ist die nötige enorme Rechenleistung. Ein eventuell gangbarer Weg wäre demnach, eine Kombination beider Methoden: mit Computersimulation werden die Interpretationen empirischer Modelle bezüglich der Porenstruktur verifiziert um dann diese Modelle für eine Parametervariation zu verwenden.

Materialien vom Typ ‘Selective Water Sorbent’ bieten ein besonders großes Potential für Wärmetransformationsanwendungen. Das Verständnis dieser Materialien und deren Stabilisierung für technische Anwendungen erfordern jedoch noch einen größeren wissenschaftlichen und technischen Aufwand. Nicht zuletzt werden aber Materialien dieser Klasse zukünftig einen wichtigen Anteil zur effizienten Nutzung und Umwandlung von Wärme beitragen.

Anhang A

Charakteristische Kurven einiger Stoffpaare

A.1 Selective Water Sorbent 1L

Anpassungsbereich: $24J/g < A < 1100J/g$

Näherungsfunktion: (A in J/g_{Adsorbat} ; W in $cm^3/g_{\text{Adsorbens}}$)

$$W = \begin{cases} f_1(A) & \text{für } 0 < A < 170 \\ f_2(A) & \text{für } 170 \leq A \leq 275 \\ f_3(A) & \text{für } A > 275 \end{cases}$$

$$f_1(A) = \frac{a + cA + eA^2 + gA^3 + iA^4}{1 + bA + dA^2 + fA^3 + hA^4}$$

a	1,2653
b	-0,0078104
c	-0,0191162
d	$1,898931 \cdot 10^{-4}$
e	$8,75765 \cdot 10^{-5}$
f	$-1,3082419 \cdot 10^{-6}$
g	$1,9100697 \cdot 10^{-6}$
h	$2,81501167 \cdot 10^{-8}$
i	$-1,4661594 \cdot 10^{-9}$

$$f_2(A) = a + bA + cA^2 + dA^3$$

a	1,2073
b	-0,0085456
c	$2,8201 \cdot 10^{-5}$
d	$-3,6364 \cdot 10^{-8}$

$$f_3(A) = \frac{a + cA + eA^2 + gA^3}{1 + bA + dA^2 + fA^3 + hA^4}$$

<i>a</i>	0,2806
<i>b</i>	$-9,1955 \cdot 10^{-3}$
<i>c</i>	$-1,0464 \cdot 10^{-3}$
<i>d</i>	$4,62258 \cdot 10^{-5}$
<i>e</i>	$1,2928 \cdot 10^{-6}$
<i>f</i>	$-9,73041 \cdot 10^{-8}$
<i>g</i>	$-4,956 \cdot 10^{-10}$
<i>h</i>	$6,99610 \cdot 10^{-11}$

A.2 Silikagel Grace 125

Anpassungsbereich: $11J/g < A < 1574J/g$

Näherungsfunktion: (*A* in J/g_{Adsorbat} ; *W* in $\text{cm}^3/g_{\text{Adsorbens}}$)

$$W(A) = \frac{a + cA^2}{1 + bA^2}$$

<i>a</i>	0,3545
<i>b</i>	$4,13143 \cdot 10^{-5}$
<i>c</i>	$5,66 \cdot 10^{-8}$

A.3 Zeolith 13 X

Anpassungsbereich: $18J/g < A < 2000J/g$

Näherungsfunktion: (*A* in J/g_{Adsorbat} ; *W* in $\text{cm}^3/g_{\text{Adsorbens}}$)

$$W(A) = \frac{a + cA + eA^2 + gA^3}{1 + bA + dA^2 + fA^3}$$

<i>a</i>	0,2974
<i>b</i>	$-1,4929 \cdot 10^{-3}$
<i>c</i>	$-5,968 \cdot 10^{-4}$
<i>d</i>	$5,361 \cdot 10^{-7}$
<i>e</i>	$4,279 \cdot 10^{-7}$
<i>f</i>	$2,640 \cdot 10^{-10}$
<i>g</i>	$-9,39 \cdot 10^{-11}$

Anhang B

Thermodynamische Daten von Wasser

B.1 Kritische Größen

Größe	Symbol	Wert	Einheit
Molmasse	M_{mol}	18,015	$kg/kmol$
kritische Druck	p_c	221,2	bar
kritische Temperatur	T_c	647,3	K
kritische Volumen	v_c	0,00317	m^3/kg
spezifische Gaskonstante	R	0,46151	kJ/kgK

B.2 Dampfdruck

Quelle: Ulrich Grigull, NBS/NRC Wasserdampf Tafeln, Springer 1988 [Grigull 88]

Gültigkeitsbereich:

$$0,01^\circ C < T < 374,15^\circ C$$

reduzierte Temperatur (T in K):

$$\begin{aligned} T_r &= \frac{T}{T_c} \\ \theta &= 1 - T_r \end{aligned}$$

Dampfdruck (in bar)

$$\begin{aligned} p_s(T) &= p_c \cdot \exp\left(\frac{K_1}{K_2 \cdot T_r} - \frac{\theta}{c_8 \theta^2 + c_9}\right) \\ K_1 &= c_1 \theta + c_2 \theta^2 + c_3 \theta^3 + c_4 \theta^4 + c_5 \theta^5 \\ K_2 &= 1 + c_6 \theta + c_7 \theta^2 \end{aligned}$$

Koeffizienten:

c_1	-7,69123
c_2	-26,08023
c_3	-168,17065
c_4	64,23285
c_5	-118,96462
c_6	4,16717
c_7	20,97506
c_8	$1,0 \cdot 10^9$
c_9	6,0

B.3 Verdampfungsenthalpie

Quelle: Dapftabellen aus [Irvine 84]

Verdampfungsenthalpie in kJ/kg ; Temperatur T in $^{\circ}C$

Näherungsfunktion für den Bereich: $0,01^{\circ}C \leq T \leq 300^{\circ}C$

$$h_v = \sum_{i=0}^n c_i T^i$$

Bereich $0.01 \leq T \leq 10^{\circ}C$, $n = 8$

c_0	$2,50052 \cdot 10^3$
c_1	-2,1068
c_2	$-3,57500 \cdot 10^{-1}$
c_3	$1,905843 \cdot 10^{-1}$
c_4	$-5,11041 \cdot 10^{-2}$
c_5	$7,52511 \cdot 10^{-3}$
c_6	$-6,14313 \cdot 10^{-4}$
c_7	$2,59674 \cdot 10^{-5}$
c_8	$-4,421 \cdot 10^{-7}$

Bereich $10^{\circ}C \leq T \leq 300^{\circ}C$, $n = 10$

c_0	$2,50043 \cdot 10^3$
c_1	-2,35209
c_2	$1,91685 \cdot 10^{-4}$
c_3	$-1,94824 \cdot 10^{-5}$
c_4	$2,89539 \cdot 10^{-7}$
c_5	$-3,51199 \cdot 10^{-9}$
c_6	$2,06926 \cdot 10^{-11}$
c_7	$-6,4067 \cdot 10^{-14}$
c_8	$8,518 \cdot 10^{-17}$
c_9	$1,558 \cdot 10^{-20}$
c_{10}	$-1,122 \cdot 10^{-22}$

Näherungsfunktion für den Bereich: $300^{\circ}C \leq T \leq 373.976^{\circ}C$

$$h_v = \frac{c_0 + c_2 T + c_4 T^2}{1 + c_1 T + c_3 T^2 + c_5 T^3}$$

c_0	$2,99866 \cdot 10^3$
c_1	$-3,1837 \cdot 10^{-3}$
c_2	$-1,566964 \cdot 10^1$
c_3	$-2,514 \cdot 10^{-6}$
c_4	$2,045933 \cdot 10^{-2}$
c_5	$1,0389 \cdot 10^{-8}$

B.4 Spezifische Wärmekapazität

Quelle: Tabellenwerte nach J.P.Holman:[Holman]

Spezifische Wärmekapazität c_p in $J/(g \cdot K)$; Temperatur T in $^{\circ}C$

Näherungsfunktion für den Bereich: $0.01^{\circ}C \leq T \leq 316^{\circ}C$

$$c_p = \sum_{i=0}^{10} c_i T^i$$

c_0	4,224
c_1	$-3,716 \cdot 10^{-3}$
c_2	$9,351 \cdot 10^{-5}$
c_3	$-7,1786 \cdot 10^{-7}$
c_4	$-9,1266 \cdot 10^{-9}$
c_5	$2,69247 \cdot 10^{-10}$
c_6	$-2,773104 \cdot 10^{-12}$
c_7	$1,553177 \cdot 10^{-14}$
c_8	$-4,982795 \cdot 10^{-17}$
c_9	$8,57800 \cdot 10^{-20}$
c_{10}	$-6,12423 \cdot 10^{-23}$

B.5 Spezifische Dichte und thermischer Ausdehnungskoeffizient

Quelle: Ulrich Grigull, NBS/NRC Wasserdampfatafeln, Springer 1988 [Grigull 88]

Spezifische Dichte der gesättigten Flüssigkeit ρ_{H_2O} in kg/m^3 ; Temperatur T in K

Näherungsfunktion für den Bereich: $273,16K \leq T \leq 633,15K$

$$\rho_{H_2O} = \frac{u}{v}$$

$$u = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3 + a_4 T^4$$

$$v = 1 + b_1 T + b_2 T^2 + b_3 T^3 + b_4 T^4 + b_5 T^5$$

Der thermische Ausdehnungskoeffizient ist die Ableitung dieser Funktion:

$$\begin{aligned} \alpha &= -\frac{1}{\rho_{H_2O}} \cdot \frac{d\rho_{H_2O}}{dT} \\ &= -\frac{1}{\rho_{ad}} \cdot \frac{u'v - v'u}{v^2} \end{aligned}$$

$$u' = a_1 + 2a_2T + 3a_3T^2 + 4a_4T^3$$

$$v' = b_1 + 2b_2T + 3b_3T^2 + 4b_4T^3 + 5b_5T^4$$

a_0	$1,06440 \cdot 10^3$	b_1	$-8,039 \cdot 10^{-3}$
a_1	$-8,01905$	b_2	$1,8698 \cdot 10^{-5}$
a_2	$1,445348 \cdot 10^{-2}$	b_3	$-2,3015 \cdot 10^{-8}$
a_3	$-4,19589 \cdot 10^{-6}$	b_4	$2,3809 \cdot 10^{-11}$
a_4	$-4,52940 \cdot 10^{-9}$	b_5	$-1,388 \cdot 10^{-14}$

Anhang C

Testadsorber am Fraunhofer-ISE

C.1 Systemaufbau im Technikum

Der Versuchsaufbau für die Vermessung des Testreaktors war nach dem Schema in Abbildung C.1 aufgebaut [Luginsland 98]:

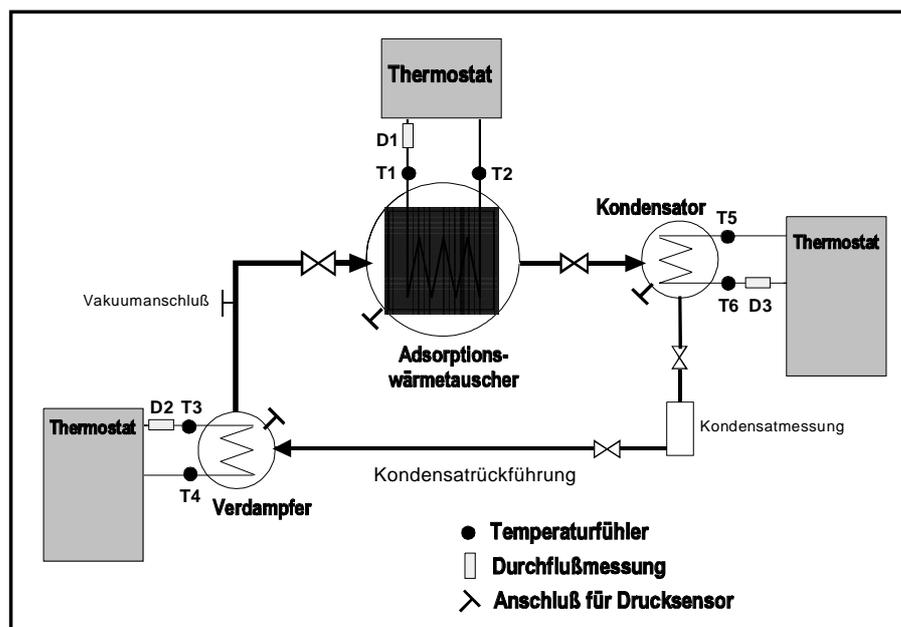


Abbildung C.1: Schema des Versuchsaufbaus zur Vermessung des Testadsorbers. Reaktor, Verdampfer und Kondensator wurde durch Thermostate temperiert. Der Thermostat für den Reaktor wurde mit einem für hohe Temperaturen geeignetem Thermoöl betrieben.

Die Zufuhr von Umweltenergie zum Verdampfer und die Abfuhr von Nutzenergie aus dem Kondensator wurde durch zwei Thermostate bewerkstelligt. Zur Messung der zu- oder abgeführten Wärmemengen wurde die Vor- und Rücklauf-temperatur sowie der Massenstrom in den Wärmeübertragern gemessen. In beiden Thermostaten wurde Wasser als Wärmeträgerfluid eingesetzt. Zwischen Kondensator und Verdampfer befindet sich eine Kondensatrückführung um das angefallene flüssige Adsorptiv dem Verdampfer wieder zuzuführen. Mit der Kondensatmesseinrichtung – ein mit Ventilen am Ein- und Auslass bestückter Glasbehälter – konnte die Adsorbatmenge grob geschätzt werden.

Der Reaktor wurde durch einen Hochtemperaturthermostaten angetrieben. In diesem Heizkreis wurde ein Thermoöl (MARLOTHERM SH der Firma CONDEA) eingesetzt. Auch in diesem Heizkreis wurde die Wärmemenge durch Temperaturfühler in Vor- und Rücklauf und einen Durchflussmesser gemessen. Die ganze Anlage wurde evakuiert und über ein Steuer- und Meßprogramm gesteuert. Vakuumstutzen am Reaktor, Verdampfer und Kondensator waren über elektromagnetisch gesteuerte Ventile mit dem Drucksensor verbunden, so dass abwechselnd der Druck in den jeweiligen Komponenten aufgenommen werden konnte.

In Abbildung C.2 ist eine Ansicht des Aufbaus ohne Isolierung und mit offenem Reaktorbehälter zu sehen.

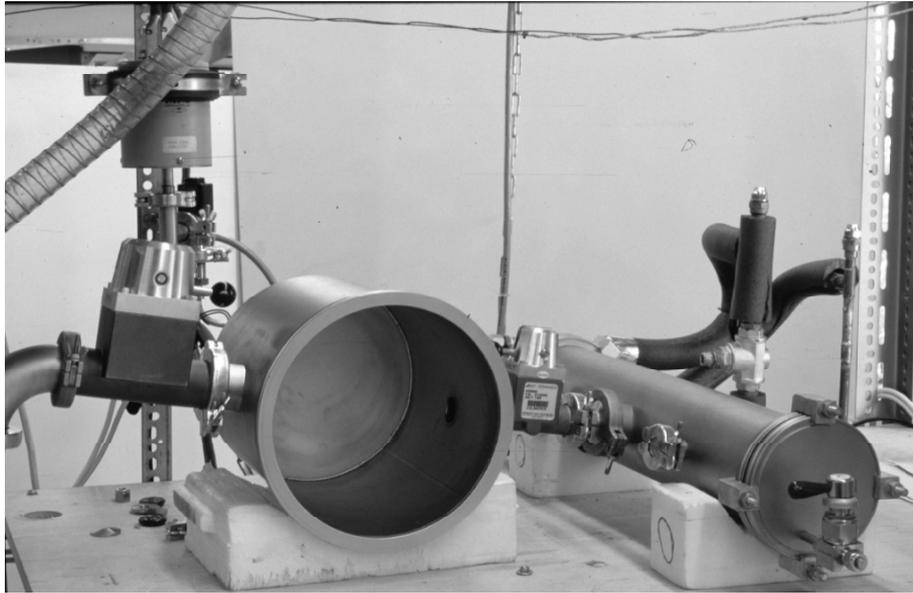


Abbildung C.2: Ansicht des Aufbaus, noch ohne Isolierung und bei offenem Reaktor. Links ist der Reaktorbehälter, rechts der Kondensatorbehälter zu sehen.

In Abbildung C.3 ist der Wärmeübertrager für den Adsorptionsreaktor abgebildet. Dieser Wärmeübertrager ist an den Behälterdeckel montiert, die Zu- und Ableitungen für den Wärmeträger sich vakuumdicht durch den Flansch geführt. Durch die weiteren vier Durchführungen wurden die Temperatursensoren in das Innere des Wärmeübertragers eingeführt und fixiert.

In Abbildung C.4 ist die Silikagelschüttung zwischen den Lamellen des Wärmeübertragers zu sehen. Das Silikagel wurde nur zwischen die Kupferlamellen des Wärmeübertragers gefüllt und mit einem Drahtnetz fixiert. Somit entstand ein Zwischenraum zwischen dem rechteckigen Wärmeübertrager und der zylindrischen Reaktorwand. Der Wärmeübertrager stand nur über den Flansch mit dem Behälter in Kontakt.

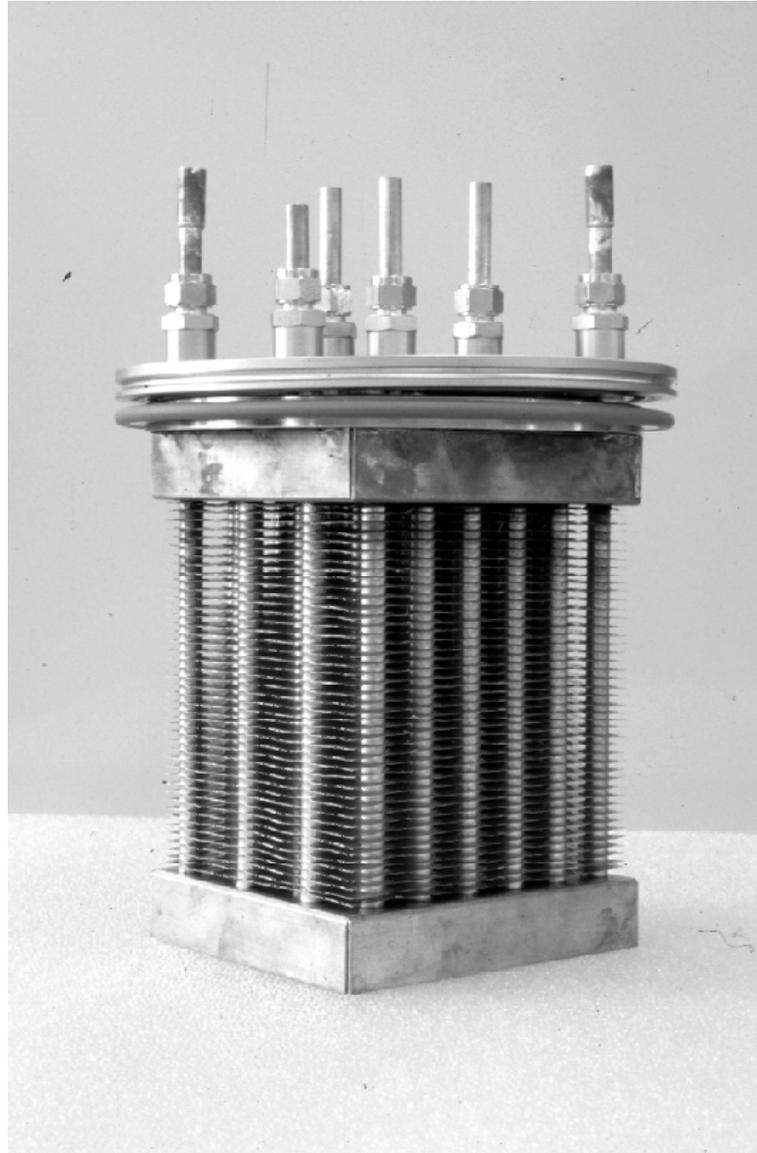


Abbildung C.3: Lamellenwärmeübertrager für die Adsorptionswärmepumpe. Der aus Kupferlamellen gefertigte Wärmeübertrager ist an den Flansch des Reaktorbehälters montiert. Durch den Flansch sind Durchführungen für den Wärmeträger (ganz links und rechts) und vier Durchführungen für Temperatursensoren.

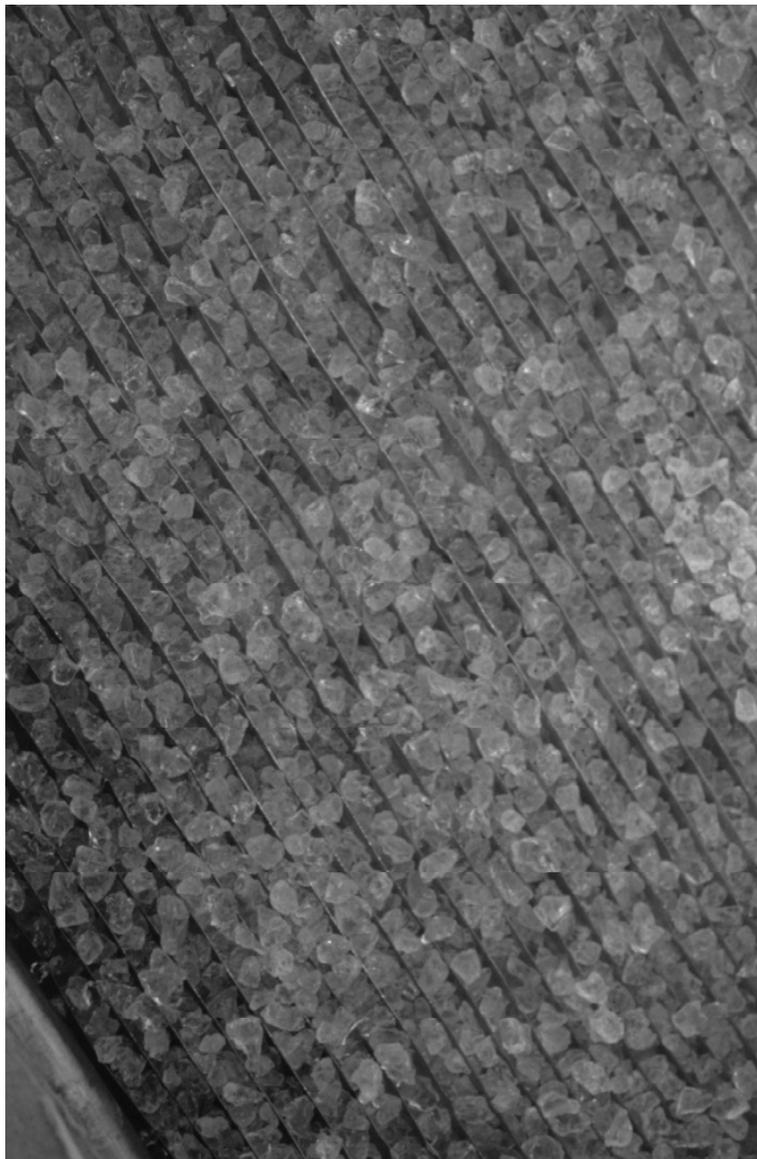


Abbildung C.4: Silikagel im Lamellenwärmeträger. Die Größe der Silikagelkörner entspricht in etwa dem Abstand zweier Lamellen. Lamellenabstand: ca. 5mm

C.2 Technische Spezifikationen

In den folgenden Tabellen sind die wichtigsten technischen Spezifikationen des Testreaktors aufgeführt.

Durchmesser	213mm
Länge	230mm
Gewicht	10,32kg
Nennvolumen	4,8l
Material	Edelstahl

Tabelle C.1: Reaktorbehälter

Anzahl der Rohre	32
Rohrlänge	7,28m
Rohrvolumen	0,260l
Anzahl der Lamellen	44
Fläche	1,13m ²
Material	Kupfer
Masse	3,2kg
Silikagelmasse (Grace 125)	1,47kg

Tabelle C.2: Wärmeübertrager im Reaktor

Behälter		Wärmeübertrager	
Durchmesser	100mm	Rohrdurchmesser (Rippenrohr)	16x2mm
Länge	540mm	Rohrlänge	2300mm
Gewicht	9,4kg	Rohrvolumen	0.26l
Nennvolumen	3,8l	Gewicht	0,97kg
Material	Edelstahl	Material	Kupfer

Tabelle C.3: Verdampfer und Kondensator

Anhang D

Symbolverzeichnis und Abkürzungen

Lateinische Zeichen

Zeichen	Einheit	Bedeutung
A	J/g	Adsorptionspotential (Dubinin)
A_{min}, A_{max}	J/g	Grenzen des Adsorptionspotential in einer Anwendung
A_{BET}	m ²	BET-Oberfläche
a_m	m ²	Platzbedarf eines Adsorbatmoleküls (BET)
A_{ad}, A_{sor}	-	Konstanten (Horvath-Kawazoe)
A	m ²	Wärmeübertragerfläche (Dynamisches Modell)
B	1/K ²	Strukturkonstante (Dubinin-Radushkevich)
b	-	Konstante für Langmuir- und BET-Isotherme
COP^{4T}	-	reversibler Wirkungsgrad bei vier festen Temperaturen
COP^{3T}	-	reversibler Wirkungsgrad bei drei festen Temperaturen
COP^{2T}	-	reversibler Wirkungsgrad bei zwei festen Temperaturen
$COP^{Sorption}$	-	Wirkungsgrad des Sorptionssystems (Energiebilanzmodell)
COP_{Theor}	-	Wirkungsgrad (Energiebilanzmodell)
COP_{Sim}	-	Wirkungsgrad (dynamische Simulation)
COP_{exp}	-	Wirkungsgrad (experimentelle Wert)
COP_{korr}	-	Wirkungsgrad (exp. Wert mit Verlustkorrektur)
c_p^{eff}	J/(kg K)	effektive spez. Wärmekapazität
c_p^{Ads}	J/(kg K)	spez. Wärmekapazität Adsorbat
c_p^{Sor}	J/(kg K)	spez. Wärmekapazität des unbeladenen Adsorbens
$c_{p,g}$	J/(kg K)	spez. Wärme des gasförmigen Adsorptivs
$c_{p,fl}$	J/(kg K)	spez. Wärme des flüssigen Adsorptivs
c_p	J/(kg K)	spez. Wärmekapazität des Fluides im Wärmeübertrager
c_p^{WT}	J/(kg K)	spez. Wärmekapazität Wärmeübertragermaterial
d_{ad}, d_{sor}, d	m	Moleküldurchmesser (Adsorbat, Adsorbens) (Horvath-Kawazoe)

Zeichen	Einheit	Bedeutung
E_0	J/g	charakteristisches Adsorptionspotential für das Referenzgas Benzol (Dubinin)
E	J/g	charakteristische Adsorptionspotential für ein beliebiges Gas
Fr	-	Freiheitsgrade (Gibbs'sche Phasenregel)
F_σ	N	Oberflächenspannung (Kapilarkondensation)
$F(\varepsilon)$	-	Verteilungsfunktion über der charakteristischen Energie
ΔG	J/g	Gibbs'sche freie Enthalpie
h_a	J/mol	molare Enthalpie des Adsorbats
h_g	J/mol	molare Enthalpie des Adsorptivs
h_{ad}	J/g	differentielle isostere Adsorptionenthalpie
h_v	J/g	differentielle Verdampfungsenthalpie
h_{Verd}	J/g	Verdampfungsenthalpie
h_b	J/g	differentielle Bindungsenthalpie
$J(r)$	-	Porenradienverteilung
k	-	Parameter in der Dubinin-Radushkevich Gleichung
k_r	m g/J	Proportionalitätskonstante (Dubinin)
k_1, k_2	mol/(s Pa)	Geschwindigkeitskonstanten (Langmuir)
k	W/m ² K	Wärmedurchgangskoeffizient des Wärmeträgers
Ko	-	Komponentenzahl (Gibbs'sche Phasenregel)
K_H	-	Henry'sche Konstante
l	m	Abstand bei einer Schlitzpore (Horvath-Kawazoe)
$m_{Auftrieb}^{p,T}$	kg	Auftriebsbedingte Massenkorrektur bei Druck p und Temperatur T
m^0	kg	auftriebskorrigierte Masse
m^p	kg	Masse bei Druck p
$m_{Probe,Trocken}^0$	kg	Trockenmasse der Probe im Vakuum
m_{Probe}^0	kg	Nettomasse der Probe im Vakuum (ohne Tiegel)
m_{brutto}^p	kg	Bruttolast beim Druck p (inkl. Tiegel)
m_{Tiegel}^0	kg	Bruttolast beim Druck p (inkl. Tiegel)
$m_{brutto,Trocken}^0$	kg	Bruttolast beim Druck p (inkl. Tiegel)
m_{Sor}	kg	Masse Adsorbens
m_{WT}	kg	Wärmeträgermasse
m_{NT}, m_{HT}	kg	Adsorbensmasse im NT-Adsorber, HT-Adsorber
m_{fl}	kg	Adsorptivmasse im Verdampfer / Kondensator (flüssig)
M	kg	Masse Wärmeträgerfluid (im Kesselspeicher)
\dot{m}_{Dampf}	kg/s	Dampfmassenstrom
\dot{m}	kg/s	Massenstrom Wärmeträger
n	-	Anzahl adsorbierter Moleküle (Langmuir, BET)
n	-	Exponent der DA-Gleichung
n_m	-	Molekülzahl in der monomolekularen Schicht (Langmuir, BET)
N	-	Anzahl der adsorbierten Schichten (BET)
\dot{n}_{Ad}	mol/s	Adsorptionsrate (Langmuir)
\dot{n}_{Des}	mol/s	Desorptionsrate (Langmuir)
n_{ad}	-	Anzahl adsorbierter Moleküle (Horvath-Kawazoe)

Zeichen	Einheit	Bedeutung
n_{sor}	-	Anzahl der Sorbensmoleküle (Horvath-Kawazoe)
N_A	-	Avogadrozahl (Horvath-Kawazoe)
Ph	-	Anzahl der Phasen (Gibbs'sche Phasenregel)
p	Pa	Druck
p^0	Pa	Referenzdruck (Clausius-Clapeyron)
p_{ad}	Pa	hypotetischer Druck der Adsorbierten Phase (Langmuir)
p_s	Pa	Sättigungsdampfdruck
p_{Verd}	mbar	Druck im Verdampfer
p_{Kond}	mbar	Druck im Kondensator
P_{WT}	W	Leistung des Wärmetransporters
$P(t)$	W	Leistung des Wärmetransporters (zeitabhängig)
P_{max}	W	maximale Quellenleistung
q	J/g	Adsorptionsenergie (Potentialminimum)
q_c	J/g	Adsorptionsenergie (Kondensationsnäherung)
q_0	J/g	Verdampfungsenergie (Kondensationsnäherung)
Q_1, Q_2, Q_3, Q_4	J	Wärmen (reversible Wärmetransformation)
Q_{Kond}	J	Kondensationswärme
Q_{Ads}	J	Adsorptionswärme
Q_{Des}	J	Desorptionswärme
Q_{Verd}	J	Verdampfungswärme
Q_{Sorp}	J	sorptiv umgesetzte Wärme
Q_3, Q_1	J	sensible Wärme in den isothermen Abschnitten (Energiebilanzmodell)
Q_{Dampf}	J	sensible Wärme des Dampfes
Q_{fl}	J	sensible Wärme des flüssigen Adsorptivs
Q_{Des}^{NT}	J	Desorptionswärme des NT-Zyklus (Energiebilanz)
Q_{Nutz}^{HT}	J	Nutzwärme des HT-Zyklus (Energiebilanz)
Q_{Dichte}	J/m ³	Energiedichte (Speicher)
R	J/g K	spezifische Gaskonstante
r_0	m	Maximum der Porenradienverteilung (Dubinin-Stöckli)
r	m	Porenradius
r_p, r_K	m	Porenradius (Kelvingleichung)
s_g	J/mol K	molare Entropie des Adsorptivs
s_a	J/mol K	molare Entropie des Adsorbats
ΔS	J/g K	Entropiedifferenz
T	°C bzw. K	Temperatur
T_1, T_2, T_3, T_4	K	Temperaturen reversible Wärmetransformation
T_{Verd}	K	Verdampfer Temperatur
T_{Kond}	K	Kondensator Temperatur
T_{Desmax}	K	maximale Desorptionstemperatur
T_{Adsmin}	K	minimale Adsorptionstemperatur
T_d	K	maximale Adsorptionstemperatur
T_a	K	minimale Desorptionstemperatur
\tilde{T}_{Des}	K	thermodynamische Mitteltemperatur während der Desorption

Zeichen	Einheit	Bedeutung
\widetilde{T}_{Ads}	K	thermodynamische Mitteltemperatur während der Adsorption
T_{Vor}	K	Vorlauftemperatur für den Wärmeträger
T_{max}	K	maximale Wärmeträgertemperatur
t	m	Schichtdicke der Adsorbatschicht (Kapilarkondensation)
V_m	m ³	molare Volumen des Adsorbats (Kapilarkondensation)
v_g	m ³ /mol	molare Volumen des Adsorptivs
V_{Tiegel}	m ³	Tiegelvolumen (inklusive Aufhängung)
V_{Probe}	m ³	Probenvolumen
V	m ³	Gesamtvolumen (Tiegel + Probe)
v_a	m ³ /mol	molare Volumen des Adsorbats
W	cm ³ /g	Adsorbierte Volumen (Dubinin)
W	J	Arbeit (reversible Wärmetransformation)
W_0	cm ³ /g	maximale Porenvolumen
W_0^0	cm ³ /g	Gesamtporenvolumen bei heterogener Porenstruktur (Dubinin-Stöckli)
$W(t)$	W	Leistung der Antriebswärmequelle (zeitabhängig)
x	g/g	Beladung
x_0	g/g	Maximalbeladung
x_{min}	g/g	minimale Beladung
x_{max}	g/g	maximale Beladung
Δx_T	g/g	Beladungshub bei Isothermen der Temperatur T (Maßzahl)
Δx_{real}	g/g	wahrer Beladungshub

griechisches Alphabet

Zeichen	Einheit	Bedeutung
α	1/K	thermischer Ausdehnungskoeffizient des Adsorbats
β	-	Ähnlichkeitskoeffizient (Dubinin)
β	kg/sPa	effektive Diffusionskonstante
δ	m	Standartabweichung der Porenradienverteilung (Dubinin-Stöckli)
ε	J/g	charakteristische Adsorptionsenergie (Integrationsvariable)
ε	-	Effektivität des Wärmeübertragers
ϕ	-	relativer Dampfdruck
φ	-	Randwinkel (Kelvin Gleichung)
Φ	J/g m	Wechselwirkungspotential (Horvath-Kawazoe)
$\overline{\Phi}$	J/g	mittlere Wechselwirkungspotential in der Pore
θ	-	relative Belegung der Adsorptionsplätze (Langmuir)
θ_t	-	gesamtbeladung bei heterogene Adsorbentien
θ_q	-	Adsorptionscharakteristik für die Adsorptionsenergie q
η_{c1}, η_{c2}	-	Carnot-Wirkungsgrad
μ_{ad}	J/g	chemische Potential des Adsorbats
μ_g	J/g	chemische Potential des gasförmigen Adsorptivs

Zeichen	Einheit	Bedeutung
μ_{fl}	J/g	chemische Potential des flüssigen Adsorptivs
ρ_{ad}	g/cm ³	Dichte des Adsorbats
$\rho_{Sorbens}$	kg/m ³	Schüttdichte Adsorbens
ρ_{WT}	kg/m ³	Dichte des Wärmeübertragermaterials
$\rho_{Gas}^{p,T}$		Gasdichte bei Druck p und Temperatur T
ρ_{Probe}		Skelettdichte des Adsorbens (wahre Dichte)
ρ	J/g	Parameter der Gammaverteilung
ν	-	Parameter der Gammaverteilung
σ	J/g	mikroskopische Wechselwirkungsenergie (Horvath-Kawazoe)
σ	J/g m ²	Oberflächenspannung (Kelvingleichung)
Ω_q	-	Integrationsbereich der Energieverteilung
Ω_ε	-	Integrationsbereich der Charakteristischen Energie
θ_ε	-	Adsorptionscharakteristik mit der charakteristischen Energie ε
θ_r	-	Adsorptionscharakteristik für den Porenradius r
χ	-	Porenradienverteilung (aus Adsorptionsenergieverteilung)
ζ, ζ_c	-	Adsorptionsenergieverteilung (Kondensationsnäherung)

Indizes und Abkürzungen

Zeichen	Bedeutung
HT	Hochtemperatur (dyn. Modell)
NT	Niedertemperatur (dyn. Modell)
KM	Kältemaschine
WP	Wärmepumpe
TG	Thermogravimetrie
DSC	Differentialkalorimeter
DA	Dubinin-Astakhov Gleichung
DR	Dubinin-Radushkevich Gleichung
DRS	Dubinin-Radushkevich-Stoeckli Gleichung

Anhang E

Veröffentlichungen

Während der Arbeit an dieser Dissertation entstanden folgende Veröffentlichungen und Vorträge mit meiner Beteiligung:

1. A. Häberle, T. Núñez, H-M. Henning: *Solare Kühlung und Klimatisierung*, in: Leistungen und Ergebnisse - Jahresbericht 1994, Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE, Freiburg, BRD, (1994), pp. 20.
2. T. Núñez, T. Erpenbeck, D. Schawe, H-M. Henning, *Solare Heizung und Kühlung mit Sorptionssystemen*, in: Leistungen und Ergebnisse - Jahresbericht 1995, Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE, Freiburg, BRD, (1995), pp. 25.
3. W. Mittelbach, T. Núñez, H-M. Henning: *Simulation of a Seasonal Storage System for Solar Space Heating Based on Adsorption Processes*, in: A. Goetzberger, J. Luther (eds.), Proceedings EuroSun '96, 16.-19.9.1996, Freiburg, Germany, DGS-Sonnenenergie Verlags-GmbH, München (1997), pp.1286-1291.
4. H-M. Henning, T. Núñez, W. Mittelbach, D. Schawe, *Neue Konzepte für die Gebäudeheizung mit Sorptionstechnik*, in: Leistungen und Ergebnisse - Jahresbericht 1996, Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE, Freiburg, BRD, (1996), pp. 28.
5. T. Núñez, W. Mittelbach, H-M. Henning, D. Schawe: *Charakterisierung von Feststoffadsorbentien und deren Anwendung zur Wärmetransformation*, 62. Physiker-tagung der DPG, Regensburg 1998, Tagungsband: Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, (1998) pp. 1051
6. T. Núñez, W. Mittelbach, H-M. Henning: *Characterization of Solid Sorption Materials for Solar Thermal Energy Applications*, in: A. Götzberger, A. Kraier (Eds.), Book of Proceedings, EuroSun '98, 14.-17.9.1998, Portoroz, Slovenia (1998), Vol. 3., pp. III.2.34.
7. M. Heck, M. Köhl, V. Kübler, M. Müller, T. Núñez: *Water Vapour Adsorption of Insulation Materials*, in: A. Götzberger, A. Kraier (Eds.), Book of Proceedings, EuroSun '98, 14.-17.9.1998, Portoroz, Slovenia (1998).
8. T. Núñez, H-M. Henning, W. Mittelbach: *Adsorption Cycle Modeling: Characterization and Comparison of Materials*, in: C. Sweigler, et. al. (Eds.) Proceedings of the International Sorption Heat Pump Conference, March, 24-26. 1999, Munich, Germany, ZAE-Bayern, Garching, pp. 209-217.

9. T. Núñez, W. Mittelbach, H-M. Henning: *Performance Evaluation and Characterization of Solid Sorbents for Thermal Energy Storage*, 4th Workshop of the IEA Annex 10, Phase Change Materials and Chemical Reaction for Thermal Energy Storage, Oct. 28-29., 1999, Benediktbeuern, Germany.
10. H-M. Henning, F. Luginslang, T. Núñez: *Mehrstufige Adsorptionswärmepumpe*, in: Leistungen und Ergebnisse - Jahresbericht 1999, Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE, Freiburg, BRD, (1999), pp. 26.
11. H-M. Henning, H. Hoffmann, M. Lazzara, F. Luginsland, T. Núñez: *Saisonaler Sorptionsspeicher*, in: Leistungen und Ergebnisse - Jahresbericht 1999, Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE, Freiburg, BRD, (1999), pp. 26.
12. W. Mittelbach, T. Núñez, F. Luginsland, H-M. Henning: *Solid Sorption Thermal Energy Storage for Solar Heating Systems*, Proc. 8th International Conference on Thermal Energy Storage, Terrastock 2000, 28.8.-1.9.2000, Stuttgart (2000) Vol. 1, 415-420
13. H-M. Henning, F. Luginsland, T. Núñez: *Konzept für eine mehrstufige Adsorptionswärmepumpe*, in: Leistungen und Ergebnisse - Jahresbericht 2000, Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE, Freiburg, BRD, (1999), pp. 26.

Literaturverzeichnis

- [Adell 84a] A. Adell. *Distribution des températures dans un capteur solaire à adsorption solide, destiné à la réfrigération. Résultats expérimentaux en climat équatorial.* Revue Générale de Thermique, no. 266, pages 79–91, 1984.
- [Adell 84b] A. Adell. *Réfrigération solaire à adsorption solide: Choix du meilleur couple d'adsorption.* Revue Phys. Appl., vol. 19, pages 1005–1011, 1984.
- [Alefeld 85] G. Alefeld. *Multi-Stage Apparatus Having Working Fluid and Adsorption Cycles, and Method of Operation Thereof.* United States Patent, July 1985. Patent Number: 4531374.
- [Aristov 96] Y.I. Aristov, M.M. Tokarev, G. Cacciola & G. Restuccia. *Selective Water Sorbents for Multiple Applications, 1. CaCl₂ Confined in Mesopores of Silica Gel: Sorption Properties.* React. Kinet. Catal. Lett., vol. 59, no. 2, pages 325–333, 1996.
- [Aristov 99] Yu. I. Aristov, M.M. Tokarev, V.N. Parmon, G. Restuccia, H.D. Burger, W. Mittelbach & H-M. Henning. *New Working Materials for Sorption Cooling / Heating Driven by Low Temperature Heat: Properties.* In H-M. Hellmann F. Ziegler C. Schweigler S. Summerer, editeur, Proc. Int. Sorption Heat Pump Conference, pages 247–253, Germany, 1999. Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V. (ZAE-Bayern).
- [Arora 94] R. C. Arora & M.M. Mukund. *Heat and Mass Transfer in Generator-Collector of Solid Adsorption Refrigeration System.* In Proc. First ISHMT-ASME Heat Mass Transfer Conf. Twelfth Natl. Heat Mass Transfer C., pages 1039–1044, 1994.
- [Barrow 84] Gordon M. Barrow. *Physikalische chemie.* Bohmann Verlag, Wien, Friedrich Vieweg & Sohn, 6. berichtigte auflage edition, 1984.
- [Bering 66] B. P. Bering, M. M. Dubinin & V. V. Serpinsky. *Theory of Volume Filling for Vapor Adsorption.* Jour. of Colloid and Interface Science, vol. 21, pages 378–393, 1966.
- [Bjurström 84] H. Bjurström & B. Carlsson. *The Importance of Heat Transfer in a Chemical Heat Pump Utilizing a Gas-Solid Sorption Reaction.* In A.E. Bergles T.N. Veziroglu, editeur, Multi-Phase Flow and Heat Transfer III, Part B: Applications, pages 711–724, Amsterdam, 1984. Elsevier Science Publishers B.V.

- [Boehm 93] W. Boehm & H. Prautzsch. Numerical Methods. Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, A. K. Peters, Ltd., Braunschweig/Wiesbaden, 1993.
- [Brunauer 38] S. Brunauer, P.H. Emmett & E. Teller. *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. Journal of the American Chemical Society, vol. 60, pages 309–319, 1938.
- [Brunauer 40] S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming & E. Teller. *On a Theory of the Van der Waals Adsorption of Gases*. Journal of the American Chemical Society, vol. 62, pages 1723–1732, 1940.
- [Carrasco-Marín 93] F. Carrasco-Marín, M.V. López-Ramón & C. Moreno-Castilla. *Applicability of the Dubinin-Radushkevich Equation to CO₂ Adsorption on Activated Carbons*. Langmuir, vol. 9, pages 2758–2760, 1993.
- [Carrott 88] P.J.M. Carrott & K.S.W. Sing. *Assessment of Microporosity*. In K.K. Unger Et.Al., editeur, Characterization of Porous Solids: Proc. Of the IUPAC Symposium, Bad Soden, Germany, April 1987, pages 77–87, Amsterdam, The Netherlands, 1988. Elsevier Science Publishers B.V.
- [Cerofolini 71] G.F. Cerofolini. *Adsorption and Surface Heterogeneity*. Surface Science, vol. 24, pages 391–403, 1971.
- [Cerofolini 74] G.F. Cerofolini. *Localized Adsorption on Heterogeneous Surfaces*. Thin Solid Films, vol. 23, pages 129–152, 1974.
- [Chen 94a] L.S. Chen & R.T. Yang. Chemical Engineering Science, vol. 49, page 2599., 1994.
- [Chen 94b] S.G. Chen & R.T. Yang. *Theoretical Basis for the Potential Theory Adsorption Isotherms. The Dubinin-Radushkevich and Dubinin-Astakhov Equations*. Langmuir, vol. 10, pages 4244–4249, 1994.
- [Chen 96] S.G. Chen & R.T. Yang. *Theoretical Investigation of Relationship Between Characteristic Energy and Pore Size for Adsorption in Micropores*. Journal of Colloid and Interface Science, vol. 177, pages 298–306, 1996.
- [Critoph 89] R.E. Critoph. *Activated Carbon Adsorption Cycles for Refrigeration and Heat Pumping*. Carbon, vol. 27, no. 1, pages 63–70, 1989.
- [Critoph 94] R.E. Critoph. *Forced Convection Enhancement of Adsorption Cycles*. Heat Recovery Systems & CHP, vol. 14, no. 4, pages 343–350, 1994.
- [Davies 98] G.M. Davies & N.A. Seaton. *Molecular Simulation as a Tool for the Design of Carbon Adsorbents: Adsorbent Characterisation and the Prediction of Adsorption Equilibrium*. In F. Meunier, editeur, Fundamentals of Adsorption, Amsterdam, 1998. Elsevier Publishing Co.
- [DIN 93] DIN. *Bestimmung der Spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach Brunauer, Emmett und Teller (BET)*., Juli 1993.

- [DIN 98] DIN. *Bestimmung der Porengrößenverteilung und spezifischen Oberfläche mesoporöser Feststoffe durch Stickstoffadsorption*. DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Februar 1998.
- [DIN 99] DIN. *Mikroporenanalyse mittels Gasadsorption Teil 1-3*, Juni 1999.
- [Dubinin 67] M. M. Dubinin. *Adsorption in Micropores*. Jour. of Colloid and Interface Science, vol. 23, pages 487–499, 1967.
- [Dubinin 71] M. M. Dubinin & V. A. Astakhov. Description of Adsorption Equilibria of Vapors on Zeolites over a Wide Range of Temperatures and Pressures, pages 69–85. 102. American Chemical Society, 1971.
- [Dubinin 75] M. M. Dubinin. Physical Adsorption of Gases and Vapors in Micropores, volume 9, pages 1–70. Academic Press, 1975.
- [Dubinin 80] M. M. Dubinin & H. F. Stoeckli. *Homogeneous and Heterogeneous Micropore Structures in Carbonaceous Adsorbents*. Journal of Colloid and Interface Science, vol. 75, no. 1, pages 34–42, 1980.
- [Dubinin 87] M.M. Dubinin. *Recent Advances in the Study of the Physisorption of the Vapours by the Microspores of Adsorbents*. Russian Journal of Physical Chemistry, vol. 61, no. 5, pages 674–676, 1987.
- [Dubinin 89] M.M. Dubinin. *Fundamentals of the Theory of Adsorption in Micropores of Carbon Adsorbents: Characteristic of their Adsorption Properties and Microporous Structures*. Carbon, vol. 27, no. 3, pages 457–467, 1989.
- [Everett 88] D.H. Everett. *Pore Systems and their Characterization*. In K.K. Unger Et. Al., editeur, *Characterization of Porous Solids: Proc. Of the IUPAC Symposium, Bad Sodem, Germany, April 1987*, pages 1–22, Amsterdam, The Netherlands, 1988. Elsevier Science Publishers B.V.
- [Follin 96] S. Follin, V. Goetz & A. Guillot. *Influence of Microporous Characteristics of Activated Carbons on the Performance of an Adsorption Cycle for Refrigeration*. Ind. Eng. Chem. Res., vol. 35, pages 2632–2639, 1996.
- [Gregg 82] S. J. Gregg & K. S. Sing. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press, second edition, 1982.
- [Grigull 88] U. Grigull. *NBS/NRC Wasserdampf Tafeln*. Springer, 1988.
- [Guilleminot 80] J.J. Guilleminot, F. Meunier & B. Mischler. *Étude de cycles intermittents a adsorption solide pour la réfrigération solaire*. Revue Phys. Appl., vol. 15, pages 441–452, 1980.
- [Guilleminot 89] J.J. Guilleminot & F. Meunier. *Thermodynamic and Economic Optimization of Solar Powered Solid Adsorbent Refrigeration Units*. Int. J. Solar Energy, vol. 7, pages 11–25, 1989.

- [Hajji 91] A. Hajji & W.M. Worek. *Simulation of a Regenerative, Closed-Cycle Adsorption Cooling/Heating System*. Energy, vol. 16, no. 3, pages 643–654, 1991.
- [Hermes 95] H.D. Hermes, J.A. Parés, E. Velo & L. Puigjaner. *Modelling and Sizing of Gas-Solid Chilling Machines*. Comput. Chem. Engng., vol. 19, pages 333–338, 1995.
- [Hill 60] T.L. Hill. *An Introduction to Statistical Thermodynamics*. Addison-Wesley Series in Chemistry. Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1960.
- [Holman] J.P. Holman. *Heat transfer*.
- [Horvath 83] G. Horvath & K. Kawazoe. *Method for the Calculation of Effective Pore Size Distribution in Molecular Sieve Carbon*. Journal of Chemical Engineering of Japan, vol. 16, no. 6, pages 470–475, 1983.
- [Huber 78] U. Huber, F. Stoeckli & J.-P. Houriet. *A Generalization of the Dubinin-Radushkevich Equation for the Filling of Heterogeneous Micropore Systems in Strongly Activated Carbons*. Journal of Colloid and Interface Science, vol. 67, no. 2, pages 195–203, 1978.
- [Irvine 84] T.F. Irvine & P.E. Liley. *Steam and Gas Tables with Computer Equations*. Academic Press, Inc., 1984.
- [ISC 99] ISC. *Adsorptionsmessungen mit Argon an Silikagelen*, 1999. Auftragsmessungen durchgeführt am Fraunhofer-ISC (unveröffentlichte Daten).
- [Jagiello 92] J. Jagiello & J. Schwarz. *Energetic and Structural Heterogeneity of Activated Carbon Determined Using Dubinin Isotherms and an Adsorption Potential in Model Micropores*. Journal of Colloid and Interface Science, vol. 154, no. 1, pages 225–237, 1992.
- [Jaroniec 88a] M. Jaroniec. *Estimation of Surface and Structural Heterogeneity of Microporous Carbons from Gas Adsorption Data*. In K.K. Unger Et. Al., editeur, *Characterization of Porous Solids: Proc. Of the IUPAC Symposium, Bad Soden, Germany, April 1987*, pages 213–222, Amsterdam, The Netherlands, 1988. Elsevier Science Publishers B.V.
- [Jaroniec 88b] M. Jaroniec & R. Madey. *Physical Adsorption on Heterogeneous Solids*, volume 59 of *Studies in Physical and Theoretical Chemistry*. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1988.
- [Jaroniec 96] M. Jaroniec, K.P. Gadkaree & J. Choma. *Relation Between Adsorption Potential Distribution and Pore Volume Distribution for Microporous Carbons*. Colloid and Surfaces, vol. 118, pages 203–210, 1996.
- [Jaroniec 97] M. Jaroniec & J. Choma. *Characterization of Geometrical and Energetic Heterogeneities of Active Carbons by Using Sorption Measurements*, volume 104, pages 715–744. Elsevier Science B.V., 1997.

- [Jing 94] H. Jing & R.H.B. Exell. *Simulation and Sensitivity Analysis of an Intermittent Solar-Powered Charcoal/Methanol Refrigerator*. Renewable Energy, vol. 4, no. 1, pages 133–149, 1994.
- [Karagiorgas 87] M. Karagiorgas & F. Meunier. *The Dynamics of a Solid-Adsorption Heat Pump Connected with Outside Heat Sources of Finite Capacity*. Heat Recovery Systems & CHP, vol. 7, no. 3, pages 285–299, 1987.
- [Kast 88] Werner Kast. Adsorption aus der Gasphase. VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, Germany, 1988.
- [Lang 99] R. Lang, M. Roth & M. Stricker. *Development of a Modular Zeolite-Water Hat Pump*. In H-M. Hellmann F. Ziegler C. Schweigler S. Summerer, editeur, Proc. of the International Sorption Heat Pump Conference, pages 611–618, Munich, March, 24-26 1999. Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V. (ZAE-Bayern).
- [Langmuir 18] I. Langmuir. *The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum*. Journal of the American Chemical Society, vol. 40, page 1361, 1918.
- [Lävemann 82] E. Lävemann, H.E. Hessel, R. Schneidewind, N. Khelifa & R. Sizmann. *Energiespeicherung in adsorptiven Systemen, Anwendung zur Klimatisierung*. Abschlußbericht, Ludwig-Maximilian-Universität, München, 1982.
- [Lösch 94] H.W. Lösch, R. Kleinrahm & W. Wagner. *Neue Magnetschwebewagen für gravimetrische Messungen in der Verfahrenstechnik*. Chem.-Ing. -Tech., vol. 66, no. 8, pages 1055–1058, 1994.
- [Luginsland 98] F. Luginsland. Experimentelle Untersuchungen an einer Adsorptionswärmepumpe. Master's thesis, Fachhochschule Furtwangen, 1998.
- [Luo 91] L. Luo & M. Feidt. *Etude des modeles transitoires de generateur de machine tritherme a adsorption*. Entropie, no. 164/165, pages 115–116, 1991.
- [Luo 94] L. Luo & R. Boussehain M. Feidt and. *Étude thermodynamique de machine à cycle inverse à adsorption*. Entropie, no. 183, pages 3–11, 1994.
- [McEnaney 87] B. McEnaney. Carbon, vol. 25, pages 69–??, 1987.
- [McEnaney 88] B. McEnaney. *Adsorption and Structure in Microporous Carbons*. Carbon, vol. 26, no. 3, pages 267–274, 1988.
- [Meunier 79] F. Meunier & B. Mischler. *Solar Cooling through Cycles Using Microporous Solid Adsorbents*. In B.H. Glenn K.W. Böer, editeur, SUN II, Proceedings of the International Solar Energy Society, Silver Jubilee Congress, Atlanta, Georgia - May 1979, volume 1, pages 676–680. Pergamon Press, 1979.

- [Meunier 85] F. Meunier. *Second Law Analysis of a Solid Adsorption Heat Pump Operating on Reversible Cascade Cycles: Application to the Zeolite-Water Pair*. Heat Recovery Systems, vol. 5, no. 2, pages 133–141, 1985.
- [Meunier 98] F. Meunier, editeur. Fundamentals of Adsorption 6. Conference, Amsterdam, 1998. Adsorption Society, Elsevier Publishing Co. Proceedings of the 6. International Conference of Fundamentals of Adsorption.
- [Mittelbach 01] W. Mittelbach. *Final Report HYDES Project*. Final Report of a Joule III Project, European Commission, 2001.
- [Naumann 91a] R. Naumann. *Neue Möglichkeiten der Anwendung des Tian-Calvet-Prinzips in der thermischen Analyse Teil 1*. Chemie in Labor und Biotechnologie, vol. 42, no. 11, pages 613–617, 1991.
- [Naumann 91b] R. Naumann. *Neue Möglichkeiten der Anwendung des Tian-Calvet-Prinzips in der thermischen Analyse, Teil 2*. Chemie in Labor und Biotechnologie, vol. 42, no. 12, pages 666–673, 1991.
- [Núñez 99] T. Núñez, W. Mittelbach & H-M. Henning. *Adsorption Cycle Modeling: Characterization and Comparison of Materials*. In H-M. Hellmann F. Ziegler C. Schweigler S. Summerer, editeur, Proc. Int. Sorption Heat Pump Conference, pages 209–217, Germany, march 24-26 1999. Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V. (ZAE-Bayern).
- [Parent 95] M.A. Parent & J.B. Moffat. *A Comparison of Methods for the Analysis of Adsorption-Desorption Isotherms of Microporous Solids*. Langmuir, vol. 11, pages 4474–4479, 1995.
- [Polanyi 16] M. Polanyi. *Adsorption von Gasen (Dämpfen) durch ein festes nicht-flüchtiges Adsorbens*. Verhandlungen der deutschen physikalischen Gesellschaft, no. 4, pages 55–80, 1916.
- [Polanyi 20] M. Polanyi. *Neues über Adsorption und Ursache der Adsorptionskräfte*. Zeitschrift für Elektrochemie, vol. 26, no. 17/18, pages 370–374, 1920.
- [Polanyi 32] M. Polanyi. *Theories of Adsorption of Gases*. Transactions Faraday Society, vol. 28, pages 316–333, 1932.
- [Pons 99] M. Pons, F. Meunier, G. Cacciola, R.E. Critoph, M. Groll, L. Puigjaner, B. Spinner & F. Ziegler. *Thermodynamic Based Comparison of Sorption Systems for Cooling and Heat Pumping*. International Journal of Refrigeration, vol. 22, pages 5–17, 1999.
- [Restuccia 99] G. Restuccia, Yu. I. Aristov, G. Maggio, G. Cacciola & M.M. Tokarev. *Performance of Sorption Systems Using New Selective Water Sorbents*. In H-M. Hellmann F. Ziegler C. Schweigler S. Summerer, editeur, Proceedings of the International Sorption Heat Pump Conference, pages 219–223, München, march, 24-26 1999. Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V. (ZAE-Bayern).

- [Rothmeyer 85] M. Rothmeyer. *Wärmetransformation mit dem Stoffpaar Zeolith - Wasser*. PhD thesis, TU München, 1985.
- [Rubotherm 94] Rubotherm. Informationabroschüre 'Magnetschwebewaagen'. Rubotherm GmbH, Bochum, Germany, 1994.
- [Rudzinski 92] W. Rudzinski & D.H. Everett. *Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces*. Academic Press Ltd., London, 1992.
- [Ruthven 84] Douglas M. Ruthven. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. John Wiley & Sons, 1984.
- [Saito 91] A. Saito & H.C. Foley. *AICHE Journal*, vol. 37, page 429., 1991.
- [Sakoda 86] A. Sakoda & M. Suzuki. *Simultaneous Transport of Heat and Adsorbate in Closed Cycle Type Adsorption Cooling System Utilizing Solar Heat*. *Journal of Solar Energy Engineering*, vol. 108, pages 239–245, 1986.
- [Schawe 98] D. Schawe. *Adsorption Heat Pump with Heat Transfer Between Two Adsorbers*. In F. Meunier, editeur, *Fundamentals of Adsorption*, pages 1119–1124, Amsterdam, march 1998. Elsevier Publishing Co.
- [Schmidt 98] F. Schmidt. Charakterisierung von Feststoffadsorbentien für Solar-energieanwendungen. Hauptpraktikumsbericht, Mai 1998.
- [Schmidt 99] F. Schmidt. Charakterisierung von Feststoffadsorbentien für Wärmetransformationsanwendungen. Diplomarbeit, Fakultät für Physik, Universität Freiburg, Mai 1999.
- [Sizmann 89] R. Sizmann. *Speicherung thermischer Energie. Eine Übersicht*. In BMFT, editeur, *BMFT Statusseminar Thermische Energiespeicherung*, pages 4–23. Forschungsinstitut für Wärmetechnik e.V., im Auftrag des BMFT, 1989.
- [Stoeckli 77] H.F. Stoeckli. *A Generalization of the Dubinin-Radushkevich Equation for the Filling of Heterogeneous Micropore Systems*. *Jour. of Colloid and Interface Science*, vol. 59, no. 1, pages 184–185, 1977.
- [Stoeckli 81] H.F. Stoeckli. *On the Theoretical Foundation of the Dubinin-Astakhov Equation*. *Carbon*, vol. 19, no. 4, pages 325–326, 1981.
- [Stoeckli 82] H.F. Stoeckli, A. Lavanchy & F. Kraehenbuehl. *Recent Developments in the Context of the Dubinin-Astakhov Equation*, pages 201–209. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1982.
- [Stoeckli 90a] F. Stoeckli. *Microporous Carbons and their Characterization: The Present State of the Art*. *Carbon*, vol. 28, no. 1, pages 1–6, 1990.
- [Stoeckli 90b] F. Stoeckli. *On the Description of Micropore Distributions by Various Mathematical Models*. *Carbon*, vol. 27, pages 962–964, 1990.
- [Stoeckli 90c] F. Stoeckli, P. Rebstein & L. Ballerini. *On the Assessment of Microporosity in Active Carbons, a Comparison of Theoretical and Experimental Data*. *Carbon*, vol. 28, no. 6, pages 907–916, 1990.

- [Sun 95] L.M. Sun, N. Ben Amar & F. Meunier. *Numerical Study on Coupled Heat and Mass Transfer in an Adsorber with External Fluid Heating*. Heat Recovery Systems & CHP, vol. 15, no. 1, pages 19–29, 1995.
- [Young 62] D.M. Young & A.D. Crowell. *Physical Adsorption of Gases*. Butterworth & Co. Ltd., London, 1962.
- [Zheng 95] W. Zheng, W.M. Worek & G. Noakowski. *Performance Optimization of Two-Bed Closed-Cycle Solid-Sorption Heat Pump Systems*. Heat and Mass Transfer, vol. 31, pages 1–9, 1995.
- [Ziegler 99] F. Ziegler, editeur. *Proceedings of the International Sorption Heat Pump Conference, Germany, March 1999*. International Sorption Heat Pump Society, ZAE-Bayern.

Danksagung

In den Jahre, die ich am Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme nicht nur an dieser Arbeit gearbeitet habe, hatte ich das Glück, eine besonders fruchtbare und schöne Zeit zu erleben. Nicht zuletzt haben dazu alle Mitarbeiter und Freunde beigetragen, die mich in dieser Zeit begleitet habe. An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die schlußendlich zum Gelingen und Abschluß dieser Arbeit beigetragen haben. Besonders danken möchte ich:

- Herrn Prof. Joachim Luther, Institutsleiter und Doktorvater, für die Unterstützung, Interesse und Anregungen für diese Arbeit und seine geduldige Betreuung auch in schwierigen Zeiten
- Dr. Volker Wittwer für die offene, vorbehaltlose und herzliche Aufnahme am ISE, auch als unerfahrener Neuankömmling aus Argentinien
- Dr. Hans-Martin Henning für seine vorbildliche Einführung in das mir vorher vollkommen unbekanntes Arbeitsgebiet der Adsorption und Wärmetransformation, und das unermeßliches Vertrauen das er mir geschenkt hat, nicht zuletzt durch die Aufbringung der immer wieder nötigen Finanzmittel. Hans-Martin war jederzeit für Fragen und Diskussionen da, und ein toller Büropartner. Vielen Dank!
- Walter Mittelbach für seinen wesentlichen Beitrag bei der Entwicklung der Bewertungsmethoden durch das Stellen der richtigen Fragen, durch kritische Kommentare und den Bezug zur Anwendung. Der gemeinsame und erfolgreiche Zug durch den Dubinin-Dschungel wäre ohne ihn schwerlich zustande gekommen. Auch lange Diskussionen im Biergarten, auf Berg- oder Skitouren haben in lockerer Atmosphäre hierzu beigetragen.
- meinem ehemaligen Diplomand Ferdinand Schmidt, für seine physikalisch grundlegende Herangehensweise die mir die Augen auch für das mikroskopische Vorgehen geöffnet hat. Schlußendlich bedanke ich mich herzlich für seine genaue und kritische Durchsicht der verschiedenen Versionen des Manuskripts vor dieser Endfassung
- Arim Schäfer Tim Selke, Joachim Koschikowski für die moralische Unterstützung wenn ich verzweifelt war, und für die vielen Stunden die wir gemeinsam auf dem Rad durch die Straßen und Waldwege gezogen sind und mir so einen aktiven Ausgleich zur Arbeit am Computer gegeben haben
- Peter Schossig für die unglaublich schnelle und unkomplizierte Hilfe bei jeglichen L^AT_EX und Computer Problemen, und nicht nur bei diesen, vielen Dank!
- Allen jetzigen und ehemaligen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Thermische Anlagen und Komponenten, ehemals Aktive Thermisch Systeme, mit denen ich gemeinsam eine meist fröhliche und lehrreiche Arbeitsatmosphäre genießen konnte.
- den Mitarbeitern der mechanischen und elektrischen Werkstätten für die Unterstützung auch bei unkonventionellen technischen Problemen, und den Mitarbeitern der anderen Abteilungen für die Chance einen kleinen Blick in ihre Arbeitsgebiete werfen zu können
- und schließlich meinen Eltern, die mir alle Freiheiten gegeben haben, mich gleichzeitig voll unterstützt und immer an meinen Abschluß geglaubt haben, auch wenn es etwas länger gedauert hat.