

Schlußbericht

ZE: Grace GmbH & Co. KG

Förderkennzeichen: 0327278A

Vorhabensbezeichnung:

Verbundprojekt: Entwicklung eines Sorptionsreaktors mit Speichereigenschaften für die energieeffiziente Wärmeversorgung in Wohngebäuden

Teilvorhaben: Neue Sorptionsmaterialien mit hoher Energiedichte für die Wärmespeicherung

Laufzeit des Vorhabens: 01/09/2000 – 30/06/2003

Autoren: Dr. Horst Thamm
Dr. Horst Herrig
Margit Anslinger

Datum: 10.12.2003

Inhaltsverzeichnis

Abschnitt I

1	Aufgabenstellung	2
2	Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde	2
3	Planung und Ablauf des Vorhabens	3
4	Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde	6
5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	6

Abschnitt II

1	Erzielte Ergebnisse	7
2	Voraussichtlicher Nutzen	21
3	Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen	21
4	Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse	21
5	Literaturanhang	22

Abschnitt I

1 Aufgabenstellung

Im Teilprojekt „Neue Sorptionsmaterialien mit hoher Energiedichte für die Wärmespeicherung“ wurden folgende Aufgaben bearbeitet:

AP1 Definition der Zieleigenschaften der Sorptionsmaterialien

AP2 Herstellung des neuen Sorptionsmaterials

AP3 Auslegung, Konstruktion und Inbetriebnahme eines Wärmespeicherteststandes im Technikumsmaßstab

AP4 Charakterisierung der neuen Materialien und Optimierung der Eigenschaften

AP5 Herstellung des Materials im industriellen Maßstab zum Einsatz in Testhäusern

2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Vor der Antragstellung waren bereits in verschiedenen Forschungseinrichtungen saisonale Wärmespeicher auf der Basis der Wasseradsorption an Trocknungsmitteln entwickelt und getestet worden. Ein Mangel dieser Wärmespeicher war die verhältnismäßig geringe Volumen-Energiedichte von etwa 125 kWh/m^3 .

1998 wurde in der Literatur über neue Adsorptionsmaterialien mit wesentlich höheren Energiespeicherdichten berichtet, die sowohl die Adsorptionswärme als auch die Hydratationswärme von Wasser an mit Salzen imprägnierten Silicagelen nutzten.

Die Firma GRACE als Hersteller von Silicagel hatte entschieden, diese Materialien zu prüfen und eigene Entwicklungsarbeiten aufzunehmen. Durch bestehende Kontakte zur Firma UFE SOLAR war auch bereits ein potentieller Anwender gefunden. 1999 wurde daher beschlossen, die FuE-Kooperation mit der Firma UFE SOLAR durch ein gemeinsames Projekt zur Entwicklung eines Sorptionsreaktors für die energieeffiziente Wärmeversorgung von Wohngebäuden zu vertiefen.

Das Projekt ging von vorhandenen Sorptionsmaterialien der Firma GRACE aus, die im Sinne der Erhöhung der Wärmespeicherkapazität weiter zu entwickeln bzw. zu modifizieren waren. Im wesentlichen sollten zwei Routen verfolgt werden:

1. die Entwicklung reiner, hocheffektiver Adsorbentien, z.B. Silicagele oder Alumosilikate
2. die Entwicklung von auf hochporösen Materialien aufgetragenen Hydratbildnern

Aus ökonomischen und Umweltschutz-Überlegungen sollte nur Wasser als Sorbat betrachtet werden. Aussichtsreiche Kandidaten waren Kombinationen von anorganischen Hydratbildnern und hochporösen Silicagelgranulaten, die eine hohe Wärmeaufnahme bzw. -abgabe im Temperaturbereich von $20 - 120 \text{ °C}$ zeigen. Im Verlaufe des Projektes sollten diese Materialien systematisch ausgewählt, präpariert

und in Wärmespeicheranlagen getestet werden. Testergebnisse des Anlagenherstellers sollten dazu beitragen, das optimale Material für diese Anwendung zu finden.

3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Grundlage der Projektarbeit waren die Arbeitspakete (AP), die im folgenden erläutert werden.

AP1 Definition der Zieleigenschaften der Sorptionsmaterialien

Planung

Die Wassersorptions-Gleichgewichte von Sorbentien können durch thermodynamische Zustandsfunktionen bei den gegebenen Einsatzbedingungen p , T , x ausgedrückt werden. Gemäß der Theorie der Volumenausfüllung der Poren von Sorbentien nach 'Dubinin' lassen sich solche Zustandsfunktionen durch die maximale Änderung des Sorbatvolumens bei einer gegebenen freien Enthalpie bestimmen. Die Kenntnis dieser thermodynamischen Funktionen gestattet es, Schlußfolgerungen über die energetischen und strukturellen Charakteristiken der betrachteten Sorptionssysteme zu ziehen.

Neben diesen Eigenschaften, die direkt die Energiespeicherdichte der Materialien bestimmen, müssen insbesondere technische und ökonomische Parameter erarbeitet werden.

Ablauf

Die Zieleigenschaften der zu entwickelnden Sorptionsmaterialien wurden auf der Grundlage des Know-Hows der Fa. GRACE und des aktuellen Stands der internationalen Fachliteratur bearbeitet.

AP2 Herstellung des neuen Sorptionsmaterials

Planung

Die Entwicklung und Herstellung der neuartigen Sorptionsmaterialien beinhaltet im wesentlichen die Weiterentwicklung bekannter Sorptionsmaterialien durch Modifizierung ihrer chemischen Zusammensetzung sowie ihrer äußeren Form und inneren Struktur. Es sollen sowohl reine Silicagele als auch auf poröse Substrate aufgebrachte Hydratbildner präpariert und getestet werden. Daneben werden unterschiedliche Formen und Partikelgrößen der Sorptionsmaterialien untersucht.

Die Thermochemie der Sorptionsmaterialien bestimmt die Wärmeabgabe bzw. Wärmeaufnahme, während die Form und die Größe der Partikel überwiegend den Wärme- und Massenübergang beeinflussen. Um in der ersten Phase Kandidaten für Sorptionsmaterialien auszuwählen, sollen zunächst die idealen thermodynamischen Eigenschaften (z.B. isostere Adsorptionenthalpien pro Volumeneinheit) auf der Grundlage vorhandener Daten definiert werden. Diese Informationen sollen mit den Struktureigenschaften der reinen Trocknungsmittel korreliert werden. Daneben sollen aus der Literatur energetische Daten über Hydratbildner analysiert und unter Verwendung der Sorptionsthermodynamik Sorptionsisosteren und andere thermodynamische Parameter berechnet werden. Diese Methode soll eine Vorauswahl geeigneter Sorbentien gestatten und helfen, aufwendige Laboruntersuchungen zu vermeiden. Es ist beabsichtigt, diese theoretische Arbeiten mit Hilfe eines

Subauftragnehmers durchzuführen (Thermochem). Aussichtsreiche Kandidaten für Speichermaterialien sollen im Labormaßstab präpariert und in einem Kalorimeter (DSC), in einer Thermowaage sowie in einem Sorptions-Teststand untersucht werden. Eine weitere Aufgabe des Projektes ist es, einen Wärmespeicher-Teststand auszulegen, aufzubauen und zu betreiben. Dieser Teststand soll es ermöglichen, Zyklisierungs- und Alterungsversuche durchzuführen sowie die Korrosionseigenschaften der ausgewählten Materialien zu überprüfen.

Die Porenstruktur der Substrate spielt eine entscheidende Rolle. Mit Hydratbildner aufgefüllt, bestimmen die Porenöffnungen den Massenübergang in die Poren hinein bzw. aus den Poren heraus. Hierfür muß das optimale Verhältnis von Porenvolumen zu Porenradiusverteilung gefunden werden. Idealerweise sollten die Porenöffnungen den Hydratbildner zurückhalten und nur den Wassermolekülen die Diffusion gestatten. Folglich ist eine größere Anzahl von Substraten mit unterschiedlichen Porenstrukturen in Kombination mit verschiedenen Hydratbildnern zu testen. Die freien Enthalpien der Sorption und Desorption sind gemäß 'Dubinin' für die Kandidaten zu bestimmen, die die vorherigen Auswahlkriterien bestanden haben. Schließlich müssen Messungen der Wärmeleitfähigkeit zeigen, ob die Kandidaten die Voraussetzungen für Feldtests erfüllen. Die Auswertung der Sorptionsmessungen gemäß der Theorie nach 'Dubinin' sowie die Wärmeleitfähigkeitsmessungen sollen durch Subauftragnehmer (Fraunhofer ISE) durchgeführt werden.

Ablauf

Die Bearbeitung des AP1 und des AP2 erfolgten in enger Wechselwirkung. Dies erlaubte den frühzeitigen Ausschluß von unvorteilhaften Präparationsrouten. Die vorgesehenen Wärmeleitfähigkeitsmessungen wurden vom Kooperationspartner SorTech AG übernommen.

AP3 Auslegung, Konstruktion und Betrieb eines Referenz-Wärmespeicherteststandes

Planung

Der Teststand soll bereits alle Merkmale einer chemischen Wärmepumpe aufweisen und lediglich im Maßstab reduziert sein. Die Auslegung des Sorptionsbehälters sowie der Wärmetauscher sollen durch eine einfache Maßstabsvergrößerung auf das endgültige Anlagenmaß zu übertragen sein. Der Teststand wird basierend auf den Erfahrungen der Firma UFE SOLAR aufgebaut und soll die Referenzeinheit zur Untersuchung unterschiedlicher Sorptionsmaterialien darstellen. Die Sorptionsbehältnisse sollen mehrere Liter Volumeninhalt aufweisen und die Prüfung von im Technikumsmaßstab hergestellten Sorptionsmaterialien gestatten. Die Referenzeinheit soll mit einer EDP Einheit gekoppelt sein, um die automatische Steuerung sowie die automatische Datenregistrierung in Langzeittests zu ermöglichen.

Ablauf

Im Verlaufe des Studiums der entwickelten Sorptionsmaterialien zeigte es sich, daß der Wärmespeicherteststand nur eine grobe Voraussage über die Wärmespeicher-eigenschaften des Sorptionsmaterials in einem realen Wärmepumpenteststand der SorTech AG zuläßt. Hauptaufgabe des Teststandes bei der Bearbeitung des Projektes war daher die Untersuchung des Sorptionsmaterials in Zyklisierungstests.

AP 4 Charakterisierung der neuen Materialien und Optimierung der Eigenschaften

Die Charakterisierung der neuen Materialien ist entscheidend für die Prüfung, ob diese die geforderten verbesserten Energiespeicherdichten aufweisen. Hierbei sollen die einzelnen Prüfungen hierarchisch derart organisiert werden, daß das Bestehen eines Testes die Voraussetzung für die Durchführung der folgenden Prüfungen ist.

AP 4.1 Thermodynamische Gleichgewichtsuntersuchungen

Planung

Sorptionsmessungen im thermodynamischen Gleichgewicht liefern grundlegende Informationen über die maximal zu erreichenden Wärmespeicherdichten der untersuchten Materialien. Zur effektiven Durchführung der notwendigen Experimente wird die thermodynamische Charakterisierung in zwei Schritten durchgeführt:

1. Messung der Sorptionsisothermen mit Hilfe einer DSC/DTG Apparatur im relevanten Temperaturbereich. Hierbei sollen die Wärmespeicherkapazitäten der entwickelten Materialien in einem Schnelltest näherungsweise (d.h. ohne das Adsorptionsgleichgewicht abzuwarten) bestimmt werden.
2. Materialien, die in diesem Test herausragende Ergebnisse zeigen, sollen mit Hilfe einer Thermowaage noch einmal exakter, d.h. bis zur Erreichung des Adsorptionsgleichgewichtes vermessen werden.

Die Ergebnisse der Prüfungen 1 und 2 gestatten es, die Eignung der untersuchten Materialien zur Wärmespeicherung in dem relevanten Temperaturbereich zu beurteilen.

Ablauf

Thermodynamische Gleichgewichtsuntersuchungen wurden immer unmittelbar nach der Präparation neuer Sorbentien durchgeführt. Dies ermöglichte die zügige Verfolgung der aussichtsreichsten Entwicklungswege.

AP 4.2 Wärme- und Massenübergang

Planung

Ausgewählte Proben, die die Prüfungen unter AP 4.1 bestanden haben, sollen bezüglich ihrer Wärme- und Massenübertragungseigenschaften in einer Testanordnung untersucht werden, die es gestattet, sowohl die effektive Wärmeleitfähigkeit als auch den Massenübergangswiderstand zu bestimmen. Wärme- und Massenübergang werden durch die spezifische Wärmekapazität, die Wärmeleitfähigkeit, die Porenstruktur und den Grad der Porenauffüllung sowie durch die makroskopischen Abmessungen und die äußere Form der Sorptionsmaterialien bestimmt. Beide Parameter werden auch durch den Adsorptionsbehälter bzw. die Wärmeaustauscher bestimmt und haben somit einen großen Einfluß auf die Gesamteffektivität des Wärmespeichers.

Ablauf

Wärme- und Massenübergangsuntersuchungen wurden vom Kooperationspartner SorTech AG durchgeführt.

AP 4.3 Zyklisierungs-, Alterungs- und Korrosionstests

Planung

Bevor Feldtests mit den ausgewählten Kandidaten durchgeführt werden können, müssen Zyklisierungs-, Alterungs- und Korrosionsprüfungen in einem Referenz-Teststand unter Laborbedingungen absolviert werden. Das Zyklisierungsverhalten des Sorptionsmaterials wird durch wiederholte Beladung und 'Entladung' (Regeneration)

des Trocknungsmittels geprüft. Nach jeweils 10-15 Zyklen sollen Proben genommen und die Materialien bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung und ihrer Porenstruktur überprüft werden. Der Alterungsgrad spiegelt sich in der zeitlichen Änderung der chemischen Zusammensetzung sowie der Abnahme der Wärmespeicherkapazität der Sorptionsmaterialien wider. Korrosionseffekte werden durch visuelle Inspektionen der Oberflächen der inneren Adsorbergefäßwände und der Wärmetauscher sowie durch visuelle Inspektion (Farbänderungen) der Sorptionsmaterialien kontrolliert. Bei Auffälligkeiten werden physikalisch-chemische Analysemethoden eingesetzt. Spezielle Aufmerksamkeit muß der möglichen Verstärkung von Korrosionseffekten bei Anwesenheit von flüssigem Wasser in den Adsorptionsbehältnissen gewidmet werden.

Ablauf

Die Alterungs- und Korrosionstests wurden in enger Absprache mit der Fa. SorTech AG geplant und durchgeführt. Die Alterungstests wurden im wesentlichen durch die Verwendung des Zyklisierungsteststandes realisiert. Die Materialien für die Korrosionstests wurden nach Rücksprache mit der SorTech AG ausgewählt. Im Laufe der Untersuchungen zeigte sich, daß die entwickelten Sorptionsmaterialien nur mit Edelstahl voll kompatibel sind. Kupfer dagegen zeigte mit allen Sorptionsmaterialien eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Korrosion.

4 Stand der Technik

Im Laufe des Projektes erfolgten regelmäßig Patent- und Literaturstudien. Insbesondere die Veröffentlichungen von Y.I. Aristov et. al. vom Boreskov Institut in Novosibirsk über SWS- (selective water sorbents) Materialien sowie Treffen mit dem Autor zum wissenschaftlichen Austausch gaben der vorliegenden Arbeit wesentliche Impulse.

5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

- der Hauptkooperationspartner war die SorTech AG. Hier wurde auch der Zyklisierungsteststand in Auftrag gegeben und aufgebaut.
- kalorimetrische Messungen wurden als Auftragsleistung an den Arbeitskreis von Prof. Dr. Gairat Rakhmatkariev an der Unversität Taschkent vergeben

Abschnitt II

1 Erzielte Ergebnisse

1.1 Definition der Zieleigenschaften der Sorptionsmaterialien

Die Zieleigenschaften der zu entwickelnden Sorptionsmaterialien müssen sowohl technische als auch ökonomische Parameter berücksichtigen:

Technische Parameter:

- Hohe Energiespeicherdichte ($>150\text{kWh/m}^3$)
- Hohe Mechanische Stabilität (Abriebfestigkeit, Bruchfestigkeit)
- Hohe chemische Stabilität (keine Zersetzung oder Korrosionseffekte im p,T-Arbeitsbereich)
- Hoher Wärmeübergang (Messungen durch Kooperationspartner)
- Schneller Massenübergang (Messungen durch Kooperationspartner)

Ökonomische Parameter:

- Akzeptable Herstellungskosten unter Berücksichtigung der höchsten Anforderungen des Umweltschutzes
- Die neuen Sorptionsmaterialien sollen nicht gesundheitsschädlich sein. Sie sollen wiederverwendbar sein oder ohne Gefährdung der Umwelt entsorgt werden können.

1.2 Herstellung des neuen Sorptionsmaterials

1.4 Charakterisierung der neuen Materialien und Optimierung der Eigenschaften

Da Herstellung, Charakterisierung und Optimierung der neuen Sorptionsmaterialien während der gesamten Projektbearbeitung in enger Wechselwirkung standen, sollen diese Arbeitspakete im folgenden auch zusammen behandelt werden. Die ebenfalls parallel durchgeführte Entwicklung eines Wärmespeicherteststandes (AP 3) wird im Anschluß behandelt.

Ausgehend von Veröffentlichungen in der internationalen Fachliteratur (z. B. Aristov et al., React. Kinet. Cat. Lett. 1996, **59**, n. 2, p. 325-342), in denen auf die hohen Wärmespeicherkapazitäten von in Matrizen eingebrachten hygroskopischen Salzen hingewiesen wurde, konzentrierten sich die ersten im Rahmen des Projektes durchgeführten Arbeiten auf die Imprägnierung von Silicagelen mit Hydratbildnersalzen. Auf der Grundlage der bekannten phys.-chem. Parameter dieser Hydratbildner wurden Salze mit hohen Hydratationswärmen und ausreichender Stabilität im betrachteten Temperaturintervall ausgewählt (s. Tabelle 1). Es wurden kommerzielle und neu entwickelte Silicagele mit einigen dieser Salze imprägniert und bezüglich ihrer Wärmespeicherkapazität und Stabilität getestet. Leider überstand keines dieser imprägnierten Silicagele mehr als drei Adsorptionszyklen ohne größere Degradationserscheinungen (Auswaschungen der nur physikalisch gebundenen Salze aus den Poren des Trägermaterials).

Tabelle 1: Hydratbildner

Verbindung	MG [g/mol]	Dichte [g/cm ³]	Dehydratisierungs- temperatur	WAK ¹⁾ [m%]	Schmelz- punkt ²⁾ [°C]	Siede- punkt ²⁾ [°C]	Sicherheits- hinweis
CaCl ₂ * 6 H ₂ O	219	1,71	-2 H ₂ O 30°C -4 H ₂ O 55°C -6 H ₂ O 200°C	97	782	>1600	Reizend
MgCl ₂ * 6 H ₂ O	203	1,57	-6 H ₂ O 100°C	115	714	1412	
Na ₂ SO ₄ * 10 H ₂ O	322	1,46	-10 H ₂ O 100°C	127	884		
MgSO ₄ * 7 H ₂ O	246	1,68	- 6 H ₂ O 150°C -7 H ₂ O 200°C	105	1124		
Na ₃ PO ₄ * 12 H ₂ O	380	1,62	-12 H ₂ O 100°C	132			
Na ₂ SO ₃ * 7 H ₂ O	252	1,5	-7 H ₂ O 150°C	100			
Mg ₃ (PO ₄) ₂ * 22H ₂ O	659	1,64	-18 H ₂ O 100°C	182	1184		
Na ₈ K ₄ Al ₁₂ Si ₁₂ O ₄₈ * 25H ₂ O (NaKAl-Pulver)	2168	2,0	-25 H ₂ O 400°C	23			

1) WasserAdsorptionsKapazität (Maximum) 2) Schmelz/Siedepunkt des dehydratisierten Materials

Diese Route wurde daher schnell verlassen und die folgenden Arbeiten konzentrierten sich ausschließlich auf die strukturelle und chemische Modifikation von Silicagelen durch das Einbringen von Co-Ionen.

Für ein im Temperaturbereich von 30-100°C als saisonaler Wärmespeicher einzusetzendes mikroporöses Silicagel wurde die optimale Porenstruktur auf der Grundlage theoretischer Überlegungen abgeleitet. Es wurde gefunden, daß für den gewählten Arbeitsbereich Mikroporen oberhalb 30 Ångström einen vergleichsweise geringen Beitrag zur Wärmespeicherkapazität liefern, während Mikroporen im Bereich von ca. 10-30 Ångström die Wärmespeicherkapazität stark beeinflussen.

Entsprechend dieser Überlegungen wurden zunächst Silicagele mit Mikroporen im Bereich von 10-30 Ångström präpariert.

Zur Charakterisierung der Materialien bezüglich Ihrer Wärmespeichereigenschaften wurden die Wasser-Adsorptionsisothermen gemessen sowie die Adsorptionsgleichgewichte auf der Grundlage der von Dubinin vorgeschlagenen charakteristischen Kurven ausgewertet. Zusätzlich wurden die Adsorptionswärmen an ausgewählten Systemen direkt kalorimetrisch bestimmt.

Adsorptionsuntersuchungen sowie thermodynamische Auswertungen zeigten, daß bereits die Strukturoptimierung zu einer Verbesserung (Silicageltyp Grace Nr. 101) der Wärmespeichereigenschaften kommerzieller Silicagele führt (siehe Tabelle 2 und Abb. 1, 2 und 3). Die erzielten Verbesserungen betragen 5-10%.

Weitere Verbesserungen der Wärmespeichereigenschaften von Silicagelen waren durch chemische Modifizierungen, z.B. den Einbau von Übergangsmetallen (Schaffung von Lewis-Zentren) zu erwarten.

Tabelle 2: Reine Silicagele - Strukturdaten

Typ	Proben-Nr.	Stickstoff-Porenvolumen [cm ³ /g]	Stickstoff-BET-Oberfläche [m ² /g]	Mittlerer Poren-Ø [Å]
Wettbewerber SG	98	0,43	720	24
Grace B 127	99	0,40	719	22
Grace Spezial Produkt	101	0,51	839	24

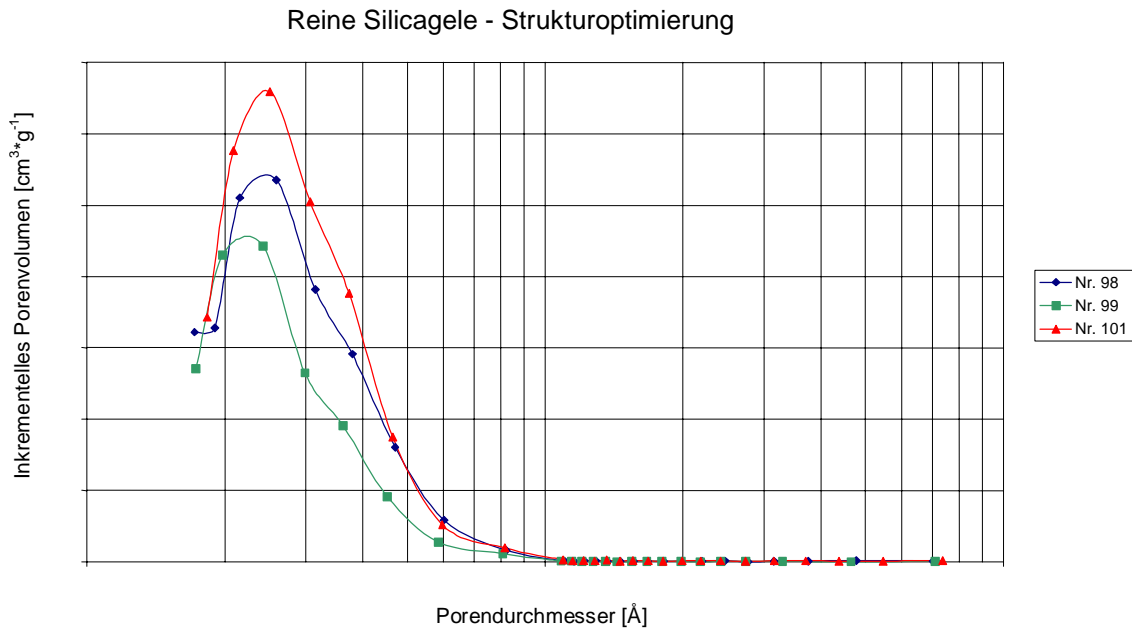


Abbildung 1: Strukturoptimierung

In der folgenden Projektphase wurde daher an der Entwicklung von Co-Ionen haltigen (Ti und Al) Silicagelen, sogenannten Cogelen, gearbeitet. Durch den Einbau von Metallionen in die Silicagelmatrix bilden sich hydrophile, azide Zentren (Lewis-Zentren), welche einen zusätzlichen positiven Einfluß auf die Adsorptionskapazität und –wärme ausüben können. Der Vorteil dieser Materialien gegenüber Silicagelen, die mit Metallsalzen imprägniert wurden, liegt darin, daß die Metallionen fest in die Silicagelmatrix eingebaut sind und nicht ausgewaschen werden können. Ziel der Forschungsarbeiten war es, Cogeale mit möglichst hohem Co-Ionengehalt und der ermittelten optimalen Porenstruktur herzustellen. So wurden verschiedene Ti-haltige (Ti-1, Ti-2 und Ti-3) und Al-haltige (Al-1 und Al-2) Cogeale synthetisiert. Die Porenradienverteilungen der Materialien sind in den Abbildungen 4 und 5 dargestellt. Die Abbildungen zeigen, daß die Einstellung der optimalen Porenstruktur (möglichst hohes Porenvolumen im optimalen Bereich von Porendurchmessern) nicht in allen Fällen gelungen ist.

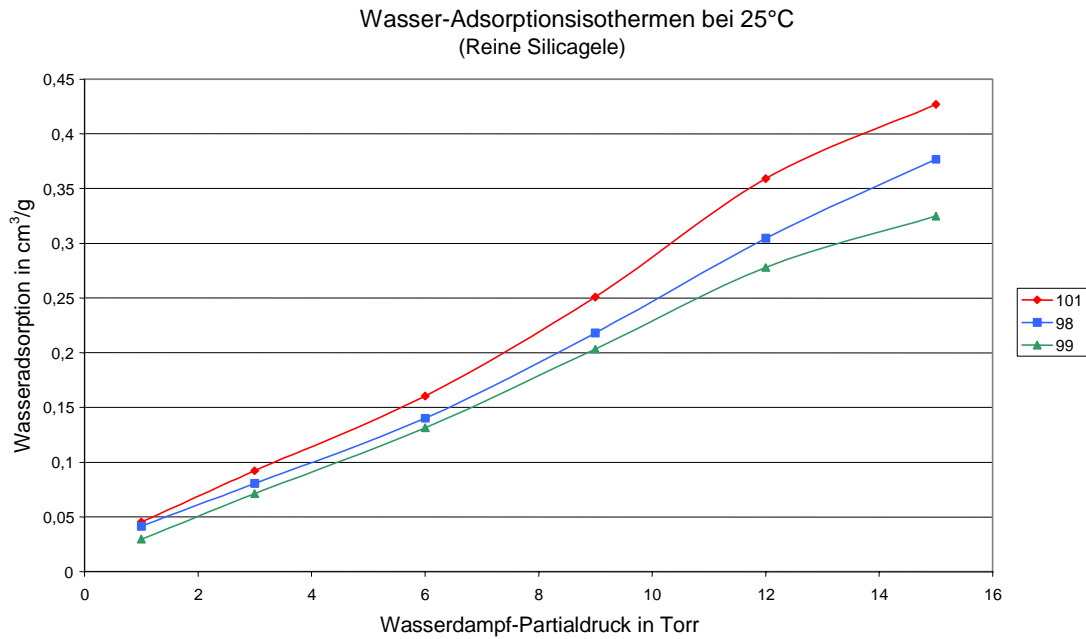


Abbildung 2: Wasser-Adsorptionsisothermen von reinen Silicagelen bei 25°C

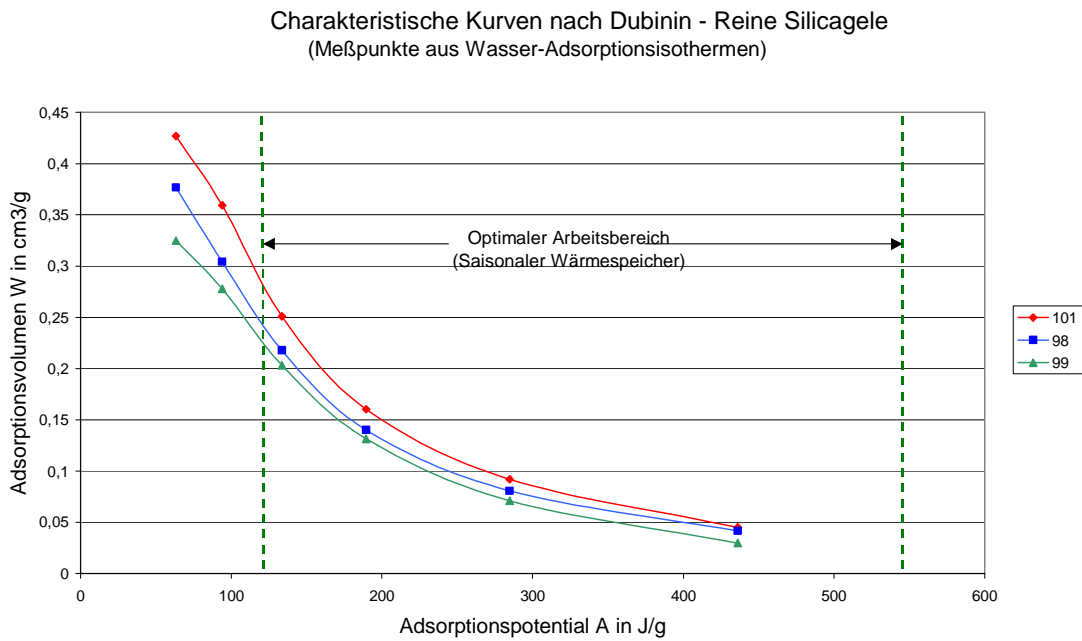


Abbildung 3: Charakteristische Kurven nach Dubinin von reinen Silicagelen

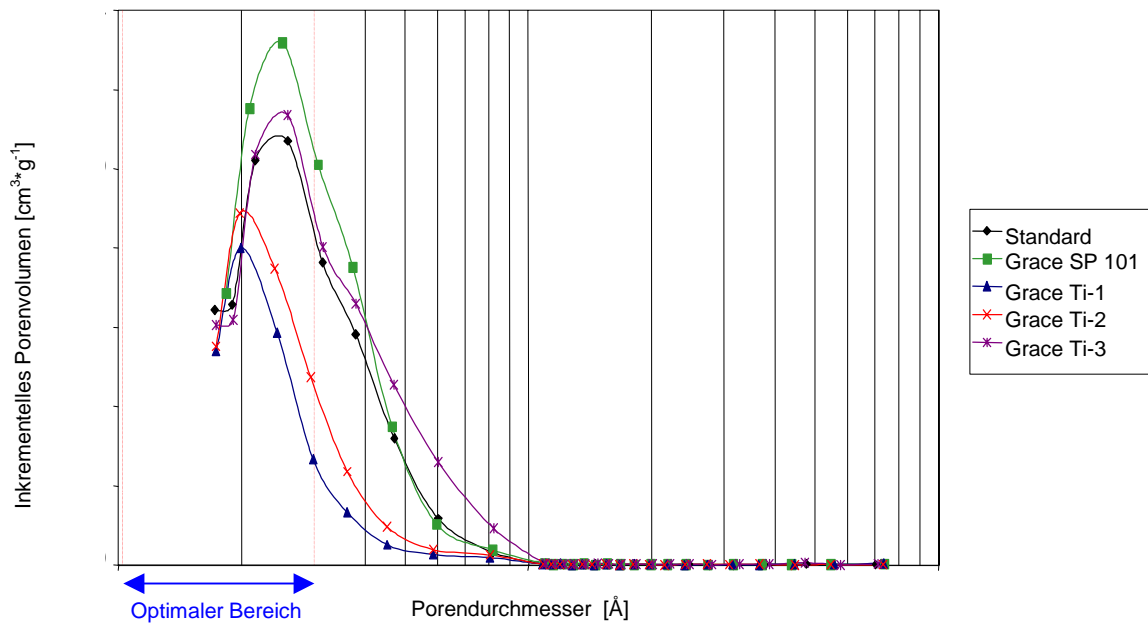


Abbildung 4: Porenradienverteilung von Silicagelen und Titan-Cogelen

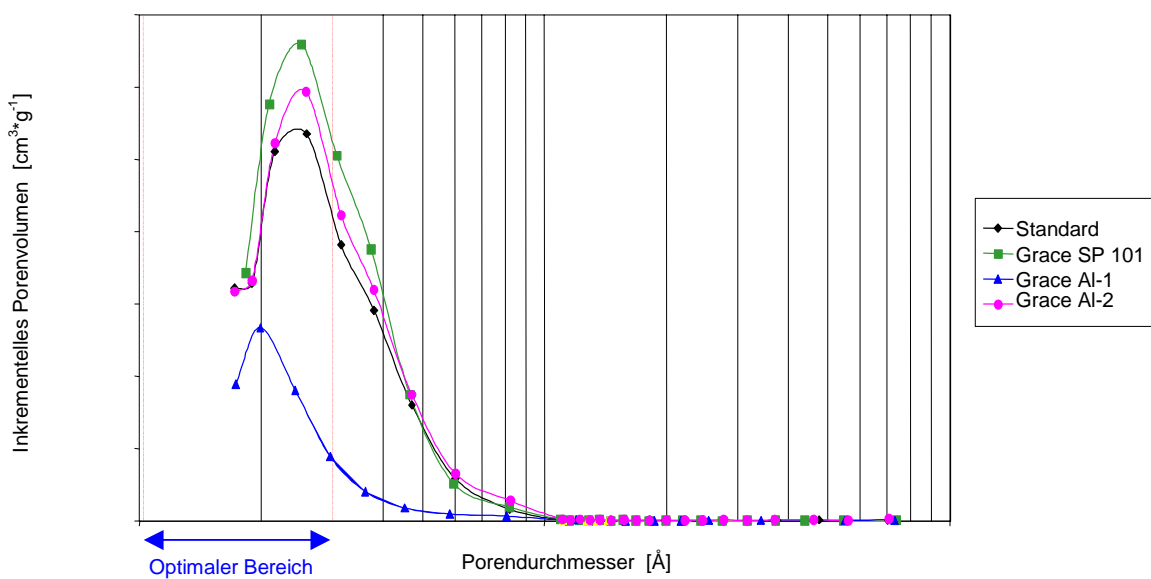


Abbildung 5: Porenradienverteilung von Silicagelen und Aluminium-Cogelen

Abbildung 6 zeigt die Adsorptionsisothermen von zwei kommerziellen Silicagelen, dem experimentellen Silicagel mit der optimierten Porenstruktur (GRACE SP 101) und dem Titan-Cogel GRACE Ti-1.

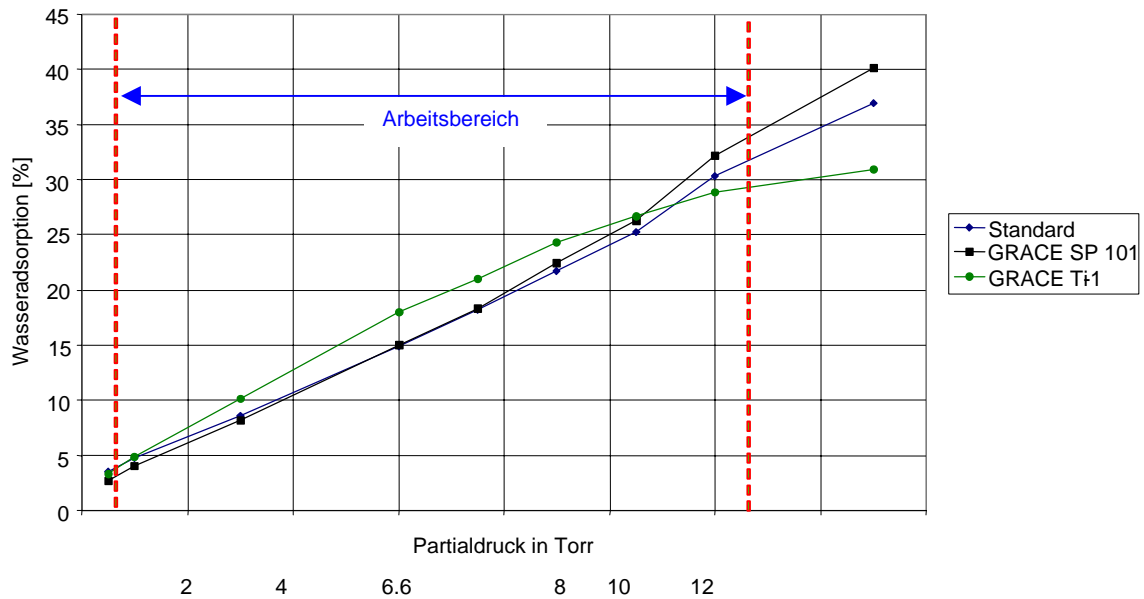


Abbildung 6: Wasseradsorptionsisothermen von Silicagelen und GRACE Ti-1

Aus der Abbildung ist ersichtlich, daß die Probe GRACE Ti-1 eine höhere Wasseradsorptionskapazität in dem für die Anwendung relevanten Wasserpartialdruckbereich besitzt als GRACE SP 101, obwohl der Ti-Gehalt relativ niedrig ist. Bild 7 zeigt die thermodynamische Auswertung der Adsorptionsdaten. Die Grafik zeigt, daß die Wärmespeicherkapazität des Ti-Cogels GRACE Ti-1 in dem für die Anwendung wichtigen Temperaturbereich höher ist als beim optimierten Silicagel GRACE SP 101.

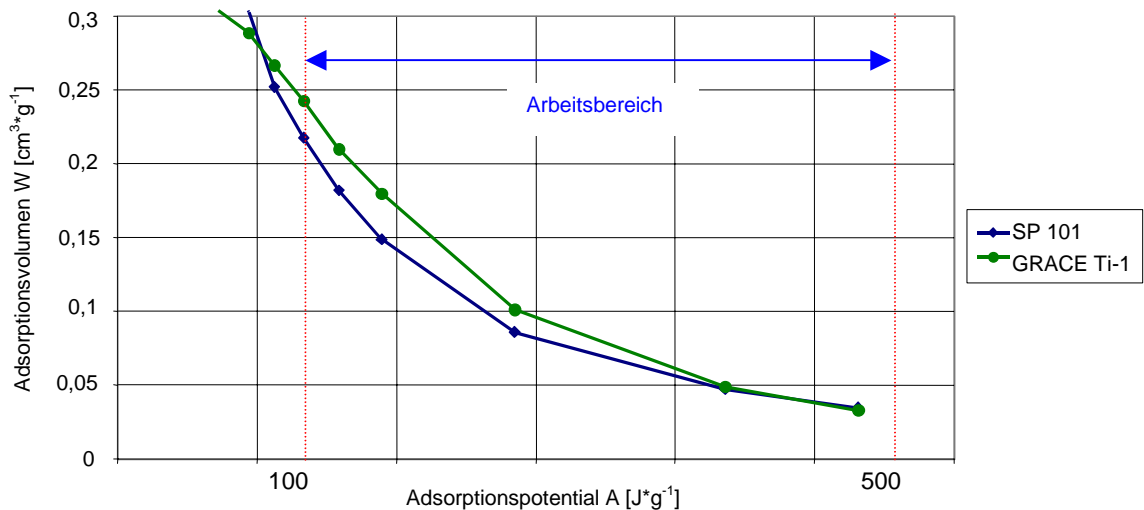


Abbildung 7: Charakteristische Kurve nach Dubinin
(Meßpunkte aus Wasseradsorptionsisothermen)

Die oben beschriebenen Beobachtungen machen den positiven Einfluß der Co-Ionen sehr deutlich. Um den Einfluß des Titangehaltes genauer zu untersuchen, wurden zwei Cogeale mit deutlich höheren Ti-Gehalten im Labormaßstab hergestellt. Dies war zum

einen ein Titan-Cogel mit einer Porenstruktur vergleichbar GRACE Ti-1 und zum anderen ein Cogel mit einer optimierten Struktur wie GRACE SP101. Die thermodynamische Charakterisierung dieser modifizierten Co-Gele zeigte allerdings, daß die Wasseradsorptionskapazitäten und damit die Wärmespeicherdichten nicht weiter anstiegen.

Dagegen zeigten Al-Cogele vom Typ II (Typ II: Al ist an die Matrix gebunden, jedoch an der Oberfläche angereichert) eine weitere Verbesserung der Wärmespeichereigenschaften. Dies wird sowohl aus dem Vergleich der Adsorptionswärmen (Abbildung 8) und der Adsorptionsisothermen (Abbildung 9), vor allem aber aus der Gegenüberstellung der charakteristischen Kurven (Abbildung 10) der Proben Al-4 und Ti-2 deutlich.

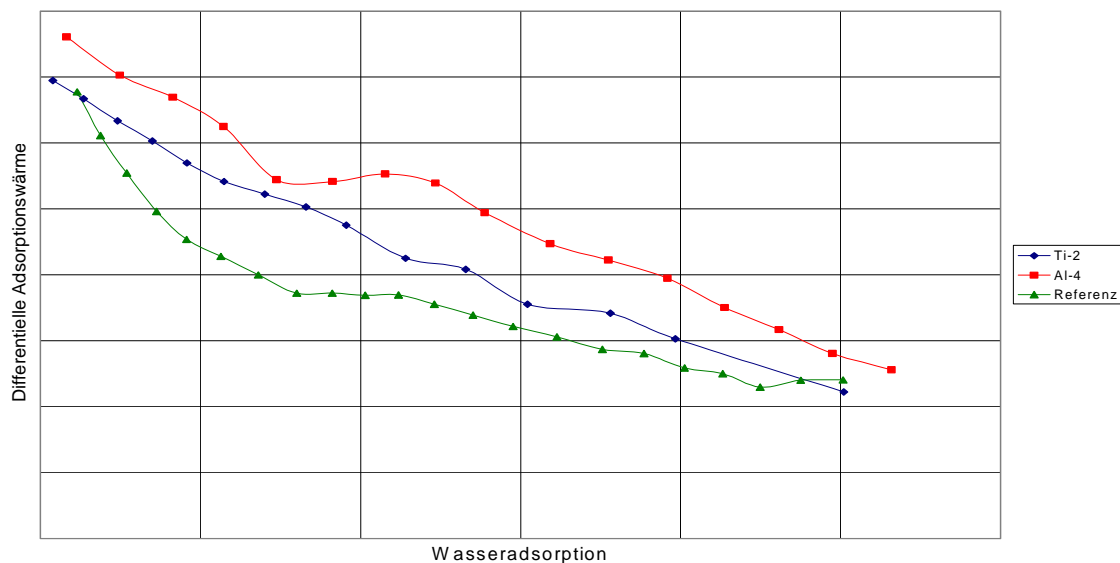


Abbildung 8: Differentielle Adsorptionswärmen als Funktion der adsorbierten Wassermenge

Im Vergleich mit einem typischen kommerziellen mikroporösen Silicagel (Referenz) deuten die Adsorptionsgleichgewichte der Probe Al-4 auf eine um ca. 30% höhere Wärmespeicherkapazität dieses Materials hin.

Fazit:

Die thermodynamischen Auswertungen der Wasseradsorptionsmessungen zeigten somit, daß durch das Einbringen von Titan- oder Aluminium-Ionen in die SiO₂-Matrix von Silicagelen die Wärmespeichereigenschaften der reinen Silicagele verbessert werden können. Das Ti-Cogel vom Typ I (Typ I: Co-Ion ist homogen im Volumen der Matrix verteilt) wurde reproduzierbar in größeren Mengen präpariert und auch erfolgreich vom Kooperationspartner in einer Wärmepumpe getestet. Eine noch deutlichere Verbesserung der Wärmespeichereigenschaften wurde mit der Präparation von Al-Cogelen vom Typ II (Typ II: Al ist an die Matrix gebunden, jedoch an der Oberfläche angereichert) erreicht.

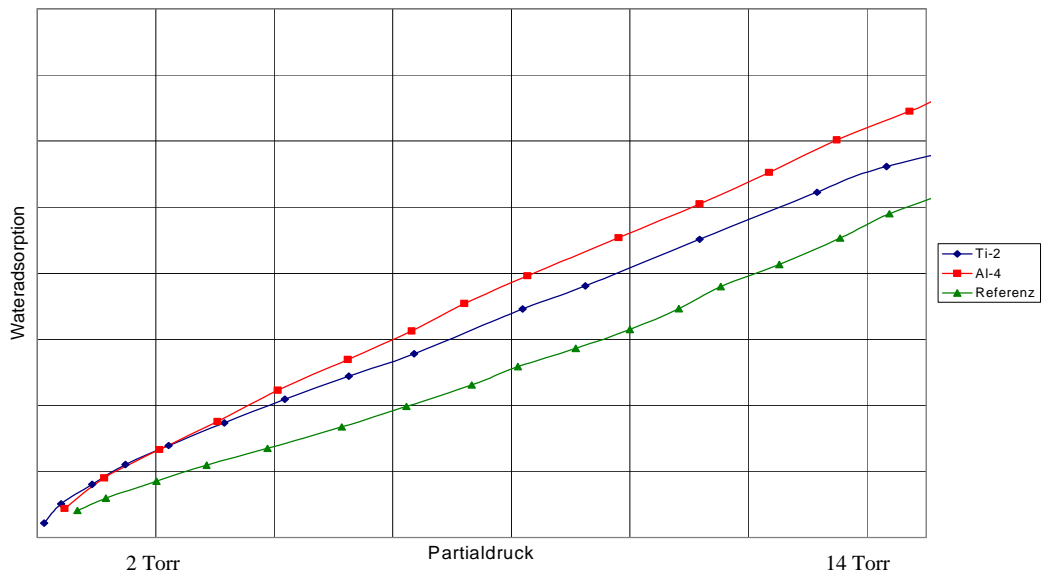


Abbildung 9: Adsorptionsisothermen

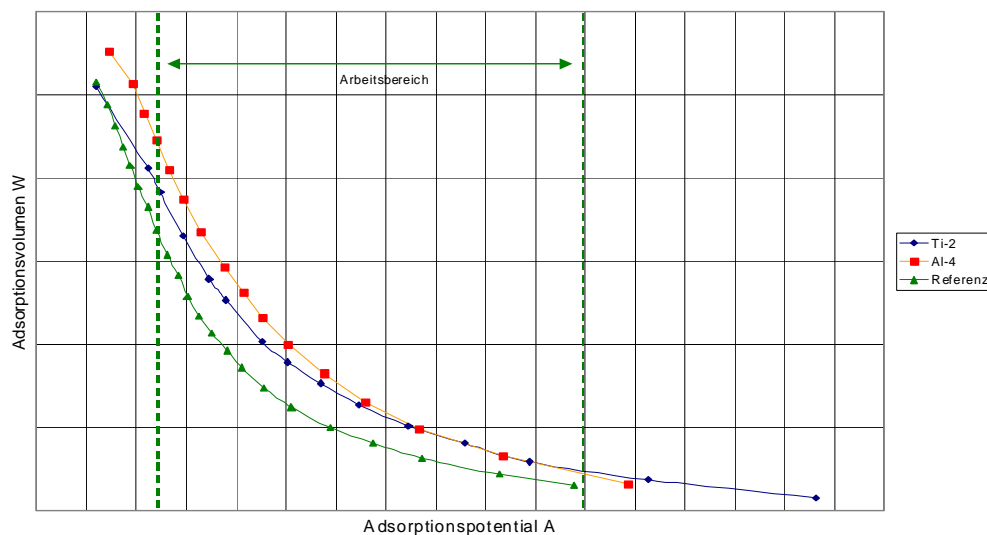


Abbildung 10: Charakteristische Kurven nach Dubinin

1.3 Auslegung, Konstruktion und Inbetriebnahme eines Wärmespeicherteststandes im Technikumsmaßstab

Schwerpunkt der Untersuchungen des zweiten Projektjahres 2002 war das Alterungsverhalten der Cogele (Zyklentest), die Frostbeständigkeit des Adsorbens (Freezing-Test), sowie die Kompatibilität des Adsorbens mit den in der Wärmepumpe verwendeten Materialien (Korrosionstest).

Zur Prüfung des Regenerations- und Alterungsverhaltens der Wärmespeicher-
 materialien wurde im Berichtszeitraum ein Teststand entwickelt.
 Die Entwicklung und der Aufbau der Apparatur wurde an UFE Solar vergeben.
 Die Inbetriebnahme und die Durchführung der Alterungstests erfolgte im
 Adsorptionslabor der Firma Grace in enger Kooperation mit der Firma UFE Solar (seit
 2002 mit Sortech AG).



Abbildung 11: Teststand – Gesamtbild



Abbildung 12: Teststand - Adsorber

Die mit dem beschriebenen Teststand durchgeführten Alterungstests ergaben, daß sowohl die Cogelege des Typs I als auch die Cogelege des Typs II eine stärkere Alterung als die reinen mikroporösen Silicagelege zeigen. Generell wurde beobachtet, daß die Adsorptionskapazität der Silicagelege mit wachsender Zyklenzahl bis zu einem vom Silicagel-Typ abhängigen Niveau zurückgeht und danach nahezu konstant bleibt. Testbedingungen in der Zyklenapparatur: Verdampfer 15°C, Adsorber: 30°C, Desorption: 90°C, Zykluszeit: 150 Minuten. Methoden zur Produktcharakterisierung: Gravimetrische Bestimmung der Wasseraufnahme, N₂-Porosimetrie, Adsorptionskalorimetrie.

Die Abbildung 13 zeigt die stärkere Abnahme der Wasser-Adsorptionskapazität von Ti-Cogel nach 90 Adsorptions-Desorptions-Zyklen im Vergleich mit dem reinen Silicagel SG B 127. Gleichzeitig ist aus der Abbildung erkennbar, daß in einem weiten Einsatzbereich (Adsorptionshubbereich) die Wasseraufnahme des gealterten Cogels (d.h. nach 90 Zyklen) immer noch oberhalb der Wasseraufnahme des reinen SiO₂-Silicagels SG B 127 liegt. Dies deutet darauf hin, daß für saisonale Wärmespeicher das Ti-Cogel energetische Vorteile liefern würde. Mit zunehmender Zyklenzahl geht dieser Vorteil allerdings immer weiter zurück, so daß nach dem gegenwärtigen Stand der Untersuchungen die Cogelege für Wärmepumpen mit hohen Zyklenzahlen nicht empfohlen werden können.

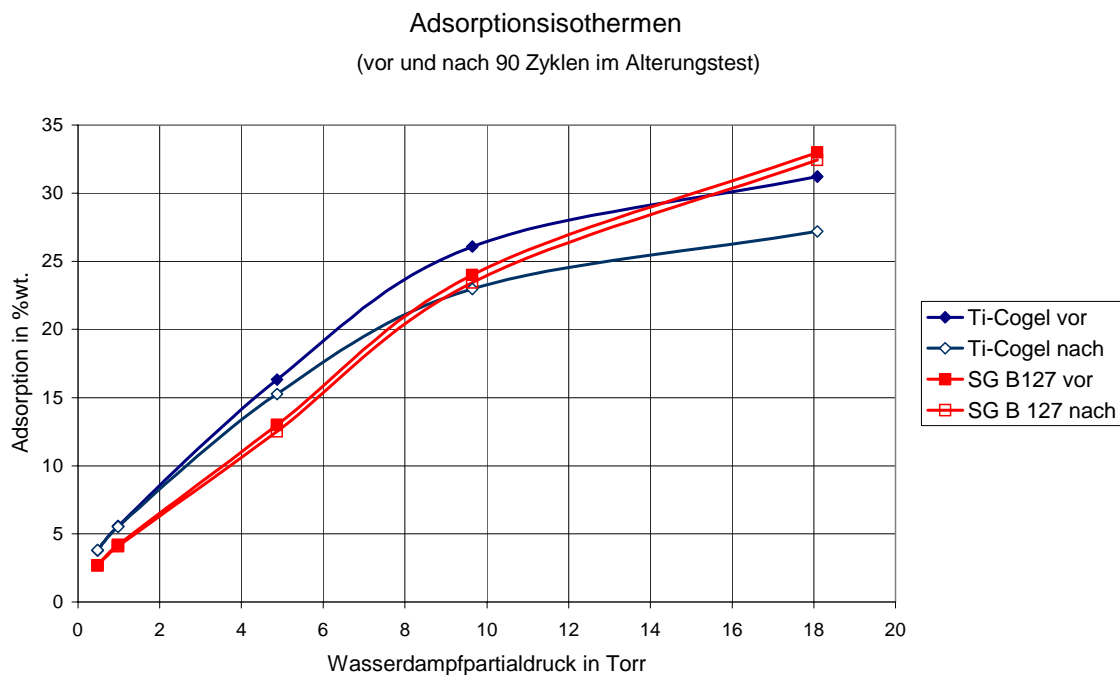


Abbildung 13: Adsorptionsisothermen vor und nach Alterungstest (90 Zyklen)

Die Abbildung 14 zeigt, daß die Abnahme der Wasseraufnahmekapazität mit einer Abnahme der BET-Oberfläche verbunden ist. Ähnliche Abhängigkeiten wurden auch für Cogelege von Typ II (Al-Cogel) gefunden.

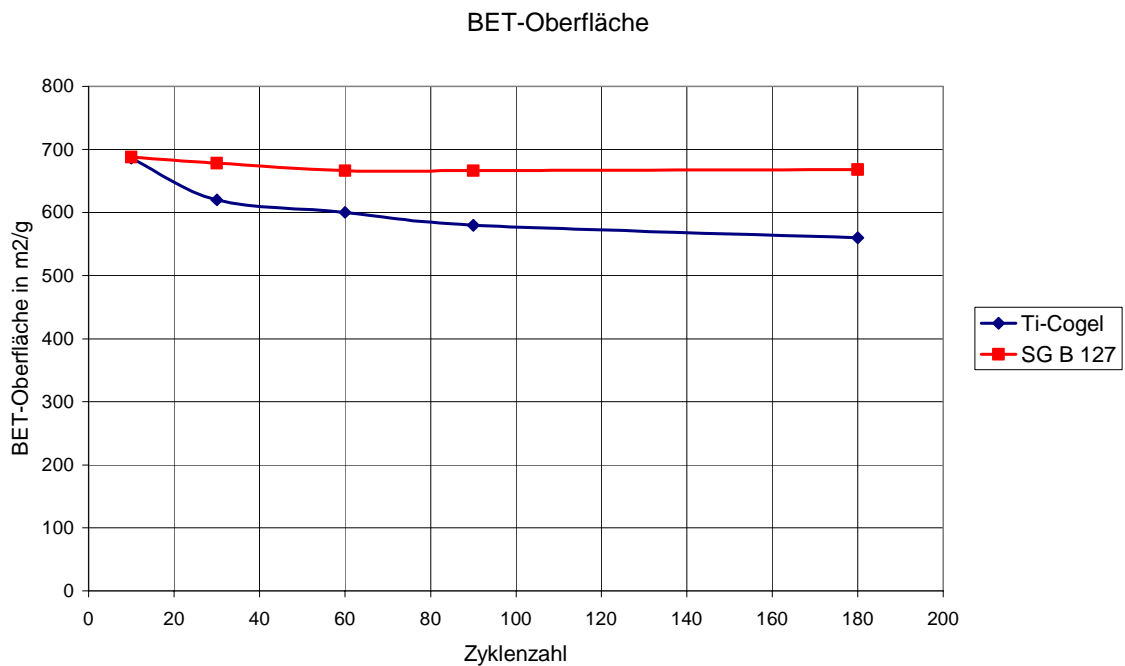
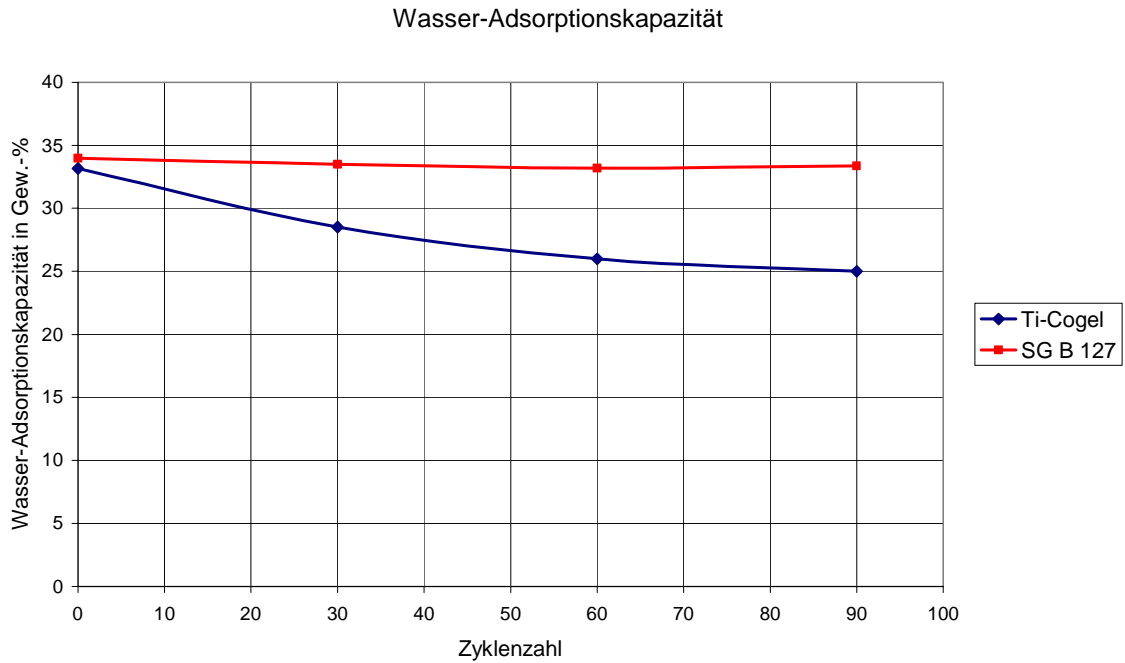


Abbildung 14: Wasseraufnahmekapazität und BET-Oberfläche in Abhängigkeit von der Zykluszahl

Frostbeständigkeitstest:

Der Einfluß von Minusgraden auf die untersuchten Adsorbentien (reine Silicagele und Cogeale) kann als vernachlässigbar angesehen werden. In Freezing-Tests wurde nachgewiesen, daß alle untersuchten Silicagele selbst bei vollständiger Wassersättigung und Temperaturen bis zu -25°C nach mehrfachen Gefrier-Auftau-Zyklen keine Änderungen in ihren Adsorptionseigenschaften aufweisen.

Korrosionstests:

Da die präparierten Cogeles pH-Werte im leicht sauren Bereich zeigen, mußte auch die Kompatibilität der Silicagele mit den in Kontakt kommenden Materialien der Wärmepumpe nachgewiesen werden. Nach Absprache mit der Fa. Sortech AG wurden die relevanten Materialien festgelegt und ein Kompatibilitäts- (Korrosions-) Testprogramm festgelegt.

Die Materialien, die mit den Adsorbentien in direkter Berührung standen, waren Kupfer und Edelstahl. Die exakten Spezifikationen der untersuchten Materialien waren wie folgt:

SF-Cu/K19; DIN 1787/17670, DIN EN 10204 3.1.B
1.4404; X2CrNiMo17-12-2; DIN 17457; EN 10234/509

Für den Test wurden pro Silicageltyp 3 Schüttungen vorbereitet und je ein Kupferblech, ein Edelstahlblech und die Kombination Edelstahlblech/Kupferblech (einander berührend) in die Schüttung eingetaucht. Die Lagerung erfolgte in einem mit deionisiertem Wasser gefülltem Exsikkator. Der Wasserdampfpartialdruck im Exsikkator betrug ca. 30 mbar. In einer zweiten Versuchsserie (Korrosionstest Nr. 2) war die Silicagelschüttung mit flüssigem Wasser bedeckt (Simulation von Kondensation im Adsorber). In definierten Zeitabständen wurden die Exsikkatoren belüftet und die Masse der Metallplättchen bestimmt sowie die Oberfläche der Metallplättchen visuell beurteilt. Die stärkste Korrosion wurde bei der Kombination Ti-Cogel/Kupferblech in flüssigem Wasser beobachtet. Auch die reinen Silicagele verursachten Korrosionsschäden an den Kupferplättchen. Die sichtbare Schädigung war jedoch geringer und trat auch deutlich später auf.

Am untersuchten Edelstahl wurde über den Zeitraum von 5 Monaten weder ein Gewichtsverlust noch eine optische Veränderung beobachtet (siehe Abbildungen).

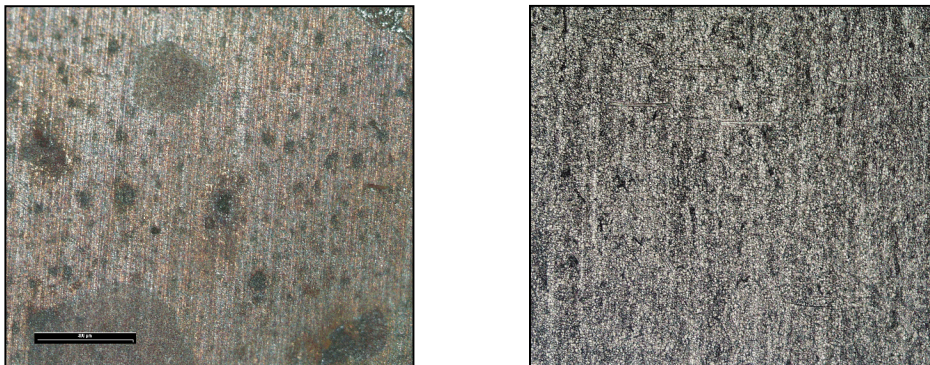


Abbildung 15: Korrosion an Kupfer (links) und Resistenz von Edelstahl (rechts)

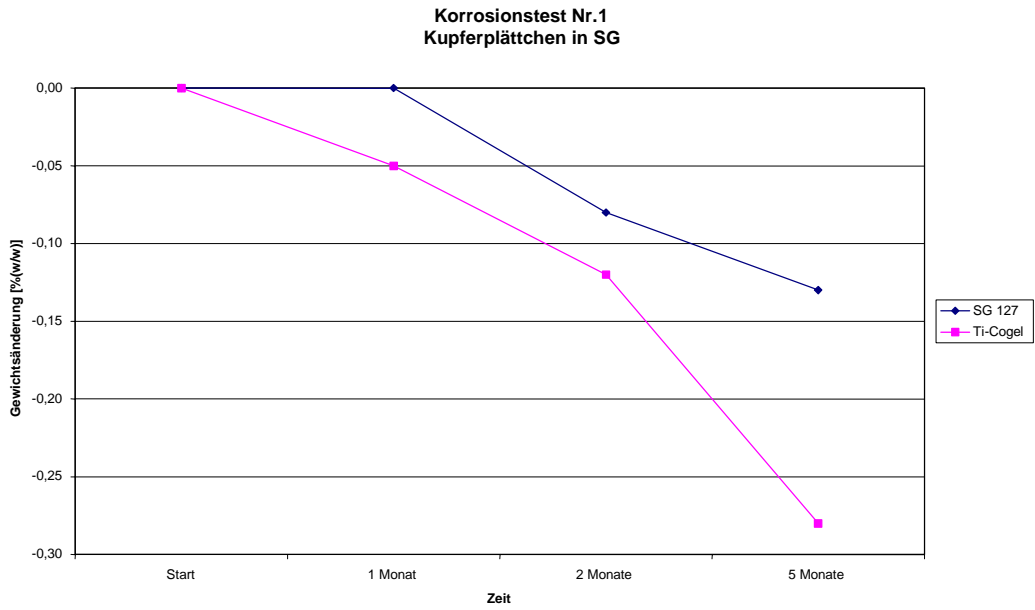


Abbildung 16: Gewichtsabnahme Kupferplättchen in Silicagel

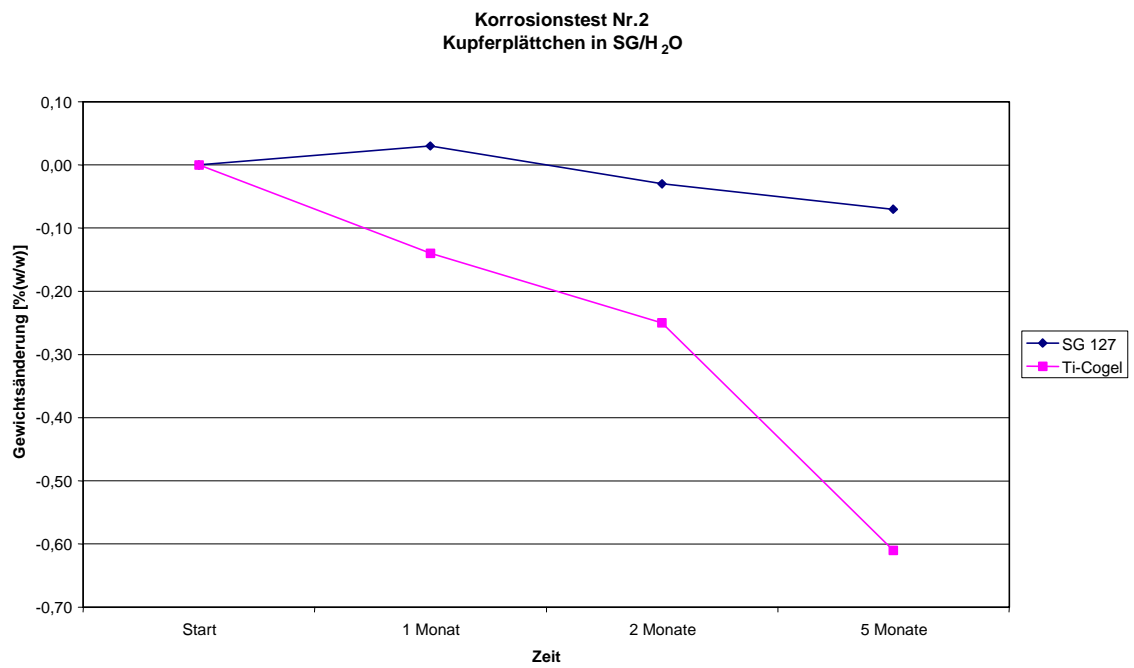


Abbildung 17: Gewichtsabnahme Kupferplättchen in Silicagel/H₂O

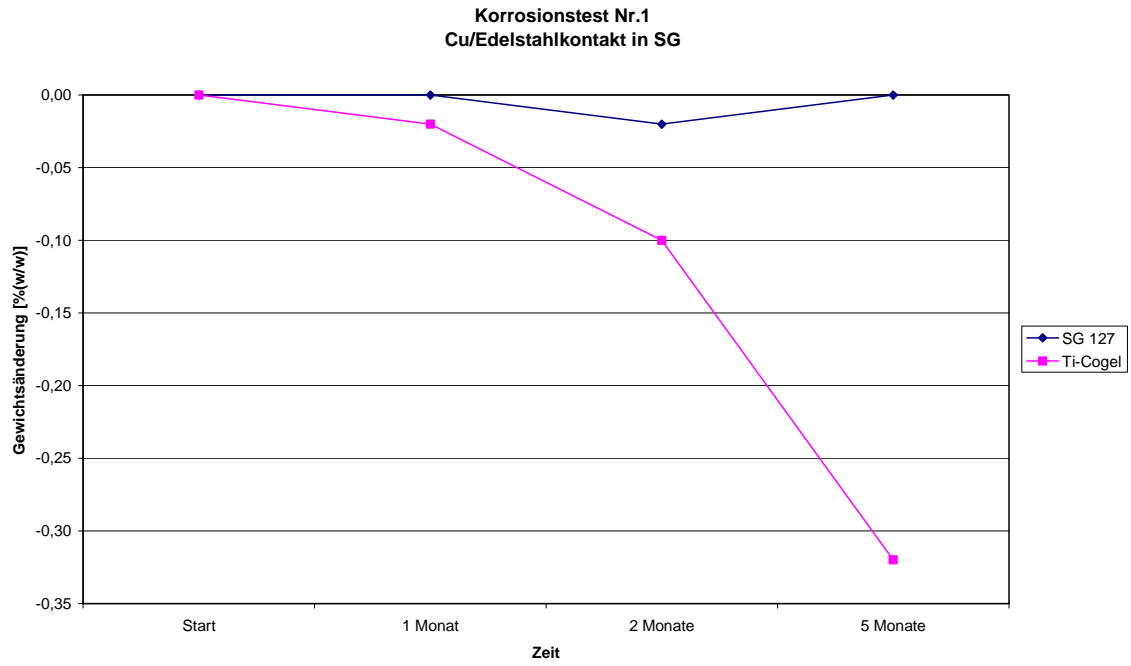


Abbildung 18: Gewichtsabnahme Cu/Edelstahlkontakt in Silicagel

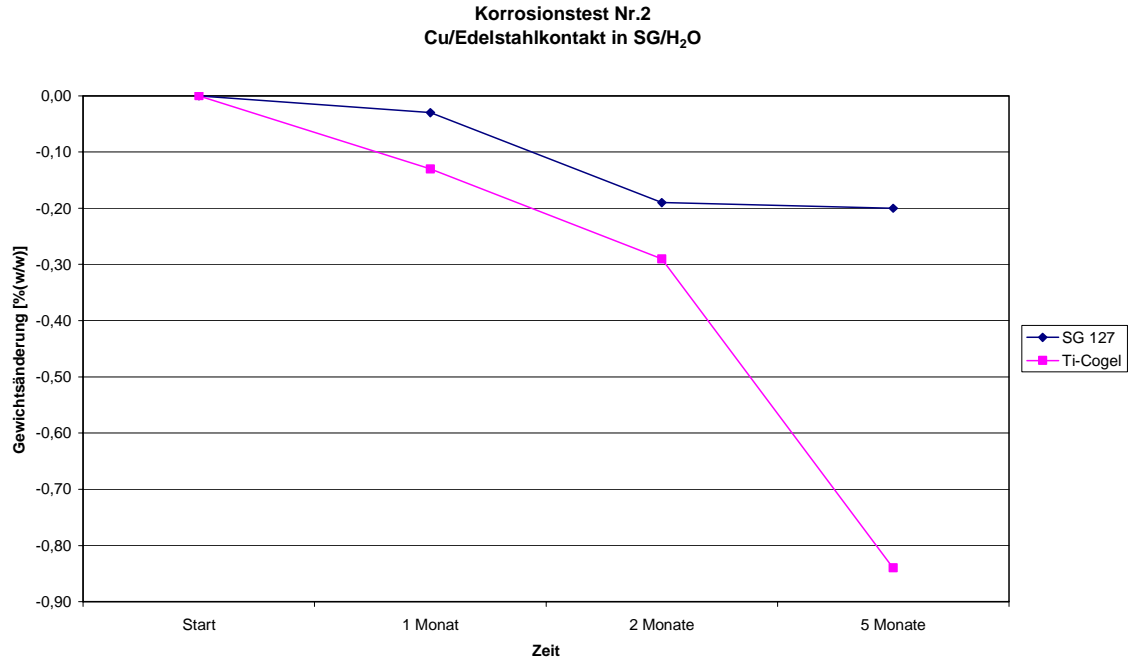


Abbildung 19: Gewichtsabnahme Cu/Edelstahlkontakt in Silicagel/ H₂O

2 Voraussichtlicher Nutzen, Verwertungsplan

Aufbauend auf dem Know-How der Firma GRACE auf dem Gebiet der Katalysatorteknik wurde erstmalig ein engporiges Adsorber-Cogel entwickelt, das in thermodynamischen Gleichgewichtsuntersuchungen die gestellten Aufgaben als Wärmespeichermedium zufriedenstellend erfüllte (ca. 20% Verbesserung der Wärmespeicherkapazität gegenüber Standardsilicagel). Alterungstests haben jedoch gezeigt, daß - im Gegensatz zu den sehr stabilen Katalysatorgelen - die im Rahmen des Projektes präparierten engporigen Adsorber-Cogele eine deutlich geringere Alterungsbeständigkeit aufweisen. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß dieses Material somit für saisonale Wärmespeicher (d.h. geringe Zyklenzahlen) gegenüber den bekannten kommerziellen Silicagelen von Vorteil ist. Weitergehende Arbeiten zur Strukturstabilisierung wären jedoch erforderlich, um ein alterungsbeständiges Produkt für typische Wärmepumpenanwendungen mit hohen Zyklenzahlen zu erhalten.

Die Fa. GRACE ist somit derzeit in der Lage, ein verbessertes Adsorbens herzustellen, das für den Einsatz in saisonalen Wärmespeichern geeignet ist. Die Geschäftsstrategie sowie die Produktstruktur der Fa. GRACE gestatten es jedoch nicht, selbst als Anbieter von Komplettsystemen für chemische Wärmespeicher aufzutreten. Die Verwertung der Ergebnisse ist daher eng an eine Zusammenarbeit mit geeigneten Geräteherstellern gebunden. Zur Zeit werden Adsorbentien für die chemische Wärmespeicherung an die Fa. SorTech geliefert.

3 Fortschritte auf dem Gebiet bei anderen Stellen

Seit vielen Jahren sind Adsorptionsräder zur Luftkühlung im Einsatz. Bei diesen „offenen Systemen“ wird Luft aus der Atmosphäre getrocknet und danach mit versprühtem Wasser konditioniert. Das Wasser verdampft an der trockenen Luft, die durch den Entzug der Verdampfungswärme abgekühlt wird.

Seit einigen Jahren gibt es kommerziell erhältliche Adsorptionskältemaschinen japanischen Ursprungs, die ein geschlossenes System darstellen. Bei diesem Verfahren wird ebenfalls Wasser als Kälteflüssigkeit verwendet, wobei auch hier die Verdampfungsenthalpie zum Kühlen verwendet wird. Die treibende Kraft für die Verdampfung ist ein Adsorberbett.

Nach Presseberichten arbeitet die Fa. Vaillant z. Zt. an einer Adsorptionsheizung mittels Zeolithen und Wasser, ebenfalls betrieben als geschlossenes System. Hier wird die Adsorptionsenthalpie zum Heizen benutzt.

4 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse

Die Veröffentlichung der Ergebnisse des Projektes ist auf dem IEA Workshop „Advanced Thermal Energy Storage through Phase Change Materials and Chemical Reactions“ 07. - 09.06.2004 in Arvika, Schweden vorgesehen.

5 Literaturanhang

- 1) Levitskij, EA; Parmon, V.; Moroz, E.; Bogdanov, SV.; Bogdancikova, NE.; Kovalenko, O.: DE 4305264 A1 25.08.1994
- 2) Restuccia, G.; Freni, A.; Maggio, G. in Applied Thermal Engineering **22** (2002) 619-630
- 3) Dunne, SR.; Taqvi, SM. in Conference Proceedings Fundamentals of Adsorption FOA **6** 1100ff (by Meunier F., Elsevier 1998)
- 4) Ebbeson, B.: EP 0892225 A2 07.07.1998
- 5) Silvetti, B.; MacCracken, M. in ASHRAE Journal **April** (1998) 55-59
- 6) Schmid, W. in DIE KÄLTE und Klimatechnik **10** (1995) 786-792
- 7) Kronauer, D. in DIE KÄLTE und Klimatechnik **9** (1991) 623-634
- 8) Nonnenmann, M.; Khelifa, N. in YEARBOOK AUTOTECHNICAL TRENDS (1993) 6.1.1. (by Mom, GPA.; Möhlmann, JW.; Weegenaar, HJ.; Wiers-Latooij, C., Hogeschool Gelderland, Apeldoorn)
- 9) Tatlier, M.; Tantekin-Ersolmaz, B.; Erdem-Senatalar, A. in Microporous and Mesoporous Materials **27** (1999) 1-10
- 10) Restuccia, G.; Cacciola, G. in International Journal of Refrigeration **22** (1999) 18-26
- 11) Pankrat'ev, YD.; Tokarev, MM.; Aristov, YI. In Physical Chemistry of Surface Phenomena **75** 5 (2001) 902-906
- 12) Aristov, YI.; Tokarev, MM.; Parmon, VN.; Restuccia, G.; Burger, HD.; Mittelbach, W.; Henning, HM. in Proceedings of the International Heat Pump Conference (München 1999) 247-253
- 13) Nunez, T.; Mittelbach, W.; Henning, HM. in Proceedings of the International Heat Pump Conference (München 1999) 209-217
- 14) Mittelbach, W.; Nunez, T.; Luginsland, F.; Henning, HM. in Conference Proceedings Solid sorption thermal energy storage for solar heating systems (Stuttgart 2000)
- 15) Levitskij, EA.; Aristov, YI.; Tokarev, MM.; Parmon, VN. In Solar Energy Materials and Solar Cells **44** (1996) 219-235
- 16) Pino, L.; Aristov, YU.; Cacciola, G.; Restuccia, G. in Adsorption **3** (1996) 33-40