
Thermodynamische und numerische Untersuchung eines neuartigen Sorptionszyklus zur Anwendung in Adsorptionswärmepumpen und -kältemaschinen

Thermodynamic and numerical investigation of a novel sorption cycle
for application in adsorption heat pumps and chillers

Zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften



der Fakultät für Maschinenbau
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

genehmigte
Dissertation

von

Valentin Schwamberger
(Dipl.-Phys. Dipl.-Inform.)

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Juni 2016

Hauptreferent: Prof. Dr.-Ing. Martin Gabi
Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Hans-Martin Henning
Korreferent: Dr. rer. nat. Ferdinand P. Schmidt

Kurzzusammenfassung

Diese Arbeit befasst sich mit einem neuartigen thermodynamischen Zyklus für Adsorptionswärmepumpen. Beim *Stratisorp-Zyklus* kann durch Integration eines thermischen Schichtspeichers in den Zyklus eine gegenüber konventionellen Adsorptionszyklen verbesserte interne Rückgewinnung von sensibler und sorptiver Wärme erreicht werden. Dies verringert die notwendige Antriebswärme und erhöht die Effizienz, z. B. bei Gaswärmepumpen zur Beheizung von Wohngebäuden.

Zur thermodynamischen Zyklusanalyse wurden zwei Modelle entwickelt. In beiden Modellen können umfangreiche energetische und entropische Auswertungen durchgeführt werden. Dabei wurden die Wärmekapazitäten des Stoffsystems aus Adsorbens, Adsorptiv und Adsorbat mittels einer in dieser Arbeit entwickelten Methode konsistent bestimmt und die energetischen und entropischen Bilanzen bei Adsorptionsvorgängen sowie der Zusammenhang mit der Dubinin-Theorie abgeleitet.

Das stationäre Modell erlaubt die Abschätzung der Potentiale verschiedener Adsorptionspaare bei vorgegebenen externen Temperaturen, sowohl für Stratisorp- als auch für konventionelle Zyklen.

Im transienten Modell wird zusätzlich der instationäre Wärme- und Stofftransport in Speicher, Adsorber und Komponenten detailliert abgebildet und zeitlich aufgelöst. Außerdem werden Adsorber und Speicher jeweils eindimensional in der Hauptströmungsrichtung des Wärmeträgerfluids aufgelöst. Aufgrund der detaillierten Abbildung aller anwendungsrelevanten Irreversibilitäten lassen sich die Hauptverlustfaktoren identifizieren sowie einzelnen Prozessabschnitten und Komponenten zuordnen. Damit können Zyklenkonzepte, Konfigurationen und Systeme verglichen und optimiert werden.

Wichtigste Komponente einer Adsorptionswärmepumpe ist der (oder sind die) Adsorber. Neuartige Hochleistungsadsorber mit Metallfaserkompositen und aufkristallisiertem Adsorbens eignen sich besonders für den Stratisorp-Zyklus, da sie bei den im Vergleich zu konventionellen Zyklen deutlich geringeren Temperaturdifferenzen einen ausreichend schnellen Wärmetransport erlauben. Sie wurden bis heute prototypisch noch nicht realisiert. Entsprechend wurden in dieser Arbeit die effektiven Stofftransportkoeffizienten durch Anpassung an detailliertere Modelle und experimentelle Daten bestimmt. Die effektiven Wärmetransportkoeffizienten wurden durch Ableitung einer effektiven mittleren Dicke und aus der Geometrie eines prototypischen Adsorberelements abgeschätzt.

Für den Stratisorp-Zyklus ist außerdem der thermische Schichtspeicher entscheidend. Speicher mit temperaturabhängigen Be- und Entladeeinrichtungen befinden sich noch in der Entwicklung, zumindest für die hier benötigten Kapazitäten und Massenströme. Zur Abbildung der unerwünschten konvektiven Vermischung im Speicher wurde ein eindimensionales Modell erstellt und die maximale Vermischung an Ergebnisse aus numerischen Strömungssimulationen angepasst. Dieses Modell und einige thermodynamische Grenzfälle der Vermischung wurden für die Simulationen verwendet.

Eine umfassende Parametervariation zeigt die Sensitivitäten relevanter Modellparameter für verschiedene Lastfälle und Konfigurationen, besonders in Hinblick auf Adsorber und Schichtspeicher.

Stratisorp-Systeme mit Thermoöl als Wärmeträgerfluid, einem Li-Y-Zeolithen als Adsorbens und Antriebstemperaturen von 200°C führen zu einer Heizzahl (bzw. *COP*) von bis zu 2.13 für einen Temperaturhub von 26°C zwischen Verdampfer und Kondensator. Niedertemperatursysteme mit Wasser als Wärmeträgerfluid und Antriebstemperaturen von rund 120°C erreichen im Stratisorp-Zyklus *COP* von bis zu 1.83, im Standard-Zyklus mit Rücklaufumschaltung von bis zu 1.80. Niedertemperatursysteme eignen sich besonders für den Standard-Zyklus, da die *COP* im relevanten Bereich im Mittel nur um rund 0.1 kleiner sind als im entsprechenden Stratisorp-System. Für die Rücklaufumschaltung sind zwei Adsorber notwendig (die dann auch die Nutzleistung verdoppeln), wohingegen beim Stratisorp-Zyklus nur ein Adsorber benötigt wird. Ohne optimale Rücklaufumschaltung sinken die *COP* bei Niedertemperatursystemen um weitere 0.15 bis 0.25.

Nach der VDI-Richtlinie 4650-2 (2013) ergibt sich für ein Hochtemperatursystem im Stratisorp-Zyklus eine Jahresheizzahl von 2.09, was deutlich über den Effizienzen konventioneller Systeme liegt. Für ein Niedertemperatursystem mit dem Silico-Aluminophosphaten SAPO-34 ergibt sich im Stratisorp-Zyklus eine Jahresheizzahl von 1.83. Für eine Zweiadsorbermaschine mit thermodynamisch optimaler Rücklaufumschaltung geht sie auf 1.75 zurück.

Abstract

This thesis deals with a novel thermodynamic cycle for adsorption heat pumps. By integrating a stratified thermal storage in the cycle, the *Stratisorp cycle* allows for an improved internal recovery of sensible and sorptive heat compared to conventional adsorption cycles. Correspondingly, the required driving heat is reduced and the efficiency increases, e. g. for gas-fired heat pumps for residential buildings.

For the thermodynamic analysis of adsorption cycles, two models have been developed. In both models, detailed energetic and entropic analyses can be carried out. Furthermore, the heat capacity of the adsorbent-adsorbate system has been consistently determined using a method developed within the scope of this work, and the energetic and entropic balances of adsorption transitions as well as the connection to Dubinin's theory have been derived.

The stationary model is dedicated for estimating the potential of different adsorption pairs for given external temperatures, using the Stratisorp cycle as well as conventional adsorption cycles.

In the transient model, heat and mass transport within the stratified thermal storage, the adsorber, and the components is considered rigorously and resolved in time. Additionally, both the adsorber and the storage are discretized along the main direction of flow of the heat transfer fluid. Due to the detailed representation of all irreversibilities relevant for the application, the main loss factors can be identified as well as assigned to specific sections of the processes and to specific components. Thereby, cycle concepts, configurations, and systems can be compared and optimized.

The most important component of an adsorption heat pump is the adsorber (or are the adsorbers). Novel high performance adsorbers based on metal fiber composites with in-situ crystallization of adsorbent are highly appropriate for the Stratisorp cycle, since they allow for fast heat transfer although the driving temperature differences are considerably lower than in conventional cycles. Such adsorbers have not yet been realized in the form of prototypes. In the scope of this work, the effective mass transfer coefficients have been determined by adaptation to more detailed models and to experimental data. The effective heat transfer coefficients have been estimated by deriving an average effective thickness and by using the geometry of a prototypical adsorber element.

Furthermore, for the Stratisorp cycle, the stratified thermal storage is crucial. Such a storage system with temperature-dependent loading and unloading facilities is still under development, at least for the capacities and the mass flows required for Stratisorp systems. For the consideration of the undesirable convective mixing within the storage, a one-dimensional model has been created and the maximum mixing has been estimated using results of numerical flow simulations. This model and some thermodynamic limit cases for mixing have then been used for system simulations.

A comprehensive parameter variation shows the sensitivities of relevant parameters for several load conditions and configurations, particularly with respect to the adsorber and the storage.

For systems with thermal oil as the heat transfer fluid, Li-Y zeolite as the adsorbent, and driving temperatures of about 200 °C, the Stratisorp cycle leads to coefficients of performance (*COP*) for the heating mode of up to 2.13 for a temperature lift of 26 °C between the evaporator and the condenser. Systems with driving temperatures of about 120 °C using water as heat transfer fluid reach *COP* of up to 1.83 for the Stratisorp cycle, and of up to 1.80 for the standard cycle with optimal switching of returns. Low temperature systems are especially suited for the standard cycle, since the *COP* are on average only about 0.1 smaller than for corresponding Stratisorp systems for the relevant range. For switching of returns, two adsorbers are required (which double the heating power also), whereby the Stratisorp system requires only one adsorber. By omitting the optimal switching of returns, the *COP* of the two-bed low temperature system drop by another 0.15 to 0.25.

Following the VDI guideline 4650-2 (2013), a high temperature system based on the Stratisorp cycle leads to a seasonal performance factor of 2.09. This is considerably higher than the efficiencies of conventional systems. For a low temperature system with the silicoaluminophosphate SAPO-34, a seasonal performance factor of 1.83 can be reached for the Stratisorp cycle. For a two-bed machine with optimal switching of returns, the *COP* drops to 1.75.

Inhaltsverzeichnis

1. Einführung	11
1.1. Motivation und Potential	11
1.2. Adsorptionswärmepumpen und Wärmerückgewinnung	12
1.3. Beschreibung des Zyklenskonzepts <i>Stratisorp</i>	12
2. Theoretische Grundlagen	15
2.1. Einführung in die Adsorption	15
2.1.1. Physikalische Beschreibung und wichtige Adsorbentien	15
2.1.2. Phasen, Homogenität und Freiheitsgrade	16
2.2. Thermodynamische Betrachtung des Stoffsystems bestehend aus Adsorbens und Adsorbat	17
2.2.1. Ableitung der thermodynamischen Potentiale	18
2.2.2. Phasengleichgewicht und isostere Adsorptionsenthalpie	20
2.2.3. Zusammenhang mit dem differentiellen Adsorptionspotential nach Polanyi	22
2.3. Bestimmung der Wärmekapazität des Adsorbats	25
2.3.1. Ableitung der Wärmekapazität des Adsorbats im Gleichgewicht mit der Gasphase	27
2.3.2. Berechnung der Wärmekapazität des Adsorbats mittels thermodynamischer Pfade	28
2.4. Adsorptionsmodelle und -isothermen	31
2.4.1. Henry-Isotherme	31
2.4.2. Adsorptionsmodell nach Langmuir	32
2.4.3. BET-Isotherme	33
2.4.4. Charakteristische Kurve nach Dubinin und Polanyi für mikroporöse Adsorbentien	33
2.5. Stoff- und Wärmetransport	37
2.5.1. Adsorptionskinetik	37
2.5.2. Stofftransport in Struktur- und Mikroporen	37
2.5.3. Wärmeübertragung und -transport	40
2.6. Massen-, Energie- und Entropiebilanzen	43
2.6.1. Massenbilanz	43
2.6.2. Energiebilanz	44
2.7. Entropiebilanz	44
2.7.1. Entropieproduktionsraten bei typischen thermodynamischen Prozessen	45
3. Idealisierte Zyklen, stationäre Modellierung und entropische Analyse	47
3.1. Thermodynamische Zyklen und Effizienz	48
3.2. Stationäres Modell	52
3.2.1. Adsorber	54
3.2.2. Verdampfer und Kondensator	61
3.2.3. Interne Wärmerückgewinnung	63
3.2.4. Heizer und Kühler	66
3.3. Anwendung des stationären Modells	69
3.3.1. Wärmekurven für drei beispielhafte Anwendungsfälle	69

3.3.2.	Entropie und Irreversibilitäten	73
3.3.3.	Ts -Diagramme	76
4.	Klassische Zyklen, Stratisorp-Konzept und transiente Modellierung	81
4.1.	Adsorptionszyklen und Wärmerückgewinnung	82
4.1.1.	Allgemeiner Zyklenablauf	82
4.1.2.	Implementierte Zyklenkonzepte	83
4.2.	Adsorptionsmodul	87
4.2.1.	Adsorber	89
4.2.2.	Verdampfer und Kondensator	89
4.2.3.	Adsorberkammer und Dampfventile	90
4.2.4.	Wärmeträgerfluid	90
4.2.5.	Arbeitsfluid	91
4.2.6.	Stofftransport und Massenbilanzen des Arbeitsfluids	91
4.2.7.	Energiebilanzen im Adsorptionsmodul	93
4.2.8.	Lösung des resultierenden Differentialgleichungssystems	102
4.3.	Parametrisierung von Stoff- und Wärmetransportkoeffizienten im Adsorptionsmodul	104
4.3.1.	Modellierung des Wärme- und Stofftransports im Adsorber mit Diskretisierung entlang der Adsorberdicke im detaillierten Modell	107
4.3.2.	Effektive Länge der Wärmeübertragung im transienten Modell	110
4.3.3.	LDF-Modell und Parameteridentifikation	111
4.4.	Speichermodul	118
4.4.1.	Geometrie des Speichers	119
4.4.2.	Heizer und Kühler	120
4.4.3.	Dominierende physikalische Effekte im Speicher	122
4.4.4.	Eindimensionale Modellierung des Schichtspeichers: Pfropfenströmung, (un- erwünschte) Konvektion und Konduktion	123
4.4.5.	Abschätzung der Überhöhungsfunktion der effektiven Wärmeleitfähigkeit des Wärmeträgerfluids	127
4.5.	Entropieanalyse im transienten Modell	130
4.6.	Zyklussteuerung und -umschaltung	131
4.6.1.	Bestimmung der Solltemperatur zur Selektion eines Entnahmerings	132
4.6.2.	Halbzyklenablauf und -umschaltung	134
4.7.	Hydraulische Verschaltung der externen Wärmeträgerkreise	135
4.7.1.	Betriebsweise bei der Ermittlung der saisonalen Effizienz	136
4.7.2.	Verdampfer, Kondensator und kombinierte Komponente	137
5.	Simulationsergebnisse des transienten Modells	139
5.1.	Standardfälle der Simulation	139
5.1.1.	Hoch- und Niedertemperatursysteme	139
5.1.2.	Adsorbentien und Adsorber	141
5.1.3.	Weitere Systemeigenschaften	142
5.1.4.	Gemeinsame Eigenschaften und Lastfälle	142
5.1.5.	Anfangsbedingungen und zyklisch stationäre Zyklen	142
5.1.6.	Effizienz und Nutzleistung für Heiz- und Kühlfall	144
5.2.	Analyse des transienten Zyklenverhaltens	145
5.3.	Numerische Stabilität und Netzunabhängigkeit	154
5.4.	Parametervariation und Charakterisierung zyklisch stationärer Betriebspunkte	158
5.4.1.	Vorbemerkungen	158
5.4.2.	Wechselwirkungen zwischen den Parametern	159
5.4.3.	Typische Variationen	160

5.4.4.	Variation des Systemmassenstroms	160
5.4.5.	Variation der externen Temperaturen	163
5.4.6.	Parameter der Betriebsführung	166
5.4.7.	Variation der Parameter des Speichermoduls	167
5.4.8.	Variation der Parameter des Adsorptionsmoduls	170
5.4.9.	Zweiadsorbermaschine mit klassischem Adsorptionszyklus und thermodynamisch optimaler Rücklaufumschaltung	175
5.4.10.	Vergleich der Irreversibilitäten für verschiedene Systeme	177
5.5.	Saisonale Effizienz und Jahresheizzahlen	179
6.	Zusammenfassung und Ausblick	185
6.1.	Zusammenfassung	185
6.2.	Ausblick	186
A.	Numerische Methoden und Materialdaten	189
A.1.	Vorberechnung wichtiger Stoffdaten und charakteristischer Kurven	189
A.2.	Numerische Auswertung der isotheren Wärmekapazität des Adsorbats	189
A.3.	Charakteristische Kurven der verwendeten Adsorbentien	190
A.3.1.	Zeolith 13X und Lithium-Y-Zeolith RUB04	190
A.3.2.	Silico-Aluminophosphat SAPO-34	192
A.3.3.	Silicagel 127B	192
A.3.4.	Vergleich der beschriebenen Adsorbentien	194
B.	Adsorber, Kondensator und Verdampfer: Geometrien, Aufbau und Modelldaten	195
B.1.	Daten für Adsorber, Verdampfer und Kondensator	195
B.1.1.	Eigenschaften der Adsorbens-Metallfaser-Komposite für die Hochleistungsadsorber	195
B.1.2.	Wesentliche Parameter der Hochleistungsadsorber für die Simulation	195
B.1.3.	Skalierung der Parameter der Hochleistungsadsorber	196
B.1.4.	Parameter des Adsorbers mit konventionellem Lamellenwärmeübertrager	198
B.1.5.	Parameter für die Verrohrung zwischen Adsorber und Speicher	198
B.1.6.	Parameter für Verdampfer und Kondensator	198
B.2.	Geometrie des Adsorberstacks	200
B.3.	Angepasste Betriebspunkte zur Abbildung der Kinetik im LDF-Modell	200
B.4.	Weitere Ergebnisse	201

1. Einführung¹

1.1. Motivation und Potential

Zum Schutz des Klimas muss der globale Treibhausgasausstoß reduziert werden (IPCC 2013). Im Gebäudesektor besteht ein großes Potential – bei Aufrechterhaltung des gewohnten Nutzungskomforts – Energieverbrauch, Betriebskosten und auch CO₂-Ausstoß der Heizungs- und Klimatisierungsanlagen deutlich zu senken. Eine verbesserte Wärmedämmung, aber auch der Einsatz neuartiger, effizienterer Heiz- und Kühlsysteme sind hier wesentliche Maßnahmen.

Elektrische Wärmepumpen tragen bei der Heizung von Gebäuden zur Einsparung von Primärenergie bei, haben jedoch einige spezifische Nachteile: Die elektrischen Netze werden zu Spitzenlastzeiten im Winter zusätzlich belastet. Außerdem ist am frühen Morgen die Verfügbarkeit von erneuerbaren Energien limitiert, was den Bedarf an elektrischen oder thermischen Energiespeichern erhöht. Schließlich geht die Jahresarbeitszahl von elektrischen Wärmepumpen bei höheren Heizungs- vorlauftemperaturen und Umweltwärmequellen niedrigerer Temperatur, wie sie in modernisierten Bestandsgebäuden häufig angetroffen werden, relativ schnell zurück.

Thermisch angetriebene Wärmepumpen sind hier eine interessante Alternative (Meunier 2004). Sie benötigen aufgrund nur weniger bewegter Bauteile kaum Strom und sind leise, sie können in KWK-Systeme integriert werden und haben aufgrund ihres Systemprinzips einen deutlich geringeren Umweltwärmebedarf (je nach Effizienz ca. um $\frac{1}{3}$ bis $\frac{2}{3}$ reduziert). Bei Extrembedingungen ist auch konventioneller Heizbetrieb möglich, da ein effizienter Brenner (Gas, Biomasse) zur Verfügung steht und die Auswirkungen auf die Jahresheizzahl (dem Äquivalent zur Jahresarbeitszahl bei elektrischen Wärmepumpen) gering sind. Schließlich kann in thermischen Wärmepumpen Wasser als Arbeitsfluid eingesetzt werden. Damit besteht bei Leckagen oder am Ende des Lebenszyklus keine Gefahr für Umwelt, Klima oder Ozonschicht. In elektrischen Wärmepumpen werden hingegen häufig Arbeitsfluide wie fluorierte Kohlenwasserstoffe eingesetzt, die ein sehr hohes Treibhauspotential² besitzen (Aguar Peixoto et al. 2005).

Nachteile thermisch getriebener gegenüber elektrischer Wärmepumpen sind der niedrigere Entwicklungsstand, eine geringere Marktverfügbarkeit sowie höhere Investitionskosten. Weiterhin kann auf eine Feuerstätte im Haus nicht verzichtet werden. Damit rentieren sich diese Systeme tendenziell für Gebäude, die nicht – wie Neubauten oder Passivhäuser – einen sehr geringen Heizbedarf haben. Zieht man jedoch in Betracht, dass nach aktuellen Prognosen noch im Jahr 2050 ca. 80 % der Gebäude vor dem Jahr 2005 gebaut wurden (siehe z. B. Prognos AG und Öko-Institut e. V. 2009), so ist ein großer Bedarf an Heizungsanlagen für modernisierte Bestandsgebäude erkennbar. Thermisch angetriebene Wärmepumpen können hier einen wichtigen Beitrag leisten.

Heute sind erste entsprechende Systeme der großen Heizungsanlagenhersteller auf dem Markt oder befinden sich kurz vor dem Markteintritt. Es besteht jedoch noch ein großes Optimierungspotential, um diese Anlagen bezüglich ihrer energetischen und ökonomischen Effizienz zu verbessern. Neben der Erhöhung der Jahresheizzahl stehen dabei Leistungsdichte, Systemintegration und Kosteneffizienz im Mittelpunkt. Auch die weitere Berücksichtigung der besonderen Anforderungen im Gebäudebestand sind sinnvoll.

¹Bei diesem einführenden Kapitel handelt es sich um eine teilweise angepasste und überarbeitete, jedoch großteils wortgleiche Version eines bereits veröffentlichten Artikels (Schwamberger und Schmidt 2012), den der Autor der vorliegenden Arbeit verfasst hat.

²Englisch: *global warming potential*, kurz *GWP*

1.2. Adsorptionswärmepumpen und Wärmerückgewinnung

Bei einer Adsorptionswärmepumpe wird statt eines elektrischen Kompressors ein Adsorber („thermischer“ Kompressor) zur Überwindung der Druckdifferenz zwischen Verdampfer und Kondensator eingesetzt. Wie in einer elektrischen Wärmepumpe verdampft das Arbeitsfluid im Verdampfer und nimmt dabei Umweltwärme q_{ev} auf, strömt dann jedoch nicht zum Kompressor, sondern durch ein Ventil zum Adsorber. Unter Wärmeabgabe wird es an ein mikroporöses Material, das Adsorbens, angelagert (adsorbiert, exotherm). Über ein Wärmeträgerfluid, das den Adsorber durchströmt, wird der Adsorber gekühlt. In Abhängigkeit von den Temperaturen und den verwendeten Komponenten und Materialien ist das Adsorbens nach einer bestimmten Zeit gesättigt. Jetzt schließt das Ventil zum Verdampfer. Über das Wärmeträgerfluid wird der Adsorber nun geheizt, und das Ventil zum Kondensator öffnet sich. Das Arbeitsfluid wird desorbiert (endotherm) und strömt in den Kondensator. Dort kondensiert es unter Wärmeabgabe (q_{cd}), die zum Heizen verwendet wird. Danach folgt wieder die Adsorptionsphase. Die Betriebsweise ist also instationär und periodisch.

Zwischen der Wärmemenge, die während der Adsorptionsphase am Adsorber frei wird und derjenigen, die zur Regenerierung des Adsorbers benötigt wird, gibt es eine signifikante Überlappung. Dies bedeutet, dass ein Teil der im Adsorptionshalbzyklus freiwerdenden sensiblen und möglicherweise auch der Adsorptionswärme während des Desorptionshalbzyklus anstatt von außen zugeführter Antriebswärme eingesetzt werden könnte. Damit ergibt sich ein Potential einer internen Wärmerückgewinnung, insbesondere für Hochtemperatursysteme mit einer Antriebstemperatur von ungefähr 200 °C. Bei den heute auf dem Markt befindlichen Wärmepumpen ist das Potential geringer: Es handelt sich um Niedertemperatursysteme mit Antriebstemperaturen bis ca. 110 °C, bei denen Wasser als Wärmeträgerfluid verwendet wird. Bei höheren Temperaturen wird aufgrund seines geringeren Dampfdrucks Thermoöl als Wärmeträgerfluid eingesetzt. Dabei müssen strengere Sicherheitsanforderungen (Leckage) berücksichtigt werden, was die Kosten erhöht. Andererseits können die Betriebskosten entsprechender Systeme durch ihre deutlich höhere Effizienz wesentlich reduziert werden.

Die Wärmerückgewinnung hat direkte Auswirkungen auf die Effizienz, d. h. auf die Heizzahl bzw. den Coefficient of Performance: $COP = Q_{ij}/Q_{reg}$. Dabei stellt Q_{ij} die Nutzwärme und Q_{reg} die Antriebswärme dar. Kann nun ein großer Anteil der Adsorptionswärme während der Desorptionsphase zur Regenerierung des Adsorbers (d. h. zur Desorption des Arbeitsfluids) eingesetzt werden, so sinkt die zuzuführende Antriebswärme Q_{ht} entsprechend, und der COP steigt. Herkömmliche einstufige Adsorptionswärmepumpen nutzen dieses Potential nur zu relativ kleinen Anteilen aus, was entsprechend niedrige COP zur Folge hat.

Das Funktionsprinzip einfacher Adsorptionswärmepumpen ist schon sehr lange bekannt (Critoph 2012). Seit den 80er Jahren des letzten Jahrhunderts wurden dann verschiedene Konzepte zur Wärmerückgewinnung in Adsorptionswärmepumpen untersucht, deren technische Umsetzung sich jedoch als schwierig herausstellte. Meist sind mehrere Adsorber und eine aufwändige Hydraulik erforderlich. Daher konnte sich keines der Konzepte auf dem Markt durchsetzen. Im Folgenden wird ein neuartiges Zyklenskonzept vorgestellt, mit dem große Anteile der Adsorptionswärme zurückgewonnen werden können. Dennoch genügt für Kleinsysteme mit einer Heizleistung von 10 bis 20 kW ein relativ einfacher Systemaufbau mit nur einem Adsorber.

1.3. Beschreibung des Zyklenskonzepts *Stratisorp*

Der *Stratisorp*-Zyklus basiert auf der Integration eines thermischen Schichtspeichers in den Adsorptionszyklus. Das Wärmeträgerfluid, das den Adsorber durchströmt, wird im Schichtspeicher gleichzeitig auch als Speichermedium eingesetzt; damit entfällt ein Wärmeübertragungsvorgang. Die thermische Schichtung bedeutet, dass – bei angepasster Betriebsweise – der Temperaturverlauf im Speicher von unten nach oben stets monoton steigend ist. Dabei wird ausgenutzt, dass die

Temperaturabhängigkeit der Fluiddichte für eine Unterdrückung von Mischungsvorgängen sorgt (Auftriebskräfte).

Über eine konzentrische Ladelanze (Abbildung 1.1) kann Fluid in den zylindrischen Speicher eingeschichtet werden, d. h. das einströmende Fluid verlässt die passive Ladelanze genau in dem Höhenbereich, in dem das einströmende Fluid dieselbe Temperatur hat wie das schon in der entsprechenden Speicherschicht vorhandene. Die hütchenförmigen Öffnungen der Lanze dienen zum Abbau des Fluideinströmimpulses. Zur Extraktion von Fluid einer bestimmten Temperatur dienen eine feste Anzahl von über die Höhe verteilten Entnahmeringen, die über ein Mehrwegeventil selektiert werden können.

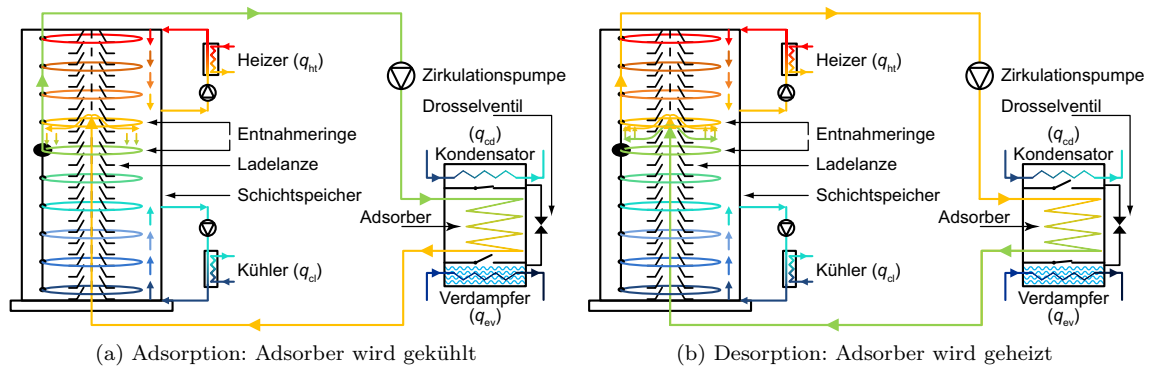


Abbildung 1.1.: Systemschemata des Stratisorp-Systems. In (a) und (b) befindet sich jeweils rechts die Vakuumkammer mit Adsorber, Verdampfer und Kondensator, links der hydraulisch angebundene Schichtspeicher. Rückkühlung und Kondensator liefern zusammen die Nutzwärme für die Heizung. Die verwendeten Farben symbolisieren die Fluidtemperaturen, die schwarzen Ellipsen die selektierten Entnahmeringe.

Befindet sich das Stratisorp-System nun z. B. in der Adsorptionsphase (Abbildung 1.1a), so wird Fluid mit einer gegenüber dem Adsorber geringeren Temperatur mittels eines Entnahmerings aus dem Speicher gepumpt. Damit wird der Adsorber gekühlt, das Fluid erwärmt sich entsprechend. Das in den Speicher zurückströmende Fluid verlässt nun die Ladelanze temperaturabhängig bei einer etwas größeren Höhe, als es zuvor entnommen wurde. Umgekehrt wird das Fluid in der Desorptionsphase (Abbildung 1.1b, Adsorber wird geheizt) mittels eines Entnahmerings, der sich oberhalb des Bereichs befindet, in dem das Fluid durch die Ladelanze eingeschichtet wird, extrahiert.

Auf diese Weise kann das System mit einer kleinen treibenden Temperaturdifferenz zwischen Fluid und Adsorber betrieben werden. Die Verluste bei der Wärmerückgewinnung bleiben damit relativ klein, und die Effizienz des Zyklus erhöht sich. Daneben sind freilich auch die Speicherverluste zu berücksichtigen: Dazu gehören sowohl Wärmeverluste an die Umgebung als auch Vermischungseffekte (Konvektion und Konduktion) innerhalb des Fluids.

Schließlich erkennt man in Abbildung 1.1, dass eine Wärmequelle (gespeist von einem Gasbrenner, q_{ht}) und eine Wärmesenke (Rückkühlung, ergibt zusammen mit der Kondensationswärme die Nutzwärme für die Heizung $q_{rj} = q_{cl} + q_{cd}$) in den Schichtspeicher integriert sind. Dies ermöglicht die Pufferung von Antriebswärme und Heizwärme im Stratisorp-Speicher. Außerdem vereinfacht sich die hydraulische Verschaltung. Heizer und Kühler dienen dazu, die Antriebswärme zu- bzw. die nicht mehr zur Desorption verwendbare Wärme bei mittleren Temperaturen abzuführen. Durch die Wärmerückgewinnung erhöhen bzw. erniedrigen sich die entropischen Mitteltemperaturen der Wärmezu- bzw. -abfuhr, der Zyklus wird im thermodynamischen Sinne „carnotisiert“.

Der Zyklus lässt sich – wie prinzipiell jeder Wärmepumpenzyklus – auch in einer Kältemaschine einsetzen, etwa für die solare Kühlung. In dieser Arbeit wird der Stratisorp-Zyklus sowohl im

1. Einführung

Heiz- als auch im Kühlfall für verschiedene Systemvarianten und Betriebsbedingungen mit zwei verschiedenen Modellen untersucht.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Einführung in die Adsorption

2.1.1. Physikalische Beschreibung und wichtige Adsorbentien

Im thermodynamischen Gleichgewicht wird an der Oberfläche von Festkörpern oder Flüssigkeiten eine (relativ zum restlichen verfügbaren Volumen) erhöhte Konzentration an Gasmolekülen beobachtet. Den Anlagerungsvorgang von Gasmolekülen an die Oberfläche einer nichtflüchtigen Phase¹ nennt man *Adsorption*. Umgekehrt bezeichnet man den Ablösevorgang, bei dem Gasmoleküle die Oberfläche verlassen und in das freie Volumen übergehen, als *Desorption*. Die nichtflüchtige Komponente wird *Adsorbens*, die kondensierte bzw. adsorbierte Komponente *Adsorbat* genannt. Die adsorbierbare Komponente in der Gasphase wird auch als *Adsorptiv* bezeichnet. Die für die Anreicherung an die Oberfläche verantwortlichen Kräfte können chemischen und physikalischen Ursprungs sein. Gehen die Gasmoleküle im Prinzip chemische Bindungen mit den Molekülen an der Oberfläche der nichtflüchtigen Phase ein, so spricht man von *Chemisorption*. Bei der *Physisorption* verursachen intermolekulare Kräfte, Van-der-Waals-Kräfte und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, eine Anziehung der Gasmoleküle.

Technisch relevante Adsorbentien sind meist mikroporös, da die spezifischen inneren Oberflächen im Vergleich zu planaren Adsorbentien um ein Vielfaches größer sind. Entsprechend sind die maximal erreichbaren Beladungen für mikroporöse Adsorbentien wie Aktivkohlen und den in dieser Arbeit betrachteten Zeolithen und Silicagelen deutlich höher. In der Folge verringert sich nicht nur der Platzbedarf der technischen Systeme, sondern auch deren Energiebedarf: Wärmeübertrager, mit denen Desorptions- und freiwerdende Adsorptionswärme zu- bzw. abgeführt werden, können kompakter und aufgrund ihrer verringerten Wärmekapazität effizienter ausgeführt werden.² Die Porosität der Adsorbentien wird nach der IUPAC³ anhand der Porengröße klassifiziert. Dabei werden Mikro- (Durchmesser bzw. Porenbreite < 2 nm), Meso- (zwischen 2 und 50 nm) und Makroporen (> 50 nm) unterschieden (Rouquerol et al. 1994, S. 1745). Wichtige Vertreter mikroporöser Adsorbentien sind Silicagel und Zeolithe, die in dieser Arbeit betrachtet werden (eine Übersicht zu wichtigen Adsorbensklassen und zur Anpassung an die jeweilige Anwendung sowie entsprechende Referenzen finden sich beispielsweise in E.-P. Ng und Mintova 2008; und S. K. Henninger, Schmidt und Henning 2010).

Silicagel sind mikroporöse Kieselsäuren und bestehen aus amorphem Siliciumdioxid SiO_2 sowie zu einem geringen Anteil aus Hydroxylgruppen. Bei der Synthese von Silicagelen kann ihre genaue Struktur variiert und den technischen Anforderungen angepasst werden. Oberflächennahe Hydroxylgruppen sorgen für teilweise polarisierte Adsorptionsplätze, sodass polare Gasmoleküle bevorzugt adsorbiert werden. Silicagel sind – sofern nicht andere Stoffe zugesetzt werden – ungiftig und bieten eine hohe Aufnahmekapazität für Wasserdampf, was sie als technische Adsorbentien attraktiv macht (Ruthven 1984, S. 5 ff).

Zeolithe sind natürlich vorkommende oder künstlich hergestellte poröse Kristallstrukturen, die aus AlO_4^- - und SiO_4 -Tetraedern aufgebaut sind. Zum Ausgleich der negativen Ladung der AlO_4^- -Tetraeder werden Kationen in das Gitter eingebaut, etwa Na^+ wie beispielsweise bei Zeolith 13X. Die Verbindung dieser tetraedrischen Elemente erfolgt auf mehrere Arten über gemeinsame Sauerstoffa-

¹In dieser Arbeit wird ausschließlich die Adsorption an Festkörpern betrachtet.

²Ein Wärmeübertrager mit angekoppelten Adsorbens wird hier als *Adsorber* bezeichnet.

³International Union of Pure and Applied Chemistry

2. Theoretische Grundlagen

tome. Dabei entstehen erneut regelmäßige Elemente, die sich schließlich zu einer Gesamtstruktur zusammenfügen. Zeolithe werden auch als Aluminosilikate bezeichnet. Ihre Regelmäßigkeit unterscheidet die Zeolithe von anderen mikroporösen Adsorbentien (Ruthven 1984, S. 9 ff). Die resultierende geringe Heterogenität der Adsorptionsplätze hat Auswirkungen auf ihre Adsorptionseigenschaften, beispielsweise auf den Verlauf der Adsorptionsisothermen. Sie sind ungiftig und bieten üblicherweise eine noch höhere Aufnahmekapazität für Wasserdampf als Silicagele, benötigen jedoch meist höhere Temperaturen zur Desorption.

Bei den hier betrachteten Stoffpaaren aus Adsorbat und Adsorbens handelt es sich um Physisorption, die im Folgenden daher auch ausschließlich behandelt wird. In diesem Falle wird häufig die vereinfachende Annahme getroffen, dass sich die thermodynamischen Eigenschaften des Adsorbens durch die Anwesenheit der adsorbierten Gasmoleküle nicht verändern. Das Adsorbens wird also als *inert* angesehen. Weiterhin wird im Rahmen dieser Arbeit nur die einkomponentige Adsorption untersucht. Viele der Gleichungen lassen sich aber auf einfache Weise auf mehrkomponentige Adsorption erweitern.

2.1.2. Phasen, Homogenität und Freiheitsgrade

Das Adsorbat wird häufig auch als adsorbierte Phase bezeichnet, obwohl es kein homogenes System im Sinne der Thermodynamik darstellt. So sind die adsorbierten Moleküle verschieden stark an die Oberfläche des Festkörpers gebunden, da die Umgebungen der Adsorptionsplätze auf molekularer Ebene ebenso unterschiedlich strukturiert sind. Zusätzlich beeinflusst die adsorbierte Phase zumindest (auch im Falle eines inerten Adsorbens) das chemische Potential des Adsorbens. Eine homogene Skalierung des Gesamtsystems aus Adsorbens und Adsorbat kann dennoch durchgeführt werden, indem dem vorhandenen System quasistationär und in den gleichen Anteilen wie zuvor Adsorbens und (gebundenes) Adsorbat hinzugefügt wird. Die Eigenschaften des hinzugefügten Adsorbens müssen dabei denen des schon vorhandenen entsprechen.

Aus der Gibbs-Duhem-Gleichung kann die Gibbsche Phasenregel abgeleitet werden (Guggenheim 1959, S. 231). Ohne Betrachtung einer Grenzflächenphase lautet die Gibbsche Phasenregel allgemein

$$Ph + Fr = Co + 2 , \quad (2.1)$$

wobei Ph die Anzahl der Phasen, Fr die Anzahl der Freiheitsgrade und Co die Anzahl der chemisch verschiedenen Substanzen bzw. der Komponenten bezeichnet. Für eine feste und eine gasförmige Phase ($Ph = 2$) sowie zwei Komponenten (Gas und Feststoff, $Co = 2$) ergibt sich daraus bei Nichtberücksichtigung der adsorbierten Phase für die Anzahl der Freiheitsgrade $Fr = 2$.

Für Adsorptionssysteme muss die Gibbsche Phasenregel erweitert werden (Ross und Olivier 1964, S. 2), da die adsorbierten Phasen Grenzflächenphasen darstellen. Die Phasenregel lautet dann bei Berücksichtigung einer Grenzflächenphase

$$Ph + Fr = Co + 2 + In = Co + 3 , \quad (2.2)$$

wobei In die Anzahl der Grenzflächenphasen bezeichnet.

Betrachtet man nun das System aus Adsorbens und Adsorbat für den einfachsten Fall mit nur einer adsorbierbaren Komponente, so erhält man mit $Co = 2$ (Adsorbens und Adsorbat) und mit $Ph = 2$ (eine feste und eine adsorbierte Phase, in Abwesenheit einer Gasphase) für die Freiheitsgrade des Systems

$$Fr = Co + 2 + In - Ph = 2 + 2 + 1 - 2 = 3 . \quad (2.3)$$

Dabei spielt es für die Anzahl der Freiheitsgrade keine Rolle, dass sowohl die feste als auch die adsorbierte Phase jeweils nur eine Substanz enthält, also beispielsweise keine Adsorbensteilchen in der adsorbierten Phase vorhanden sind. Liegen nämlich reine Phasen aus nur einer Substanz vor, so reduziert sich zwar die Zahl der freien Variablen (die Konzentration des Adsorbens in der adsorbierten Phase verschwindet), andererseits entfällt jedoch auch eine Bedingung (die chemischen

2.2. Thermodynamische Betrachtung des Stoffsystems bestehend aus Adsorbens und Adsorbat

Potentiale des Adsorbens im fest- und im gasförmigen Zustand müssten sich entsprechen). In diesem Fall können beispielsweise die drei Variablen Temperatur T , Druck P und adsorbierte Stoffmenge n_a frei gewählt werden.

Wird das Adsorbens als inert angesehen und betrachtet man nur noch die adsorbierte Phase, so ergeben sich die Freiheitsgrade des Systems mit $Co = Ph = 1$ wieder zu

$$Fr = Co + 2 + In - Ph = 1 + 2 + 1 - 1 = 3 . \quad (2.4)$$

Betrachtet man nun zusätzlich die Gasphase, die nur Adsorptivmoleküle enthält und mit dem Adsorbat im Phasengleichgewicht steht, so gilt nun $Ph = 3$ und weiterhin $Co = 2$, und man erhält

$$Fr = Co + 2 + In - Ph = 2 + 2 + 1 - 3 = 2 . \quad (2.5)$$

Damit können im Gleichgewicht mit der reinen Gasphase nur noch zwei Variablen frei gewählt werden, etwa Temperatur T und Gleichgewichtsdruck (Dampfdruck) p . In diesem Fall liegt dann die adsorbierte Stoffmenge bereits fest, es gilt also

$$n_a = n_a(p, T) . \quad (2.6)$$

Sind nun in Experimenten einfach zugängliche Adsorptionsisothermen für verschiedene Temperaturen $n_{a,T}(p)$ bekannt, so ist das Adsorptionsgleichgewicht für den zugehörigen Druck- und Temperaturbereich eindeutig bestimmt. Aus diesen Daten lassen sich numerisch auch die Adsorptionsisosteren⁴ bestimmen, über die das Gleichgewicht ebenfalls eindeutig festgelegt ist, zusätzlich aber die Berechnung der Adsorptionsenthalpien über die Clausius-Clapeyron-Gleichung besonders einfach ist (siehe (2.29)). Auch Adsorptionsisobaren sind experimentell leichter zugänglich als -isosteren und können ebenfalls zur experimentellen Bestimmung der Gleichgewichte herangezogen werden.

2.2. Thermodynamische Betrachtung des Stoffsystems bestehend aus Adsorbens und Adsorbat

Das Adsorbens (bzw. dessen Oberfläche) und der adsorbierte Stoff kann (Hill 1950, S. 246) als ein thermodynamisches System mit zwei Komponenten beschrieben werden. Eine zugehörige physikalische Größe f heißt homogen vom Grad $k = 0$ oder $k = 1$, wenn gilt

$$f(\alpha x_1, \dots, \alpha x_n) = \alpha^k f(x_1, \dots, x_n) , \quad (2.7)$$

wobei x_1, \dots, x_n die physikalischen Größen bezeichnen, von denen f abhängt, und α eine positive reelle Zahl ist. Für eine solche Funktion f gilt der Eulersche Satz für positiv homogene Funktionen:

$$\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)_{\{x_j \neq i\}} x_i = k f(x_1, \dots, x_n) . \quad (2.8)$$

Vergrößert man die Oberfläche oder das mikroporöse, adsorptionsaktive Volumen des Adsorbens sowie die Menge des adsorbierten Stoffs (des Adsorbats) im gleichen Verhältnis zur jeweiligen Ausgangsmenge, so nehmen die extensiven thermodynamischen Größen entsprechend zu. Die extensiven Größen entsprechen also positiv homogenen Funktionen vom Grad $k = 1$ (siehe (2.7)). Andererseits bleiben die intensiven Größen bei einer Systemvergrößerung invariant, sind also positiv homogene Funktionen vom Grad $k = 0$ (siehe (2.7)).

⁴ *Isoster* bezeichnet im Zusammenhang mit der Adsorption die konstante (spezifische) Beladung eines Adsorbens.

2.2.1. Ableitung der thermodynamischen Potentiale

Aus der klassischen Thermodynamik für chemische Lösungen erhält man dann die übliche Beziehung für die differentielle innere Energie dU dieses zweikomponentigen Systems:

$$dU = TdS - PdV + \mu_a dn_a + \mu_s dn_s . \quad (2.9)$$

Dabei ist P der hydrostatische Druck, der sowohl den Gleichgewichtsdruck des adsorbierbaren Gases, d. h. des *Adsorptivs*, als auch den Partialdruck eines weiteren, nicht adsorptionsaktiven (d. h. adsorptionsinerten) Gases, umfasst.⁵ Kinetische und potentielle Energieanteile werden vernachlässigt, daher gilt $E = U$, die Gesamtenergie E ist also gleich der inneren Energie U . Eine Änderung dn_s in (2.9) darf nur mit Adsorbens derselben Art und Konfiguration, z. B. in Bezug auf das spezifische adsorptionsaktive Volumen oder auf die spezifische Oberfläche, erfolgen (Hill 1950, S. 247; Clark 1970, S. 5). Diese Form entspricht derjenigen einer binären chemischen Lösung und ist völlig symmetrisch in den beiden Konstituenten Adsorbens und Adsorbat. Im nächsten Schritt folgt der Übergang zu einer asymmetrischen Darstellung, die in der thermodynamischen Beschreibung der Adsorption üblich ist. Sie bietet den Vorteil, dass das Adsorbat hierbei als abgespaltene, jedoch inhomogene Phase (Hill 1949, S. 530) mit speziellen Eigenschaften behandelt werden kann.

Für das trockene, komplett desorbierte Adsorbens, d. h. in Abwesenheit von adsorbierten Molekülen, berechnet sich das Differential der inneren Energie wie für den Reinstoff zu

$$dU_s^0 = TdS_s^0 + PdV_s^0 + \mu_s^0 dn_s . \quad (2.10)$$

In Anwesenheit von adsorbierten Teilchen ändert sich das chemische Potential des Adsorbens (Myers 2002). Führt man für diese Abweichung des chemischen Potentials des Adsorbens die Größe $-\Phi \equiv \mu_s - \mu_s^0$ ein, sowie zusätzlich die Größen $U_a \equiv U - U_s^0$, $S_a \equiv S - S_s^0$, und $V_a \equiv V - V_s^0$ ein, so folgt aus der Subtraktion von (2.10) von (2.9)

$$dU_a = TdS_a - PdV_a + \mu_a dn_a - \Phi dn_s . \quad (2.11)$$

Ist das Adsorbens inert, so sind die beiden Komponenten Adsorbens und Adsorbat bis auf die Wechselwirkungsenergie mittels Gleichung (2.11) separierbar. Das Adsorbat kann damit quasi wie ein Einkomponentensystem (Hill 1949, 1950; Young und Crowell 1962) mit dem zusätzlichen Term $-\Phi dn_s$ behandelt werden. Die gerade eingeführten Größen U_a , V_a und S_a entsprechen dann gerade der inneren Energie, dem Volumen und der Entropie des Adsorbats (siehe Clark 1970, S. 5). Die Wechselwirkungsenergie zwischen Adsorbens und Adsorbat verbleibt in E_a , wird also dem Adsorbat zugerechnet. Die Differenz der chemischen Potentiale Φ wiederum stellt die stoffmengenbezogene Energieänderung des Adsorbens aufgrund der Anwesenheit des Adsorbats dar. Bei nichtporösen, planaren Adsorbentien kann diese durch das Adsorbat verursachte Energieänderung auf einen zweidimensionalen *Spreizdruck* ϕ zurückgeführt werden, den das Adsorbat auf das Adsorbens bewirkt. Dabei wird die zugehörige Fläche als proportional zu n_s angesehen. Es folgt

$$-\Phi dn_s \equiv -\phi d\mathfrak{A} , \quad (2.12)$$

wobei \mathfrak{A} die zugehörige (Ober-)Fläche bezeichnet. Bei mikroporösen Adsorbentien muss das Konzept einer planaren Oberfläche \mathfrak{A} aufgegeben werden (Hill 1949, S. 522, 1950, S. 255). Eine Verallgemeinerung auf einen in mikroporösen Adsorbentien auftretenden dreidimensionalen Spreizdruck findet man bei Ruthven (1984, S. 65 f).

Im Falle eines nicht-inerten Adsorbens müssen dessen durch die Anwesenheit des Adsorbats veränderten physikalische Eigenschaften berücksichtigt werden. Diese Änderungen verbleiben implizit ebenfalls in den Größen U_a , S_a und V_a , die nun nicht mehr nur das Adsorbat beschreiben. Gleichung (2.11) ist damit weiterhin gültig, beschreibt jedoch nicht mehr das separierte Adsorbat,

⁵Ebenso denkbar ist ein hypothetischer Kolben (Hill 1950, S. 247).

2.2. Thermodynamische Betrachtung des Stoffsystems bestehend aus Adsorbens und Adsorbat

sondern ein effektives Residualsystem, dass neben dem differentiellen Verhalten des Adsorbats auch die nicht separierbaren Änderungen des Adsorbens umfasst. Eine Interpretation ist in diesem Fall schwierig. Dies gilt besonders im Vergleich mit statistischen Modellen, bei denen das Adsorbens – möglicherweise abweichend von den experimentellen Begebenheiten – als inert angenommen wird. Die Verwendung von (2.11) für thermodynamische Zwecke ist hingegen nicht eingeschränkt (Young und Crowell 1962, S. 67), bietet dann jedoch gegenüber der Verwendung der physikalischen Größen des Gesamtsystems weniger interpretatorische oder analytische Vorteile (Hill 1952, S. 245). Allgemein ist bei der Physisorption die Annahme eines inerten Adsorbens meist gerechtfertigt (ibid., S. 245). Zum wichtigen Spezialfall von mikroporösen Adsorbentien gibt es unterschiedliche Ansichten, inwiefern das Adsorbens als inert angenähert werden kann (Berezin, Kiselev und Sinitsyn 1973; Dubinin 1975; Myers 2002; Ruthven 1984).

Nach dem Eulerschen Satz über positiv homogene Funktionen (siehe (2.8)) gilt mit dem Grad $k = 1$

$$U_a = TS_a - PV_a + \mu_a n_a - \Phi n_s . \quad (2.13)$$

Werden wie üblich die Enthalpie H und die Gibbs-Energie G als Legendre-Transformierte

$$H_a \equiv U_a - \left(\frac{\partial U_a}{\partial V_a} \right)_{S_a} V_a = U_a + PV_a \quad (2.14)$$

$$\text{und } G_a \equiv U_a - \left(\frac{\partial U}{\partial S_a} \right)_{V_a} S_a - \left(\frac{\partial U_a}{\partial V_a} \right)_{S_a} V_a = U_a - TS_a + PV_a \quad (2.15)$$

eingeführt, so lauten die zugehörigen Differentiale

$$dH_a = TdS_a + V_a dP + \mu_a dn_a - \Phi dn_s \quad (2.16)$$

$$\text{und } dG_a = -S_a dT + V_a dP + \mu_a dn_a - \Phi dn_s . \quad (2.17)$$

Mittels des Eulerschen Satzes (2.8) erhält man ebenfalls für $k = 1$ die integrierte Form der Gibbs-Energie

$$G_a = \mu_a n_a - \Phi n_s . \quad (2.18)$$

Für das Differential des chemischen Potentials des Adsorbats μ_a gilt allgemein

$$d\mu_a = \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial T} \right)_{P, n_a, n_s} dT + \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial P} \right)_{T, n_a, n_s} dP + \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial n_a} \right)_{T, P, n_s} dn_a + \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial n_s} \right)_{T, P, n_a} dn_s . \quad (2.19)$$

Da das chemische Potential μ_a eine intensive Größe ist, kann es nicht direkt von den extensiven Variablen n_a und n_s abhängen; wohl jedoch von den intensiven Verhältnissen zweier extensiver Größen n_a/n und n_s/n , wobei $n \equiv n_s + n_a$. Berücksichtigt man nun, dass sich eine intensive Größe (d. h. eine homogene Funktion vom Grad $k = 0$) bei einer Größenänderung des Gesamtsystems – d. h. bei einer Änderung von n – invariant verhält, so folgt wegen $n = n_a + n_s$, dass das chemische Potential des Adsorbats μ_a schon bei Kenntnis nur eines der beiden Verhältnisse eindeutig bestimmt werden kann.

Zur einfacheren Darstellung verwendet man statt des Verhältnisses n_a/n die intensive Größe $\Gamma \equiv n_a/n_s$. Damit folgt mit $\mu_a = (\partial G_a / \partial n_a)_{P, T, n_s}$ für (2.19) (Hill 1950, S. 247, 1952, S. 249)

$$\begin{aligned} d\mu_a &= \left(\frac{\partial^2 G_a}{\partial T \partial n_a} \right)_{P, n_s} dT + \left(\frac{\partial^2 G_a}{\partial P \partial n_a} \right)_{T, n_s} dP + \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial n_a} \right)_{T, P, n_s} dn_a + \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial n_s} \right)_{T, P, n_a} dn_s \\ &= -\bar{s}_a dT + \bar{v}_a dP + \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial \Gamma} \right)_{T, P} d\Gamma , \end{aligned} \quad (2.20)$$

2. Theoretische Grundlagen

da

$$\left(\frac{\partial^2 G_a}{\partial T \partial n_a}\right)_{P, n_s} = -\left(\frac{\partial S_a}{\partial n_a}\right)_{P, T, n_s} \equiv -\bar{s}_a \quad (2.21)$$

und

$$\left(\frac{\partial^2 G_a}{\partial P \partial n_a}\right)_{T, n_s} = \left(\frac{\partial V_a}{\partial n_a}\right)_{P, T, n_s} \equiv \bar{v}_a . \quad (2.22)$$

Dabei bezeichnen \bar{s}_a und \bar{v}_a die partiell molare Entropie bzw. das partiell molare Volumen. Das chemische Potential der adsorbierten Phase μ_a ist also nur abhängig von der adsorbierten Stoffmenge pro Menge Adsorbens T . Eine anschauliche Erklärung ist, dass sich im Allgemeinen – unter Vernachlässigung von Effekten wie der Kapillarkondensation – die mittlere Bindungsenergie der noch freien Adsorptionsplätze mit zunehmender adsorbierter Stoffmenge n_a pro Menge Adsorbens verringert. Die molare Größe entspricht für die Gibbs-Energie des Adsorbats G_a nicht der partiell molaren:

$$\left(\frac{\partial G_a}{\partial n_a}\right)_{T, P, n_s} \equiv \bar{g}_a \equiv \mu_a = \left(\frac{\partial(n_a g_a)}{\partial n_a}\right)_{T, P, n_s} = n_a \left(\frac{\partial g_a}{\partial n_a}\right)_{T, P, n_s} + g_a . \quad (2.23)$$

Dies erklärt sich auch damit, dass die Gibbs-Energie des Adsorbats $G_a(T, P, n_a, n_s)$, dargestellt in ihren natürlichen Variablen P , T , n_a und n_s , nicht nur von der Stoffmenge des Adsorbats n_a , sondern auch von einer weiteren extensiven Größe abhängt, namentlich von n_s . Damit sind in diesem Fall die zugehörigen partiell molaren Größen im Allgemeinen verschieden von den molaren Größen (Clark 1970, S. 11), weil neben den intensiven Variablen P und T die extensive Variable n_s festgehalten werden muss. Erst der Wechsel zum thermodynamischen Potential $F(T, P, \Phi, n_a) \equiv E - TS + PV + \Phi n_s = G + \Phi n_s$ mit dem Übergang zu einer dritten intensiven Variablen Φ (Everett 1950; Young und Crowell 1962, S. 68), resultiert in der Gleichheit der partiell molaren mit den molaren Größen. Leider ist die Änderung des chemischen Potentials des Adsorbens $\Phi = \mu_s^0 - \mu_s$ bzw. der Spreizdruck ϕ nur schwer zu kontrollieren und zusätzlich die Verwendung bei mikroporösen Adsorbentien umstritten (Myers 2002). Hier ist die Adsorbensmasse n_s die relevantere und experimentell leichter zugängliche Größe.

2.2.2. Phasengleichgewicht und isostere Adsorptionsenthalpie

Betrachtet man nun Änderungen, bei denen die Stoffmenge in der adsorbierten Phase und auch die in der Gasphase bezogen auf die Adsorbensmenge konstant bleiben ($d\Gamma = d(n_a/n_s) = -d(n_g/n_s) = 0$), so ergibt sich

$$d\mu_a = -\bar{s}_a dT + \bar{v}_a dP . \quad (2.24)$$

Dies bedeutet natürlich im wichtigen Spezialfall einer unveränderlichen Adsorbensmenge auch eine konstante Menge an Adsorbat, d. h. eine *isostere* Zustandsänderung.

Für das Adsorptiv bzw. die Gasphase ergibt die Gibbsche Phasenregel (2.1) mit $Ph = 1$ und $Co = 1$ dann $Fr = 2 + Co - Ph = 2$ Freiheitsgrade. Damit berechnet sich das chemische Potential der Gasphase wie üblich zu

$$d\mu_g = -s_g dT + v_g dP , \quad (2.25)$$

wobei $s_g \equiv S_g/n_g = (\partial S_g/\partial n_g)_{P, T} \equiv \bar{s}_g$ und $v_g \equiv V_g/n_g = (\partial V_g/\partial n_g)_{P, T} \equiv \bar{v}_g$.

Im Phasengleichgewicht entsprechen sich die chemischen Potentiale von Gas und Adsorbat $\mu_a = \mu_g$. Damit ist

$$h_g - T s_g = \mu_g = \mu_a = \bar{h}_a - T \bar{s}_a \quad (2.26)$$

$$\Rightarrow \Delta \bar{h}_{a \leftarrow g} \equiv h_g - \bar{h}_a = T(s_g - \bar{s}_a) \quad (2.27)$$

2.2. Thermodynamische Betrachtung des Stoffsystems bestehend aus Adsorbens und Adsorbat

und entlang der Phasengrenzlinie gilt darüber hinaus

$$d(\mu_a - \mu_g) = 0 \quad \Leftrightarrow \quad d\mu_a = d\mu_g. \quad (2.28)$$

Aus (2.28) sowie (2.24) und (2.25) ergibt sich im thermodynamischen Gleichgewicht beim Gleichgewichtsdruck $P = p$ die Clausius-Clapeyron-Gleichung äquivalent wie bei einem Phasengleichgewicht zwischen einer Flüssigkeit und dem zugehörigen Dampf

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\Gamma = \frac{s_g - \bar{s}_a}{v_g - \bar{v}_a} = \frac{h_g - \bar{h}_a}{T(v_g - \bar{v}_a)} = \frac{\Delta \bar{h}_{a \leftarrow g}}{T(v_g - \bar{v}_a)} \equiv \frac{q_{st}}{T(v_g - \bar{v}_a)}. \quad (2.29)$$

Hierbei wird die differentielle (partiell molare) Größe $\Delta \bar{h}_{a \leftarrow g} = q_{st}$ als die isostere Adsorptionsenthalpie bzw. -wärme bezeichnet. Das Attribut *isoster* erklärt sich aus der Ableitung der Größe: Bei einer festen Adsorbensmenge reicht es in (2.29) aus, anstatt des Verhältnisses $\Gamma = n_a/n_s$ oder der Beladung $x = m_a/m_{ads}$ nur die adsorbierte Stoffmenge n_a konstant zu halten. Diese Namenswahl kann jedoch als nicht besonders günstig angesehen werden, da der Übergang auch einer infinitesimal kleinen Stoffmenge von der Gas- in die adsorbierte Phase in der Realität natürlich nicht innerhalb eines isosteren Prozesses erfolgen kann. Um zumindest Γ konstant zu halten, müsste sich die Adsorbensmenge gleichzeitig (homogen) vergrößern. Die Bezeichnung basiert jedoch nur auf der (theoretischen und isosteren) Bestimmung der Enthalpiedifferenz.

Eine Vernachlässigung des spezifischen Adsorbatvolumens ist wegen $v_g \gg v_a$ meist zulässig, insbesondere bei den typischerweise bei Wärmetransformationsanwendungen auftretenden sehr niedrigen Drücken von ein bis zwei Größenordnungen unter Normaldruck:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\Gamma \equiv \frac{q_{st}}{T(v_g - \bar{v}_a)} \approx \frac{q_{st}}{T v_g}. \quad (2.30)$$

Setzt man neben einem verschwindendem Adsorbatvolumen weiterhin das Verhalten eines idealen Gases mit $pv = RT$ voraus, so erhält man schließlich

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\Gamma = p \frac{q_{st}}{RT^2} \quad \Leftrightarrow \quad \left(\frac{\partial \ln p}{\partial (1/T)} \right)_\Gamma = -\frac{q_{st}}{R}. \quad (2.31)$$

Folglich kann die isostere Adsorptionsenthalpie q_{st} mittels (2.31) direkt aus dem Verlauf einer isosteren Phasengrenzlinie $(\partial p/\partial T)_\Gamma$ bestimmt werden. Sie hängt von der bereits adsorbierten Stoffmenge ab, und nimmt im Allgemeinen mit zunehmender bereits adsorbierter Stoffmenge ab.

Die (differentielle) isostere Adsorptionsenthalpie bezeichnet diejenige Wärme, die während eines isothermen und isobaren (jedoch nicht isosteren) Phasenübergangs bei der Adsorption einer infinitesimal kleinen Gasmenge frei wird. Im hier betrachteten isothermen Fall wird diese Wärmemenge an das umgebende Wärmebad konstanter Temperatur abgegeben. Um dies zu zeigen, führt man die molaren Größen $u_a \equiv U_a/n_a$, $v_a \equiv V_a/n_a$, $u_g \equiv U_g/n_g = u_g(T, P)$ und $v_g \equiv V_g/n_g = v_g(T, P)$ ein. Damit gilt bei einem isothermen, isobaren Prozess $du_g = dv_g = 0$. Sei weiterhin zur einfacheren Darstellung die Menge des Adsorbens konstant, d. h. $dn_s = 0$. Dann ist die Abhängigkeit von der Stoffmenge n_a der einzige verbleibende Freiheitsgrad von u_a und v_a . Schließlich gilt noch $dn_g = -dn_a$. Der erste Hauptsatz der Thermodynamik lautet nun

$$\begin{aligned} \delta Q &= PdV + dU \\ &= P(n_g dv_g + v_g dn_g + n_a dv_a + v_a dn_a) + (n_g du_g + u_g dn_g + n_a du_a + u_a dn_a) \\ &= P(v_g - v_a) dn_g + (u_g - u_a) dn_g + n_a (du_a + P dv_a) \\ &= (u_g + P v_g - (u_a + P v_a)) dn_g + n_a \left[\left(\frac{\partial u_a}{\partial n_a} \right)_{n_s, T, P} + P \left(\frac{\partial v_a}{\partial n_a} \right)_{n_s, T, P} \right] dn_a \\ &= \left[h_g - h_a - n_a \left(\frac{\partial h_a}{\partial n_a} \right)_{n_s, T, P} \right] dn_g = \left[h_g - \left(\frac{\partial H_a}{\partial n_a} \right)_{P, T, n_s} \right] dn_g \equiv q_{st} dn_g, \end{aligned} \quad (2.32)$$

wobei die molaren Größen $H_a \equiv n_a h_a$ und $H_g \equiv n_g h_g$ verwendet wurden.

2.2.3. Zusammenhang mit dem differentiellen Adsorptionspotential nach Polanyi

Eine weitere Möglichkeit (Dubinin und Astakhov 1971) zur Berechnung der isothermen Adsorptionsenthalpie q_{st} basiert auf dem von Polanyi (1916) eingeführten differentiellen Adsorptionspotential A :

$$A(T, p) \equiv RT \ln \frac{p_{sat}(T)}{p} . \quad (2.33)$$

Dabei bezeichnet p den Gleichgewichtsdruck der Adsorption und $p_{sat}(T)$ den Sättigungsdampfdruck zur Temperatur T . Im Phasengleichgewicht entsprechen sich die chemischen Potentiale. Damit gilt im Adsorptionsgleichgewicht

$$\mu_a(T, p) = \mu_g(T, p) \quad (2.34)$$

mit dem Gleichgewichtsdruck p . Im Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und dem korrespondierendem Dampf ist entsprechend

$$\mu_{lq}(T, p_{sat}(T)) = \mu_g(T, p_{sat}(T)) \quad (2.35)$$

mit dem Sättigungsdampfdruck $p_{sat}(T)$ zur Temperatur T . Weiterhin gilt entsprechend auch $g_g(T, p) = \bar{g}_a(T, p)$ sowie $g_g(T, p_{sat}(T)) = g_{lq}(T, p_{sat}(T))$.

Der Wert des Adsorptionspotentials entspricht der Änderung Δg_g der molaren Gibbs-Energie bzw. des chemischen Potentials eines idealen Gases bei einer Druckänderung vom Gleichgewichtsdruck der Adsorption p zum Sättigungsdampfdruck $p_{sat}(T)$ bezogen auf eine flüssige Phase, jeweils bei isothermer Prozessführung:

$$\begin{aligned} \Delta g_g &= g_g(T, p_{sat}(T)) - g_g(T, p) = \int_{g_g(T, p)}^{g_g(T, p_{sat})} dg_g = \int_p^{p_{sat}} v_g dp' \\ &= \int_p^{p_{sat}} \frac{RT}{p'} dp' = RT \ln \frac{p_{sat}}{p} \equiv A . \end{aligned} \quad (2.36)$$

Dabei wurde das vollständige Differential $dg_g = d\mu_g = -s_g dT + v_g dp$ verwendet. Gleichzeitig gilt wegen der Gleichheit der chemischen Potentiale im Phasengleichgewicht

$$\Delta g_g = g_g(T, p_{sat}(T)) - g_g(T, p) = g_{lq}(T, p_{sat}(T)) - \bar{g}_a(T, p) \equiv \Delta \bar{g}_{a \leftarrow lq} = A . \quad (2.37)$$

Das Adsorptionspotential entspricht ebenso der pro Mol für die isotherme Zustandsänderung eines idealen Gases aufzuwendenden Kompressionsarbeit W/n_g :

$$\begin{aligned} \Delta g_g &= \Delta \mu_g = A \equiv RT \ln \frac{p_{sat}}{p} = -RT \ln \frac{V_g(p_{sat})}{V_g(p)} \\ &= -RT \int_{V_g(p)}^{V_g(p_{sat})} \frac{1}{V_g} dV_g = -\frac{1}{n_g} \int_{V_g(p)}^{V_g(p_{sat})} p dV_g = \frac{1}{n_g} \int_{p_{sat} \leftarrow p} \delta W = \frac{W}{n_g} . \end{aligned} \quad (2.38)$$

Die Kompression eines idealen Gases bei festgehaltener Temperatur verändert dessen Enthalpie nicht, daher gilt auch $h_g(T, p) - h_g(T, p_{sat}(T)) = 0$.

Damit kann die isotherme Adsorptionsenthalpie q_{st} in die Verdampfungsenthalpie $\Delta h_{vap} = \Delta h_{lq \leftarrow g} \equiv h_g - h_{lq}$ und die Bindungsenthalpie Δh_b zwischen Adsorbat und freier Flüssigkeit aufgespalten werden. Bei Verwendung von $p_{sat} = p_{sat}(T)$ und des idealen Gasgesetzes für die Gasphase – dies impliziert $h_g(T, p) = h_g(T, p_{sat})$ – ergibt sich für die Bindungsenthalpie

$$\begin{aligned} \Delta h_b &= q_{st}(T, p) - \Delta h_{vap}(T, p_{sat}) = h_g(T, p) - \bar{h}_a(T, p) - \left(h_g(T, p_{sat}) - h_{lq}(T, p_{sat}) \right) \\ &= h_{lq}(T, p_{sat}) - \bar{h}_a(T, p) = \Delta h_{a \leftarrow lq} , \end{aligned} \quad (2.39)$$

2.2. Thermodynamische Betrachtung des Stoffsystems bestehend aus Adsorbens und Adsorbat

die Bindungsenthalpie Δh_b entspricht also gerade der Differenz zwischen den Enthalpien der freien Flüssigkeit beim Sättigungsdampfdruck $p_{\text{sat}}(T)$ und jener der adsorbierten Phase beim Gleichgewichtsdruck p , jeweils bei der Temperatur T . Allgemein gilt

$$\mu = \bar{g} = \bar{h} - T\bar{s} , \quad (2.40)$$

und speziell für homogene Phasen gilt auch $\mu = g = h - Ts$. Damit folgt weiterhin

$$\begin{aligned} \Delta h_b &= \Delta h_{a \leftarrow lq} = \mu_{lq}(T, p_{\text{sat}}) + T s_{lq}(T, p_{\text{sat}}) - \left(\mu_a(T, p) + T \bar{s}_a(T, p) \right) \\ &= \mu_g(T, p_{\text{sat}}) - \mu_g(T, p) + T \left(s_{lq}(T, p_{\text{sat}}) - \bar{s}_a(T, p) \right) \\ &\approx RT \ln \frac{p_{\text{sat}}}{p} - T \left(\bar{s}_a(T, p) - s_{lq}(T, p_{\text{sat}}) \right) \approx RT \ln \frac{p_{\text{sat}}}{p} - T \left(\bar{s}_a(T, p) - s_{lq}(T, p) \right) \\ &\equiv A(T, p) + T \Delta s_{a \leftarrow lq}(T, p) . \end{aligned} \quad (2.41)$$

Die Näherung beim Übergang zwischen zweiter und dritter Zeile von (2.41) bei der Berechnung der Differenz der chemischen Potentiale $\mu_g(T, p_{\text{sat}}) - \mu_g(T, p) \approx RT \ln p_{\text{sat}}/p$ ist nur für ein ideales Gas exakt. In der vorletzten Zeile selbst kann wegen der geringen Kompressibilität der flüssigen Phase – wobei also gilt $v_{lq}(T, p_{\text{sat}}(T)) \approx v_{lq}(T, p)$ – ohne große Genauigkeitseinbußen auch die Näherung $s_{lq}(T, p_{\text{sat}}(T)) \approx s_{lq}(T, p)$ verwendet werden, da die Entropie im Falle eines inkompressiblen Fluids (siehe z. B. Baehr und Kabelac 2009, Abschnitt 4.3.4) bereits durch die Angabe der Temperatur eindeutig bestimmt ist:

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T dp \stackrel{(2.43)}{\stackrel{\downarrow}{\approx}} \frac{c_p}{T} dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp \stackrel{dv=0}{\stackrel{\downarrow}{\approx}} \frac{c_p(T)}{T} dT , \quad (2.42)$$

da $T^{-1}(\partial c_p / \partial p)_T = \partial^2 s / (\partial T \partial p) = -(\partial v / \partial T)_p = 0$, wobei zweimal die Maxwell-Relation

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,n} = - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} \right)_{T,n} = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,n} \quad (2.43)$$

sowie die Vertauschung mit $(\partial S / \partial n)_{p,T} \equiv \bar{s}$ und die Gleichheit von partiell molarer und molarer Größe für ein Fluid, hier $\bar{s} = s$, verwendet wurden.

Für die Differenz zwischen der Entropie der adsorbierten und jener der flüssigen Phase $\Delta s_{a \leftarrow lq} \equiv s_{lq} - \bar{s}_a$ gilt entlang der Phasengrenzlinie bei festgehaltener adsorbierter Stoffmenge n_a und Adsorbensmenge n_s bzw. konstanter Beladung x oder $d\Gamma = 0$ und mit der bei der Verwendung einer *charakteristischen Kurve* (siehe Unterabschnitt 2.4.4) typischen Abschätzung $v_{lq}(T, p_{\text{sat}}) \approx v_{lq}(T, p_{\text{sat}}) \approx v_a(T, p)$ jedoch auch (Jakubov, Kabanova und Serpinsky 1981)

$$\begin{aligned} \Delta s_{a \leftarrow lq}(T, p) &\equiv s_{lq}(T, p) - \bar{s}_a(T, p, x) \approx s_{lq}(T, p_{\text{sat}}) - \bar{s}_a(T, p, x) = \frac{\partial \bar{g}_a}{\partial T}(T, p, x) - \frac{\partial g_{lq}}{\partial T}(T, p_{\text{sat}}) \\ &\approx \frac{\partial \bar{g}_a}{\partial T}(T, p, x) - \frac{\partial g_{lq}}{\partial T}(T, p_{\text{sat}}) + \underbrace{\left[v_a(T, p) - v_{lq}(T, p_{\text{sat}}) \right]}_{\approx 0} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_x \\ &= \frac{\partial \left[\bar{g}_a(T, p, x) - g_{lq}(T, p_{\text{sat}}) \right]}{\partial T} + \left[\frac{\partial \bar{g}_a}{\partial p}(T, p, x) - \frac{\partial g_{lq}}{\partial p}(T, p_{\text{sat}}) \right] \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_x \\ &\equiv \left(\frac{\partial (\bar{g}_a - g_{lq})}{\partial T} \right)_x \equiv - \left(\frac{\partial \Delta \bar{g}_{a \leftarrow lq}}{\partial T} \right)_x = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_x , \end{aligned} \quad (2.44)$$

wobei jeweils gilt $p_{\text{sat}} \equiv p_{\text{sat}}(T)$. Der Ausdruck $(\partial p / \partial T)_x$ steht dabei in Abweichung von der üblichen Interpretation dieser Notation für eine beliebige, frei wählbare Änderung des Drucks p

2. Theoretische Grundlagen

mit der Temperatur bei konstanter Beladung x und kann als eine weitere unabhängige Variable angesehen werden. Bei der partiellen Ableitung der molaren bzw. partiell molaren Gibbs-Energie ist die Wahl der zweiten Koordinate neben der Temperatur T also gleichgültig; es muss nicht der Druck p gewählt werden. Anschaulich ist das einsichtig, da der Druck keinen wesentlichen Einfluss auf die beiden kondensierten Phasen hat und das Volumen des Adsorbats mit jenem der freien Flüssigkeit abgeschätzt wird. Diese Freiheit bei der Wahl der zweiten Koordinaten, also der Richtungsunabhängigkeit bei der partiellen Ableitung nach der Temperatur T , soll durch Fortlassen des Drucks p aus der Menge der konstant gehaltenen Variablen im Subskript zum Ausdruck gebracht werden: In den Arbeiten von Dubinin et al. wird also nicht die Ableitung $(\partial A/\partial T)_{x,p}$ verwendet, sondern $(\partial A/\partial T)_x$ (z. B. Bering, Dubinin und Serpinsky 1966; Dubinin 1975; Dubinin und Astakhov 1971).

Da sowohl für Flüssigkeiten als auch für Gase $\mu = g = h - Ts$ gilt (siehe auch (2.40)), folgt im Phasengleichgewicht bzw. bei Sättigungsdampfdruck

$$s_{\text{liq}} = \frac{h_{\text{liq}} - g_{\text{liq}}}{T} = \frac{h_{\text{liq}} - g_{\text{g}}}{T} = \frac{h_{\text{liq}} - (h_{\text{g}} - Ts_{\text{g}})}{T} = \frac{h_{\text{liq}} - h_{\text{g}}}{T} + s_{\text{g}} = -\frac{\Delta h_{\text{vap}}}{T} + s_{\text{g}}. \quad (2.45)$$

Damit ergibt sich aus (2.44) (siehe Jakubov, Kabanova und Serpinsky 1981, S. 171)

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_x &= -\left(\frac{\partial(\bar{g}_{\text{a}} - g_{\text{liq}})}{\partial T}\right)_x \approx \bar{s}_{\text{a}}(T, p, x) - s_{\text{liq}}(T, p_{\text{sat}}(T)) \\ &= \bar{s}_{\text{a}}(T, p, x) - s_{\text{g}}(T, p_{\text{sat}}) + \frac{\Delta h_{\text{vap}}(T, p_{\text{sat}})}{T} \equiv -\Delta \bar{s}_{\text{a} \leftarrow \text{g}}(T) + \frac{\Delta h_{\text{vap}}(T, p_{\text{sat}})}{T}. \end{aligned} \quad (2.46)$$

Ein einfacher Ausdruck für die Entropiedifferenz in der Form $\Delta S = (\partial A/\partial T)_x$ ergibt sich also nur für eine günstige Wahl des Referenzzustands, in diesem Fall die Entropie des flüssigen Wassers $s_{\text{liq}}(T, p_{\text{sat}}(T))$.

Leider ist die partielle Ableitung $(\partial A/\partial T)_x$ in (2.52) häufig nicht direkt zugänglich. Daher wird der Ausdruck $(\partial A/\partial T)_x$ noch weiter umgeformt (Dubinin 1975, S. 58; Núñez 2001, S. 17; Bering, Dubinin und Serpinsky 1966, S. 382). Im thermodynamischen Gleichgewicht kann die Beladung $x(p, T)$ in Abhängigkeit von Gleichgewichtsdruck p und -temperatur T angegeben werden. Dasselbe gilt für die Differenz der Gibbs-Energie bzw. das differentielle Adsorptionspotential $A(p, T)$. Damit gibt es auch eine implizite Relation zwischen x , T und A , namentlich $\phi(x, A, T) = 0$. Gleiches gilt für das spezifische adsorbierte Volumen W sowie für T und A , hier gelte die implizite Relation $\psi(W, A, T) = 0$.

Gelte nun allgemein die implizite Relation $\chi(\alpha, \beta, \gamma) = 0$ für drei unabhängige Variablen α , β und γ , so muss das zugehörige totale Differential $d\chi$ ebenfalls verschwinden. Es gilt also

$$d\chi = \left(\frac{\partial \chi}{\partial \alpha}\right)_{\beta, \gamma} d\alpha + \left(\frac{\partial \chi}{\partial \beta}\right)_{\alpha, \gamma} d\beta + \left(\frac{\partial \chi}{\partial \gamma}\right)_{\alpha, \beta} d\gamma \equiv \chi_{\alpha} d\alpha + \chi_{\beta} d\beta + \chi_{\gamma} d\gamma = 0.$$

Daraus folgt für eine konstante Wahl jeweils einer der Variablen α , β oder γ sofort

$$\left(\frac{\partial \beta}{\partial \gamma}\right)_{\alpha} = -\chi_{\beta}^{-1} \chi_{\gamma}, \quad \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \alpha}\right)_{\beta} = -\chi_{\gamma}^{-1} \chi_{\alpha}, \quad \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \beta}\right)_{\gamma} = -\chi_{\alpha}^{-1} \chi_{\beta}. \quad (2.47)$$

Multipliziert man diese drei Gleichungen, so erhält man

$$\left(\frac{\partial \beta}{\partial \gamma}\right)_{\alpha} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \alpha}\right)_{\beta} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \beta}\right)_{\gamma} = -\chi_{\beta}^{-1} \chi_{\gamma} \cdot \chi_{\gamma}^{-1} \chi_{\alpha} \cdot \chi_{\alpha}^{-1} \chi_{\beta} = -1. \quad (2.48)$$

2.3. Bestimmung der Wärmekapazität des Adsorbats

Aus dieser allgemeinen Beziehung für die Differentiation impliziter Relationen folgt für die obenstehenden Relation $\phi(x, A, T) = 0$ und $\psi(W, A, T) = 0$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_x \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_A \left(\frac{\partial x}{\partial A}\right)_T = -1 \quad (2.49)$$

$$\text{und} \quad \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_W \left(\frac{\partial T}{\partial W}\right)_A \left(\frac{\partial W}{\partial A}\right)_T = -1. \quad (2.50)$$

Angewendet auf (2.44) erhält man mit dem spezifischen adsorbierten Volumen W und der temperaturabhängigen Dichte des Adsorbats $\rho = x/W$ (siehe auch Núñez 2001, S. 18)

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_x &\stackrel{(2.49)}{=} - \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_A \left(\frac{\partial A}{\partial x}\right)_T = - \left(\frac{\partial(\rho W)}{\partial T}\right)_A \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial A}{\partial W}\right)_T \\ &= - \left[\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_A \frac{W}{\rho} + \left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_A \right] \left(\frac{\partial A}{\partial W}\right)_T \stackrel{(2.50)}{=} \alpha_A^a \left(\frac{\partial A}{\partial \ln W}\right)_T + \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_W, \end{aligned} \quad (2.51)$$

wobei der Ausdehnungskoeffizient des Adsorbats $\alpha_A^a \equiv -\rho^{-1}(\partial\rho/\partial T)_A$ eingeführt wurde. Dieser Ausdruck lässt sich bei Kenntnis der charakteristischen Kurve $A(W)$ bzw. $W(A)$, ihrer Temperaturabhängigkeit $(\partial A/\partial T)_W$ sowie des genannten Ausdehnungskoeffizienten α_A^a des Adsorbats berechnen. Letzterer ist meist nicht bekannt – insbesondere da er bei konstant gehaltenem Adsorptionspotential A zu bestimmen ist – und wird stattdessen häufig mittels des (isobaren) Ausdehnungskoeffizienten der freien Flüssigkeit abgeschätzt (Bering, Dubinin und Serpinsky 1966). Dies führt jedoch zu Fehlern und Inkonsistenzen in der mittels (2.51) berechneten isosteren Adsorptionswärme q_{st} .

Mittels (2.44) kann die Bindungsenergie nun mit (2.39) und (2.41) nur in Abhängigkeit von der Änderung der differentiellen Gibbs-Energie A^6 bestimmt werden:

$$\Delta h_b = A - T \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_x. \quad (2.52)$$

Ist A in Abhängigkeit von T und x bekannt, so kann aus (2.39) die isostere Adsorptionenthalpie bzw. Adsorptionswärme q_{st} direkt mit der Verdampfungsenthalpie $h_g^{\text{sat}}(T) - h_{\text{ld}}^{\text{sat}}(T) \equiv \Delta h_{\text{vap}}(T, p_{\text{sat}})$ beim Sättigungsdampfdruck p_{sat} und mit der Bindungsenergie $\Delta h_b(T, p)$ (2.52) bestimmt werden:

$$q_{st} = \Delta h_{\text{vap}} + \Delta h_b \approx \Delta h_{\text{vap}} + A - T \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_x. \quad (2.53)$$

Hier wurde weiterhin wie zuvor bei der Verwendung der differentiellen Gibbs-Energie A , z. B. in (2.41), das Verhalten der Gasphase als ideal angenähert. Durch die Verwendung von Fugazitäten an Stelle von Drücken lässt sich bei der Berechnung der differentiellen molaren Arbeit der Adsorption A auch das Verhalten eines realen Gases abbilden (Dubinin 1975, S. 15):

$$A = RT \ln \frac{f_{\text{sat}}(T)}{f}. \quad (2.54)$$

2.3. Bestimmung der Wärmekapazität des Adsorbats

Die folgende Motivation und Ableitung der Wärmekapazität des Adsorbats stellt den theoretischen Teil einer Veröffentlichung von Schwamberger und Schmidt (2013a) dar. Im Interesse einer vollständigen Darstellung werden diese Inhalte im gegenwärtigen Abschnitt – in der in dieser Arbeit verwendeten Notation und geringfügig angepasst – wiedergegeben.

⁶Bering, Dubinin und Serpinsky (1966, S. 381) bezeichnen A aus interpretatorischen Gründen nicht als *Adsorptionpotential*. Dubinin und Astakhov (1971, S. 81) bezeichnen es als *differentielle molare Arbeit der Adsorption* oder als *differentielle Änderung der Gibbs-Energie der Adsorption*.

2. Theoretische Grundlagen

Um die Energie- und Entropiebilanzen von Adsorptionsvorgängen vollständig angeben zu können, genügt die Kenntnis der in den vorigen Abschnitten bestimmten Adsorptionsgleichgewichte und der zugehörigen -enthalpien nicht. Zusätzlich muss die Wärmekapazität des Systems aus Adsorbens und Adsorbat bekannt sein. Üblicherweise (Clark 1970; Ruthven 1984; Young und Crowell 1962) wird das beladene Adsorbens mit den Stoffdaten des Reinstoffs, also des vollständig desorbierten Adsorbens, modelliert. Um eine Separation zwischen Adsorbens und Adsorbat durchführen zu können, werden weiterhin die Wechselwirkungsenergie⁷ und weitere etwaige auf ein nicht-inertes Adsorbens zurückzuführende Energieänderungen⁸ dem separierten Adsorbat zugerechnet. Damit ergibt sich eine Effektivenergie für das Adsorbat, die je nach Ausmaß der Veränderungen des Adsorbens den wirklichen physikalischen Eigenschaften des Adsorbats mehr oder weniger gut entspricht. Obwohl damit die Interpretationsfähigkeit eingeschränkt ist, hat sich dieses Konzept als hilfreich für die Beschreibung und die Modellierung des Gesamtsystems erwiesen. Durch die Separation lassen sich alle durch die Anwesenheit der adsorbierten Phase verursachten Veränderungen dem Adsorbat zuordnen. Im Besonderen gilt dies für die Wärmekapazität des Adsorbats.

Es genügt im Allgemeinen jedoch nicht, als einfache Näherung beispielsweise eine konstante Wärmekapazität oder auch diejenigen der gasförmigen oder flüssigen Phasen zu verwenden. Eine solche Annahme hätte nicht nur eine – anwendungsabhängig möglicherweise vernachlässigbare – Abweichung von der wirklichen physikalischen Größe, sondern auch Inkonsistenzen in der Energie- und Entropiebilanz bei der Simulation von Zyklen zur Folge. Die Verletzung der Bilanzen würde resultieren, da das zugrunde liegende physikalische System überbestimmt und damit inkonsistent wäre: Mit den fehlerbehaftet bestimmten Adsorptionsgleichgewichten, den daraus berechneten Adsorptionseenthalpien und den Stoffdaten der Fluidphasen liegt die Wärmekapazität des Adsorbats für jede Beladung und Temperatur bereits fest. Trotzdem wurden in der Literatur Methoden zur Bestimmung der Wärmekapazitäten angegeben, die keine geschlossene Energiebilanz garantieren, sondern basierend auf partiell molaren Größen des Adsorptionssystems für eine bestimmte Temperatur und Beladung gemessene molare Wärmekapazitäten des Adsorbats approximieren (Chakraborty, Saha, Koyama et al. 2007; Chakraborty, Saha, K. C. Ng et al. 2009). Auf diese Weise ergeben sich im Allgemeinen deutliche Inkonsistenzen in der Energiebilanz. Andererseits kann jedoch die Energiebilanz über einen gedachten Zyklus ausgenutzt werden, um die Wärmekapazitäten des Adsorbats in Abhängigkeit von den Adsorptionsgleichgewichten und den zugehörigen -enthalpien zu bestimmen. Eine solche Berechnungsmethode soll im Folgenden beschrieben werden.

Im Vergleich zu den physikalischen Eigenschaften der beteiligten Fluidphasen – die häufig tabelliert sind, für Wasser etwa in IAPWS 2007 – sind die Adsorptionsgleichgewichte zu den betrachteten Stoffpaaren meist nur in geringerer Genauigkeit verfügbar. Für direkt gemessene Wärmekapazitäten von adsorbierten Phasen gilt dies umso mehr: Da es sich um anspruchsvolle und zeitintensive Experimente handelt, bei denen beispielsweise eine gasdichte Versiegelung des beladenen Adsorbens oder Korrekturen in Anbetracht der bei der Temperaturänderung auftretenden Ad- und Desorptionsprozessen (Berezin, Kiselev und Sinitsyn 1973; Simonot-Grange, Hannouni und Bracieux-Bouillot 1986) vorgenommen werden müssen, sind die Messungenauigkeiten relativ hoch und nur wenige Datensätze in der Literatur verfügbar.

In Anbetracht dieser experimentellen Schwierigkeiten sind die Vorteile einer thermodynamisch konsistenten Berechnung der Adsorbatwärmekapazität offensichtlich. Die Konsistenz der Energiebilanz wird garantiert, da die Wärmekapazitäten in Abhängigkeit von den Adsorptionsgleichgewichten und -enthalpien bestimmt werden. Für die Angabe integraler Größen wie Systemeffizienzen zur Beschreibung thermodynamischer Zyklen ist eine geschlossene Energie- und Entropiebilanz in der entsprechenden Modellierung notwendig. Weiterhin können geschlossene Bilanzen zur Validierung und zur Abschätzung der numerischen Fehler der verwendeten Implementierung herangezogen werden. Sind die Adsorptionsgleichgewichte genau bekannt, so können – ein inertes Adsorbens

⁷Die Wechselwirkungsenergie verschwindet auch dann nicht, wenn wie typischerweise in Molekularsimulationen angenommen das Adsorbens nur ein Potentialfeld verursacht, das auf die adsorbierten Moleküle wirkt.

⁸Hier sind durch die Anwesenheit des Adsorbats verursachte Änderungen der Struktur des Adsorbens gemeint.

vorausgesetzt – die berechneten Ergebnisse auch zur physikalischen Untersuchung der adsorbierten Phase herangezogen werden. Im Falle eines nicht-inerten Adsorbens sind die Eigenschaften des Adsorbats allerdings weder bei der thermodynamisch konsistenten Berechnung noch bei der direkten Messung separiert zugänglich, sondern stattdessen nur effektive Werte, die die beladungsabhängigen Änderungen des Adsorbens ebenfalls beinhalten. In diesem Fall kann auf molekulare Simulationen zur wirklichen Separation des Einflusses des Adsorbens zurückgegriffen werden.

Die erreichbare Genauigkeit bei der Berechnung der Wärmekapazität der adsorbierten Phase hängt zunächst von der Genauigkeit der Gleichgewichtsdaten der Adsorption ab. Hierfür sind sowohl die Messfehler der eigentlich experimentell bestimmten Werte (beispielsweise Temperatur, Druck und Beladung) sowie die Fehler des verwendeten Adsorptionsmodells (z. B. beim Dubinin-Modell: Gültigkeitsbereich der Temperaturinvarianz sowie der charakteristischen Kurve) zu berücksichtigen. Weiterhin ergeben sich bei der Bestimmung der Adsorptionseenthalpien aus den Gleichgewichtsdaten (relativ kleine) Fehler aus den Näherungen in der Clausius-Clapeyron-Gleichung (Pan, Ritter und Balbuena 1998) sowie bei der numerischen Berechnung (z. B. bei den finiten Differenzen und der Auswertung der charakteristischen Kurve). Letztere sind abhängig von der konkreten Implementierung und den verwendeten Interpolationen.

Theoretische Untersuchungen zur Wärmekapazität der adsorbierten Phase wurden von Al-Muhtaseb und Ritter (1999) durchgeführt. Basierend darauf stellten Walton und LeVan (2003, 2005a,b) einen Ansatz zur Berechnung der Wärmekapazität vor, der auf thermodynamischen Pfaden und damit auf der Konsistenz der Energiebilanz basiert. Jedoch sind die Integrationspfade ungünstig gewählt, da sie das Adsorptionsgleichgewicht verlassen. Damit ist die theoretische Ableitung trotz des korrekten Grundansatzes fehlerhaft. Die sich ergebenden Inkonsistenzen verschwinden zwar für den wichtigen Fall eines idealen Gases: Im Bereich niedriger Drücke (wie sie beispielsweise bei geschlossenen Adsorptionswärmepumpen häufig anzutreffen sind) und hoher Temperaturen verhält sich die Gasphase nahezu wie ein ideales Gas. Doch für höhere Drücke und hohe Genauigkeitsanforderungen ergeben sich immer noch Abweichungen, die ohne erhöhten numerischen Aufwand durch eine valide Ableitung vermieden werden können. Dazu müssen die Integrationspfade entlang der Adsorptionsgleichgewichte gewählt werden. Damit ist die beschriebene Methode universell verwendbar. Sie ist für alle Arten von Adsorbentien, Adsorbaten und Adsorptionsgleichgewichtsmodellen geeignet und in weiten Druck- und Temperaturbereichen einsetzbar.

2.3.1. Ableitung der Wärmekapazität des Adsorbats im Gleichgewicht mit der Gasphase

Um bei der Berechnung der Adsorptionseenthalpien eine ausreichende Genauigkeit zu erreichen, wird die Clausius-Clapeyron-Gleichung in der Form (2.30) verwendet. Zusätzlich wird die Gasphase als reales und nicht als ideales Gas modelliert. Ausgangspunkt ist das Differential der Enthalpie der adsorbierten Phase dH_a aus Gleichung (2.16):

$$dH_a = TdS_a + V_a dP + \mu_a dn_a - \Phi dn_s \quad (2.16)$$

Zusätzlich wird im Folgenden die Adsorbensmenge konstant gesetzt, sodass gilt $dn_s = 0$. Schreibt man nun das Differential (2.16) als Funktion der Variablen T , P , n_a , so erhält man

$$\begin{aligned} dH_a &= \left(\frac{\partial H_a}{\partial T} \right)_{P, n_a} dT + \left(\frac{\partial H_a}{\partial P} \right)_{T, n_a} dP + \left(\frac{\partial H_a}{\partial n_a} \right)_{P, T} dn_a \\ &= C_{P,a} dT + \left\{ V_a - T \left(\frac{\partial V_a}{\partial T} \right)_{P, n_a} \right\} dP + (T\bar{s}_a + \mu_a) dn_a, \end{aligned} \quad (2.55)$$

wobei $C_{P,a} \equiv T(\partial S_a/\partial T)_{P, n_a}$, $\bar{s}_a \equiv (\partial S_a/\partial n_a)_{P, T}$, und (siehe auch (2.43)) die Maxwell-Relation $(\partial S_a/\partial P)_{T, n_a} = -(\partial V_a/\partial T)_{P, n_a}$.

2. Theoretische Grundlagen

Im Gleichgewicht zwischen Adsorbat und Adsorptiv gilt nun zusätzlich $n_a = n_a(T, p)$. In Abwesenheit eines weiteren, nicht-adsorbierenden (d. h. inerten) Gases ist dann der hydrostatische Druck P gleich dem Gleichgewichtsdruck p , es gilt also $P = p$, und das System kann durch zwei unabhängige Variablen beschrieben werden (siehe (2.5)). Besonders geeignet sind die Temperatur T und die Stoffmenge n_a :

$$\begin{aligned} dH_a &= \left(\frac{\partial H_a}{\partial T} \right)_{n_a} dT + \left(\frac{\partial H_a}{\partial n_a} \right)_T dn_a \\ &= \left\{ C_{p,a} + \left(\frac{\partial H_a}{\partial p} \right)_{T,n_a} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{n_a} \right\} dT + \left\{ \left(\frac{\partial H_a}{\partial n_a} \right)_{p,T} + \left(\frac{\partial H_a}{\partial p} \right)_{T,n_a} \left(\frac{\partial p}{\partial n_a} \right)_T \right\} dn_a \\ &\equiv C_{n_a,a} dT + \left\{ h_g - q_{st} + \left(\frac{\partial H_a}{\partial p} \right)_{T,n_a} \left(\frac{\partial p}{\partial n_a} \right)_T \right\} dn_a, \end{aligned} \quad (2.56)$$

wobei entlang der Phasengrenze $d\mu_a = d\mu_g$ gilt, und im Gleichgewicht $(\partial H_a / \partial n_a)_{p,T} \equiv \bar{h}_a = h_g - q_{st}$ (Clark 1970; Young und Crowell 1962). Für die spätere Verwendung wird der letzte Ausdruck noch umgeschrieben:

$$dH_a = C_{n_a,a} dT + (h_g - q_{st}) dn_a + \left(\frac{\partial H_a}{\partial p} \right)_{T,n_a} dp, \quad (2.57)$$

wobei $dp = dp(n_a, T)$.

Aufgrund des verglichen mit dem Gas sehr kleinen, nahezu inkompressiblen Volumens des Adsorbats (Clark 1970, S. 8) und eines bei den betrachteten Konzentrationen und Temperaturen monoton angenommenen Verlaufs der thermischen Expansion des Adsorbats $(\partial V_a / \partial T)_{p,n_a}$ kann $(\partial H_a / \partial p)_{T,n_a}$ vernachlässigt werden:

$$\left(\frac{\partial H_a}{\partial p} \right)_{T,n_a} = V_a - T \left(\frac{\partial V_a}{\partial T} \right)_{p,n_a} \approx 0. \quad (2.58)$$

Mit dieser Näherungsgleichung und (2.55) folgt sofort, dass $C_{p,a} \equiv (\partial H_a / \partial T)_{p,n_a} \approx (\partial H_a / \partial T)_{n_a} \equiv C_{n_a,a}$.⁹ Mit diesen Näherungen lautet das Differential der Enthalpie des Adsorbats

$$dH_a \approx C_{n_a,a} dT + (h_g - q_{st}) dn_a. \quad (2.59)$$

Die Näherung in (2.58) könnte vermieden werden, wenn Volumen und thermische Expansion der adsorbierten Phase mittels der entsprechenden Eigenschaften der freien flüssigen Phase abgeschätzt würde. Dieselbe Abschätzung sollte dann aus Konsistenzgründen auch in der Clausius-Clapeyron-Gleichung (2.29) verwendet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird keine solche Abschätzung verwendet, sondern die einfache Näherung, da sich in einigen durchgeführten Simulationsrechnungen mit der beschriebenen Volumenabschätzung keine signifikanten Unterschiede gezeigt haben. Zusätzlich würde sich – neben ihrer Abhängigkeit von Temperatur und Beladung – auch eine druckabhängige Wärmekapazität ergeben, was für die Modellierung eine erhebliche Steigerung des Aufwands bedeuten würde. Ebenso müsste aus Konsistenzgründen die nichtverschwindende thermische Expansion bei der Enthalpie des Adsorbats nach (2.57) berücksichtigt werden. Entsprechendes gilt für die innere Energie.

2.3.2. Berechnung der Wärmekapazität des Adsorbats mittels thermodynamischer Pfade

Das Integral über eine Zustandsfunktion wie die Enthalpie ist unabhängig vom gewählten Integrationsweg. Damit kann man die im Allgemeinen nicht bekannte Änderung der Enthalpie der

⁹Es gilt jedoch $C_{p,a} \neq (\partial H_a / \partial T)_p$, wobei bei der partiellen Ableitung auf der rechten Seite nur p konstant gehalten wird im Gleichgewicht mit dem Adsorptiv ohne ein weiteres inertes Gas, und $n_a = n_a(T, p)$ von T und p abhängig ist.

2.3. Bestimmung der Wärmekapazität des Adsorbats

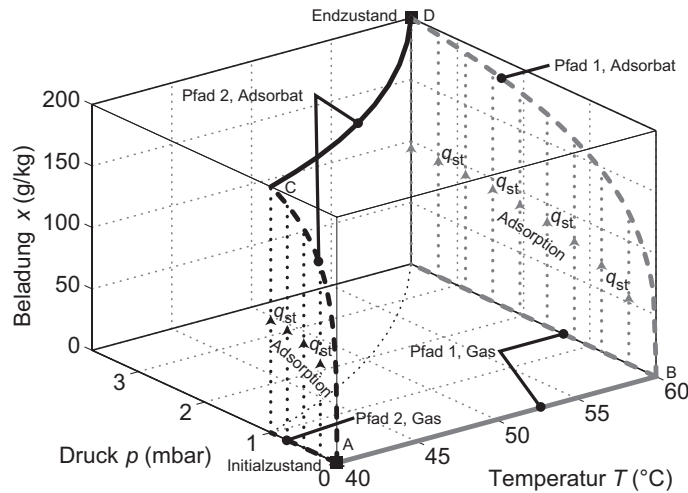


Abbildung 2.1.: Gleichwertige Integrationswege 1 (grau) und 2 (schwarz) zur Berechnung der molaren Wärmekapazität des Adsorbats zwischen $T_i = 40^\circ\text{C}$ und $T = 60^\circ\text{C}$ bei $x = 0.2$ für das Adsorptionspaar Wasser/Zeolith 13X. Gestrichelte und durchgezogene Linien stehen für die gasförmige bzw. die adsorbierte Phase. Die vertikalen gepunkteten Linien parallel zur p - x -Ebene kennzeichnen die Zweiphasengebiete, in denen also beide Phasen gleichzeitig vorliegen. Die durchgezogene Linie in der obersten Ebene parallel zur p - T Ebene zeigt die Isostere, entlang der die Wärmekapazität des Adsorbats bestimmt wird (vgl. Bild 2, Schwamberger und Schmidt 2013a).

adsorbierten Phase entlang einer Isostere durch die Enthalpiedifferenz über einen anderen, günstig gewählten Integrationsweg mit gleichem Anfangs- und Endpunkt ausdrücken, entlang dessen die Enthalpiedifferenz berechnet werden kann. Die partielle Ableitung dieser Enthalpiedifferenz nach der Temperatur bei konstant gehaltener Beladung ist dann die gesuchte isostere Wärmekapazität (Pan, Ritter und Balbuena 1998) des Adsorbats.

Die isostere Adsorbatswärmekapazität wird somit indirekt über reversible, quasistationäre Integrationswege berechnet. Auftretende Druckänderungen werden in der Gasphase berücksichtigt, da nicht das Modell des idealen Gases, sondern tabellierte oder berechnete Daten des entsprechenden Realgases (siehe z. B. für Wasser IAPWS 2007) verwendet werden. Das Volumen der adsorbierten Phase wird gegenüber jenem der Gasphase vernachlässigt. Die Druckabhängigkeit der adsorbierten Phase wird ebenfalls nicht berücksichtigt. Entsprechend der gegebenen Adsorptionsgleichgewichte führt jedes Molekül nur reversible Zustandsänderungen durch (Temperatur- und Druckänderungen, Phasenwechsel), zunächst in der Gas-, dann in der adsorbierten Phase.

Im Falle des Integrationspfades 1 (siehe Abbildung 2.1 in grau) wird zunächst die Temperatur isobar (Druck $p = p_i = 0$) und isoster ($x = 0$)¹⁰ erhöht, dann folgt eine isotherme Druckerhöhung, bis das Gas schließlich bei Gleichgewichtsdruck und -temperatur adsorbiert wird. Daran anschließend erfolgen eine isotherme Druckerhöhung des Adsorbats (ohne Auswirkungen auf dessen Enthalpie) und schließlich die isostere Temperaturerhöhung des Adsorbats, dessen Enthalpieänderung ermittelt werden soll.

Da im Folgenden die Adsorbensmenge fest gewählt und nicht mehr verändert wird, d. h. $dn_s = 0$, wird für eine einfache Parametrisierung $x = m_a/m_s = M_a n_a/m_s$ anstatt n_a verwendet. Mit dem

¹⁰Offensichtlich kann der Grenzfall $p = 0$ für eine feste Gasmenge in einem finiten Volumen nicht erreicht werden. Betrachtet man jedoch ein im Verhältnis zur betrachteten Gasmenge sehr großes Volumen, so lassen sich Druck und Beladung zu $p = 0$ bzw. $x = 0$ abschätzen.

2. Theoretische Grundlagen

Startwert $h_g(p_i, T_i)$ kann die molare Enthalpie des noch nicht adsorbierten Gases nach der isobaren Temperaturerhöhung zu

$$h_g(p_i, T) = h_g(p_i, T_i) + \int_{T_i}^T dT' c_{p,g}(T'), \quad (2.60)$$

berechnet werden, wobei $c_{p,g}(T) \equiv (\partial h_g / \partial T)_p$. Nach dem zweiten Abschnitt des ersten Pfades beträgt die molare Enthalpie des Adsorbats $h_a \equiv H_a n_a^{-1} \neq \bar{h}_a$ (siehe für die Änderung des Adsorbats (2.57))

$$h_a^f \equiv h_a(p(x, T), T) = h_g(p_i, T) + \left(\int_0^x dx' \right)^{-1} \times \int_0^x dx' \left\{ \int_{p_i}^{p(x', T)} dp' \left(\frac{\partial h_g}{\partial p'} \right)_T - q_{st}(x', T) + \int_{p(x', T)}^{p(x, T)} dp' \left(\frac{\partial h_a}{\partial p'} \right)_{x', T} \right\} \quad (2.61)$$

$$\approx \frac{1}{x} \int_0^x dx' \{ h_g(p(x', T), T) - q_{st}(x', T) \}. \quad (2.62)$$

Die Näherung von (2.61) nach (2.62) ergibt sich aus (2.58), oder (2.62) kann direkt mit (2.59) abgeleitet werden. Wie oben beschrieben wird die Enthalpieänderung des Adsorbats bei der Druckerhöhung vernachlässigt, die Enthalpie des Gases ändert sich dabei jedoch leicht (Realgas). Aus der Definition $q_{st} \equiv h_g - \bar{h}_a$ wird deutlich, dass die rechte Seite von (2.62) gerade den Mittelwert über die Beladung n_a der partiell molaren Enthalpie des Adsorbats $\bar{h}_a \equiv (\partial H_a / \partial n_a)_{T,p}$ darstellt. Die Enthalpieänderung entlang des ersten Pfades kann bei Kenntnis der Eigenschaften der Gasphase, der Adsorptionsgleichgewichte und der entsprechenden Adsorptionseenthalpien sowie mit den angegebenen Näherungen bezüglich des Adsorbats direkt berechnet werden.

Der zweite Pfad beinhaltet die isostere Temperaturänderung des Adsorbats, die nicht direkt berechnet werden kann. Zunächst wird eine Druckerhöhung bei Starttemperatur T_i (d. h. isotherm) bei gleichzeitiger Adsorption durchgeführt. Anschließend folgt die isostere Temperaturerhöhung des Adsorbats bis zur Endtemperatur T_f (siehe Abbildung 2.1 in schwarz, für die Änderung des Adsorbats (2.57)). Für den ersten Abschnitt des zweiten Integrationspfades, der mit der vollständigen Adsorption der betrachteten Gasmenge endet, ergibt sich für die Enthalpie $h_a^i \equiv h_a(p(x, T_i), T_i)$

$$h_a^i = h_g(p_i, T_i) + \frac{1}{x} \times \int_0^x dx' \left\{ \int_{p_i}^{p(x', T_i)} dp' \left(\frac{\partial h_g}{\partial p'} \right)_{T_i} - q_{st}(x', T_i) + \int_{p(x', T_i)}^p dp' \left(\frac{\partial h_a}{\partial p'} \right)_{x', T_i} \right\} \quad (2.63)$$

$$\approx \frac{1}{x} \int_0^x dx' \{ h_g(p(x', T_i), T_i) - q_{st}(x', T_i) \}. \quad (2.64)$$

Betrachtet man nun noch die isostere Temperaturerhöhung des Adsorbats im zweiten Teil des zweiten Pfades, so erhält man für den Endwert der Enthalpie des Adsorbats h_a^f

$$h_a^f \equiv h_a^i + \int_{T_i}^T dT' c_{x,a}(T'), \quad (2.65)$$

wobei

$$c_{x,a}(T) \equiv \left(\frac{\partial h_a(p(x, T), T)}{\partial T} \right)_x = \frac{1}{n_a} \left(\frac{\partial H_a(p(x, T), T)}{\partial T} \right)_x. \quad (2.66)$$

Gleichsetzen von (2.62) und (2.65) und Einsetzen von (2.64) ergibt

$$\int_{T_i}^T dT' c_{x,a}(T') = \frac{1}{x} \times \int_0^x dx' \left\{ h_g(p(x', T), T) - h_g(p(x', T_i), T_i) - [q_{st}(x', T) - q_{st}(x', T_i)] \right\}.$$

Nun führt die partielle Differentiation nach der Temperatur T bei konstanter Beladung x auf die gesuchte isostere Wärmekapazität der adsorbierten Phase bzw. des Adsorbats $c_{x,a}(T)$:

$$c_{x,a} = \frac{1}{x} \int_0^x dx' \left[\frac{\partial \{h_g(p(x',T), T) - q_{st}(x', T)\}}{\partial T} \right]_{x'} . \quad (2.67)$$

Schließlich soll der Zusammenhang zwischen $c_{x,a}(T)$ und $c_{p,a}(T) \equiv (\partial h_a / \partial T)_p$ untersucht werden. Unter Verwendung der totalen Differentiale $h_a(p, T)$, $h_a(x, T)$ und $dp(x, T)$ im Gleichgewicht mit der Gasphase

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial x} \right)_T dx + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_x dT , \quad (2.68)$$

$$dh_a = \left(\frac{\partial h_a}{\partial x} \right)_T dx + \left(\frac{\partial h_a}{\partial T} \right)_x dT , \quad (2.69)$$

erhält man

$$\begin{aligned} dh_a &= \left(\frac{\partial h_a}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial h_a}{\partial T} \right)_p dT \\ &= \left(\frac{\partial h_a}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial x} \right)_T dx + \left[\left(\frac{\partial h_a}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial h_a}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_x \right] dT . \end{aligned} \quad (2.70)$$

Gleichsetzen von (2.69) und (2.70) ergibt – unter Beachtung, dass dx und dT unabhängige Variablen sind – mit $dx = 0$

$$c_{x,a} \equiv \left(\frac{\partial h_a}{\partial T} \right)_x = \left(\frac{\partial h_a}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial h_a}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_x .$$

Da die Beladung x in $(\partial h_a / \partial p)_T$ nicht konstant gehalten wird, verschwindet der zweite Term auf der rechten Seite der Gleichung nicht. Folglich kann $c_{p,a}$ nicht mittels $c_{x,a}$ approximiert werden, sondern beide Größen haben unterschiedliche Werte.

2.4. Adsorptionsmodelle und -isothermen

In den folgenden Unterabschnitten werden kurz die wichtigsten Adsorptionsisothermen vorgestellt. Henry-Gesetz und das Modell nach Langmuir können den wichtigen Grenzfall für geringe und einschichtige Beladungen, niedrige Drücke sowie relativ hohe Temperaturen näherungsweise beschreiben. Als streng formal ableitbare Gesetze mit klar formulierten Annahmen sind sie für theoretische Untersuchungen wertvoll. Für mikroporöse Adsorbentien und den in den Mikroporen auftretenden relativ großen Beladungen sind diese Modelle jedoch weniger geeignet.

Das Adsorptionsmodell nach Dubinin und Polanyi wiederum ist speziell in Anbetracht mikroporöser Adsorbentien entwickelt worden. Eine allgemeine und strenge mathematische Ableitung wurde zwar bisher nicht beschrieben, doch finden sich in der Literatur einige Argumente, die Plausibilität und theoretische Basis dieser Theorie aufzeigen. Bei Verwendung des Modells konnte empirisch eine sehr gute Übereinstimmung mit dem experimentell ermittelten Adsorptionsverhalten mikroporöser Adsorbentien festgestellt werden. Zusätzlich erlaubt die Verwendung einer charakteristischen Kurve die Verallgemeinerung weniger Messwerte auf große Temperatur- und Beladungsbereiche. Daher ist dieses Modell für die Beschreibung der häufig eingesetzten mikroporösen Adsorbentien besonders geeignet und wird daher häufig bei der Simulation technischer Prozesse verwendet.

2.4.1. Henry-Isotherme

Angelehnt an den Fall der Lösung von Gasen in Flüssigkeiten wird eine lineare Adsorptionsisotherme als Henry-Gesetz bezeichnet (Ruthven 1984, S. 43). Theoretisch lässt sich eine lineare Isotherme

$$x(T) = k(T)p \quad (2.71)$$

2. Theoretische Grundlagen

ableiten, wenn man eine stark verdünnte Gasphase annimmt, die sich nahezu ideal verhält und innerhalb derer insbesondere keine Wechselwirkungen zwischen den (adsorbierten) Gasmolekülen auftreten. Weiterhin müssen weitestgehend uniforme Adsorptionsplätze vorausgesetzt werden.

Entsprechend geht beispielsweise eine Langmuir-Isotherme, die im folgenden Unterabschnitt 2.4.2 beschrieben wird, für niedrige Füllungsgrade – also bei niedrigen Drücken und nicht zu niedrigen Temperaturen – in das Henry-Gesetz über (Young und Crowell 1962, siehe S. 104 f).

2.4.2. Adsorptionsmodell nach Langmuir

Das Adsorptionsmodell nach Langmuir (1916, 1918) basiert auf der Annahme einer planaren und homogenen Oberfläche mit gleichmäßig verteilten, energetisch gleichwertigen Adsorptionsplätzen. Weiterhin ist das Adsorbat unbeweglich und Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Gasmolekülen sind nicht vorhanden. Jeder Adsorptionsplatz kann nur von genau einem Gasmolekül besetzt werden. Die erneute Verdampfung von Gasmolekülen, die an bereits besetzten Adsorptionsplätzen auftreten, wird aufgrund der geringen Wechselwirkung zwischen zwei Adsorptionsschichten als so schnell angenommen, dass näherungsweise auch von einem elastischen Stoß mit der Festkörperoberfläche ausgegangen werden kann. Entsprechend kann von einer einlagigen Adsorptionsschicht ausgegangen werden.

Mit diesen Annahmen kann die Langmuir-Isotherme nun aus einer rein kinetischen Betrachtung abgeleitet werden. Zunächst betrachtet man die Massenstromdichte r , mit der die Gasmoleküle auf die Festkörperoberfläche treffen (Langmuir 1913):

$$r = \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} p \equiv kp . \quad (2.72)$$

Dabei bezeichnet p den Dampfdruck. Der Anteil des auf einer freien Oberfläche kondensierenden Gases sei nun α , die zugehörige Massenstromdichte entsprechend αr . Aus Experimenten ist bekannt, dass α generell einen Wert nahe eins annimmt. Bezeichnet man weiterhin mit θ den Anteil der besetzten Adsorptionsplätze bzw. Adsorptionsoberfläche, so gibt $1 - \theta$ entsprechend den Anteil der unbesetzten Adsorptionsoberfläche an. Die Massenstromdichte des auf dieser teilweise besetzten Oberfläche tatsächlich kondensierenden Gases beträgt dann $(1 - \theta)\alpha r$.

Gleichzeitig verlassen Gasmoleküle die von ihnen zuvor besetzten Adsorptionsplätze mit einer Massenstromdichte von $v\theta$, wobei v die Massenstromdichte für eine komplette gefüllte Oberfläche bezeichnet ($\theta = 1$).

Im Gleichgewicht zwischen Gas- und Oberflächenphase müssen sich beide Raten entsprechen, es gilt also

$$\alpha(1 - \theta)r = v\theta \quad \Leftrightarrow \quad \theta = \frac{\alpha r}{v + \alpha r} \quad (2.73)$$

Setzt man nun $\sigma' \equiv \alpha/v$ und $\sigma \equiv \sigma'k$, dann lautet mit (2.72) die *Langmuir-Isotherme*

$$\theta = \frac{\sigma'kp}{1 + \sigma'kp} = \frac{\sigma p}{1 + \sigma p} . \quad (2.74)$$

Weiterhin folgt auch

$$p = \frac{1}{\sigma} \frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{1}{\sigma} \frac{n}{N - n} , \quad (2.75)$$

wobei n die Anzahl der besetzten Adsorptionsplätze und N die Anzahl aller Adsorptionsplätze bezeichnet. Die Konstante σ ist dabei abhängig von Temperatur und Adsorptionseenthalpie.

Die Langmuir-Isotherme hat den großen Vorteil, dass sie auf wenigen eindeutigen, mathematisch klaren Annahmen basiert und die Ableitung sehr einfach ist. Andererseits verhalten sich nur wenige technische Adsorbentien bzw. Stoffpaare aus Adsorbat und Adsorbens entsprechend dieser Gleichung.

Die Langmuir-Isotherme hat damit vor allem eine Berechtigung als Modellsystem, an dem sich prinzipielle Eigenschaften der Adsorption untersuchen lassen. Für die Beschreibung technisch relevanter Adsorbentien ist sie weniger geeignet.

2.4.3. BET-Isotherme

Durch die Beschränkung des Langmuir-Modells auf einschichtige Adsorption lässt es sich auf viele Adsorbentien nicht anwenden. Das wichtigste Modell zur mehrschichtigen Adsorption von Brunauer, Emmett und Teller (1938) kann als eine Erweiterung des Langmuir-Modells interpretiert werden. Wie beim Langmuir-Modell wird von lokalisierter Adsorption an gleichwertigen Adsorptionsplätzen ausgegangen. Jeder Adsorptionsplatz kann nun allerdings mit beliebig vielen Gasmolekülen besetzt werden. Bei der Adsorption an einem noch unbelegten Adsorptionsplatz wird die Adsorptionenthalpie Δh_1 frei, bei Mehrfachadsorption nur noch die Verdampfungsenthalpie Δh_{vap} . Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Molekülen nicht betrachtet (Clark 1970, S. 26 ff). Die Ableitung kann nun ebenfalls aus kinetischen Betrachtungen erfolgen (siehe auch Young und Crowell 1962, S. 148) und es ergibt sich für ein druckabhängig angenommenes Volumen des Adsorbats

$$x = \frac{x_{\text{mm}}\chi p}{p_{\text{sat}} - p} \cdot \frac{1 - (n+1)(p/p_{\text{sat}})^n + n(p/p_{\text{sat}})^{n+1}}{1 + (\chi - 1)p/p_{\text{sat}} - \chi(p/p_{\text{sat}})^{n+1}}. \quad (2.76)$$

wobei x die Gleichgewichtsbeladung, x_{mm} die maximale monomolekulare Beladung und n die Anzahl der Schichten bezeichnet. Weiterhin ist $\chi = \exp[(\Delta h_1 - \Delta h_{\text{vap}})/(RT)]$ für eine Isotherme konstant. Dabei bezeichnet die $\Delta h_1 - \Delta h_{\text{vap}}$ die Differenz aus Adsorptionenthalpie der ersten Schicht Δh_1 und derjenigen der weiteren Schichten, also der Verdampfungsenthalpie Δh_{vap} .

Lässt man die Anzahl der Schichten n in (2.76) gegen unendlich gehen, so erhält man wegen $p/p_{\text{sat}} \leq 1$ die sogenannte *einfache* oder *eigentliche* BET-Gleichung

$$x^\infty \equiv \lim_{n \rightarrow \infty} x = \frac{x_{\text{mm}}\chi p}{p_{\text{sat}} - p} \cdot \frac{1}{1 + (\chi - 1)p/p_{\text{sat}}}. \quad (2.77)$$

Für niedrige relative Drücke p/p_{sat} werden die zusätzlichen Schichten kaum besetzt, und das Modell geht über in jenes von Langmuir. Für sehr kleine Drücke wird schließlich auch das Henry-Gesetz erfüllt.

2.4.4. Charakteristische Kurve nach Dubinin und Polanyi für mikroporöse Adsorbentien

Zur Beschreibung der Adsorption in mikroporösen Adsorbentien wie Aktivkohlen und Zeolithen wurde unter Führung von Mikhail M. Dubinin seit den 40er-Jahren des 20. Jahrhunderts eine semiempirische Theorie ausgearbeitet. Sie basiert auf der Vorstellung, dass die Adsorption in Mikroporen über die Füllung des Porenvolumens beschrieben werden kann¹¹ (Bering, Dubinin und Serpinsky 1966; Dubinin 1967, 1975). Im Gegensatz dazu geht man beispielsweise im Modell nach Langmuir (1918) und im BET-Modell (Brunauer, Emmett und Teller 1938) davon aus, dass sich das Adsorbat schichtweise auf der Adsorptions- bzw. Porenoberfläche anlagert. Bei planaren, nicht-mikroporösen Adsorbentien stellt dies eine realistische Beschreibung des Adsorptionsmechanismus dar. Weiterhin basieren die beiden letztgenannten Modelle auf nur wenigen theoretischen Annahmen und benötigen keine empirischen Untersuchungen und Belege. Durch ihre klare, einfache Form sind sie relativ einfach interpretierbar und eignen sich gut für theoretische Untersuchungen. Für die Beschreibung der Adsorption an den technisch vielfach eingesetzten mikroporösen Adsorbentien sind sie allerdings kaum geeignet: Hier spielt die Oberfläche in den Mikroporen – im Gegensatz zu deren Volumen – keine entscheidende Rolle, da die Porengröße in derselben Größenordnung wie

¹¹Englisch: *theory of volume filling of micropores* (Dubinin 1966, S. 312, 1975, S. 2)

2. Theoretische Grundlagen

die Molekülausmaße liegt und damit die Wechselwirkung zwischen den Adsorbatmolekülen wichtig wird.

Liegen die Gleichgewichtsdaten als Menge von Wertetriplets vor – die beispielsweise Beladung x , Druck p und Temperatur T für ein fest gewähltes Adsorptionsstoffpaar aus experimentell bestimmten Adsorptionsisothermen oder -isobaren enthalten –, so kann die bereits in (2.33) eingeführte differentielle Arbeit der Adsorption A

$$A(T, p) \equiv RT \ln \frac{p_{\text{sat}}(T)}{p} \quad (2.33)$$

und mit der temperaturabhängigen Dichte des Adsorbats $\rho_a(T)$ das spezifische adsorbierte Volumen W

$$W(x, T) = \frac{x}{\rho_a(T)} \quad (2.78)$$

berechnet werden. Ist die differentielle Arbeit der Adsorption A bei festgehaltenem adsorbiertem Volumen W für verschiedene Temperaturen näherungsweise invariant, d. h.

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_W = 0, \quad (2.79)$$

so genügt es, eine einzige charakteristische Kurve $A(W)$ an die Gleichgewichtsdaten anzupassen. Damit ist der zweidimensionale Zusammenhang $x(T, p)$ auf eine eindimensionale charakteristische Kurve $A(W)$ zurückgeführt. Bereits Polanyi (1920, S. 317) beobachtete im Rahmen seiner Potentialtheorie eine solche Temperaturinvarianz von A für viele Adsorptionspaare bei festgehaltenem spezifischem adsorbiertem Volumen (siehe auch Polanyi 1916; Young und Crowell 1962, S. 138).

Für jedes betrachtete Adsorptionsstoffpaar werden die Parameter der charakteristischen Kurve an experimentell bei verschiedenen Temperaturen bestimmte Gleichgewichtsdaten angepasst. Ist die Bedingung der Temperaturinvarianz im Rahmen der Genauigkeitsanforderungen und der Fehler der Gleichgewichtsdaten für einen bestimmten Temperaturbereich erfüllt, so kann die charakteristische Kurve zumindest innerhalb dieses Temperaturbereichs (Interpolation), aber mit der Annahme der Temperaturinvarianz über diesen Bereich hinaus auch zur Extrapolation verwendet werden. Daraus ergibt sich eine enorme Vereinfachung, da auf diese Weise schon mit relativ wenigen experimentellen Messwerten Gleichgewichtsdaten über einen weiten Bereich von Temperaturen und Beladungen bestimmt werden können (siehe auch die Diskussion zur Temperaturinvarianz bei Núñez 2001, S. 19f). Verwendet wird dazu nur das auf der charakteristischen Kurve basierende Modell: Prinzipiell wird dann nur eine einzige solche Kurve für einen großen Bereich von Drücken und Konzentrationen benötigt. Neben der guten Beschreibung mikroporöser Adsorbentien ist der Ansatz von Dubinin und Polanyi durch die häufig beobachtete näherungsweise Temperaturinvarianz für Anwendungen so attraktiv (siehe die Diskussion und Beispiele für verschiedene Adsorptionspaare auf S. 23 ff sowie Interpretation und Beschränkungen ab S. 25ff bei Schmidt 2004). Ist die Temperaturinvarianz nicht erfüllt, so können auch mehrere charakteristische Kurven für unterschiedliche Temperaturbereiche (in denen dann wiederum die Temperaturinvarianz weitgehend erfüllt sein muss) angepasst werden. Insbesondere für polare Adsorbate und Adsorbentien ist eine temperaturinvariante charakteristische Kurve im Allgemeinen jedoch keine ausreichend gute Näherung (Ruthven 1984, S. 83). Damit eignet sich das Modell besonders für nichtpolare Systeme, bei denen nur van-der-Waals-Kräfte relevant sind.

Eine Schwierigkeit stellt die Bestimmung der temperaturabhängigen Dichte des Adsorbats dar, die zur Berechnung des spezifischen adsorbierten Volumens W nach (2.78) benötigt wird. In den Arbeiten von Dubinin (Nikolaev und Dubinin 1958, S. 1129; Dubinin 1966, S. 61; Dubinin und Astakhov 1971, S. 70; Dubinin 1975, S. 31, 1965, S. 319) wird dazu unterhalb des Siedepunkts bei Standardbedingungen¹² die Dichte der freien Flüssigkeit¹³ $\rho_{\text{liq}}^{\text{sat}}$ herangezogen. Dabei wird die starke

¹²Normaldruck p_{ref} , etwa 1 bar bzw. 10^5 Pa

¹³Englisch: *bulk liquid* oder *free liquid*

Kompression des adsorbierten Stoffs – trotz der die Dichte der adsorbierten Phase meist unter der der freien Flüssigkeit liegt – im adsorbierten Zustand aufgrund der geringen Druckabhängigkeit der zugehörigen Dichte vernachlässigt. Oberhalb der Siedetemperatur unter Normalbedingungen, für Wasser also oberhalb von ca. 100 °C, schlagen Nikolaev und Dubinin (1958, S. 1129) eine Interpolation zwischen der Dichte am Siedepunkt und der Dichte $\rho_{\text{crit}} = M/b$ vor, wobei $b = RT_{\text{crit}}/(8p_{\text{crit}})$ das tabellierte molare Kovolumen bezüglich der Van-der-Waals-Gleichung und M die molare Masse bezeichnet. Für Wasser gilt $b = 0.03049$ L/mol. Damit lautet die Interpolationsvorschrift

$$\rho_a(T) = \rho_{\text{iq}}^{\text{sat}}(p_{\text{ref}}) + \frac{\rho_{\text{crit}} - \rho_{\text{iq}}^{\text{sat}}(p_{\text{ref}})}{T_{\text{crit}} - T_{\text{sat}}(p_{\text{ref}})} \left(T - T_{\text{sat}}(p_{\text{ref}}) \right), \quad (2.80)$$

wobei T zwischen $T_{\text{sat}}(p_{\text{ref}})$ und T_{crit} liegt. Die Begründung für (2.80) ist die stark ansteigende Kompressibilität der freien Flüssigkeit bei Annäherung an die kritische Temperatur T_{crit} (für Wasser gilt $T_{\text{crit}} = 374.12$ °C). Oberhalb der kritischen Temperatur kann b als Volumen des Adsorbats verwendet werden. Allerdings sind weder die genaue Interpolationsmethode noch die Grenztemperaturen (Sättigungstemperatur $T_{\text{sat}}(p_{\text{ref}})$ bzw. T_{crit}) und die zugehörigen Dichten theoretisch begründet und eindeutig abgeleitet (siehe auch Dubinin 1975, S. 32). Eine zusätzliche Näherungsmöglichkeit für das molare Volumens des Adsorbats wurde von Bering, Zhukovskaya et al. (1967, S. 1600) angegeben. Beide Methoden lassen sich auch verwenden, um einen Ausdehnungskoeffizienten für das Adsorbat angeben zu können (Dubinin 1975, S. 47). Dass bei dieser Abschätzung nicht – wie in (2.51) prinzipiell benötigt – das Adsorptionspotential A festgehalten wird, stellt nur einen kleinen Fehler dar. Jedenfalls ergibt sich damit sowohl für das molare Volumen als auch für den Ausdehnungskoeffizienten eine Unsicherheit, die die gesamte Theorie betrifft (Ruthven 1984, S. 82 und 84).

Weiterhin wird wegen der geringen Temperaturabhängigkeit des Porenvolumens bzw. des Volumens des Adsorbens das maximal adsorbierbare Volumen bzw. das Porenvolumen W_0 als konstant angenommen (Dubinin und Astakhov 1971, S. 70). Für Aktivkohlen mit relativ feinen Mikroporen ist diese Annahme jedoch beispielsweise nicht gut erfüllt (Dubinin 1975, S. 32).

Ein weiteres Problem der Dubinin-Polanyi-Theorie ergibt sich für niedrige Konzentrationen: Bei der Verwendung einer charakteristischen Kurve wird dort der Übergang zum Henry-Gesetz nicht garantiert, obwohl es sich dabei um eine Anforderung an jede thermodynamisch konsistente Isotherme handelt. Wird die Theorie bzw. das Modell allerdings nicht auf niedrige Konzentrationen angewandt, so stellt dies keine Schwierigkeit dar (Ruthven 1984, S. 83).

Ansätze für die charakteristische Kurve

Dubinin und Astakhov (1971) geben die nach ihnen benannte Dubinin-Astakhov-Gleichung an, die den Zusammenhang zwischen der differentiellen molaren Arbeit der Adsorption A und dem molaren adsorbierten Volumen W beschreibt:

$$W = W_0 \exp \left[- \left(\frac{A}{\mathfrak{E}} \right)^n \right]. \quad (2.81)$$

Dabei bezeichnet W_0 das konstant (d. h. insbesondere temperaturunabhängig) angenommene spezifische Porenvolumen des Adsorbens und \mathfrak{E} die molare charakteristische Adsorptionsenergie (ibid., S. 70). Die Parameter W_0 und \mathfrak{E} können durch Anpassung der charakteristischen Kurve an experimentelle Gleichgewichtsdaten eines Adsorptionspaars bestimmt werden.

(2.81) ist eine Erweiterung zu der schon von Dubinin und Radushkevich (1947) angegebenen Dubinin-Radushkevich-Gleichung:

$$W = W_0 \exp \left[- \left(\frac{A}{\mathfrak{E}} \right)^2 \right]. \quad (2.82)$$

2. Theoretische Grundlagen

Beide Gleichungen haben sich empirisch als sehr geeignet erwiesen, um die Adsorptionsgleichgewichte von Aktivkohlen und Zeolithen in weiten Druck- und Temperaturbereichen zu beschreiben. Inzwischen existieren auch eine Reihe Veröffentlichungen, in denen zum einen die beiden genannten Gleichungen theoretisch motiviert werden (siehe beispielsweise Hutson und Yang 1997), zum anderen aber auch weitere Ansätze für charakteristische Kurven genannt werden, etwa für Adsorbentien mit heterogener Mikroporenstruktur (Dubinin und Stoeckli 1980, S. 38 ff). Übersichten wichtiger Veröffentlichungen finden sich auch bei Jaroniec (1997) und Stoeckli (2001).

Für die Dubinin-Astakhov-Gleichung wurde (siehe beispielsweise Dubinin 1965, S. 318) für nichtpolare Systeme eine Vorgehensweise angegeben, mit der die Parameter W_0 und \mathfrak{E} der Gleichung *a priori* festgelegt werden können. Dazu muss eine Isotherme für das betrachtete Adsorbens für einen beliebigen adsorbierten Stoff bekannt sein. Der sogenannte *Affinitätskoeffizient* $\beta = (\mathfrak{E}/\mathfrak{E}_0)_W = (A/A_0)_W$ lässt sich dann aus der Kenntnis eines einzigen Gleichgewichtszustands des betrachteten adsorbierten Stoffs und der zugehörigen differentiellen Arbeit der Adsorption A bestimmen (A_0 ist das Adsorptionspotential bei gleichem adsorbierten Volumen für den Referenzstoff) (siehe auch Ruthven 1984, S. 83) oder aber über die Parachore der adsorbierten Substanzen im Bereich der Temperaturinvarianz der charakteristischen Kurve abschätzen (Bering, Dubinin und Serpinsky 1966, S. 389; Dubinin 1967, S. 492). Eine weitere Näherung verwendet das Verhältnis der molaren Volumen der adsorbierten Phasen (Bering, Dubinin und Serpinsky 1966, S. 389). Beide Näherungen werden zwar nicht theoretisch abgeleitet, aber empirisch belegt.

Nichtlineare Regression

In dieser Arbeit wird keiner der in der Literatur vorgeschlagenen Ansätze (siehe auch Abschnitt 2.4.4) für die charakteristische Kurve verwendet. Stattdessen werden wie von Núñez, Henning und Mittelbach (1999) vorgeschlagen beliebige Funktionen zur Beschreibung der charakteristischen Kurve verwendet. Damit ergeben sich Kurven mit geringeren Abweichungen von den Messwerten (im Sinne des quadratischen Fehlers), und es können auch untypische Verläufe, die mit den klassischen Gleichungen kaum nachbildbar sind, dargestellt werden. In Anbetracht von Messfehlern in den experimentellen Gleichgewichtsdaten und von Temperaturabhängigkeit, d. h. Abweichungen von der Annahme der Temperaturinvarianz (2.79), ist eine Überanpassung (Overfitting) der charakteristischen Kurve absolut zu vermeiden.

Im Gegensatz zu Núñez, Henning und Mittelbach (ibid.) sollen in dieser Arbeit jedoch allgemeine nichtlineare funktionale Zusammenhänge wiedergegeben werden können, bei denen nicht nur die Parameter zuvor festgelegter Gleichungen angepasst werden, sondern auch die Form der Funktion angepasst wird. Dazu werden Gauß-Prozesse eingesetzt (Rasmussen 2004; Rasmussen und Williams 2006). Sie werden als nichtparametrische Methode zur Interpolation und ggf. auch zur Extrapolation der Messdaten eingesetzt, bei der auf die explizite Festlegung einer Zielfunktion (bzw. Anpassungsfunktion) verzichtet werden kann. Weiterhin ist auch keine Parametrisierung der Zielfunktion erforderlich.

Andererseits kann die resultierende charakteristische Kurve nicht in geschlossener Form angegeben, sondern im Regelfall nur numerisch – wenn auch relativ recheneffizient – ausgewertet werden. Auch kann es schwierig sein, eine den Gauß-Prozess bestimmende Kovarianzfunktion zu finden; dies gilt insbesondere dann, wenn wenig über die statistischen Eigenschaften der Datenpunkte bekannt ist. Die Kovarianzfunktion tritt an die Stelle der Kovarianzmatrix einer diskreten mehrdimensionalen Gaußverteilung und stellt ihre kontinuierliche Erweiterung dar. Über die Kovarianzfunktion werden paarweise Abhängigkeiten zwischen den Datenpunkten bestimmt und es können Kenntnisse über die Glattheit des Gauß-Prozess inkludiert werden.

Aus physikalischen Gründen sind die Werte einer charakteristischen Funktion stets positiv und ihr Verlauf (streng) monoton fallend. Diese Eigenschaften lassen sich bei Gauß-Prozessen nicht auf triviale Weise berücksichtigen, sodass sich bei Verwendung nur weniger Messdaten insbesondere in Randbereichen (Extrapolation) auch unphysikalische Werte bzw. Verläufe ergeben können.

Empirisch erwies sich hier die Verwendung der Kovarianzfunktion von Matérn der Ordnung $\nu = 5/2$ als hilfreich, da damit die Anforderungen an den Verlauf bei den betrachteten Materialien erfüllt wurden.

Eine weitere Möglichkeit wäre die von Riihimäki und Vehtari (2010) vorgeschlagene explizite Verwendung der Monotonitätsvoraussetzungen im Regressionsverfahren. Bei diesem Verfahren können Werte der Regressionsfunktion aber nicht mit einem geschlossenen Ausdruck berechnet werden, sondern müssen iterativ mit dem Expectation-Maximization-Algorithmus (Minka 2001) bestimmt werden.

2.5. Stoff- und Wärmetransport

2.5.1. Adsorptionskinetik

In den bisherigen Abschnitten wurden Gleichgewichtszustände bestimmt und untersucht. Zur Modellierung der Adsorptionskinetik müssen zusätzlich die Stoff- und Wärmetransportvorgänge betrachtet werden. Dabei sind die Porosität und die Porengrößenverteilung in Adsorbens und Trägerstruktur bestimmende Größen. Wird die Porengrößenverteilung als bidispers vorausgesetzt, so können die Poren nach ihrer Größe in zwei repräsentative Porenklassen, namentlich in *Struktur-* und *Mikroporen*, unterteilt werden. Unter den Strukturporen werden hier Meso- und Makroporen zusammengefasst. Die physikalischen Abläufe in beiden Porenklassen können dann mittels des von Fuldner (2015) vorgestellten detaillierten Modells für Wärme- und Stofftransport unabhängig voneinander und jeweils angepasst simuliert werden. An die entsprechenden Ergebnisse wird dann für einige wichtige Referenzfälle ein nulldimensionales LDF-Modell¹⁴ für den Stofftransport (Bathen und Breitbach 2001, S. 90) angepasst (Fuldner et al. 2012). Für die Simulationen des Stofftransports im transienten Modell wird anschließend nur noch das deutlich einfachere und weniger rechenaufwändige LDF-Modell verwendet. Der Wärmetransport wird senkrecht zur Strömungsrichtung des Wärmeträgerfluids ebenfalls mit einem nulldimensionalen Modell abgebildet, hier über ein NTU-Modell. Eine Diskretisierung des Wärme- und Stofftransports erfolgt nur in die Strömungsrichtung des Wärmeträgerfluids, nicht jedoch in der Hauptströmungsrichtung des Arbeitsfluids.

2.5.2. Stofftransport in Struktur- und Mikroporen

Für die hier betrachtete Adsorbens- bzw. Kompositstrukturen überwiegen für die Strukturporen bei typischen Betriebsbedingungen als wichtigste Transportmechanismen die viskose bzw. laminare Strömung und die Knudsen-Diffusion. Die freie Moleküldiffusion kann aufgrund der hier betrachteten Porendurchmesser vernachlässigt werden. Innerhalb der Mikroporen limitiert die Diffusion in der adsorbierten Phase den Stofftransport (ibid., S. 2). Die Gasphasendiffusion kann vernachlässigt werden. Beides lässt sich aus den typischen Porendurchmessern D und der mittleren freien Weglänge Λ der Moleküle des Adsorptivs abschätzen. Das Verhältnis beider Größen ergibt eine dimensionslose Kennzahl, die *Knudsen-Zahl* Kn , definiert durch

$$Kn \equiv \frac{\Lambda}{D} = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 p D}, \quad (2.83)$$

wobei σ den Moleküldurchmesser, p den hydrostatischen Druck und k_B die Boltzmann-Konstante bezeichnen. Für $Kn < 0.1$ stellt sich jedenfalls eine viskose Strömung ein, für $Kn > 10$ überwiegt die Knudsen-Diffusion (Bathen und Breitbach 2001, S. 89). Zusätzlich gibt es einen breiten Übergangsbereich, in dem beide Mechanismen zum Stofftransport beitragen.

In den folgenden Abschnitten werden die physikalischen Zusammenhänge der viskosen Strömung und der Knudsen-Diffusion kurz für eine räumliche Dimension abgeleitet.

¹⁴Englisch: *linear driving force model*

2. Theoretische Grundlagen

Viskose Strömung Der Massenstrom der kontinuierlichen viskosen bzw. laminaren Strömung ergibt sich nach dem Gesetz von Hagen-Poiseuille durch Integration über das sich einstellende parabolische Strömungsprofil mit dem Druckgradienten dp/dz und der Erweiterung nach Darcy für poröse Medien zu (Kast 1988, S. 72):

$$\dot{m} = -\frac{A_{\text{ma}}}{\tau_{\text{lam}}} \frac{d_{\text{ma}}^2}{32\nu} \frac{dp}{dz} . \quad (2.84)$$

Dabei bezeichnet τ_{lam} die Tortuosität, über die die gegenüber der Schichtdicke verlängerte tatsächliche Porenlänge und die zusätzliche Widerstände in Folge von Richtungs- und Querschnittsänderungen für die laminare Strömung berücksichtigt werden. Die Querschnittsfläche A_{ma} ist hier als Gesamtquerschnitt aller Makroporen zu verstehen. Statt der Gesamtquerschnittsfläche kann – bei Verwendung einer angepassten Tortuosität – in (2.84) auch der Gesamtquerschnitt A multipliziert mit der Porosität ψ als effektiver Querschnitt verwendet werden, $A_{\text{eff}} = \psi A$. Dabei wird die Porosität definiert über $\psi \equiv 1 - \rho/\rho_0$ mit der Dichte des porösen Materials ρ und der Dichte des entsprechenden nicht-porösen Materials ρ_0 . Der Druckgradient dp/dz ist in (2.84) als Totaldruckgradient zu verstehen.

Mittels des idealen Gasgesetzes $pv = RT$ und der Konzentration bzw. Molarität $c \equiv 1/v = p/(RT)$ lässt sich (2.84) umformen zu

$$\dot{m} = -\frac{A_{\text{ma}}}{\tau_{\text{lam}}} \frac{d_{\text{ma}}^2}{32\nu} R \left(T \frac{dc}{dz} + c \frac{dT}{dz} \right) \approx -\frac{A_{\text{ma}}}{\tau_{\text{lam}}} \frac{d_{\text{ma}}^2}{32\nu} RT \frac{dc}{dz} . \quad (2.85)$$

Die Abschätzung $c dT/dz \ll T dc/dz$ gilt nur für kleine Temperaturgradienten. Bei Adsorptionsprozessen ist diese Näherung jedoch häufig gerechtfertigt.

Führt man nun angelehnt an einen Diffusionskoeffizienten einen Koeffizienten für die viskose bzw. laminare Strömung D_{lam} ein,

$$D_{\text{lam}} \equiv \frac{d_{\text{ma}}^2}{32\nu\tau_{\text{lam}}} \frac{RT}{M} = \frac{\rho d_{\text{ma}}^2}{32\eta\tau_{\text{lam}}} \frac{RT}{M} = \frac{pd_{\text{ma}}^2}{32\eta\tau_{\text{lam}}} , \quad (2.86)$$

wobei $\eta/\rho = \nu$ und $\rho = M/v = Mp/(RT)$ verwendet wurde, so ergibt sich aus (2.85) schließlich

$$\dot{m} = -A_{\text{ma}} D_{\text{lam}} M \frac{dc}{dz} . \quad (2.87)$$

Ficksche Gesetze Treibende Kraft für Diffusionsprozesse ist der Gradient des chemischen Potentials $d\mu/dz$ (Ruthven 1984, S. 124 f). Der resultierende Massenstrom ergibt sich zunächst allgemein zu

$$\dot{m} = -A_{\text{ma}} M B c \frac{d\mu}{dz} , \quad (2.88)$$

wobei B eine positive Größe (bzw. die *Mobilität*) bezeichnet. Das chemische Potential μ eines idealen Gases hängt von der zugehörigen Aktivität a ab (ibid., S. 125):

$$\mu = \mu_0 + RT \ln a \approx \mu_0 + RT \ln p , \quad (2.89)$$

wobei μ_0 den Wert des chemischen Potentials bei Standardbedingungen (oder auch bei beliebigen festen Startbedingungen) angibt. Die Näherung in (2.89) ist exakt für ein ideales Gas. Für geringe Konzentrationen hängt μ auch direkt von der Konzentration ab, da dann gilt $a \approx c/c_0$.

Nimmt man nun wieder einen gegenüber dem Konzentrationsgradienten vernachlässigbaren Temperaturgradienten dT/dz an, so ergibt sich für (2.88) entsprechend des ersten Fickschen Gesetzes

$$\dot{m} = -A_{\text{ma}} M B c \left(RT \frac{d \ln a}{dz} + R \ln a \frac{dT}{dz} \right) \approx -A_{\text{ma}} M B c RT \frac{d \ln a}{dz} \stackrel{(2.89)}{\approx} -A_{\text{ma}} M B \frac{d \ln p}{d \ln c} \frac{dc}{dz} . \quad (2.90)$$

Weiterhin lässt sich (2.90) über das ideale Gasgesetz und bei erneuter Vernachlässigung des Temperaturgradienten dT/dz (bzw. im isothermen Fall) auch wieder in Abhängigkeit des Druckgradienten angeben.

Aus der Energieerhaltung ergibt sich mir der zeitlichen Änderung der Konzentration $\partial c/\partial t$ und der Divergenz der Massenstromdichte $\partial(\dot{m}/A_{\text{ma}})/\partial z$ das zweite Ficksche Gesetz:

$$M \frac{\partial(c_a + c_g)}{\partial t} = \frac{\partial(\dot{m}/A_{\text{ma}})}{\partial z} . \quad (2.91)$$

Knudsen-Diffusion In mikroporösen Stoffen spielt die molekulare Diffusion – bei der häufiger Kollisionen zwischen den Molekülen als zwischen Molekülen und Porenwänden auftreten –, aufgrund der im Vergleich zur thermischen Wellenlänge kleinen Porendurchmesser nur eine untergeordnete Rolle. Dies kann wieder an der Knudsen-Zahl abgelesen werden. Diffusionsprozesse, bei denen die Kollisionen mit der Wand diejenige mit anderen Molekülen überwiegen, werden als Knudsen-Diffusion bezeichnet.

Das erste Ficksche Gesetz lautet für die Knudsen-Diffusion (Kast 1988, S. 73 f)

$$\dot{m} = -A_{\text{ma}} \frac{4}{3} \frac{d_{\text{ma}}}{\tau_{Kn}} \sqrt{\frac{MRT}{2\pi}} \frac{dc}{dz} \approx -A_{\text{ma}} \frac{4}{3} \frac{d_{\text{ma}}}{\tau_{Kn}} \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \frac{dp}{dz} , \quad (2.92)$$

wobei die Formulierung über den Druckgradienten dp/dz mittels des idealen Gasgesetzes unter Vernachlässigung des Temperaturgradienten erfolgt ist. Der Druckgradient bezieht sich im Falle der Knudsen-Diffusion nur auf die Partialdruckdifferenz. Führt man entsprechend des Diffusionskoeffizienten der laminaren Strömung den Knudsen-Diffusionskoeffizienten

$$D_{Kn} \equiv \frac{4}{3} \frac{d_{\text{ma}}}{\tau_{Kn}} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}} \quad (2.93)$$

ein, so lautet die Diffusionsgleichung völlig äquivalent zu (2.87)

$$\dot{m} = -A_{\text{ma}} M D_{Kn} \frac{dc}{dz} \approx -A_{\text{ma}} D_{Kn} \frac{M}{RT} \frac{dp}{dz} . \quad (2.94)$$

Übergangsbereich Der Übergang zwischen beiden Stofftransportmechanismen ist fließend. Die Überlagerung beider Effekte wird typischerweise im Bereich $0.01 < D/\lambda \equiv Kn < 1$ (Kast 2001, S. 4717) angenommen. Fuldner (2015, S. 32) geht von einer unteren Grenze von nur $Kn = 0.001$ aus, in der bereits Gleitströmung¹⁵ auftritt. Jedenfalls finden laminare Strömung und Knudsen-Diffusion in den Makroporen je nach Temperatur- und Druckbedingungen parallel statt, sodass die entsprechenden Diffusionskoeffizienten einfach addiert werden können:

$$D_{\text{eff}} = D_{Kn} + D_{\text{lam}} . \quad (2.95)$$

Dazu wird eine zu (2.85) äquivalente Gleichung mit dem effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} verwendet.

Adsorbatdiffusion Innerhalb der Mikroporen kann die Gasphasendiffusion vernachlässigt werden, sodass nur noch Diffusion innerhalb des Adsorbats auftritt. Häufig wird sie in der Literatur als Oberflächendiffusion (Bathen und Breitbach 2001, S. 87 ff; Kast 1988, S. 78 ff; Ruthven 1984, S. 137 ff) bezeichnet. Aufgrund der Verhältnisse in mikroporösen Adsorbentien (*volume filling*) wird in dieser Arbeit der allgemeinere Begriff *Adsorbatdiffusion* verwendet (Ruthven 1984, S. 124).

Zwar ist die Beweglichkeit der adsorbierten Moleküle im Vergleich zu den Gasmolekülen wesentlich geringer, doch durch die deutlich höhere Dichte trägt die Diffusion innerhalb der adsorbierten Phase

¹⁵Englisch: *slip flow*

2. Theoretische Grundlagen

dennoch wesentlich zum Stofftransport bei. In den Mikroporen ist die Adsorbatdiffusion bei den hier betrachteten Adsorbenskompositen sogar der entscheidende Stofftransportmechanismus.

Die Adsorbatdiffusion wird meist wie die Knudsen-Diffusion über einen Fickschen Zusammenhang beschrieben. Dabei stellt der Gradient der Beladung die antreibende Kraft dar. Der entsprechende Diffusionskoeffizient ist temperatur- und stark beladungsabhängig (Ruthven 1984, S. 138). Die Beladungsabhängigkeit ergibt sich aus der Bindung der adsorbierten Moleküle an die Adsorptionsplätze. Bei geringen Beladungen sind die adsorbierten Moleküle stark gebunden. Erst bei höheren Beladungen nimmt die Mobilität der Moleküle und entsprechend das Potential für die Adsorbatdiffusion zu. Der zur Adsorbatdiffusion gehörige Diffusionskoeffizient entspricht dem Selbstdiffusionskoeffizienten in der adsorbierten Phase (Füldner 2015, S. 45), der Diffusionsvorgänge innerhalb desselben Mediums ohne das Vorliegen weiterer treibender Gradienten beschreibt.

Lineare Triebkraft-Modelle

Der Stofftransport wird in abstrakteren Modellen, in der industriellen Praxis (Bathen und Breitbach 2001, S. 90 ff) und bei ungenauer Kenntnis der zugrundeliegenden physikalischen Prozesse häufig über einen Linear Driving Force Ansatz bzw. mittels eines linearen Triebkraft-Modells approximiert. Die damit zu erreichende Genauigkeit ist besser als erwartet (Ruthven 1984, S. 241 ff). Die Parametrisierung erfolgt meist über die Differenz der Beladung zwischen Ist- und Gleichgewichtszustand Δx , kann aber ebenfalls wie in dem nachfolgend beschriebenen transienten Modell (siehe Kapitel 4) über die entsprechende Druckdifferenz Δp erfolgen. Bei einer linearen Adsorptionsisotherme können beide Parametrisierungen ineinander überführt werden. Bei einer nichtlinearen Adsorptionsisotherme kann anhand von Daten aus Experimenten oder Simulationen empirisch überprüft werden, welcher Ansatz sich für die betrachteten Temperatur- und Beladungsbedingungen (bzw. Betriebsbedingungen) besser eignet. Weiterhin ist es sinnvoll, die hauptsächlich limitierenden Prozesse, wie die Stofftransportprozesse in Makro- oder Mikroporen, zur theoretischen Bestimmung des passenden Modells heranzuziehen. Bei Verwendung eines LDF-Modells wird der Stofftransport nur noch monodispers betrachtet.

In dieser Arbeit wird ein LDF-Ansatz der Form

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= \frac{1}{m_s} \beta(x, T, \dots) \Delta p, \\ \frac{dT}{dt} &= \frac{UA(T_{\text{fl}} - T) + m_s \frac{dx}{dt} q_{\text{st}}}{m_s(xc_{x,a} + c_{p,s})}. \end{aligned}$$

verwendet, der gekoppelt mit dem zugehörigen Wärmetransport an die Simulationsergebnisse eines bidispersen, detaillierten Modells angepasst wird.

2.5.3. Wärmeübertragung und -transport

Wärmeübertrager konstanter Temperatur

Hier gilt für die Temperaturänderung eines Fluids dT_{fl} mit konstanter Wärmekapazität c_p in differentieller Form

$$d\dot{Q} = \dot{m}c_p dT_{\text{fl}}. \quad (2.96)$$

Strömt das Fluid durch einen Wärmeübertrager mit konstanter Temperatur T_{hx} , so gilt für die innerhalb eines Abschnitts infinitesimaler Länge dz übertragene Wärmeleistung bei vernachlässigten Verlusten weiterhin

$$d\dot{Q} = U(T_{\text{hx}} - T_{\text{fl}})dA = U(T_{\text{hx}} - T_{\text{fl}}) \frac{A}{L} dz, \quad (2.97)$$

wobei das Produkt UA die Übertragungsleistung und L die Gesamtlänge des Wärmeübertragers charakterisiert.

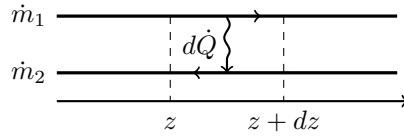


Abbildung 2.2.: Infinitesimaler Abschnitt eines Gegenstromwärmeübertragers

Die Annahme einer konstanten Temperatur gilt für einen endlich ausgedehnten Wärmeübertrager nur approximativ. Bei geringen Temperaturunterschieden, z. B. aufgrund einer im Verhältnis zu Massenstrom und Wärmeübertragerleistung sehr hohen Wärmeleitfähigkeit und einem großen Wärmekapazitätsstrom $\dot{w} \equiv \dot{m}c_p$, stellt die Annahme einer konstanten Temperatur auch über längere Abschnitte hinweg jedoch eine gute Näherung dar.

Im Falle eines *thermisch langen* Wärmeübertragers, d. h. für den die Number of Transfer Units $NTU \equiv UA/(\dot{m}c_p)$ klein ist, ist die Temperatur im Wärmeübertrager entlang des Fluidstroms nicht konstant. Dann bietet sich eine Diskretisierung des Wärmeübertragers in kleinere Abschnitte konstanter Temperatur – im Folgenden als *Temperaturknoten* bezeichnet – an.

Setzt man nun die beiden differentiellen Gleichungen (2.96) und (2.97) gleich und integriert anschließend über die Länge des Wärmeübertragers (bzw. des Wärmeübertragerabschnitts, der dem betrachteten Temperaturknoten entspricht), so erhält man

$$\int_{T_{\text{fl}}(z=0)}^{T_{\text{fl}}(z=L)} dT_{\text{fl}} \frac{1}{T_{\text{hx}} - T_{\text{fl}}} = \ln \frac{T_{\text{hx}} - T_{\text{in}}}{T_{\text{hx}} - T_{\text{out}}} = \int_0^L dz \frac{UA}{\dot{m}c_p L} = \frac{UA}{\dot{w}} \equiv NTU \quad (2.98)$$

Daraus folgt schließlich die Gleichung für die Ausgangstemperatur T_{out} mit $NTU \equiv UA/(\dot{m}c_p)$

$$T_{\text{out}} = T_{\text{hx}} + (T_{\text{in}} - T_{\text{hx}}) \exp(-NTU) \quad (2.99)$$

und für die insgesamt auf das Fluid übertragene Leistung \dot{Q}

$$\dot{Q} = \dot{m}c_p(T_{\text{out}} - T_{\text{in}}) = \dot{m}c_p(T_{\text{hx}} - T_{\text{in}})(1 - \exp(-NTU)) . \quad (2.100)$$

Gegenstromwärmeübertrager

Für die Temperaturänderungen zweier Fluide $dT_1 = T_1(z+dz) - T_1(z)$ und $dT_2 = T_2(z+dz) - T_2(z)$ in einem Gegenstromwärmeübertrager mit konstanten Wärmekapazitäten $c_{p,1}$ und $c_{p,2}$ gilt ($\dot{m}_1, \dot{m}_2 > 0$, siehe Abbildung 2.2), wobei $d\dot{Q}_1$ und $d\dot{Q}_2$ die in den jeweiligen Fluidstrom einlaufenden Wärmeströme bezeichnen,

$$d\dot{Q}_1 = \dot{m}_1 c_{p,1} dT_1 \quad (2.101)$$

$$\text{und } d\dot{Q}_2 = -\dot{m}_2 c_{p,2} dT_2 . \quad (2.102)$$

Für die differentielle Temperaturdifferenz $d(T_1 - T_2)$ folgt daraus bei vernachlässigten Verlusten an die Umgebung mit $d\dot{Q} = -d\dot{Q}_1 = d\dot{Q}_2$

$$d(T_1 - T_2) = d\dot{Q} \left(-\frac{1}{\dot{m}_1 c_{p,1}} + \frac{1}{\dot{m}_2 c_{p,2}} \right) . \quad (2.103)$$

Für die innerhalb eines Wärmeübertragerabschnitts infinitesimaler Länge dz übertragene Wärmeleistung $d\dot{Q}$ gilt außerdem

$$d\dot{Q} = U(T_1 - T_2)dA = U(T_1 - T_2) \frac{A}{L} dz , \quad (2.104)$$

2. Theoretische Grundlagen

wobei das Produkt UA die Übertragungsfähigkeit des Wärmeübertragers charakterisiert.

Eliminiert man nun $d\dot{Q}$ in (2.103) durch einsetzen von (2.104) und integriert anschließend über die Länge des Adsorbers (bzw. des Adsorberabschnitts, der dem Temperaturnoten entspricht), so erhält man

$$\begin{aligned} \ln \frac{T_1^{\text{out}} - T_2^{\text{in}}}{T_1^{\text{in}} - T_2^{\text{out}}} &= \int_{T_1 - T_2|_{(z=0)}}^{T_1 - T_2|_{(z=L)}} d(T_1 - T_2) \frac{1}{T_1 - T_2} \\ &= \int_0^L dz \frac{UA}{L} \left(-\frac{1}{\dot{m}_1 c_{p,1}} + \frac{1}{\dot{m}_2 c_{p,2}} \right) = UA \left(-\frac{1}{\dot{m}_1 c_{p,1}} + \frac{1}{\dot{m}_2 c_{p,2}} \right) \\ &\equiv -NTU_1 + NTU_2 \equiv (R_1 - 1)NTU_1 \end{aligned} \quad (2.105)$$

$$\Leftrightarrow T_1^{\text{out}} - T_1^{\text{in}} = T_2^{\text{in}} - T_1^{\text{in}} + (T_1^{\text{in}} - T_2^{\text{out}}) \exp[(R_1 - 1)NTU_1] . \quad (2.106)$$

Dabei wurde $R_1 \equiv \dot{m}_1 c_{p,1} / (\dot{m}_2 c_{p,2})$ eingeführt. Zur Elimination der Ausgangstemperaturen auf der rechten Seite von (2.106) wird noch eine weitere Gleichung benötigt. Entsprechend der differentiellen Darstellung in (2.101) und (2.102) ergibt sich aus der integralen Betrachtung des Wärmeübertragers für den insgesamt vom Fluidstrom 1 auf den Fluidstrom 2 übertragenen Wärmestrom \dot{Q}

$$\dot{Q} = -\dot{m}_1 c_{p,1} (T_1^{\text{out}} - T_1^{\text{in}}) = \dot{m}_2 c_{p,2} (T_2^{\text{out}} - T_2^{\text{in}}) \quad (2.107)$$

und daraus eine weitere Gleichung für die Temperaturen:

$$T_2^{\text{out}} = \frac{\dot{m}_1 c_{p,1}}{\dot{m}_2 c_{p,2}} (T_1^{\text{in}} - T_1^{\text{out}}) + T_2^{\text{in}} \equiv R_1 (T_1^{\text{in}} - T_1^{\text{out}}) + T_2^{\text{in}} . \quad (2.108)$$

Eingesetzt in (2.106) ergibt sich

$$\begin{aligned} T_1^{\text{out}} - T_1^{\text{in}} &= T_2^{\text{in}} - T_1^{\text{in}} + (T_1^{\text{in}} - T_2^{\text{in}}) \exp[(R_1 - 1)NTU_1] \\ &\quad - R_1 (T_1^{\text{in}} - T_1^{\text{out}}) \exp[(R_1 - 1)NTU_1] \\ \Leftrightarrow T_1^{\text{out}} - T_1^{\text{in}} &= (T_2^{\text{in}} - T_1^{\text{in}}) \frac{1 - \exp[(R_1 - 1)NTU_1]}{1 - R_1 \exp[(R_1 - 1)NTU_1]} . \end{aligned} \quad (2.109)$$

Dies ist die wohlbekannte Gleichung für die Ausgangstemperatur eines Fluidstroms eines Gegenstromwärmeübertragers (siehe auch Verein Deutscher Ingenieure (VDI) 2010, Abschnitt C1, S. 39, Tabelle 3). Bildet man nun den Grenzwert für einen unendlich großen Wärmekapazitätsstrom $\dot{w}_2 = \dot{m}_2 c_{p,2} \rightarrow \infty$, dann folgt $R_1 \rightarrow 0$ und (2.109) geht mit $T_2^{\text{in}} = T_2^{\text{out}} = T_{\text{hx}}$ über in (2.99) für den Wärmeübertrager konstanter Temperatur.

Wärmeübergang vom Wärmeträgerfluid auf eine Rohrwand

Für den Wärmeübergang vom Wärmeträgerfluid auf eine Kanalwand wird die Nußelt-Zahl Nu herangezogen, über die sich der Wärmeübergangskoeffizient h bestimmen lässt:

$$Nu \equiv \frac{hd}{\lambda} . \quad (2.110)$$

Dabei ist d der Kanalinnendurchmesser und λ die temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeit des Fluids.

Der Wärmeübergang vom Wärmeträgerfluid auf die Kanalwand limitiert den Wärmetransport im Falle der hier betrachteten Kanal- und Adsorbergeometrien. Die Wärmeleitung durch Komposit bzw. Adsorbens ist meist von untergeordneter Bedeutung, da die entsprechenden Widerstände geringer als der Übergangswiderstand sind. Damit ist eine genaue Abschätzung des Wärmeübergangskoeffizienten h besonders wichtig.

Die mittlere Geschwindigkeit in einem Kanal lässt sich aus dem Massenstrom bestimmen $v = \dot{m}/(\rho A)$, wobei ρ die temperaturabhängige Dichte des Fluids und A den Kanalquerschnitt angibt. Für die Reynolds-Zahl gilt

$$Re \equiv vd/\nu, \quad (2.111)$$

wobei d wieder den Kanalinnendurchmesser, ν die temperaturabhängige kinematische Viskosität des Fluids und v dessen Geschwindigkeit bezeichnet. Die Prandtl-Zahl ergibt sich schließlich zu

$$Pr \equiv \rho c_p \nu / \lambda. \quad (2.112)$$

Im laminaren Fall berechnet sich die mittlere Nußelt-Zahl bei Annahme einer konstanten Kanalwandtemperatur im Bereich $0 < Re Pr d/l < \infty$ mit einer Abweichung von unter 1% zu (ibid., S. 694)

$$Nu_{\text{lam}} = \{Nu_1^3 + 0.7^3 + [Nu_2 - 0.7]^3\}^{1/3}, \quad (2.113)$$

wobei $Nu_1 = 3.66$ und $Nu_2 = 1.077 \sqrt[3]{Re Pr (d/x)}$.

Im turbulenten Fall berechnet sich die mittlere Nußelt-Zahl für eine vollständig ausgebildete Strömung nach Gnielinski (ibid., S. 696) zu

$$Nu_{\text{turb}} = \frac{(\xi/8) Re Pr}{1 + 12.7 \sqrt{\xi/8} (Pr^{2/3} - 1)} \left[1 + \left(\frac{d}{l} \right)^{2/3} \right] \quad (2.114)$$

wobei für glatte Rohre

$$\xi = (1.8 \log_{10} Re - 1.5)^{-2} \quad (2.115)$$

gilt.

Im Übergangsbereich zwischen laminarer und turbulenter Strömung im Bereich $2300 < Re < 10000$ wurde von Gnielinski (ibid., S. 696) eine lineare Interpolation zwischen laminarer und turbulenter Nußelt-Zahl vorgeschlagen:

$$Nu = (1 - \gamma) Nu_{\text{lam}, Re=2300} + \gamma Nu_{\text{turb}, Re=10000}. \quad (2.116)$$

Damit lässt sich der Wärmeübergangskoeffizient h für alle auftretenden Strömungszustände berechnen.

2.6. Massen-, Energie- und Entropiebilanzen

Ein thermodynamisches System, dessen Begrenzung für Materie durchlässig ist, nennt man *offen*. Die Grenzen eines solchen Systems werden zweckmäßigerweise so festgelegt, dass die ein- und ausströmenden Energie- und Materieströme möglichst einfach untersucht und mittels Bilanzgleichungen beschreiben werden können (siehe für die folgenden Bilanzgleichungen z. B. Baehr und Kabelac 2009, S. 75 ff, S. 117 ff).

2.6.1. Massenbilanz

Die Massenbilanz lautet für einen solchen Bilanzraum

$$\frac{dm}{dt} = \sum_{\text{in}} \dot{m}_{\text{in}} - \sum_{\text{out}} \dot{m}_{\text{out}}. \quad (2.117)$$

wobei $\dot{m}_{\text{in}} = \dot{m}_{\text{in}}(t)$ und $\dot{m}_{\text{out}} = \dot{m}_{\text{out}}(t)$ die zeitveränderlichen ein- bzw. auslaufenden Massenströme und m die Masse innerhalb des Bilanzraums bezeichnen.

2.6.2. Energiebilanz

Die Energiebilanz für ein offenes System kann unter Vernachlässigung von kinetischer und potentieller Energie aus dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik

$$dU = \delta Q + \delta W , \quad (2.118)$$

abgeleitet werden. Wie üblich deutet die Verwendung von δ anstatt von d in einem Differential einer Größe an, dass es sich nicht eine Zustandsgröße handelt. Integrale über diese Differentiale hängen also nicht nur von Anfangs- und Endpunkt, sondern vom genauen Verlauf des Wegs ab. Weiterhin gilt $\delta W = -pdV$ und $\delta Q \leq TdS$, wobei die Gleichheit nur im reversiblen (quasistationären) Fall, also bei verschwindender Entropieproduktion (Irreversibilität) gilt. Für ein geschlossenes System erhält man weiterhin direkt aus (2.118) die Zeitabhängigkeit der inneren Energie U :

$$\frac{dU}{dt} = \dot{Q} + \dot{W} , \quad (2.119)$$

wobei im Allgemeinen sowohl $\delta Q/dt \equiv \dot{Q} = \dot{Q}(t)$ als auch $\delta W/dt \equiv \dot{W} = \dot{W}(t)$ Funktionen von der Zeit sein können.

Für ein offenes System muss man weiterhin die ein- und auslaufenden Massenströme \dot{m}_{in} und \dot{m}_{out} betrachten, die die spezifischen inneren Energien u_{in} und u_{out} in das System einbringen bzw. aus dem System entfernen. Darüber hinaus verrichtet ein einströmender Massenstrom \dot{m}_{in} auch Arbeit am System, da das bereits vorhandene Volumen V um $dV = \dot{m}_{\text{in}}v_{\text{in}}dt$ verkleinert wird, d. h. es wird Kompressionsarbeit $pdV = \dot{m}_{\text{in}}pv_{\text{in}}dt$ gegen den am jeweiligen Eintrittsquerschnitt herrschenden Druck p geleistet. Die insgesamt spezifisch ins System eingebrachte Arbeit setzt sich folglich aus der spezifischen inneren Energie u_{in} und aus der spezifischen Kompressionsarbeit pv_{in} zusammen. Insgesamt entspricht sie damit gerade der spezifischen Enthalpie des Fluids: $h_{\text{in}} = u_{\text{in}} + pv_{\text{in}}$. Dieselbe Argumentation gilt für den auslaufenden Massenstrom, wobei in diesem Falle umgekehrt das System Kompressionsarbeit an der Umgebung verrichtet. Damit lautet die Energiebilanz insgesamt (verallgemeinert auf mehrere ein- bzw. auslaufende Massenströme):

$$\frac{dU}{dt} = \dot{Q} + \dot{W} + \sum_{\text{in}} \dot{m}_{\text{in}}h_{\text{in}} - \sum_{\text{out}} \dot{m}_{\text{out}}h_{\text{out}} , \quad (2.120)$$

wobei \dot{Q} und \dot{W} wieder zeitabhängig sein können. Im Falle einer Massenstromdichte würden die Summen in ein Oberflächenintegral übergehen. Die Größe $W(t)$ enthält als mechanische Arbeit nun nur noch die sogenannte *technische* Arbeit (Wellenarbeit), nicht jedoch die spezifischen Volumenarbeiten, die durch die ein- und auslaufenden Massenströme verursacht werden. Dies begründet sich darin, dass die Begrenzungen des das offene System umgebenden Kontrollraums als fest angenommen werden.

2.7. Entropiebilanz

Aus den Hauptsätzen der Thermodynamik folgt mit dem mit den ein- und auslaufenden Wärmeströmen verknüpften Entropiestrom \dot{S}_{rev} sowie der Entropieproduktion $\dot{S}_{\text{irr}} \geq 0$ für die Entropiebilanz für ein geschlossenes System

$$\frac{dS}{dt} = \dot{S}_{\text{rev}} + \dot{S}_{\text{irr}} = \sum_i \frac{\dot{Q}_i}{T_i} + \dot{S}_{\text{irr}} , \quad (2.121)$$

wobei über mehrere Wärmeströme unterschiedlicher Temperatur über die Systemgrenze summiert wird. Im kontinuierlichen Fall einer Wärmestromdichte geht die Summe wieder in ein Oberflächenin-

tegral über. Für ein offenes System mit ein- und auslaufenden Massenströmen \dot{m}_{in} und \dot{m}_{out} ergibt sich die Entropie ähnlich wie (2.120) zu

$$\frac{dS}{dt} = \sum_i \frac{\dot{Q}_i}{T_i} + \dot{S}_{\text{irr}} + \sum_{\text{in}} \dot{m}_{\text{in}} s_{\text{in}} - \sum_{\text{out}} \dot{m}_{\text{out}} s_{\text{out}} . \quad (2.122)$$

2.7.1. Entropieproduktionsraten bei typischen thermodynamischen Prozessen

Wärmestrom mit Temperaturänderung Ein Bilanzraum, in dem stationäre Bedingungen herrschen, wird von einem Wärmestrom \dot{Q} durchströmt. Technische Arbeit oder Stoffströme sind nicht vorhanden. Beim Eintritt des Wärmestroms \dot{Q} herrscht die Temperatur T_1 , am Austritt beträgt die Temperatur $T_2 < T_1$. Aus der Energiebilanz (2.120) folgt $\dot{Q}_1 = -\dot{Q}_2 = \dot{Q}$. Mit der Entropiebilanz für geschlossene Systeme (2.121) lässt sich nun die Entropieproduktionsrate \dot{S}_{irr} bestimmen:

$$0 = \frac{dS}{dt} = \frac{\dot{Q}_1}{T_1} + \frac{\dot{Q}_2}{T_2} + \dot{S}_{\text{irr}} \quad \Rightarrow \quad \dot{S}_{\text{irr}} = -\frac{\dot{Q}_1}{T_1} - \frac{\dot{Q}_2}{T_2} = \dot{Q} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) . \quad (2.123)$$

Massen- und Wärmestrom mit Druck- und Temperaturänderung Betrachtet man wieder einen Bilanzraum, in dem stationäre Bedingungen herrschen, der nun jedoch von Fluid mit dem Massenstrom $\dot{m} > 0$ durchströmt wird. Das Fluid tritt mit Temperatur T_1 und Druck p_1 ein und mit Temperatur T_2 und Druck $p_2 < p_1$ wieder aus. Technische Arbeit wird über die Bilanzraumgrenze nicht ausgetauscht, $\dot{W} = 0$. Aus der Energiebilanz (2.120) ergibt sich dann

$$0 = \frac{dU}{dt} = \dot{Q} + \dot{W} + \dot{m}(h_1 - h_2) \quad \Rightarrow \quad \dot{Q} = \dot{m}(h_2 - h_1) , \quad (2.124)$$

wobei $h_1 \equiv h(p_1, T_1)$ und $h_2 \equiv h(p_2, T_2)$. Es gibt also einen Wärmestrom \dot{Q} über die Kontrollraumgrenze. Mit der Annahme $T_2 < T_1$ folgt $h_2 < h_1$ und damit $\dot{Q} < 0$. Der Wärmestrom verlässt den Kontrollraum und wird zur niedrigeren Temperatur T_2 abgeführt. Mit der Entropiebilanz (2.122) lässt sich nun die Entropieproduktionsrate \dot{S}_{irr} bestimmen:

$$0 = \frac{dS}{dt} = \frac{\dot{Q}}{T_2} + \dot{S}_{\text{irr}} + \dot{m}(s_1 - s_2) \quad \Rightarrow \quad \dot{S}_{\text{irr}} = \dot{m} \left(\frac{h_1 - h_2}{T_2} - (s_1 - s_2) \right) , \quad (2.125)$$

wobei $s_1 \equiv s(p_1, T_1)$ und $s_2 \equiv s(p_2, T_2)$.

Gilt umgekehrt $T_2 > T_1$, so folgt $h_2 > h_1$ und $\dot{Q} > 0$, der Wärmestrom fließt also von der Seite der höheren Temperatur T_2 in den Kontrollraum hinein. Trotzdem gilt weiter (2.125), allerdings sind die Enthalpie- und Entropiedifferenzen nun jeweils negativ. Die Entropieproduktionsrate bleibt jedoch positiv.

Adiabate Drosselung mit teilweiser Verdampfung Bei einer adiabaten Drosselung (Druckabsenkung von p_1 auf $p_2 < p_1$) eines Fluids ändert sich bei Vernachlässigung von kinetischer und potentieller Energie die Enthalpie nicht. Der Vorgang ist also isenthalp und es gilt $h_1 = h_2$. Befindet sich der Endzustand im Zweiphasengebiet, kann daraus der Dampfgehalt x bestimmt werden:

$$h_1 \stackrel{!}{=} h_2 = h_{\text{lq},2} + x(h_{\text{g},2} - h_{\text{lq},2}) \quad \Leftrightarrow \quad x = \frac{h_1 - h_{\text{lq},2}}{h_{\text{g},2} - h_{\text{lq},2}} . \quad (2.126)$$

Da im Zweiphasengebiet die spezifischen Gibbs-Energien

$$g = h - Ts \quad (2.127)$$

2. Theoretische Grundlagen

von Flüssigkeit und Gas übereinstimmen, gilt $T_2(s_{g,2} - s_{lq,2}) = h_{g,2} - h_{lq,2}$. Nun berechnet sich die Entropie im Endzustand zu

$$s_2 = s_{lq,2} + x(s_{g,2} - s_{lq,2}) = s_{lq,2} + \frac{h_1 - h_{lq,2}}{T_2}. \quad (2.128)$$

Da der Prozess adiabat und stationär ist ($\delta Q = 0$), entspricht die Entropieproduktion bei der isenthalpen Drosselung eines realen Fluids im Zweiphasengebiet gerade der Entropiedifferenz zwischen Anfangs- und Endzustand:

$$\dot{S}_{\text{irr}} = \dot{m}(s_2 - s_1) = \dot{m} \left(\frac{h_1 - h_{lq,2}}{T_2} - (s_1 - s_{lq,2}) \right). \quad (2.129)$$

Dieses Ergebnis ist auch intuitiv einsichtig: Die spezifische Wärme, die bei Druckerniedrigung der Flüssigkeit – bei einem auf der Phasengrenzlinie verschwindenden Dampfgehalt – frei wird, entspricht genau der Enthalpiedifferenz $h_1 - h_{lq,2}$. Die zugehörige Abnahme der spezifischen Entropie von s_1 auf $s_{lq,2}$ würde bei einer reversiblen (nicht-adiabaten) Entspannung eintreten. Da der Vorgang jedoch adiabat und isenthalp erfolgt und die Enthalpiedifferenz bei der Temperatur $T_2 < T_1$ zur teilweisen Verdampfung des Fluids und damit zur Erhöhung der spezifischen Enthalpie $(h_1 - h_{lq,2})/T_2$ aufgewendet wird, ergibt sich aus der Differenz der tatsächlichen und der reversiblen Entropiezunahme die Entropieproduktionsrate \dot{S}_{irr} .

Bestimmung der Entropieproduktion Die innerhalb eines bestimmten Zeitraums produzierte Entropie bzw. die entstandene Irreversibilität lässt sich dann jeweils direkt per Integration bestimmen:

$$S_{\text{irr}} = \int \dot{S}_{\text{irr}} dt. \quad (2.130)$$

3. Idealisierte Zyklen, stationäre Modellierung und entropische Analyse

Reale thermodynamische Zyklen, wie sie in einer entsprechenden Maschine ablaufen, lassen sich nur mit großem Aufwand und allenfalls numerisch und approximativ beschreiben. Daher werden zur Analyse solcher Zyklen idealisierte thermodynamische Vergleichsprozesse herangezogen. Sie sind dadurch gekennzeichnet, dass sie mehrere einfach beschreibbare thermodynamische Prozesse umfassen, die sequentiell ausgeführt werden und theoretisch von einer idealisierten Maschine ausgeführt werden könnten. In den ablaufenden Teilprozessen werden jeweils einzelne physikalische Größen konstant gehalten. Dies stellt gegenüber Prozessen, bei denen sich alle unabhängigen Zustandsgrößen gleichzeitig ändern, eine wichtige Vereinfachung dar und ermöglicht auf diese Weise erst eine umfassende analytische Analyse.

Für Adsorptionswärmepumpen eignet sich als Vergleichsprozess ein idealer Adsorptionszyklus, der aus zwei isobaren und zwei isosteren Teilprozessen besteht. Der Zyklus einer realen Adsorptionsmaschine nähert sich dem Idealprozess an, wenn das Kammervolumen verschwindet und sowohl die (idealisierten) Teilprozesse als auch die Adsorptionsgleichgewichte quasistationär durchlaufen werden. Für konventionelle, elektrisch angetriebene Kompressionswärmepumpen und -kältemaschinen wird häufig ein linksläufiger Clausius-Rankine-Zyklus als Vergleichsprozess herangezogen. In beiden Vergleichsprozessen durchläuft das Arbeitsfluid mehrere Phasenwechsel: im ersten Fall vier (Flüssigkeit, Gas, Adsorbat, Gas, Flüssigkeit), im letzteren Fall zwei (Gas, Flüssigkeit, Gas).

Im Folgenden sollen neben dem idealen Adsorptionszyklus jedoch nur Carnot-Prozesse als weniger realistische, dafür jedoch im Sinne maximaler Effizienz ideale und theoretisch leicht zu beschreibende Zyklen betrachtet werden. Das Arbeitsfluid liegt hier immer gasförmig vor. Carnot-Prozesse bestehen ausschließlich aus reversiblen thermodynamischen Teilprozessen. Dabei wird die gesamte Antriebswärme bei der maximalen, von der externen Wärmequelle vorgegebenen Temperatur zugeführt und umgesetzt. Ebenso wird die Abwärme vollständig bei der niedrigsten von der Mitteltemperaturwärmesenke vorgegebenen Temperatur frei und auch abgeführt. Folglich entsteht beim Carnot-Prozess auch durch die Kopplung an die externen Wärmequellen und -senken keine zusätzliche Entropie.

Mit dem idealen Adsorptionszyklus ist die ideale Effizienz dagegen nicht zu erreichen, da sowohl während der isosteren Teilprozesse vor der Ad- bzw. Desorptionsphase als auch während der isobaren Ad- bzw. Desorptionsphase die Temperatur des Arbeitsfluids oberhalb der Temperatur der Mitteltemperaturwärmesenke bzw. unterhalb der Temperatur der Antriebswärmequelle liegt und erst am Ende eines Halbzyklus die jeweilige externe Temperatur erreicht. Der genaue Temperaturverlauf ergibt hierbei sich aus den materialabhängigen Adsorptionsgleichgewichten. Aufgrund dieser endlichen Temperaturdifferenzen zwischen Wärmezufuhr und -aufnahme sowie Wärmeabgabe und -abfuhr wird auch bei einem idealen Adsorptionszyklus ohne treibende Temperatur- und Druckdifferenzen im typischen Anwendungsfall mit Wärmequellen und -senken konstanter (externer) Temperaturen zwangsläufig Entropie erzeugt.

Der linksläufige Carnot-Prozess ist als Vergleichsprozess für eine Kompressionswärmepumpe geeignet. Da jedoch eine Adsorptionswärmepumpe ausschließlich Wärme und keinerlei mechanische Energie mit der Umgebung austauscht, kombiniert man einen rechtsläufigen Carnot-Zyklus (Wärmeerkraftmaschine) mit einem linksläufigen (Wärmepumpe). Intern wird nur mechanische Energie ausgetauscht, extern wie im Falle der Adsorptionsmaschine nur Wärme. Dies stellt einen idealen Vergleichsprozess mit maximaler Effizienz zum ideal(isiert)en Adsorptionsprozess dar. Die Gesamteffizienz

3. Idealierte Zyklen, stationäre Modellierung und entropische Analyse

Effizienz dieser gekoppelten Carnot-Zyklen kann mit jener des idealen Adsorptionszyklus verglichen und zur Berechnung des sogenannten *Carnot-Gütegrads* herangezogen werden. Dieser Gütegrad gibt an, inwiefern das temperaturabhängige thermodynamische Potential durch eine Maschine oder einen Zyklus ausgeschöpft wird.

Ein charakteristisches Merkmal aller Adsorptionszyklen ist, dass sie instationär und zyklisch ablaufen. Als fest mit dem Wärmeübertrager verbundener Feststoff kann das Adsorbens nicht wie ein Fluid entlang eines Wärmeübertragers oder zu einem anderen Wärmeübertrager bewegt bzw. umgewälzt werden. Demnach muss der Adsorber ebenfalls die vollständige Temperaturänderung von Adsorbens und Arbeitsfluid durchlaufen (siehe beispielsweise Cerkvénik und Ziegler 2006). Dies ist bei Kompressions- oder Absorptionsmaschinen nicht der Fall: Hier bleiben sämtliche Wärmeübertrager dauerhaft auf festen Temperaturen, werden also stationär betrieben. Statt Temperaturwechsel zu durchlaufen, wird bei Absorptionssystemen das Lösungsmittel umgewälzt. Über Lösungsmittelwärmeübertrager kann zur Erhöhung der Effizienz Wärme intern zurückgewonnen werden.

Bei Adsorptionssystemen wird für das zyklische Aufheizen und anschließende Abkühlen des Adsorbers neben der Adsorptionswärme auch – abhängig von der Wärmekapazität des Adsorbers – ein relativ großer Anteil an sensibler Wärme benötigt (Desorption) bzw. frei (Adsorption).¹ Damit erklärt sich, dass ein großes Potential für eine interne Wärmerückgewinnung zwischen Adsorptions- und Desorptionsphase besteht.

Entsprechend ist die Effizienz relativ einfacher Adsorptionsmaschinen, bei denen keine oder nur wenig sensible und/oder sorptive Wärme intern zurückgewonnen wird, meist geringer als bei anderen Technologien wie z. B. bei Absorptionsmaschinen mit Lösungsmittelwärmeübertragern (Cerkvénik und Ziegler 2006; Meunier, Poyelle und LeVan 1997; Pons, Meunier et al. 1999; Pons und Poyelle 1999). Andererseits lässt sich mit einer optimierten internen Wärmerückgewinnung die Effizienz entsprechender Adsorptionsmaschinen deutlich steigern. Durch die Instationarität des Zyklus ist die Wärmerückgewinnung jedoch besonders aufwändig, weil die Wärme zu einem anderen Zeitpunkt frei wird (namentlich im Adsorptionshalbzyklus) als zu dem sie benötigt wird (im Desorptionshalbzyklus). Diese Schwierigkeit lässt sich über den Einsatz mehrerer Adsorber, die den Zyklus zeitlich verschoben durchlaufen, überwinden. Die Integration eines thermischen Speichers stellt eine weitere Möglichkeit dar.

In diesem Kapitel werden zunächst die Energie- und Entropiebilanzen der für Wärmetransformationsanwendungen relevanten thermodynamischen Vergleichsprozesse angegeben. Für jeden dieser Zyklen wird dann die entsprechende Effizienz abgeleitet. Nach den theoretischen Grundlagen wird das stationäre Modell zur Simulation idealisierter Adsorptionszyklen beschrieben und auf einige Standardfälle (verschiedene Adsorbentien und Temperaturen, Heiz- und Kühlfall) angewendet. Die externen Temperaturen für Antrieb und Rückkühlung werden entsprechend der Charakteristika der untersuchten Stoffpaare (Adsorbens und Adsorptiv bzw. Arbeitsfluid) ausgewählt. Der Temperaturhub zwischen Verdampfer und Kondensator wird hier entsprechend des wichtigen Falls eines Niedertemperaturheizsystems mit einer Erdwärmesonde als Umweltwärmequelle gewählt. Schließlich wird der Einfluss treibender Temperaturdifferenzen untersucht. Für die thermodynamische Analyse werden die im Rahmen des stationären Modells auftretenden Entropieproduktionen quantifiziert und den einzelnen Zyklenabschnitten und Komponenten zugeordnet.

3.1. Thermodynamische Zyklen und Effizienz

In diesem Abschnitt werden die thermodynamischen Vergleichsprozesse für elektrisch bzw. mechanisch angetriebene sowie für thermisch angetriebene Wärmepumpen vorgestellt und deren Effizienzen abgeleitet. In der Literatur findet sich ein Vergleich wichtiger Prozesse für die Wärmetransformation

¹Entsprechend kann auch das Massenverhältnis zwischen Adsorbensmenge und Wärmeübertrager betrachtet werden. Die umgesetzte Adsorptions- bzw. sorptive Wärme ist proportional zur Adsorbensmasse, die umgesetzte sensible Wärme näherungsweise proportional zur gesamten thermischen Masse von Wärmeübertrager und Adsorbens.

und die zugehörigen Irreversibilitäten beispielsweise bei Pons (2004). Anwendungsnähere Darstellungen und der thermodynamische Vergleich verschiedener Sorptionssysteme findet sich bei Herold und Reinhard Radermacher (1996), Alefeld und Radermacher (1993) und Kühn et al. (2013).

Carnot-Maschine Für den linksläufigen Carnot-Zyklus (siehe Abbildung 3.1a, Maschine \odot) lautet die Energiebilanz

$$\sum_i Q_i = Q_{ev} + Q_{cd} + W = 0 . \quad (3.1)$$

Dabei orientiert sich die Notation an Adsorptionswärmepumpen. Folglich bezeichnen T_{reg} , T_{rj} , T_{cd} und T_{ev} die Temperaturen von Regeneration bzw. Antrieb, Rückkühlung, Kondensator und Verdampfer. Entsprechendes gilt für die Wärmemengen.

Die zugehörige Entropiebilanz lautet für konstante Temperaturen bei Wärmeaufnahme und -abgabe ohne jegliche Entropieproduktion

$$\sum_i S_i = S_{ev} + S_{cd} = \frac{Q_{ev}}{T_{ev}} + \frac{Q_{cd}}{T_{cd}} = 0 . \quad (3.2)$$

Aus der Entropiebilanz ergibt sich $Q_{ev}/Q_{cd} = -T_{ev}/T_{cd}$. Damit können die Leistungszahlen (*COP*) für Heiz- und Kühlbetrieb einer idealen, elektrisch bzw. mechanisch angetriebenen Kompressions-Wärmepumpe bestimmt werden zu

$$\begin{aligned} COP_{cool} &\equiv \frac{Q_{ev}}{W} = \frac{-Q_{cd} - W}{W} = -\frac{Q_{cd}}{W} - 1 \equiv COP_{heat} - 1 \\ &= \frac{Q_{ev}}{-Q_{cd} - Q_{ev}} = \frac{-T_{ev}/T_{cd}}{-1 + T_{ev}/T_{cd}} = \frac{T_{ev}}{T_{cd} - T_{ev}} . \end{aligned} \quad (3.3)$$

Betrieibt man eine Wärmekraftmaschine (siehe Abbildung 3.1a, Maschine \odot) zwischen den Temperaturen T_{reg} und T_{rj} mit dem (rechtsläufigen) Carnot-Wirkungsgrad

$$\varepsilon_{carnot} \equiv \frac{W}{Q_{reg}} = \frac{T_{reg} - T_{rj}}{T_{reg}} \quad (3.4)$$

sowie eine ideale Kompressionswärmepumpe zwischen T_{cd} und T_{ev} in Serie (d. h. die von der Wärmekraftmaschine erzeugte mechanische Energie W wird zum Antrieb der Kompressionswärmepumpe verwendet), so beträgt der Gesamtwirkungsgrad bzw. der *COP*

$$COP_{cool} = \frac{T_{reg} - T_{rj}}{T_{reg}} \frac{T_{ev}}{T_{cd} - T_{ev}} = \frac{1 - T_{rj}/T_{reg}}{T_{cd}/T_{ev} - 1} \equiv COP_{cool}^{4T} \quad (3.5)$$

Dies stellt den Wirkungsgrad einer idealen thermisch angetriebenen Kältemaschine für den Fall $S_{ev} = S_{cd}$ (oder äquivalent $S_{reg} = S_{rj}$) dar (Hellmann 2002). Gilt weiterhin $T_{rj} = T_{cd}$, so bietet sich die Definition

$$COP_{cool}^{3T} \equiv \frac{1 - T_{rj}/T_{reg}}{T_{rj}/T_{ev} - 1} = \frac{1/T_{rj} - 1/T_{reg}}{1/T_{ev} - 1/T_{rj}} \quad (3.6)$$

an.

Sorptionswärmepumpe Da Adsorptionsmaschinen instationär arbeiten, werden die Bilanzgleichungen integral für einen stationären Zyklus angegeben. Unter einem stationären Zyklus versteht man dabei einen Zyklus, zu dessen Ende alle physikalischen Zustandsgrößen des Systems wieder mit ihren Anfangswerten übereinstimmen. Allgemein lautet dann die integrale Energiebilanz einer

3. Idealisierte Zyklen, stationäre Modellierung und entropische Analyse



(a) Gekoppelte Carnot-Maschinen: Wärmekraftmaschine (links) und Kompressionswärmepumpe (rechts) (b) Thermisch angetriebene Maschine mit Verlusttermen

Abbildung 3.1.: Ideale und reale Maschine für Wärmetransformationsanwendungen

thermisch angetriebenen Wärmepumpe (siehe Abbildung 3.1b), die – bei Berücksichtigung der Wärmeverluste an die Umgebung Q_1 – zwischen Wärmequellen und -senken² auf fünf verschiedenen Temperaturniveaus operiert,

$$\sum_i Q_i = Q_{ev} + Q_{cd} + Q_{ads} + Q_{reg} + Q_1 = 0 . \quad (3.7)$$

Die zugehörige Entropiebilanz lautet unter Berücksichtigung entropischer Verluste S_{irr} (siehe Abbildung 3.1b) nun

$$\sum_i S_i = \frac{Q_{ev}}{T_{ev}} + \frac{Q_{cd}}{T_{cd}} + \frac{Q_{ads}}{T_{ads}} + \frac{Q_{reg}}{T_{reg}} + \frac{Q_1}{T_1} + S_{irr} = 0 . \quad (3.8)$$

Handelt es sich tatsächlich um nur drei distinkte Temperaturniveaus, d. h. $T_{rj} \equiv T_{ads} = T_1 = T_{cd}$, oder verwendet man die der Gesamtwärmeabgabe $Q_{rj} = Q_{ads} + Q_1 + Q_{cd}$ entsprechende entropische Mitteltemperatur $\bar{T} \equiv T_{rj}$

$$\frac{1}{\bar{T}_{rj}} = \frac{1}{Q_{rj}} \left(\frac{Q_{ads}}{T_{rj}} + \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_{cd}}{T_{cd}} \right) , \quad (3.9)$$

so folgt aus (3.7) und (3.8)

$$\begin{aligned} Q_{ev} + Q_{reg} = -Q_{rj} &= T_{rj} \left(\frac{Q_{reg}}{T_{reg}} + \frac{Q_{ev}}{T_{ev}} + S_{irr} \right) \\ \Leftrightarrow 0 &= \left(1 - \frac{T_{rj}}{T_{reg}} \right) Q_{reg} + \left(1 - \frac{T_{rj}}{T_{ev}} \right) Q_{ev} - T_{rj} S_{irr} . \end{aligned} \quad (3.10)$$

Damit ergibt sich der Kühl- COP zu

$$\begin{aligned} COP_{cool} &\equiv \frac{Q_{ev}}{Q_{reg}} = \left(1 - \frac{T_{rj}}{T_{ev}} \right)^{-1} \left[- \left(1 - \frac{T_{rj}}{T_{reg}} \right) + \frac{T_{rj} S_{irr}}{Q_{reg}} \right] \\ &= COP_{cool}^{3T} - \left(\frac{1}{T_{ev}} - \frac{1}{T_{rj}} \right)^{-1} \frac{S_{irr}}{Q_{reg}} . \end{aligned} \quad (3.11)$$

Ist es möglich, die Verlustwärme Q_1 als Nutzwärme einzusetzen, so ergibt sich der Heiz- COP ³ wie üblich zu

$$COP_{heat} \equiv -\frac{Q_{rj}}{Q_{reg}} = \frac{Q_{reg} + Q_{ev}}{Q_{reg}} = COP_{cool} + 1 . \quad (3.12)$$

²Die Notation bezieht sich auf Adsorptionswärmepumpen. Für Absorptionswärmepumpen sind Q_{ads} und T_{ads} mit der am Absorber abgeführten Wärme bzw. der zugehörigen Temperatur zu identifizieren.

³Der Heiz- COP entspricht dem in der VDI-Richtlinie 4650 Blatt 2 (2013) definierten *Nutzungsgrad* und unterscheidet sich von der ebenda definierten *Heizzahl* darin, dass bei der Heizzahl auch die elektrische Leistungsaufnahme

Andernfalls muss die Verlustwärme abgezogen werden, und es ergibt sich

$$\overline{COP}_{\text{heat}} \equiv -\frac{Q_{\text{cd}} + Q_{\text{ads}}}{Q_{\text{reg}}} = \frac{Q_{\text{reg}} + Q_{\text{ev}} + Q_1}{Q_{\text{reg}}} = \overline{COP}_{\text{cool}} + 1 + \frac{Q_1}{Q_{\text{reg}}}, \quad (3.13)$$

wobei wegen $Q_1 < 0$ der resultierende $\overline{COP}_{\text{heat}}$ absinkt.

Der Carnot-Gütegrad ist nun das Verhältnis $\overline{COP}_{\text{real}}/\overline{COP}_{\text{ideal}}$ und gibt die Effizienz im Sinne des zweiten Hauptsatzes an (Meunier, Neveu und Castaing-Lasvignottes 1998; Meunier, Poyelle und LeVan 1997). In Kühl- und Heizfall lauten die Carnot-Gütegrade für drei Temperaturniveaus entsprechend

$$\eta_{\text{cool}} \equiv \frac{\overline{COP}_{\text{cool}}^{\text{real}}}{\overline{COP}_{\text{cool}}^{\text{ideal}}} = \frac{\overline{COP}_{\text{cool}}}{\overline{COP}_{\text{cool}}^{3T}} \quad \text{bzw.} \quad \eta_{\text{heat}} \equiv \frac{\overline{COP}_{\text{heat}}^{\text{real}}}{\overline{COP}_{\text{heat}}^{\text{ideal}}} = \frac{\overline{COP}_{\text{heat}}}{\overline{COP}_{\text{heat}}^{3T}} = \frac{\overline{COP}_{\text{heat}}}{\overline{COP}_{\text{cool}}^{3T} + 1}. \quad (3.14)$$

Bei verschwindender Irreversibilität $S_{\text{irr}} = 0$ und wenn die Verlustleistung zur Nutzwärme gezählt wird entsprechen sich die Bilanzen für die thermisch angetriebene Wärmepumpe und die gekoppelten Carnot-Maschinen. Kühl- und Heiz- \overline{COP} sind folglich in beiden Fällen gleich.

Betrachtet man nun den Fall einer Adsorptionswärmepumpe mit einem integrierten thermischen Speicher zur internen Wärmerückgewinnung, so kann die Maschine in drei Teilsysteme zerlegt werden. Dabei werden zur Vereinfachung der Notation die Verluste an die Umgebung vernachlässigt, d. h. $Q_1 = 0$. Die zugehörigen integralen Bilanzen eines stationären Zyklus für Energie und Entropie (Meunier, Poyelle und LeVan 1997; Schwamberger, Joshi und Schmidt 2011) lauten dann für den Adsorber (Komponente I)

$$-Q_{\text{stor}}^{\text{in}} + Q_{\text{stor}}^{\text{out}} + \Delta H = 0, \quad -\frac{Q_{\text{stor}}^{\text{in}}}{T_{\text{stor}}^{\text{in}}} + \frac{Q_{\text{stor}}^{\text{out}}}{T_{\text{stor}}^{\text{out}}} + \Delta S + \Delta S_{\text{irr},1} = 0, \quad (3.15)$$

für den thermischen Speicher (Komponente II)

$$Q_{\text{ht}} + Q_{\text{cl}} + Q_{\text{stor}}^{\text{in}} - Q_{\text{stor}}^{\text{out}} = 0, \quad \frac{Q_{\text{ht}}}{T_{\text{ht}}} + \frac{Q_{\text{cl}}}{T_{\text{cl}}} + \frac{Q_{\text{stor}}^{\text{in}}}{T_{\text{stor}}^{\text{in}}} - \frac{Q_{\text{stor}}^{\text{out}}}{T_{\text{stor}}^{\text{out}}} + \Delta S_{\text{irr},2} = 0, \quad (3.16)$$

und schließlich für Verdampfer und Kondensator (Komponente III)

$$Q_{\text{ev}} + Q_{\text{cd}} - \Delta H = 0, \quad \frac{Q_{\text{cd}}}{T_{\text{cd}}} + \frac{Q_{\text{ev}}}{T_{\text{ev}}} - \Delta S + \Delta S_{\text{irr},3} = 0. \quad (3.17)$$

Dabei wurden die am Adsorber freiwerdende und vom Speicher aufgenommene Wärmemenge $Q_{\text{stor}}^{\text{in}}$ zu der entropischen Mitteltemperatur $T_{\text{stor}}^{\text{in}}$ und die vom Adsorber aufgenommene und vom Speicher bereitgestellte Wärmemenge $Q_{\text{stor}}^{\text{out}}$ zu der entropischen Mitteltemperatur $T_{\text{stor}}^{\text{out}}$ eingeführt. Beide Mitteltemperaturen werden auf Basis der in einem (Halb-)Zyklus⁴ ausgetauschten Wärmemengen bestimmt.

der Wärmepumpe berücksichtigt und daher im Nenner zum Aufwand addiert wird. Allerdings werden sowohl Nutzungsgrad als auch Heizzahl nach VDI-Richtlinie 4650 Blatt 2 (ibid.) auf den Heizwert des Brennstoffs bezogen. Das bedeutet zunächst, dass Feuerungsverluste berücksichtigt werden. Dies ist im Rahmen dieser Arbeit nicht erfolgt, was im Vergleich mit VDI-Richtlinie 4650 Blatt 2 (ibid.) zu leicht erhöhten Effizienzwerten führt. Andererseits wird, z. B. bei der Abkühlung des Abgases bis auf die Temperatur der Mitteltemperaturwärmesenke, durch Brennwerttechnik Kondensationswärme frei, die in dieser Arbeit ebenfalls unberücksichtigt bleibt. Für Kühl- \overline{COP} und Kühlzahl gilt Entsprechendes. Das Analogon zur Heizzahl ist bei Kompressionswärmepumpen die Leistungszahl. Bei Sorptionswärmepumpen spricht man analog zur Jahresarbeitszahl bei Kompressionswärmepumpen von der Jahresheizzahl. Beides sind über das Jahr gemittelte Kennzahlen, wobei die zugrundeliegenden Einzelwerte der Heiz- bzw. Leistungszahl üblicherweise mit den zugehörigen Nutzwärmen gewichtet werden.

⁴Ein Halbzyklus genügt grundsätzlich für die Berechnung dieser Mitteltemperaturen, da in den Halbzyklen die Wärme jeweils nur in eine Richtung fließt. Damit verschwindet jeweils eine der beiden Wärmemengen.

3. Idealisierte Zyklen, stationäre Modellierung und entropische Analyse

Die Strömungsvorgänge des Arbeitsfluids von Verdampfer zu Adsorber sowie von Adsorber zu Kondensator haben Enthalpie- und Entropieströme zur Folge. Die Enthalpiedifferenz ΔH erscheint explizit in (3.15) und mit negativem Vorzeichen in (3.17), da sie Resultat der Enthalpieströme zwischen Komponente I und III ist und netto auf Komponente I übertragen wird. Entsprechend ergibt sich auch die zwischen den Komponenten I und III netto auf Komponente I übertragene Entropie ΔS , die wiederum durch die (externen) Entropieströme verursacht wird. Die Enthalpie des Kondensats, das vom Kondensator in den Verdampfer strömt, taucht in (3.17) jedoch nicht auf, da es sich im Sinne der hier gewählten Bilanzierung dabei um einen *internen* Enthalpiestrom handelt: Der Enthalpiestrom verlässt den Kondensator und tritt in den Verdampfer ein, die allerdings beide in der (abstrakten) Komponente III enthalten sind.

Die Irreversibilitäten lassen sich bis zu einem gewissen Grad beliebig zwischen den Komponenten aufteilen, da die entropischen Mitteltemperaturen einen weiteren Freiheitsgrad darstellen. Irreversibilitäten, die durch treibende Temperaturdifferenzen bei der Wärmeübertragung zwischen Adsorber und Speicher entstehen, können beispielsweise entweder in $\Delta S_{\text{irr},1}$ oder auch in $\Delta S_{\text{irr},2}$ berücksichtigt werden, bei entsprechend angepassten entropischen Mitteltemperaturen. Irreversibilitäten aufgrund der Differenzen zwischen den externen Temperaturen der Antriebswärmequelle T_{reg} bzw. der Mitteltemperaturwärmesenke T_{Tj} und der am Adsorber aufgenommenen bzw. freiwerdenden Wärmen⁵ können sowohl dem Adsorber (Komponente I, $\Delta S_{\text{irr},1}$) oder dem im Speicher integrierten wärmezuführenden Heizer und dem ebenfalls im Speicher integrierten wärmeabführenden Kühler zugeordnet werden (dann Komponente II, $\Delta S_{\text{irr},2}$). Zusätzliche interne Verluste in Speicher und Adsorber können eindeutig in $\Delta S_{\text{irr},2}$ bzw. $\Delta S_{\text{irr},1}$, bilanziert werden. Mit dem Arbeitsfluid verbundene Irreversibilitäten, die zwischen Kondensator oder Verdampfer verursacht werden, etwa bei der Drosselung des Kondensats, werden $\Delta S_{\text{irr},3}$ zugeschlagen. Die bei der Zyklierung des Arbeitsfluids entstehenden Irreversibilitäten, z. B. bei Temperaturerhöhung zwischen Verdampfer und Adsorber und -erniedrigung von Adsorber zu Kondensator, können wieder entweder in Komponente I oder Komponente III bilanziert werden.

Eine direkte Ankopplung der Antriebswärmequelle und der Rückkühlungseinheit an den Speicher, was sich in Gleichung (3.16) durch die Wärmemengen Q_{ht} und Q_{cl} und die entsprechenden entropischen Mitteltemperaturen T_{ht} und T_{cl} ausdrückt, hat dabei einen wichtigen Einfluss auf die Betriebsweise des Adsorptionssystems: Bei einer entsprechenden Regelung dient der thermische Speicher dann nicht nur zur internen Wärmerückgewinnung, sondern auch zur Pufferung von Antriebswärme, die über einen Heizer von der Hochtemperaturwärmequelle zugeführt wird. Weiterhin wird im unteren Bereich des Speichers die auf mittlerem Temperaturniveau anfallende Wärme zwischengespeichert. Diese Wärme kann so kontinuierlich an die Mitteltemperaturwärmesenke abgeführt werden.

3.2. Stationäres Modell

Auf Basis eines idealen Adsorptionszyklus kann in einem ersten Schritt das Effizienzpotential eines Adsorptionspaars bei vorgegebener Temperaturdifferenz zwischen Kondensator und Verdampfer, dem sogenannten *Temperaturhub*, sowie der maximalen Antriebs- und der minimalen Adsorptionstemperatur mittels eines einfachen stationären Energiebilanz-Modells abgeschätzt werden. Da für die Beschreibung der Adsorptionsvorgänge ausschließlich Gleichgewichtsdaten verwendet und die Einflüsse der Adsorptionskinetik vernachlässigt werden, ergibt sich eine relativ kurze Rechenzeit. Der Adsorber wird genau wie Verdampfer und Kondensator über jeweils einen Temperaturknoten abgebildet, die zumindest enthaltenes Arbeitsfluid und den Wärmeübertrager umfassen. Verdampfer und Kondensator sind noch weiter idealisiert: Sie ändern ihre Temperatur im Zyklenverlauf

⁵Diese Irreversibilitäten werden von Meunier, Poyelle und LeVan (1997) als Verluste der *externen thermischen Kopplung* bezeichnet.

nicht. Weiterhin befinden sich gasförmige und flüssige Phase in beiden Komponenten jederzeit im Gleichgewicht.

In der Literatur finden sich vergleichbare Energiebilanzmodelle (Núñez 2001; Schick Tanz, Hügnell und S. Henninger 2012), die ebenfalls zur Abschätzung des *COP* verwendet werden können, insbesondere im Hinblick auf das verwendete Adsorptionspaar und die externen Temperaturen. Die Energiebilanzen des in dieser Arbeit vorgestellten Modells werden ähnlich wie in einer Reihe von transienten Modellen zur Untersuchung von Adsorptionsmaschinen (Ben Amar, Sun und Meunier 1996; Cacciola und Restuccia 1995; Chua et al. 2004; Hassan, Mohamad und Bennacer 2011; Karagiorgas und Meunier 1987; Khan et al. 2008; Miltkau und Dawoud 2002; Schick Tanz und Núñez 2009; Uyun et al. 2009) aufgestellt.

Darüber hinaus erlaubt das hier beschriebene Modell auch die Untersuchung des Potentials der idealen Wärmerückgewinnung sowie zweier realer Wärmerückgewinnungskonzepte. Es handelt sich um eine Weiterentwicklung des von Schwamberger, Joshi und Schmidt (2011) veröffentlichten Modells. Es zeichnet sich wegen der Verwendung der energiebilanzkonsistenten Adsorptionsenthalpie nach der Clausius-Clapeyron-Gleichung (2.30), wegen der isotheren Wärmekapazität nach (2.67) sowie wegen der vollständigen Berücksichtigung des Realgasverhaltens des Arbeitsfluids durch eine sehr hohe Konsistenz und Genauigkeit aus.

Beides zeigt sich insbesondere durch sehr kleine Residuen in den über einen Zyklus integrierten und bilanzierten Zustandsvariablen Energie und Entropie.⁶ Da bei der Rückgewinnung eines großen Anteils der während des Adsorptionshalbzyklus freiwerdenden Wärme auch die von außen zugeführte Antriebswärme deutlich sinkt, sind diese Residuen bei der Entropieanalyse, aber auch schon bei der Berechnung des *COP* störend. Schließlich erfolgt die (numerische) Integration der Energiegleichungen mit einer festgelegten Genauigkeit, sodass bei den integralen Werten eine hohe Genauigkeit erreicht wird und Fehlerabschätzungen möglich werden. Für die Entropiebilanzierung und -analyse werden innerhalb des Modells detailliert alle stationär erfassbaren Entropieproduktionen in den einzelnen Komponenten quantifiziert.

Die im realen System aufgrund von Verlusten immer nur partiell realisierbare interne Wärmerückgewinnung kann im Modell über einen integralen Verlustfaktor bzw. -parameter näherungsweise berücksichtigt werden. Die Berechnung des *COP* mit einer idealisierten internen Wärmerückgewinnung dient hingegen zur Bestimmung einer oberen Schranke für die gegebenen externen Temperaturen sowie den betrachteten Adsorber und das zugehörige Adsorptionspaar. Die berechneten Effizienzen stellen dann eine thermodynamische Grenze unter Berücksichtigung der Materialeigenschaften dar. Die Berechnung des *COP* ohne jegliche Wärmerückgewinnung erlaubt die Abschätzung einer mit geringem apparativen Aufwand erreichbaren Effizienz. Empirisch zeigt sich, dass eine mäßige Wärmerückgewinnung zumindest die zusätzlich in einem realen System vorhandenen und im stationären Modell nicht abgebildeten Verlustfaktoren ausgleichen kann.

Bei der idealisierten internen Wärmerückgewinnung werden Wärmeverluste des Speichers an die Umgebung und Vermischungsverluste im Speicher nicht berücksichtigt. Weiterhin sind auch die Verluste in Adsorber, Verdampfer und Kondensator durch thermische und stoffliche Kurzschlüsse sowie weiterer Wärmeverluste an die Umgebung im stationären Modell nicht abgebildet. Mittels einer Abschätzung der treibenden Temperaturdifferenzen über den in den Adsorber integrierten Wärmeübertrager (Fluid-Adsorbens-Übergang)⁷ kann jedoch eine Verlustquelle abgeschätzt werden, etwa durch Verwendung typischerweise auftretender Temperaturdifferenzen. Diese Temperaturdifferenzen sind leistungsabhängig, und müssen für unterschiedliche Heiz- und Kälteleistungen der Maschinen neu ermittelt oder abgeschätzt werden, da im stationären Modell neben den treibenden

⁶Aufgrund des instationären Arbeitsweise muss bei einer Adsorptionswärmepumpe die Bilanzierung und damit auch die (numerische) Integration über einen vollständigen Zyklus durchgeführt werden. Inkonsistenzen haben daher einen deutlich höheren Einfluss als bei stationären Prozessen. Bei einer Absorptionswärmepumpe ist eine hinreichend konsistente Bilanzierung entsprechend wesentlich einfacher.

⁷Die Nomenklatur ist in der Literatur nicht eindeutig. Unter dem *Adsorber* versteht man entweder genau der Wärmeübertrager mit aufgebracht Adsorbens oder auch das gesamte Adsorptionsmodul mit weiteren Bestandteilen.

3. Idealisierte Zyklen, stationäre Modellierung und entropische Analyse

Temperaturdifferenzen am Adsorber keinerlei Leistungseffekte berücksichtigt sind.⁸ Die Bestimmung der möglichen Nutzleistung und Untersuchungen zu instationären Effekten erfolgt nur im transienten Modell.

Eine evakuierte Kammer, die die drei Komponenten Adsorber, Verdampfer und Kondensator beinhaltet, wird hier als Adsorptionsmodul bezeichnet. Weiterhin sind (meist passive) Ventile enthalten, die einen Druckausgleich zwischen Verdampfer und Kondensator verhindern (Rückschlagventile, Expansionsventil). Aus der energetischen und entropischen Bilanzierung der Komponenten innerhalb dieses Moduls leiten sich die Hauptgleichungen des stationären Modells ab. Die Ventile werden dabei nicht weiter betrachtet.

Die Bilanzräume umfassen für jede der drei Komponenten zumindest den metallischen Wärmeübertrager (Gehäuse, Verrohrung, Wärmeübertragerelemente wie beispielsweise Lamellen, Fixierungselemente, ...) und das im jeweiligen Wärmeübertrager vorhandene Arbeitsfluid. Dazu gehört insbesondere auch das Reservoir im Verdampfer bzw. der Verdampferpool, dessen Füllstand im Zyklusverlauf schwankt. Zusätzlich werden im Falle des Adsorbers das Adsorbens und gegebenenfalls eine Binderkomponente berücksichtigt. Optional kann auch das im Adsorberwärmeübertrager vorhandene Wärmeträgerfluid zur thermischen Masse des Adsorbers addiert werden.

Wie beschrieben sind Wärme- und Massenverluste an die Umgebung und zu den anderen Komponenten und auch das Wärmeträgerfluid in Verdampfer und Kondensator nicht im Modell enthalten. Ein endlicher Wärmeübertrager, der bei endlicher Leistung zu einer endlichen treibenden Temperaturdifferenz am Adsorber führt, wird ausgehend von einem vollständig idealen Prozess als erste Nichtidealität berücksichtigt. Weitere Nichtidealitäten wie Wärme- und Massenverluste sollen auf dem hohen Abstraktionsniveau des stationären Modells noch nicht abgebildet werden. Im transienten Modell (siehe Kapitel 4), mit dem neben der Leistungsbestimmung auch spezifische anlagentechnische Realisierungen untersucht werden können, werden diese Verluste dann betrachtet.

3.2.1. Adsorber

Für den Adsorber kann die innere Energie U vereinfachend als Summe aus den inneren Energien des Wärmeübertragers (inklusive aller weiteren thermischen Massen wie Aufhängungen, Verschraubungen, weitere Verrohrung wie Verteil-, Sammel- und Anschlussrohre außerhalb des Adsorbers und ggf. auch das im Adsorber befindliche Wärmeträgerfluid mit temperaturunabhängig und konstant angenommener Dichte), des Adsorbens und des Adsorbats dargestellt werden:

$$U = U_{\text{hx}} + U_{\text{s}} + U_{\text{a}} = m_{\text{hx}}u_{\text{hx}} + m_{\text{s}}u_{\text{s}} + m_{\text{a}}u_{\text{a}} . \quad (3.18)$$

Das zugehörige totale Differential $dU(p, T, m_{\text{hx}}, m_{\text{s}}, m_{\text{a}})$ lautet dann

$$dU = m_{\text{hx}}du_{\text{hx}} + m_{\text{s}}du_{\text{s}} + dU_{\text{a}} , \quad (3.19)$$

wobei bereits $dm_{\text{hx}} = dm_{\text{s}} = 0$ verwendet wurde.

Für jede homogene kondensierte Phase – und als solche sollen sowohl Wärmeübertrager als auch das Adsorbens betrachtet werden – lauten die partiellen Ableitungen der spezifischen inneren Energie u nach den in der Modellierung leicht zugänglichen Variablen T und p

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = c_p - pv\alpha = c_p - \frac{p\alpha}{\rho} , \quad (3.20)$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T - p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + pv\beta = -\frac{T\alpha}{\rho} + \frac{p\beta}{\rho} . \quad (3.21)$$

⁸Es wäre möglich, auch treibende Temperaturdifferenzen an Kondensator und Verdampfer abzubilden. Zusammen mit einer leistungsabhängigen Zunahme der Temperaturdifferenzen an allen Wärmeübertragern könnte dann die Systemeffizienz leistungsabhängig bestimmt werden.

Dabei wurde die Maxwell-Relation $(\partial s/\partial p)_T = -\partial^2 g/(\partial T \partial p) = -(\partial v/\partial T)_p$ verwendet. Damit lautet das Differential der spezifischen inneren Energie

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T dp = \left(c_p - \frac{p\alpha}{\rho}\right) dT + \frac{1}{\rho}(p\beta - T\alpha)dp \quad (3.22)$$

Weiterhin wird angenommen, dass Adsorbens und Wärmeübertrager inkompressibel sind, d. h. dass die zugehörigen isothermen Kompressibilitäten $-\rho(\partial v/\partial p)_T \equiv \beta$ verschwinden, was bei Festkörpern und meist auch allgemein bei kondensierten Phasen eine sehr gute Näherung darstellt. Im Allgemeinen hängt damit die Wärmekapazität weiterhin von Temperatur und Druck ab, $c_p = c_p(p, T)$. Zur Modellvereinfachung und wegen der sehr geringen Abweichung von den realen Materialeigenschaften wird die Wärmekapazität jedoch häufig druckunabhängig gewählt, d. h. $c_p = c_p(T)$.⁹ Dann muss auch der isobare Expansionskoeffizient α verschwinden, denn für das totale Differential dh gelten die Integrabilitätsbedingungen $0 = (\partial c_p(T)/\partial p)_T = \partial^2 h/(\partial p \partial T) = (\partial v/\partial T)_p = v\alpha$. Für Aluminium und Kupfer betragen die mittleren isobaren (volumetrischen) Expansionskoeffizienten α im Temperaturbereich zwischen 0 und 100 °C ungefähr $71 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bzw. $50 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (Grote und Feldhusen 2012, siehe Anh. D6 Tabelle 10). Die Vernachlässigung von $p\alpha/\rho$ gegenüber c_p im ersten Summanden von (3.22) ist damit bei den geringen auftretenden Drücken möglich.¹⁰ Eine Vernachlässigung des zweiten Terms von (3.22), d. h. diejenige von $T\alpha/(\rho c_p) \cdot dp/dT = 10^{-11} \times dp/d \log T$, ist weniger offensichtlich, für die hier betrachteten Prozesse aber dennoch mit sehr hoher Genauigkeit möglich.

Verwendet man nun entsprechend $\alpha = \beta = 0$ in (3.22), so ergibt sich $du = du(T) = c_p(T)dT = dh$. Damit gilt

$$c_V \equiv (\partial u/\partial T)_V = c_p ; \quad (3.23)$$

die Wärmekapazitäten bei konstantem Druck und Volumen entsprechen sich also. Damit verlieren die Subskripte p und V ihre Aussagekraft und werden deshalb im Folgenden meist fortgelassen, und entsprechend gilt $c_{\text{hx}} \equiv c_{p, \text{hx}}$ und $c_s \equiv c_{p, s}$.

Im Gegensatz zu den konstant bleibenden Massen von Wärmeübertrager m_{hx} und Adsorbens m_s ist die Masse des Adsorbats m_a variabel. Damit ergibt sich die Ableitung nach der Zeit bzw. die linke Seite des Energiesatzes (2.120) zu

$$\frac{dU}{dt} = m_{\text{hx}} \frac{du_{\text{hx}}}{dt} + m_s \frac{du_s}{dt} + \frac{dU_a(T, x)}{dt} \approx (m_{\text{hx}}c_{\text{hx}} + m_s c_s) \frac{dT}{dt} + \frac{dH_a(T, x)}{dt} . \quad (3.24)$$

Für die adsorbierte Phase wird die innere Energie mittels der Enthalpie angenähert. Wegen der im Vergleich zur Gasphase hohen Dichte bzw. wegen des geringen spezifischen Volumens der adsorbierten Phase und der als gering angenommenen isothermen Kompressibilität α_{T_a} ist dies zulässig, solange keine extrem hohen Genauigkeitsanforderungen gestellt werden (siehe auch (2.58)). Eine thermodynamisch konsistente Bilanz, die insbesondere bei der Anwendung des stationären Modells für die Zyklenanalyse sehr wichtig ist, wird durch diese Näherung nicht beeinträchtigt. Andererseits ist die hier beschriebene Näherung beispielsweise in Anbetracht der typischerweise erreichten Genauigkeiten bei den Adsorptionsgleichgewichten (Modell und Messdaten) völlig ausreichend.

Nun kann für das Differential der Adsorbatphase dH_a der Ausdruck aus (2.59) verwendet werden, allerdings nicht mit molaren, sondern hier mit massenbezogenen (spezifischen) Größen $c_{x,a}$, q_{st} und h_g . Dann folgt

$$dH_a \approx m_s x (c_{x,a} dT + (h_g - q_{\text{st}}) dx) . \quad (3.25)$$

Für das Differential der inneren Energie des Gesamtsystems ergibt sich dann näherungsweise

$$dU = \left(m_{\text{hx}}c_{\text{hx}} + m_s(c_s + xc_{x,a})\right) dT + m_s(h_g - q_{\text{st}}) dx . \quad (3.26)$$

⁹Die thermodynamische Konsistenz des Modells ist dennoch gewährleistet.

¹⁰Mit dem Sättigungsdampfdruck von Wasser bei 60 °C gilt für Aluminium und Kupfer $p_{\text{sat}}(60^\circ\text{C})\alpha/(\rho c_p) < 10^{-6}$.

3. Idealisierte Zyklen, stationäre Modellierung und entropische Analyse

Damit folgt für die Energiebilanz nach (2.120)

$$\begin{aligned} \left(m_{\text{hx}} c_{\text{hx}} + m_{\text{s}} (c_{\text{s}} + x c_{x,\text{a}}) \right) \frac{dT}{dt} + m_{\text{s}} \left(h_{\text{g}}(p, T) - q_{\text{st}} \right) \frac{dx}{dt} \\ = \dot{Q} + \dot{m}_{\text{in}} h_{\text{g}}^{\text{sat}}(T_{\text{ev}}) - \dot{m}_{\text{out}} h_{\text{g}}(p, T) . \end{aligned} \quad (3.27)$$

Dabei bezeichnet \dot{Q} die vom Adsorber auf das Wärmeträgerfluid übertragene Wärmeleistung, da keine weiteren Wärmeströme auftreten: Die in realen Maschinen auftretenden thermischen Verluste an andere Komponenten und an die Umgebung werden vernachlässigt.

Zusammen mit der Massenbilanz für das Arbeitsfluid am Adsorber,

$$m_{\text{s}} \frac{dx}{dt} = \dot{m}_{\text{in}} - \dot{m}_{\text{out}} = \begin{cases} \dot{m}_{\text{in}} , & \text{Adsorption,} \\ -\dot{m}_{\text{out}} , & \text{Desorption,} \end{cases} \quad (3.28)$$

wobei hier der Massenstrom \dot{m}_{in} für die Desorption und der Massenstrom \dot{m}_{out} für die Adsorption verschwinden, ergibt sich aus (3.27)

$$\begin{aligned} \dot{Q} = \left(m_{\text{hx}} c_{\text{hx}} + m_{\text{s}} (c_{\text{s}} + x c_{x,\text{a}}(T)) \right) \frac{dT}{dt} \\ - m_{\text{s}} \frac{dx}{dt} \begin{cases} q_{\text{st}}(x, T) - \left(h_{\text{g}}(p, T) - h_{\text{g}}^{\text{sat}}(T_{\text{ev}}) \right), & \text{Adsorption,} \\ q_{\text{st}}(x, T), & \text{Desorption.} \end{cases} \end{aligned} \quad (3.29)$$

Dabei wurde angenommen, dass die Temperaturänderung des Gases im Adsorptionsfall im Adsorber, im Desorptionsfall im Kondensator geschieht.

Für eine vereinfachte Notation bietet es sich an, die spezifische Wärmekapazität des Gesamtsystems aus Adsorbens und Adsorbat zu definieren:

$$c_{\text{sa}}(x, T) \equiv c_{\text{s}} + x c_{x,\text{a}}(T) . \quad (3.30)$$

Entsprechend des Betriebszustands und der Auslegung des Wärmeübertragers stellen sich in einer realen Maschine zwischen Wärmeträgerfluid und Adsorber bzw. Adsorbens finite treibende Temperaturdifferenzen ein:

$$\Delta T = |T_{\text{fl}} - T| . \quad (3.31)$$

Während des Adsorptionshalbzyklus wird Wärme abgeführt. Folglich ist die Fluidtemperatur T_{fl} geringer als die Adsorbtemperatur¹¹ T , also $T_{\text{fl}} \lesssim T$. Im Desorptionshalbzyklus wird Wärme zugeführt und es gilt $T_{\text{fl}} \gtrsim T$. Die Adsorbtemperatur T ist relevant für die Thermodynamik am Adsorber, insbesondere zur Bestimmung der Adsorptionsgleichgewichte und damit zusammen mit dem Druck für Beladung und Beladungsänderung. Die Fluidtemperatur T_{fl} ist relevant für die Ankopplung des Adsorbers an externe Wärmequellen und -senken sowie für die interne Wärmerückgewinnung.

Um auch im stationären Modell entropische Verluste an den Wärmeübertragern (bzw. entropische Verluste außerhalb des Adsorbermoduls, bestehend aus Adsorber, Verdampfer und Kondensator) berücksichtigen zu können, wird eine feste treibende Temperaturdifferenz ΔT angenommen. Mittels experimenteller Ergebnisse, Herstellerdaten oder unterstützt durch das transiente Modell können die Temperaturdifferenzen in Abhängigkeit der Wärmeübertrager und des Betriebspunkts abgeschätzt werden.

Für klassische Adsorptionssysteme, bei denen kein oder nur ein relativ kleiner Teil der im Adsorptionshalbzyklus freiwerdenden Wärme zurückgewonnen werden kann, spielen die Verluste

¹¹Der Begriff *Adsorbtemperatur* wird hier synonym mit der (mittleren) *Adsorbenstemperatur* verwendet und jeweils mit T bezeichnet, da nur eine gemeinsame (homogene) Temperatur für Wärmeübertrager und Adsorbens angenommen wird.

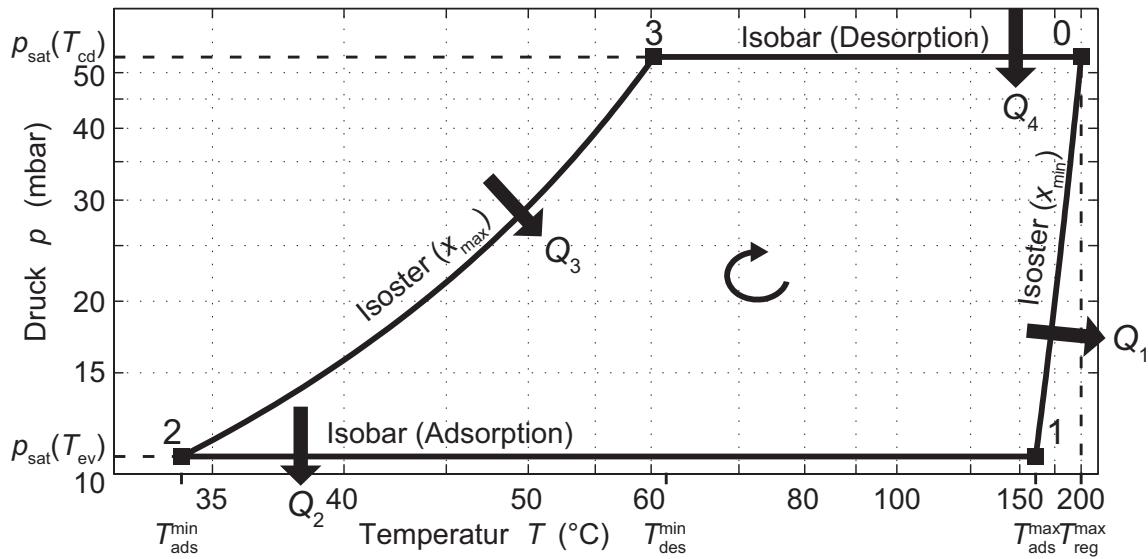


Abbildung 3.2.: Clapeyron-Diagramm eines idealen Adsorptionszyklus 0-1-2-3 zum Temperaturtripel 8/34/200°C für das Adsorptionspaar Zeolith 13X/Wasser. Adsorptions- (0-2) und Desorptionshalbzyklen (2-0) umfassen jeweils eine isostere (0-1, 2-3) und eine isobare (1-2, 3-0) Phase. Treibende Temperaturdifferenzen über die Wärmeübertrager sind nicht berücksichtigt ($\Delta T = 0$).

aufgrund treibender Temperaturdifferenzen am Wärmeübertrager eine untergeordnete Rolle. In diesem Falle werden durch die Diskrepanz zwischen der (konstanten) Antriebstemperatur des Systems und der Fluidtemperatur, bei der die im Desorptionshalbzyklus aufgenommene Wärme am Adsorber benötigt wird, größere Verluste verursacht (Meunier, Poyelle und LeVan 1997).

Im einfachsten Fall besteht ein idealisierter Adsorptionszyklus für Wärmetransformationsanwendungen aus zwei Isosteren und zwei Isobaren (siehe Abbildung 3.2).

- Zunächst wird während der ersten Phase des Adsorptionshalbzyklus der Adsorber beginnend von der maximalen Regeneriertemperatur T_{reg}^{max} isoster heruntergekühlt. Dabei wird kontinuierlich Gas adsorbiert, bis der Druck vom Kondensator- auf den Verdampferdruck abgefallen ist. Dann wird der Adsorber hydraulisch mit dem Verdampfer gekoppelt. Dort verdampft Gas unter Wärmeaufnahme und strömt zum Adsorber. Der weitere Adsorptionshalbzyklus verläuft nun isobar. Ist schließlich die minimale Rückkühltemperatur T_{ads}^{min} erreicht und gleichzeitig bei nicht limitierender Kinetik auch die zugehörige minimale Gleichgewichtsbeladung, so endet der Adsorptionshalbzyklus. Nun wird der Adsorber vom Verdampfer getrennt.
- Im anschließenden Desorptionshalbzyklus wird der Adsorber geheizt. Der erste Abschnitt des Desorptionshalbzyklus erfolgt wieder isoster. Wird durch die Temperaturerhöhung des Adsorbers der Kondensatordruck erreicht, so wird der Adsorber hydraulisch mit dem Kondensator gekoppelt und der weitere Prozess erfolgt isobar. Das desorbierte Arbeitsmittel strömt in den Kondensator und kondensiert unter Wärmeabgabe. Schließlich wird wieder der Ausgangszustand bei zugehöriger minimaler Gleichgewichtsbeladung und maximaler Temperatur T_{reg}^{max} erreicht.

Dieser idealisierte zyklische Prozess wird mittels des stationären Modells untersucht. Mit (3.29) lässt sich die während des Adsorptionshalbzyklus freiwerdende Wärme sowie die während des Desorptionshalbzyklus aufgewendete Wärme bestimmen. Im Folgenden werden die Energieumsätze

3. Idealierte Zyklen, stationäre Modellierung und entropische Analyse

in den vier idealisierten Teilprozessen aus Abbildung 3.2 abgeleitet sowie die im Prozessablauf auftretenden Irreversibilitäten bestimmt.

Adsorptionshalbzyklus Der Adsorptionshalbzyklus beginnt zum Zeitpunkt $t = t_0$ zunächst mit der isosteren Phase¹², die zum Zeitpunkt t_1 endet. Die sich direkt anschließende isobare Phase endet zum Zeitpunkt t_2 .

Im gesamten Adsorptionshalbzyklus wird der Adsorber gekühlt. Die Fluidtemperatur sinkt dabei von der maximalen Regeneriertemperatur $T_{\text{reg}}^{\text{max}}$ auf die minimale Adsorptionstemperatur $T_{\text{ads}}^{\text{min}}$ ab. Mit (3.29) und mit der minimalen Beladung

$$x_{\text{min}} = x(p_{\text{cd}}, T_{\text{reg}}^{\text{max}}) \quad (3.32)$$

gilt dabei für die dem Adsorber von außen über den Wärmeübertrager zugeführte Wärme (siehe auch Abbildung 3.2)

$$\begin{aligned} Q_{\text{ads}} &= \int_{\text{Adsorption}} \delta Q = \underbrace{Q_1}_{\text{isostere Phase}} + \underbrace{Q_2}_{\text{isobare Phase}} \\ &= \int_{t_0}^{t_1} \dot{Q}(T, x_{\text{min}}, p(T, x_{\text{min}})) dt + \int_{t_1}^{t_2} \dot{Q}(T, x(p_{\text{ev}}, T), p_{\text{ev}}) dt, \end{aligned} \quad (3.33)$$

wobei T die Temperatur des Adsorbers und $x_{\text{min}} \equiv x(p_{\text{cd}}, T_0)$ die minimale am Ende der Desorption erreichte (Gleichgewichts-)Beladung bezeichnet. T_0 bezeichnet die am Ende der Desorption am Adsorber erreichte Temperatur.

Das (wegabhängige) Differential der über den Wärmeübertrager ins System eingebrachten Wärme ist

$$\delta Q = (\delta Q/dT)_x dT + (\delta Q/dx)_T dx. \quad (3.34)$$

In den isosteren Phasen verschwindet $(\delta Q/dx)_T dx$ oder entsprechend der linear von der Beladungsänderung dx/dt abhängige zweite Term aus (3.29). Damit beträgt die übertragene Wärme Q_1 im Adsorptionshalbzyklus durch Integration über die Temperatur des Adsorbers T

$$Q_1 = \int_{T_0}^{T_1} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{x_{\text{min}}} dT = \int_{T_0}^{T_1} \{ m_{\text{hx}} c_{\text{hx}} + m_{\text{s}} c_{\text{sa}}(T, x_{\text{min}}) \} dT. \quad (3.35)$$

Wegen $T_0 \geq T_1$ folgt $Q_1 \leq 0$, die Wärme wird also vom Adsorber an das Wärmeträgerfluid abgegeben. Die maximale Fluidtemperatur $T_{\text{reg}}^{\text{max}}$ erreicht der Adsorber wegen der treibenden Temperaturdifferenz zwischen Fluid und Adsorber ΔT nicht, sondern nur die Temperatur

$$T_0 \equiv T(t_0) = T_{\text{reg}}^{\text{max}} - \Delta T. \quad (3.36)$$

Die maximale Fluidtemperatur $T_{\text{ads}}^{\text{max}}$, unterhalb derer die Beladung zunimmt bzw. die Adsorption beginnt, berechnet sich zu

$$T_1 \equiv T(t_1) = T_{\text{ads}}^{\text{max}} + \Delta T = \operatorname{argmin}_T (x(T, p_{\text{ev}}) - x_{\text{min}})^2. \quad (3.37)$$

Dabei wird diejenige Temperatur T gesucht, bei der die Gleichgewichtsbeladung $x(p_{\text{ev}}, T)$ bei Verdampfendruck gleich der minimalen Beladung x_{min} aus (3.32) ist.

Die Druckänderung von p_{cd} nach p_{ev} innerhalb der isosteren Phase wird in (3.35) entsprechend (3.27) nicht berücksichtigt, da die resultierenden Energie- und Entropieänderungen der kondensierten Phase vernachlässigbar klein sind.

¹²Obwohl während eines isosteren Prozesses gerade keine Beladungsänderung und insbesondere auch keine Adsorption auftritt, wird die Sequenz aus isostere Phase und isobare Adsorptionsphase als *Adsorptionshalbzyklus* bzw. *Kühlphase* bezeichnet. Entsprechendes gilt für die Bezeichnungen *Desorptionshalbzyklus* bzw. *Heizphase*.

In der isobaren Adsorptionsphase ändert sich die Beladung. Mittels des Differentials der Beladung

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial x}{\partial p} \right)_T dp \quad (3.38)$$

kann (3.34) in Abhängigkeit von Druck und Temperatur geschrieben werden:

$$\begin{aligned} \delta Q &= \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p dT + \left(\frac{\delta Q}{dp} \right)_T dp \\ &= \left\{ \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_x + \left(\frac{\delta Q}{dx} \right)_T \left(\frac{\partial x}{\partial T} \right)_p \right\} dT + \left(\frac{\delta Q}{dx} \right)_T \left(\frac{\partial x}{\partial p} \right)_T dp . \end{aligned} \quad (3.39)$$

Aus (3.29) ergibt sich die übertragene Wärme mit $dp = 0$ zu

$$\begin{aligned} Q_2 &= \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{p_{ev}} dT \\ &= \int_{T_1}^{T_2} \left\{ \underbrace{m_{hx} c_{hx} + m_s c_{sa}(T, x(p_{ev}, T))}_{\text{sensibel}} \right. \\ &\quad \left. - m_s \left[\underbrace{q_{st}(x(p_{ev}, T), T)}_{\text{sorptiv}} - \underbrace{h_g(p_{ev}, T) + h_g^{\text{sat}}(T_{ev})}_{\text{Überhitzung}} \right] \left(\frac{\partial x}{\partial T} \right)_{p_{ev}} \right\} dT , \end{aligned} \quad (3.40)$$

wobei am Ende der Adsorption die minimale Adsorbtemperatur

$$T_2 \equiv T(t_2) = T_{\text{ads}}^{\text{min}} + \Delta T \quad (3.41)$$

erreicht wird. Entsprechend befindet sich dann Fluid der minimalen verfügbaren Temperatur $T_{\text{ads}}^{\text{min}}$ im Adsorber. Die Temperaturabsenkung am Adsorber ($T_2 < T_1$) führt zur Adsorption von Arbeitsmittel.

Das Integral in (3.40) lässt sich in folgende Wärmeanteile aufteilen:

- Die ersten beiden Summanden im Integranden entsprechen der *sensiblen* Wärme. Sie ist unabhängig von den Adsorptionsvorgängen und den damit verknüpften Stoffströmen und verschwindet folglich auch in der isothermen Phase nicht (siehe (3.35)). Sie wird über den Wärmeübertrager abgeführt.
- Der dritte Summand entspricht der beim Phasenübergang freiwerdenden Adsorptionsenthalpie, der *sorptiven* Wärme. Wegen $(\partial x / \partial T)_{p_{ev}} < 0$ gilt auch für die differentielle Wärme $m_s q_{st} (\partial x / \partial T)_{p_{ev}} < 0$. Damit folgt wegen des negativen Vorzeichens und der Integration in negativer Richtung, dass diese Wärme ebenfalls über den Wärmeübertrager abgeführt wird.
- Schließlich entspricht die Enthalpiedifferenz $\Delta h = h_g(p_{ev}, T) - h_g^{\text{sat}}(T_{ev}) > 0$ jener Wärme, die für die Temperaturerhöhung des vom Verdampfer in den Adsorber strömenden Arbeitsfluids von der Verdampfertemperatur T_{ev} auf die jeweilige Adsorbtemperatur T aufgewendet wird. Die Temperaturerhöhung des Dampfs – gleichbedeutend mit der *Überhitzung* von Satttdampf bei Verdampfertemperatur T_{ev} zu überhitztem Dampf bei Adsorbtemperatur T ¹³ – erfolgt mit einer finiten Temperaturdifferenz und ist damit irreversibel. Durch das umgekehrte Vorzeichen im Vergleich zur Adsorptionswärme verringert sich die über den Wärmeübertrager abzuführende Wärme.

¹³Die Adsorbtemperatur liegt oberhalb der Sättigungstemperatur zum Verdampfendruck p_{ev} .

3. Idealierte Zyklen, stationäre Modellierung und entropische Analyse

Der letztgenannte Term wird im Folgenden meist unter der sorptiven Wärme subsumiert, da auch die Überhitzung unmittelbar mit der Adsorption des Arbeitsfluids verbunden ist und der Term bei qualitativen Betrachtungen vernachlässigt werden kann (und auch quantitativ nur eine untergeordnete Rolle spielt).

Um die insgesamt ausgetauschte Wärmemenge wie in (3.63) direkt mit einem Integral $Q_{\text{ads}} = \int (\delta Q)_{\text{ads}} = \int (\delta Q/dT)_{\text{ads}} dT \leq 0$ berechnen zu können, wird noch eine stückweise definierte differentielle Wärmemenge für den Adsorptionshalbzyklus eingeführt:

$$0 \leq \left(\left(\frac{\delta Q}{dT} \right) (T) \right)_{\text{ads}} \equiv m_s \alpha (T - \Delta T) \equiv m_s \left(\left(\frac{\delta q}{dT} \right) (T) \right)_{\text{ads}} \equiv \begin{cases} (\delta Q/dT)_{x_{\min}}, & T \geq T_1, \\ (\delta Q/dT)_{p_{\text{ev}}}, & T < T_1, \end{cases} \quad (3.42)$$

wobei $(\delta Q)_{\text{ads}} \equiv (\delta Q/dT)_{\text{ads}} dT$. Die Hilfsgröße $\alpha(T)$ wird zum Zwecke der Vereinfachung der Gleichungen (3.63) und (3.64) eingeführt.

Die Entropieproduktion, die von der irreversiblen Temperaturerhöhung des Arbeitsfluids beim Einströmen in den Adsorber herrührt, ergibt sich nach (2.125) aus der Differenz zwischen der reversiblen Entropiezunahme durch die Temperaturerhöhung und der bei Adsorbertemperatur auf das Arbeitsfluid übertragenen Entropie:

$$S_{\text{irr}}^{\text{super}} = m_s \int_{T_1}^{T_2} \left\{ \frac{h_g^{\text{sat}}(T_{\text{ev}}) - h_g(p_{\text{ev}}, T)}{T} - (s_g^{\text{sat}}(T_{\text{ev}}) - s_g(p_{\text{ev}}, T)) \right\} \left(\frac{\partial x}{\partial T} \right)_{p_{\text{ev}}} dT. \quad (3.43)$$

Desorptionshalbzyklus Entsprechend der Berechnungen für den Adsorptionshalbzyklus ergibt sich für den in der Desorptionshalbzyklus übertragene Wärme (siehe auch Abbildung 3.2)

$$\begin{aligned} Q_{\text{des}} &= \int_{\text{Desorption}} \delta Q = \underbrace{Q_3}_{\text{isostere Phase}} + \underbrace{Q_4}_{\text{isobare Phase}} \\ &= \int_{t_2}^{t_3} \dot{Q}(T, x_{\text{max}}, p(T, x_{\text{max}})) dt + \int_{t_3}^{t_4} \dot{Q}(T, x(p_{\text{cd}}, T)) dt. \end{aligned} \quad (3.44)$$

Die während der isosteren Phase übertragene Wärme Q_3 beträgt im Desorptionshalbzyklus

$$Q_3 = \int_{T_2}^{T_3} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{x_{\text{max}}} dT = \int_{T_2}^{T_3} \{ m_{\text{hx}} c_{p, \text{hx}} + m_s c_{\text{sa}}(T, x_{\text{max}}) \} dT, \quad (3.45)$$

wobei $x_{\text{max}} \equiv x(p_{\text{ev}}, T_2)$ die maximale am Ende der Adsorption erreichte (Gleichgewichts-)Beladung bezeichnet und die minimale Temperatur am Adsorber $T_2 = T_{\text{ads}}^{\text{min}} + \Delta T$ um die treibende Temperaturdifferenz ΔT gegenüber der Fluidtemperatur erhöht ist. Die minimale Fluidtemperatur $T_{\text{reg}}^{\text{min}}$, oberhalb derer die Beladung abnimmt bzw. die Desorption beginnt, berechnet sich zu

$$T_{\text{des}}^{\text{min}} - \Delta T = T_3 \equiv T(t_3) = \text{argmin}_T (x(T, p_{\text{cd}}) - x_{\text{max}})^2. \quad (3.46)$$

Da $T_2 \leq T_3$ folgt $Q_3 \geq 0$. Die Druckänderung von p_{ev} nach p_{cd} innerhalb der isosteren Phase wird wieder vernachlässigt.

Aus (3.29) ergibt sich die während der isobaren Desorptionsphase übertragene Wärme mit $dp = 0$ ähnlich wie bei der Adsorption zu

$$\begin{aligned} Q_4 &= \int_{T_3}^{T_4} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{p_{\text{cd}}} dT \\ &= \int_{T_3}^{T_4} \left\{ \underbrace{m_{\text{hx}} c_{\text{hx}} + m_s c_{\text{sa}}(T, x(p_{\text{cd}}, T))}_{\text{sensibel}} - \underbrace{m_s q_{\text{st}}(x(p_{\text{cd}}, T), T)}_{\text{sorptiv}} \left(\frac{\partial x}{\partial T} \right)_{p_{\text{cd}}} \right\} dT, \end{aligned} \quad (3.47)$$

wobei $T_4 = T_0$ aufgrund der Zyklizität. Hier lässt sich der Integrand in *sensible* (erste beiden Summanden im Integranden) und *sorptive* (letzter Summand) Wärme aufteilen. Eine mit einer Temperaturänderung des Stoffstroms verknüpfte Wärme tritt hier nicht auf, da das Arbeitsfluid den Bilanzraum des Adsorbers mit Adsorbentemperatur verlässt.

Die Temperaturerhöhung (Integration in positiver Richtung) führt zur Desorption von Arbeitsmittel. Mit der betragsmäßig negativen differentiellen Wärme $m_s q_{st}(\partial x/\partial T)_{p_{ev}} < 0$ folgt dann, dass sowohl die sorptive als auch die sensible Wärme über den Wärmeübertrager zugeführt werden müssen. Da die innere Energie des Adsorbats näherungsweise seiner Enthalpie entspricht, gibt es anders als im Adsorptionshalbzyklus keine weiteren Terme bezüglich des Arbeitsfluids. Das desorbierte Arbeitsfluid strömt ohne Enthalpieänderung zum Kondensator. Erst dort wird es irreversibel auf Kondensatortemperatur abgekühlt und gibt die entsprechende sensible Wärme $Q_{desuper}$ an den Kondensator ab.

Die insgesamt abgegebene Wärmemenge kann wie bei der Adsorption direkt mit nur einem Integral $Q_{des} = \int (\delta Q)_{des} = \int (\delta Q/dT)_{des} dT \geq 0$ berechnet werden, worauf (3.63) basiert. Dazu wird nun auch eine stückweise definierte differentielle Wärmemenge für den Desorptionshalbzyklus eingeführt:

$$0 \leq \left(\frac{\delta Q}{dT}(T) \right)_{des} \equiv m_s \delta(T + \Delta T) \equiv m_s \left(\left(\frac{\delta q}{dT} \right)(T) \right)_{des} \equiv \begin{cases} (\delta Q/dT)_{x_{max}}, & T \leq T_3, \\ (\delta Q/dT)_{p_{cd}}, & T > T_3, \end{cases} \quad (3.48)$$

wobei entsprechend zur Definition bei der Adsorption zuvor nun $(\delta Q)_{des} \equiv (\delta Q/dT)_{des} dT$ gilt. Die Hilfsgröße $\delta(T)$ wird entsprechend zum Zwecke der Vereinfachung der Gleichungen (3.63) und (3.64) eingeführt.

Entropieproduktion durch treibende Temperaturdifferenzen am Adsorber Zwischen Wärmeträgerfluid und Wärmeübertrager bzw. Adsorber kommt es im Falle finiter treibender Temperaturdifferenzen zu einer Entropiezunahme. Die Entropieproduktionsrate beträgt nach (2.123)

$$\dot{S}_{irr}^{hx} = \dot{Q} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{fl}} \right) = \dot{Q} \frac{T_{fl} - T}{TT_{fl}} = \dot{Q} \frac{\mp \Delta T}{T(T \mp \Delta T)}, \quad (3.49)$$

wobei das obere Vorzeichen für die Adsorption, das untere für die Desorption gilt. Die Entropieproduktionsrate im Wärmeübertrager entspricht der Differenz aus dem geringeren einlaufenden und dem größeren auslaufenden Entropiestrom. Da der Wärmestrom proportional zur am Wärmeübertrager anliegenden Temperaturdifferenz ist, $\dot{Q} \propto T_{fl} - T$, ist in (3.49) sichergestellt, dass die Entropieproduktionsrate und die erzeugte Irreversibilität stets größer gleich null ist.

Die Berechnung der integralen Entropieproduktion im Adsorptionshalbzyklus $\dot{S}_{irr}^{hx,ads}$ erfolgt unter Verwendung der Gleichungen zur Berechnungen des Wärmestroms Q (3.35) und (3.40):

$$\dot{S}_{irr}^{hx,ads} = \int_{\text{Adsorption}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{fl}} \right) \delta Q = \int_{T_0}^{T_1} \frac{-\Delta T}{T(T - \Delta T)} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{x_{min}} dT + \int_{T_1}^{T_2} \frac{-\Delta T}{T(T - \Delta T)} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{p_{ev}} dT. \quad (3.50)$$

Für die Desorption ergibt sich für $\dot{S}_{irr}^{hx,des}$ mit (3.45) und (3.47)

$$\dot{S}_{irr}^{hx,des} = \int_{\text{Desorption}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{fl}} \right) \delta Q = \int_{T_2}^{T_3} \frac{\Delta T}{T(T + \Delta T)} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{x_{max}} dT + \int_{T_3}^{T_0} \frac{\Delta T}{T(T + \Delta T)} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{p_{cd}} dT. \quad (3.51)$$

3.2.2. Verdampfer und Kondensator

Verdampfer und Kondensator werden im stationären Modell jeweils als isotherm angenommen und mit einem Temperaturknoten abgebildet. Theoretisch realisierbar ist dies mit idealen Wärmeübertragern und einem unendlich großen Massenstrom im externen Kreislauf des Wärmeträgerfluids. Dampf

3. Idealisierte Zyklen, stationäre Modellierung und entropische Analyse

und Flüssigkeit sind in beiden Komponenten jederzeit im Gleichgewicht. Damit sind die Drücke jeweils auf die zugehörigen Sättigungsdampfdrücke festgelegt. Bei konstanter Temperatur muss die sich im Verdampfer befindliche, veränderliche Menge an Arbeitsfluid und die korrespondierende veränderliche thermische bzw. sensible Masse nicht berücksichtigt werden. Im Kondensator wird das zuvor im Adsorber desorbierte Arbeitsfluid instantan in den Verdampfer abgeleitet, sodass sich die thermische Masse des enthaltenen Fluids und damit des Kondensators nicht ändert. Die ein- und auslaufenden Massenströme des Arbeitsfluids sind betragsmäßig gleich groß und entsprechen dem im Adsorber desorbierten Arbeitsfluid.

Kondensator Für den Kondensator ergibt sich dann eine besonders einfache Massenbilanz:

$$0 = \frac{dm_{cd}}{dt} = \dot{m}_{in}^{cd} - \dot{m}_{out}^{cd} \Leftrightarrow \dot{m}_{in}^{cd} = \dot{m}_{out}^{cd} = \begin{cases} 0, & \text{Adsorption,} \\ -m_s \frac{dx}{dt}, & \text{Desorption.} \end{cases} \quad (3.52)$$

Desorbiertes Arbeitsfluid strömt mit dem Massenstrom $-m_s dx/dt \geq 0$ in den Kondensator, kondensiert dort und strömt in Form von Kondensat mit dem Massenstrom $-m_s dx/dt \geq 0$ direkt weiter durch das Expansionsventil zum Verdampfer.

Unter der Voraussetzung, dass sowohl Masse als auch Druck und Temperatur konstant sind und folglich $dU_{cd}(m_{cd}, p_{sat}(T_{cd}), T_{cd}) = 0$ gilt, lautet die Energiebilanz für den Kondensator

$$\dot{Q}_{cd} = m_s \frac{dx}{dt} \begin{cases} 0, & \text{Adsorption,} \\ (h_g(T, p) - h_{lq}^{sat}(T_{cd})), & \text{Desorption.} \end{cases} \quad (3.53)$$

Über den Kondensator wird nur im Desorptionshalbzyklus in der isobaren Phase Wärme abgeführt. In dieser Phase gilt wegen $dx/dt \leq 0$ auch $\dot{Q}_{cd} \leq 0$. Der korrespondierende integrale Wert beträgt

$$Q_{cd} = \int_{t_3}^{t_4} \dot{Q}_{cd} dt = \int_{T_3}^{T_0} \left(\frac{\delta Q_{cd}}{dT} \right)_{p_{cd}} dT = \int_{T_3}^{T_0} m_s (h_g(T, p) - h_{lq}^{sat}(T_{cd})) \left(\frac{\partial x}{\partial T} \right)_{p_{cd}} dT. \quad (3.54)$$

Das desorbierte Arbeitsfluid gibt im Kondensator sowohl sensible Wärme als auch latente Kondensationswärme ab. Entsprechend zu (3.43) berechnet sich mittels (2.125) die bei der sensiblen Abkühlung des Fluids¹⁴ auf Kondensatortemperatur T_{cd} auftretende Irreversibilität $S_{irr}^{desuper}$ zu

$$S_{irr}^{desuper} = m_s \int_{T_3}^{T_0} \left\{ \frac{h_g(p_{cd}, T) - h_g^{sat}(T_{cd})}{T_{cd}} - (s_g(p_{cd}, T) - s_g^{sat}(T_{cd})) \right\} \left(\frac{\partial x}{\partial T} \right)_{p_{cd}} dT. \quad (3.55)$$

Verdampfer Für den Verdampfer lautet die Massenbilanz

$$\frac{dm_{ev}}{dt} = \dot{m}_{in}^{ev} - \dot{m}_{out}^{ev} = -m_s \frac{dx}{dt}. \quad (3.56)$$

Im Adsorptionshalbzyklus strömt gasförmiges Arbeitsfluid mit dem Massenstrom $m_s dx/dt \geq 0$ aus dem Verdampfer und zum Adsorber und wird dort adsorbiert. Während des Desorptionshalbzyklus strömt Kondensat mit dem Massenstrom $-m_s dx/dt \geq 0$ vom Kondensator über das Expansionsventil in den Verdampfer.

In einem Bilanzraum, in dem eine konstante Temperatur T_{ev} und ein konstanter Druck $p_{ev} = p_{sat}(T_{ev})$ herrschen, gilt mit einer konstante Wärmeübertragermasse m_{hx} für das Differential der inneren Energie des Gesamtsystems

$$dU = dU_{hx}(m_{hx}, T_{ev}, p_{ev}) + dU_{lq}(m_{lq}, T_{ev}, p_{ev}) \quad (3.57)$$

$$= m_{lq} du_{lq}^{sat}(T_{ev}) + u_{lq}^{sat}(T_{ev}) dm_{lq} = u_{lq}^{sat}(T_{ev}) dm_{lq}, \quad (3.58)$$

¹⁴Gemeint ist die Dampfkühlung auf Sättigungstemperatur bzw. die „Enthitzung“ des Dampfs. Englisch: desuperheating

da bei konstanter Temperatur auch $du_{\text{lq}}^{\text{sat}}(T_{\text{ev}}) = 0$ gilt. Die zugehörige Energiebilanz lautet dann

$$\frac{dU}{dt} = \dot{m}_{\text{lq}} u_{\text{lq}}^{\text{sat}}(T_{\text{ev}}) = \dot{Q}_{\text{ev}} - m_{\text{s}} \frac{dx}{dt} \begin{cases} h_{\text{g}}^{\text{sat}}(T_{\text{ev}}), & \text{Adsorption,} \\ h_{\text{lq}}^{\text{sat}}(T_{\text{cd}}), & \text{Desorption.} \end{cases} \quad (3.59)$$

$$\Leftrightarrow \dot{Q}_{\text{ev}} = m_{\text{s}} \frac{dx}{dt} \begin{cases} \left(h_{\text{g}}^{\text{sat}}(T_{\text{ev}}) - u_{\text{lq}}^{\text{sat}}(T_{\text{ev}}) \right), & \text{Adsorption,} \\ \left(h_{\text{lq}}^{\text{sat}}(T_{\text{cd}}) - u_{\text{lq}}^{\text{sat}}(T_{\text{ev}}) \right), & \text{Desorption.} \end{cases} \quad (3.60)$$

Die isenthalpe Drosselung des Arbeitsfluids zwischen Kondensator und Verdampfer mit teilweiser Verdampfung des rückgeführten Fluids führt zu einer weiteren Entropieproduktion $S_{\text{irr}}^{\text{thr}}$. Da die Desorption des Arbeitsfluids, der Massentransport zum Kondensator und die dortige Kondensation sowie die Rückführung zum Verdampfer im stationären Modell instantan stattfinden, erfolgt die Drosselung ebenfalls nur in der isobaren Desorptionsphase. Ähnlich wie die mit der sensiblen Abkühlung verbundene Irreversibilität $S_{\text{irr}}^{\text{desuper}}$ kann der integrale Wert der Irreversibilität $S_{\text{irr}}^{\text{thr}}$ mittels (2.129) berechnet werden zu

$$S_{\text{irr}}^{\text{thr}} = m_{\text{s}} \int_{T_3}^{T_0} \left\{ \frac{h_{\text{lq}}^{\text{sat}}(T_{\text{cd}}) - h_{\text{lq}}^{\text{sat}}(T_{\text{ev}})}{T_{\text{ev}}} - \left(s_{\text{lq}}^{\text{sat}}(T_{\text{cd}}) - s_{\text{lq}}^{\text{sat}}(T_{\text{ev}}) \right) \right\} \left(\frac{\partial x}{\partial T} \right)_{p_{\text{cd}}} dT. \quad (3.61)$$

3.2.3. Interne Wärmerückgewinnung

In einfachen Adsorptionssystemen ohne interne Wärmerückgewinnung muss die Regenerationswärme $Q_{\text{reg}} = Q_{\text{des}} = Q_3 + Q_4$, die zunächst in der isothermen Phase zur Temperatur- und Druckerhöhung und anschließend zur Desorption des Adsorbers benötigt wird, vollständig von außen als Antriebswärme zugeführt werden. In komplexeren Systemen (siehe z. B. Pons und Poyelle 1999, Wang 2001, oder Systeme mit integriertem thermischen Speicher) können Teile der im Adsorptionshalbzyklus abgeführten Wärme $-Q_{\text{ads}} = -(Q_1 + Q_2)$ während des Desorptionshalbzyklus an Stelle von zuzuführender Antriebswärme verwendet werden. Die zurückgewonnene Wärme bewirkt schon eine Druckerhöhung und möglicherweise auch eine partielle Regeneration des Adsorbers. Entsprechend verringert sich die anschließend zur vollständigen Regeneration von außen zugeführte Antriebswärme Q_{ht} und die Effizienz bzw. der *COP* des entsprechenden Adsorptionssystems nimmt zu.

Eine weitere direkte Folge einer verbesserten Effizienz ist im Kühlfall eine verringerte Abwärme Q_{cl} . Dies ist vorteilhaft, da beispielsweise der Kühlturm und die zugehörigen Ventilatoren kleiner ausgeführt werden können. Im Heizfall nimmt jedoch die benötigte Umweltwärme am Verdampfer zu. Folglich müssen Verdampfer und Umweltwärmequelle, beispielsweise realisiert durch Erdwärmesonden, entsprechend größer ausgelegt werden.

In allen Fällen steigt die entropische Mitteltemperatur der eingesetzten Antriebswärme an, was insbesondere bei KWKK-Systemen Probleme verursachen kann: Der Kühlmittelkreislauf der Wärmekraftmaschine (allgemeiner: des stromerzeugenden Systems, z. B. Verbrennungsmotor oder Brennstoffzelle) kann möglicherweise nicht mehr genügend weit heruntergekühlt werden. Eine Mindestanforderung ist hierbei, dass die Systemregelung des KWKK-Systems Störungszustände verhindert. Weiterhin kann der Wirkungsgrad der Kraftwärmemaschine sinken. Generell fällt bei idealisierten Zyklen für Wärmekraftmaschinen die Effizienz mit einer ansteigenden Rückkühltemperatur aus thermodynamischen Gründen.

Im einfacheren Fall einer Gaswärmepumpe, bei der ein Gasbrenner als Antriebswärmequelle dient, kann für die Desorption meist nur der Heizwert des Brennstoffs ausgenutzt werden. Durch eine weitere Abkühlung des Abgases, beispielsweise am Heizungsrücklauf, besteht jedoch die Möglichkeit, die Kondensationswärme noch direkt als Heizwärme zu nützen.

Neben dem Fall eines einfachen Adsorptionssystems ohne jegliche interne Wärmerückgewinnung können mit dem stationären Modell auch Systeme mit verschiedenen Konfigurationen interner

3. Idealierte Zyklen, stationäre Modellierung und entropische Analyse

Wärmerückgewinnung untersucht werden. Dazu gehört ein klassisches Zweiadsorbersystem, bei dem die in einen Adsorber im Adsorptionshalbzyklus freiwerdende Wärme gleichzeitig zu Vorwärmung und ggf. Desorption¹⁵ des anderen Adsorbers eingesetzt wird. Uyun et al. (2009) stellen ein System mit Wärmerückgewinnung zwischen drei Adsorbern vor.

Die obere Schranke stellt ein Adsorptionssystem mit einer idealen internen Wärmerückgewinnung dar. Hierbei wird das theoretische Potential der rückgewinnbaren Wärme basierend auf realen Adsorptionsgleichgewichten vollständig ausgeschöpft. Darüber hinaus können die treibenden Temperaturdifferenzen ΔT zwischen Fluid und Adsorber variiert werden und folglich der Einfluss gegeneinander verschobener Wärmekurven auf Systeme ohne Wärmerückgewinnung und mit den implementierten Wärmerückgewinnungsverfahren untersucht werden. Mit dem stationären Modell werden alle genannten Konfigurationen für thermodynamische Analysen recheneffizient zugänglich gemacht.

Fälle mit einer tatsächlichen partiellen Wärmerückgewinnung, die nicht auf den treibenden Temperaturdifferenzen am Adsorber basieren, sind schwieriger abzubilden, weil weitere Annahmen – beispielsweise zur Temperaturabhängigkeit von Wärmeverlusten und Irreversibilitäten – getroffen werden müssen. Deshalb sind solche Fälle gegenwärtig nicht im Modell implementiert. Zwar ergeben sich bereits aus der Variation der treibenden Temperaturdifferenzen am Adsorber beliebige partielle Wärmerückgewinnungsgrade, doch können darüber nicht alle möglichen energetischen und entropischen Verlustprozesse im Wärmerückgewinnungsprozess abgebildet werden.

Ergebnisse aus den thermodynamischen Untersuchungen für verschiedene Modellkonfigurationen dienen

- zur Abschätzung des Potentials in Abhängigkeit von den externen Temperaturen,
- zur Auswahl passender Materialien und Fluide,
- zur Auslegung eines thermischen Speichers für die interne Wärmerückgewinnung
- sowie zur Auslegung der Wärmeübertrager in Adsorber, Verdampfer und Kondensator.

Die Möglichkeit, ein zur jeweiligen Maschine und den jeweiligen Betriebs- bzw. Zyklenbedingungen passendes Adsorptionspaar bzw. Adsorbens auswählen zu können, ist ein großer Vorteil von Adsorptions- gegenüber Absorptionssystemen. Dabei ist die Untersuchung der Wärmekurven bei Auslegungstemperaturen ein adäquates Mittel zur Vorselektion. Auf diese Weise können schnell die Wärmeumsätze und das Potential der Wärmerückgewinnung für verschiedene Materialpaare abgeschätzt werden. Wichtige Eigenschaften und die Beschreibung möglicher Anpassungen bzw. des „Maßschneiderns“ von Adsorbentien findet sich in der Literatur (z. B. in S. K. Henninger, Jeremias et al. 2012; S. K. Henninger, Schmidt und Henning 2010, 2011; Jeremias et al. 2013; E.-P. Ng und Mintova 2008).

Beispielhaft für das Adsorptionspaar Zeolith 13X/H₂O ist in Abbildung 3.3 das Potential der Wärmerückgewinnung für ein Hochtemperatursystem mit einer maximalen Antriebstemperatur von $T_{\text{reg}}^{\text{max}} = 200^\circ\text{C}$ grafisch dargestellt (Daten zu Adsorber und Verrohrung finden sich in Unterabschnitt B.1.2). Wichtiges Hilfsmittel sind die sogenannten *Wärmekurven*, bei denen die spezifische differentielle Wärmeabgabe im Adsorptionshalbzyklus $(\delta q/dT)_{\text{ads}}$ nach (3.42) (breite blaue gestrichelte Kurve, Legendenbezeichnung „ads“) bzw. der spezifische differentielle Wärmebedarf im Desorptionshalbzyklus $(\delta q/dT)_{\text{des}}$ nach (3.48) (breite rote Kurve, Legendenbezeichnung „des“) jeweils über der Fluidtemperatur T_{fl} aufgetragen ist. Die Verdampfertemperatur beträgt $T_{\text{ev}} = 8^\circ\text{C}$ und die Kondensationstemperatur bzw. die minimale Adsorptionstemperatur betragen

¹⁵In Abhängigkeit von den Zyklenbedingungen kann beim Temperatúrausgleich zwischen den beiden Adsorber grundsätzlich auch sorptive Wärme zurückgewonnen werden. Für die typischen externen Temperaturen bei Zweiadsorber-Kältemaschinen und die dabei eingesetzten Adsorptionspaare, z. B. für Silicagel/Wasser (kleiner Schub, d. h. kleine Temperaturdifferenz zwischen Antriebs- und Rückkühltemperatur, und kleiner Hub, d. h. kleine Temperaturdifferenz zwischen Rückkühl- und Verdampfertemperatur) geschieht dies jedoch nicht.

$T_{cd} = T_{ads}^{\min} = 34^\circ\text{C}$. Dies stellt einen typischen Anwendungsfall für ein Niedertemperaturheizsystem (55/45°C) mit einer Erdwärmesonde als Umweltwärmequelle (VDI-Richtlinie 4650 Blatt 2 2013) dar.

Die Flächen unter den (differentiellen) Kurven $(\delta q/dT)_{ads}$ bzw. $(\delta q/dT)_{des}$ entsprechen gerade den insgesamt aufgewendeten bzw. abgegebenen Wärmemengen, also den integralen Werten Q_{ads} und Q_{des} . Der Anteil der während des Adsorptionshalbzyklus abgegebenen Wärme, der im Desorptionshalbzyklus eingesetzt werden kann, entspricht nun gerade der Schnittfläche zwischen den beiden Flächen unter diesen Kurven. Damit repräsentiert die violett eingefärbte Fläche in Abbildung 3.3 gerade die maximal rückgewinnbare Wärmemenge Q_{rec} für den hier betrachteten Fall.

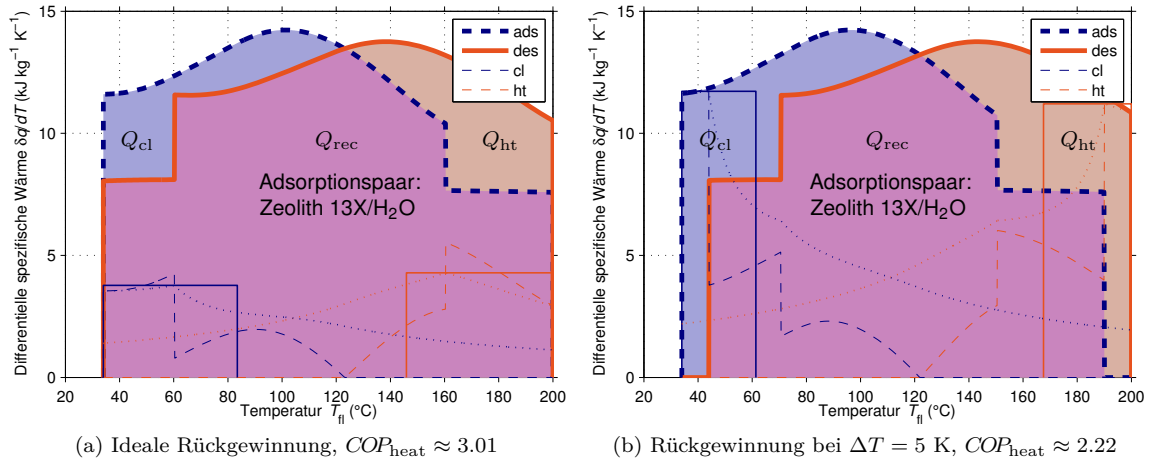


Abbildung 3.3.: Wärmekurven und ideale Wärmerückgewinnung (a) sowie Wärmerückgewinnung mit Verlusten aufgrund einer treibenden Temperaturdifferenz von $\Delta T = 5\text{ K}$ zwischen Wärmeträgerfluid und Adsorber (b) für das Adsorbens Zeolith 13X. Die orange eingefärbte Fläche stellt die zuzuführende Antriebswärme Q_{ht} dar (z. B. durch einen Gasbrenner), die hellblaue Fläche die abzuführende Wärme Q_{cl} (zur Heizung), und die violette stellt die rückgewinnbare Wärme Q_{rec} dar. Die Antriebswärme und die Umweltwärme werden hier bei 200°C bzw. 8°C bereitgestellt und die Heizungsrücklaufstemperatur beträgt 34°C . Die Adsorptionsgleichgewichte, -enthalpien und Adsorbateigenschaften wurden entsprechend der Methoden in Kapitel 2 bestimmt.

Um die maximale rückgewinnbare Wärme Q_{rec} numerisch zu bestimmen, wird folglich das Minimum aus (3.42) und (3.48), ausgewertet bei derselben Fluidtemperatur T_{fl} , integriert:

$$Q_{rec} = \int_{T_{ads}^{\min}}^{T_{reg}^{\max}} \min \left\{ \left(\frac{\delta Q}{dT} (T' + \Delta T) \right)_{ads}, \left(\frac{\delta Q}{dT} (T' - \Delta T) \right)_{des} \right\} dT' \quad (3.62)$$

$$= m_s \int_{T_{ads}^{\min}}^{T_{reg}^{\max}} \min \left\{ \underbrace{\alpha(T')}_{\geq 0}, \underbrace{\delta(T')}_{\geq 0} \right\} dT' . \quad (3.63)$$

Dies entspricht für den in Abbildung 3.3 gezeigten Spezialfall dem Flächeninhalt der violetten Überlappungsfläche.

Für die differentielle residuale Wärme $\delta Q_{res}/dT_{fl}$, die dem System zu- oder abgeführt werden muss, ergibt sich mit (3.42) und (3.48) weiterhin

$$\frac{\delta Q_{res}}{dT_{fl}}(T_{fl}) \equiv \left(\frac{\delta Q}{dT} (T_{fl} - \Delta T) \right)_{des} - \left(\frac{\delta Q}{dT} (T_{fl} + \Delta T) \right)_{ads} \equiv m_s (\delta(T_{fl}) - \alpha(T_{fl})) . \quad (3.64)$$

3. Idealisierte Zyklen, stationäre Modellierung und entropische Analyse

Dabei ist zu beachten, dass die differentielle residuale Wärme in Abhängigkeit von der Fluidtemperatur T_{fl} angegeben ist. Sie stellt den Wärmeaustausch des Systems mit externen Wärmequellen und -senken dar. Für Fluidtemperaturen, bei denen mehr Antriebswärme benötigt wird als im Adsorptionshalbzyklus frei wird, muss Wärme zugeführt werden und die differentielle residuale Wärme ist positiv. In Temperaturbereichen, bei denen ein Wärmeüberschuss besteht, ist sie negativ und muss abgeführt werden.

Ist $\delta Q_{\text{res}}/dT_{\text{fl}}$ positiv, so muss die entsprechende differentielle Wärmemenge dem System bei der Temperatur T_{fl} von einem *Heizer* zugeführt werden (dünne rot gestrichelte Kurve in Abbildung 3.3, Legendeneintrag „ht“). Ist $\delta Q_{\text{res}}/dT_{\text{fl}}$ dagegen negativ, so muss die Wärmemenge bei T_{fl} entsprechend von einem *Kühler* abgeführt werden. In letzteren Fall wird $-\delta Q_{\text{res}}/dT_{\text{fl}}$ durch die dünne blau gestrichelte Kurve (Legendeneintrag „cl“) dargestellt. Insgesamt entspricht die dünne gestrichelte Kurve also dem Absolutbetrag des residualen externen Wärmeumsatzes, $|\delta Q_{\text{res}}/dT_{\text{fl}}|$.

3.2.4. Heizer und Kühler

Mit der Definition der externen residualen differentielle Wärme $\delta Q_{\text{res}}/dT_{\text{fl}}$ lassen sich auch die vom Heizer zugeführten (δQ_{ht}) und die über den Kühler abgeführten (δQ_{cl}) differentielle Wärmemengen angeben:

$$\frac{\delta Q_{\text{ht}}}{dT_{\text{fl}}}(T_{\text{fl}}) \equiv \min\left(\frac{\delta Q_{\text{res}}}{dT_{\text{fl}}}(T_{\text{fl}}), 0\right), \quad \frac{\delta Q_{\text{cl}}}{dT_{\text{fl}}}(T_{\text{fl}}) \equiv \min\left(-\frac{\delta Q_{\text{res}}}{dT_{\text{fl}}}(T_{\text{fl}}), 0\right). \quad (3.65)$$

Beide Größen sind positiv definiert.

Häufig schneiden sich die *Wärmekurven*, die Kurven der (positiv definierten) differentielle Wärmemengen $(\delta Q/dT)_{\text{ads}}$ und $(\delta Q/dT)_{\text{des}}$ aus (3.42) und (3.48), nur genau einmal (siehe z. B. Abbildung 3.3). Für bestimmte Adsorptionspaare, Konfigurationen und Parameter ergeben sich jedoch auch mehrere Schnittpunkte, insbesondere für kleine Temperaturhübe zwischen Verdampfer und Kondensator bzw. minimaler Adsorptionstemperatur $T_{\text{ads}}^{\text{min}}$ sowie für kleine oder verschwindende treibende Temperaturdifferenzen.

Für die integrale residuale Antriebswärme Q_{ht} (orange eingefärbte Fläche in Abbildung 3.3, oder auch die Fläche unter der orange gestrichelten Kurve) erhält man

$$Q_{\text{ht}} = \int_{T_{\text{ads}}^{\text{min}}}^{T_{\text{reg}}^{\text{max}}} \frac{\delta Q_{\text{ht}}}{dT'} dT' \geq 0. \quad (3.66)$$

Sie muss dem System von außen zugeführt werden. Die insgesamt vom Kühler abgeführte residuale Wärmemenge Q_{cl} (blau eingefärbt in Abbildung 3.3, oder auch die Fläche unter der dünnen blau gestrichelten Kurve) beträgt dementsprechend

$$Q_{\text{cl}} = \int_{T_{\text{ads}}^{\text{min}}}^{T_{\text{reg}}^{\text{max}}} \frac{\delta Q_{\text{cl}}}{dT'} dT' \geq 0. \quad (3.67)$$

Ideale Heizer und Kühler

Ein idealer Heizer versorgt das System bei jeder betrachteten Temperatur genau mit der differentielle Wärmemenge $\delta Q_{\text{ht}}/dT_{\text{fl}}$, die bei dieser Temperatur benötigt wird. Entsprechend nimmt der ideale Kühler bei jeder Temperatur genau die differentielle Wärmemenge $\delta Q_{\text{cl}}/dT_{\text{fl}}$ auf, die bei dieser Temperatur am Adsorber oder ggf. am Wärmerückgewinnungssystem anfällt. Es wird also sowohl bei der Zuführung als auch bei der Abführung von Wärme neben der mit den treibenden Temperaturdifferenzen über den Wärmeübertragern verbundenen keine weitere Entropie erzeugt.

Damit kann mit idealen Heizer und Kühlern das theoretische Potential bestimmt werden, welches mit realen Maschinen jedoch nicht erreicht werden kann. Dazu würde beispielsweise eine

unendliche große Zahl an Wärmebädern benötigt, die in beiden Halbzyklen sequentiell mit dem Wärmeübertrager verbunden werden müssten, um Wärme abzugeben bzw. aufzunehmen.

Die entropische Mitteltemperatur des idealen Heizers ergibt sich zu

$$\bar{T}_{\text{ht}}^{\text{ideal}} = Q_{\text{ht}} \left(\int_{T_{\text{ads}}^{\text{min}}}^{T_{\text{reg}}^{\text{max}}} \frac{1}{T'} \frac{\delta Q_{\text{ht}}}{dT'} dT' \right)^{-1}. \quad (3.68)$$

Für den Kühler lautet sie analog

$$\bar{T}_{\text{cl}}^{\text{ideal}} = Q_{\text{cl}} \left(\int_{T_{\text{ads}}^{\text{min}}}^{T_{\text{reg}}^{\text{max}}} \frac{1}{T'} \frac{\delta Q_{\text{cl}}}{dT'} dT' \right)^{-1}. \quad (3.69)$$

Heizer und Kühler mit konstanter differentieller Wärmemenge

In einem realistischeren Szenario führt der Heizer dem System innerhalb eines Temperaturintervalls bei jeder Temperatur die gleiche Wärmemenge zu. Auch eine solche Heizerkonfiguration ist noch idealisiert, könnte jedoch mit einem Wärmeträgerfluid konstanter (temperaturunabhängiger) spezifischer Wärmekapazität c_{fl} und einem großzügig ausgelegten (Gegenstrom-)Wärmeübertrager näherungsweise realisiert werden. Ein solcher Heizer wird hier als *Heizer fester Wärmekapazität* bezeichnet, und der entsprechende Kühler als *Kühler fester Wärmekapazität*.

Sind die Stoffdaten des Adsorptionspaars, die externen Temperaturen und die Konzeption sowie die Effizienz der internen Wärmerückgewinnung bekannt, so kann die benötigte differentielle Antriebswärme für den idealen Fall $\delta Q_{\text{res}}/dT_{\text{fl}}$ bestimmt und daraus nach (3.66) die integrale Antriebswärme Q_{ht} berechnet werden. Insgesamt muss die von einem Heizer fester Wärmekapazität dem System zugeführte Wärme genauso groß sein wie die vom idealen Heizer zugeführte.

Damit gilt für die temperaturunabhängige differentielle Wärme C_{ht}

$$Q_{\text{ht}} = \int_{T_{\text{ht,out}}}^{T_{\text{reg}}^{\text{max}}} C_{\text{ht}} dT' \Leftrightarrow C_{\text{ht}} = \frac{Q_{\text{ht}}}{T_{\text{reg}}^{\text{max}} - T_{\text{ht,out}}}, \quad (3.70)$$

wobei C_{ht} jene feste Wärmemenge angibt, die pro Temperaturintervall in das System eingebracht wird. Allerdings ist auch die Temperatur $T_{\text{ht,out}}$ zunächst unbestimmt. Folglich wird noch eine weitere Bedingung benötigt.

Die vom idealen Heizer eingebrachte differentielle Wärmemenge entspricht für jede Temperatur dem Bedarf, oder, äquivalent, ist für jede Temperatur minimal. Folglich muss die von einem Heizer fester Wärmekapazität in jedem Temperaturintervall zwischen $T_{\text{fl}} \leq T_{\text{reg}}^{\text{max}}$ und $T_{\text{reg}}^{\text{max}}$ zugeführte Wärme größer oder gleich jener sein, die vom idealen Heizer in demselben Temperaturintervall zugeführt wird.¹⁶

$$C_{\text{ht}}(T_{\text{reg}}^{\text{max}} - T_{\text{fl}}) \geq \int_{T_{\text{fl}}}^{T_{\text{reg}}^{\text{max}}} \frac{\delta Q_{\text{ht}}}{dT'} dT' \equiv \xi(T_{\text{fl}}). \quad (3.71)$$

Dabei wurde eine unanschauliche, im Folgenden jedoch hilfreiche Funktion $\xi(T_{\text{fl}})$ definiert. Für die insgesamt vom Heizer zugeführte Wärme gilt damit auch $Q_{\text{ht}} = \xi(T_{\text{ads}}^{\text{min}})$. Der Heizer *maximaler Spreizung* ist dann derjenige mit minimaler fester Wärmekapazität bzw. mit maximaler Temperaturspreizung $T_{\text{reg}}^{\text{max}} - T_{\text{ht,out}}$.

Möglichst große Temperaturspreizungen sind bei Heizer und Kühler vorteilhaft, um sowohl Massenströme als auch Wärmeübertrager (und resultierend die *NTU*-Werte) in beiden Komponenten bei der Realisierung eines Systems möglichst klein wählen zu können.

¹⁶Dies bedeutet, dass bei einer beliebigen Temperatur im Intervall $T_{\text{fl}} \leq T_{\text{reg}}^{\text{max}}$ und $T_{\text{reg}}^{\text{max}}$ genau dann weniger Wärme als im Falle des idealen Heizers zugeführt werden darf, solange bei höheren Temperaturen entsprechend mehr Wärme zugeführt wird.

3. Idealisierte Zyklen, stationäre Modellierung und entropische Analyse

Dabei ist hier gegebenenfalls auch die Abwärmequelle zu berücksichtigen, beispielsweise eine Wärmekraftmaschine zur Stromerzeugung. Häufig darf das Kühlmedium solcher Maschinen eine bestimmte Temperatur nicht überschreiten, und auch die Effizienz hängt meist von der Kühlkreisrücklauftemperatur (die dann $T_{\text{ht,out}}$ darstellt) ab. Auch unter diesen Gesichtspunkten ist eine möglichst große Speizung vorteilhaft.

Ähnlich stellt es sich schließlich für die Mitteltemperaturwärmesenke dar: Je größer die Kühler spreizung und $T_{\text{cl,out}}$, die im Heizfall die Heizungsvorlauftemperatur darstellt, desto kleiner können beispielsweise die Raumwärmeübergabesysteme bzw. die Heizkörper ausgelegt werden.

Die mittlere vom idealen Heizer im Temperaturintervall zwischen T_{fl} und $T_{\text{reg}}^{\text{max}}$ zugeführte differentielle Wärmemenge beträgt $\xi(T_{\text{fl}})/(T_{\text{reg}}^{\text{max}} - T_{\text{fl}})$ (dargestellt als dünne gepunktete rote Kurve in Abbildung 3.3). Zur Bestimmung der minimal zuzuführenden konstanten differentiellen Wärmemenge C_{ht} genügt es, das Maximum dieser Mittelwerte zu bilden:¹⁷

$$C_{\text{ht}} = \max_{T_{\text{ads}}^{\text{min}} \leq T_{\text{fl}} < T_{\text{reg}}^{\text{max}}} \frac{\xi(T_{\text{fl}})}{T_{\text{reg}}^{\text{max}} - T_{\text{fl}}} . \quad (3.72)$$

Die zugehörige gesuchte Vorlauftemperatur des Heizers $T_{\text{ht,out}}$ lässt sich direkt mittels (3.70) bestimmen:

$$T_{\text{ht,out}} = T_{\text{reg}}^{\text{max}} - \frac{Q_{\text{ht}}}{C_{\text{ht}}} . \quad (3.73)$$

Der Heizer maximaler Spreizung ist in Abbildung 3.3 eingezeichnet (dünne durchgezogene rote Kurve). Die Fläche unter der Kurve entspricht dabei Q_{ht} .

Ganz analog ergibt sich für den Kühler fester Wärmekapazität

$$C_{\text{cl}} = \frac{Q_{\text{cl}}}{T_{\text{cl,out}} - T_{\text{ads}}^{\text{min}}} = \max_{T_{\text{ads}}^{\text{min}} < T_{\text{fl}} \leq T_{\text{reg}}^{\text{max}}} \frac{\zeta(T_{\text{fl}})}{T_{\text{fl}} - T_{\text{ads}}^{\text{min}}} , \quad (3.74)$$

wobei die Funktion

$$\zeta(T_{\text{fl}}) \equiv \int_{T_{\text{ads}}^{\text{min}}}^{T_{\text{fl}}} \frac{\delta Q_{\text{cl}}}{dT'} \leq C_{\text{cl}}(T_{\text{fl}} - T_{\text{ads}}^{\text{min}}) \quad (3.75)$$

für $T_{\text{ads}}^{\text{min}} \leq T_{\text{fl}} \leq T_{\text{reg}}^{\text{max}}$ verwendet wurde. Aus dieser Definition folgt für die insgesamt vom Kühler abgeführte Wärme $Q_{\text{cl}} = \zeta(T_{\text{reg}}^{\text{max}})$. Die gesuchte Vorlauftemperatur des Kühlers wird mit $T_{\text{cl,out}}$ bezeichnet. Die mittlere vom idealen Kühler im Temperaturintervall zwischen $T_{\text{ads}}^{\text{min}}$ abgeführte differentielle Wärmemenge ist als dünne gepunktete blaue Kurve in Abbildung 3.3 enthalten. Der Kühler maximaler Spreizung ist in Abbildung 3.3 eingezeichnet (durchgezogene blaue Kurve). Die Fläche unter der Kurve entspricht dabei Q_{cl} .

Damit sind beide Vorlauftemperaturen für Heizer und Kühler fester Wärmekapazität eindeutig bestimmt. Die numerische Auswertung aller auftretenden Integrale kann im stationären Modell direkt erfolgen. Die zugehörigen entropischen Mitteltemperaturen lauten

$$\bar{T}_{\text{ht}}^{\text{fix}} = Q_{\text{ht}} \left(\int_{T_{\text{ht,out}}}^{T_{\text{reg}}^{\text{max}}} \frac{C_{\text{ht}}}{T_{\text{fl}}} dT_{\text{fl}} \right)^{-1} = \frac{Q_{\text{ht}}}{C_{\text{ht}}} \left[\ln \frac{T_{\text{reg}}^{\text{max}}}{T_{\text{ht,out}}} \right]^{-1} \quad \text{und} \quad \bar{T}_{\text{cl}}^{\text{fix}} = \frac{Q_{\text{cl}}}{C_{\text{cl}}} \left[\ln \frac{T_{\text{cl,out}}}{T_{\text{ads}}^{\text{min}}} \right]^{-1} . \quad (3.76)$$

Mit $\bar{T}_{\text{ht}}^{\text{fix}} \geq \bar{T}_{\text{ht}}^{\text{ideal}}$ sowie $\bar{T}_{\text{cl}}^{\text{fix}} \leq \bar{T}_{\text{cl}}^{\text{ideal}}$ lässt sich auch die mit den Komponenten fester differentieller Wärmemenge verbundene Entropieproduktion bestimmen:

$$S_{\text{irr}}^{\text{fix,ht}} = Q_{\text{ht}} \left((\bar{T}_{\text{ht}}^{\text{ideal}})^{-1} - (\bar{T}_{\text{ht}}^{\text{fix}})^{-1} \right) , \quad S_{\text{irr}}^{\text{fix,cl}} = Q_{\text{cl}} \left((\bar{T}_{\text{cl}}^{\text{fix}})^{-1} - (\bar{T}_{\text{cl}}^{\text{ideal}})^{-1} \right) . \quad (3.77)$$

¹⁷Ohne Beschränkung der Allgemeinheit ist es nicht notwendig, die differentielle Wärmemenge C_{ht} zu minimieren, sodass für alle $T_{\text{fl}} \geq T_{\text{ht,out}}$ die Nebenbedingung (3.71) gilt. Es genügt, das globale Maximum des Mittelwerts $\xi(T_{\text{fl}})/(T_{\text{reg}}^{\text{max}} - T_{\text{fl}})$ zu bestimmen, da die Temperatur T_{max} , bei der dieses Maximum auftritt, nicht kleiner als $T_{\text{ht,out}}$ sein kann: Die Höhe des Rechtecks ergibt sich dann zu $\xi(T_{\text{max}})/(T_{\text{reg}}^{\text{max}} - T_{\text{max}})$. Dies ist die mittlere differentielle Wärmemenge zwischen T_{max} und $T_{\text{reg}}^{\text{max}}$. Wegen $\xi(T_{\text{max}}) \leq Q_{\text{ht}}$ liegt das Maximum auf dem Umfang des Rechtecks (und nicht links davon), da auch links von T_{max} Wärme zugeführt werden muss.

Die Entropieproduktion $S_{\text{irr}}^{\text{fix,ht}}$ tritt beim Heizer auf, weil die Wärme vom Heizer konstanter differentieller Wärmemenge auf einem höheren Temperaturniveau bereitgestellt wird (zugehörige entropische Mitteltemperatur $T_{\text{ht}}^{\text{fix}}$), als es am Wärmeübertrager tatsächlich benötigt wird: im entropischen Mittel bei $T_{\text{ht}}^{\text{ideal}}$. Entsprechendes gilt für die vom Kühler abtransportierte Wärme und die dabei erzeugte Entropie.

3.3. Anwendung des stationären Modells

3.3.1. Wärmekurven für drei beispielhafte Anwendungsfälle

Für Heiz- und Kühlfall können in Abhängigkeit der Raumwärmeübergabesysteme für die Nutzwärme (z. B. Flächenheizsysteme wie Fußbodenheizungen oder herkömmliche Radiatoren) oder -kälte (z. B. Kühldecken) und der benötigten Heiz- oder Kühlleistung die Vor- und Rücklauftemperaturen bestimmt werden. Im Fall eines Niedertemperaturheizsystems mit 55/45 °C ergeben sich beispielsweise nach der VDI-Richtlinie 4650 Blatt 2 (2013) für einen typischen Lastpunkt 34 °C Vorlauftemperatur (bei 48 % der maximalen Heizleistung, zweithöchster Teillastzustand). Eine Rücklauftemperatur für eine Erdwärmesonde von 8 °C ist ebenfalls ein üblicher Wert, obwohl in der Richtlinie für diesen Lastpunkt nur 6 °C angegeben werden. Zusätzlich operieren Verdampfer und Kondensator im vorliegenden stationären Modell ideal bzw. isotherm, d. h. die Temperaturniedrigung des durchströmenden Wärmeträgerfluids im Verdampfer und die Temperaturerhöhung des Wärmeträgerfluids im Kondensator bleiben unberücksichtigt. Im Folgenden werden für den Heizfall mit dem hier beschriebenen Temperaturhub zwei Systemkonfigurationen angegeben. Weiterhin wird eine Systemkonfiguration für den Kühlfall mit geringem Temperaturhub untersucht: Hier beträgt die Rückkühltemperatur 27 °C, die Verdampfertemperatur 18 °C.

Für jede Konfiguration wird sowohl der ideale als auch ein Fall mit passend gewählter treibender Temperaturdifferenz untersucht. Über die treibenden Temperaturdifferenzen wird implizit auch die Entropieproduktion im Speicher abgebildet. Verluste an die Umgebung werden nicht berücksichtigt.

Im Heizfall betrachteter Adsorber Für den Heizfall wird ein innovativer Hochleistungsadsorber (siehe für charakteristische Eigenschaften in Anhang B) modelliert, der Gegenstand aktueller Forschung ist und sich noch im experimentellen Stadium befindet. Um die Wärmeübertragungseigenschaften vom Wärmeträgerfluid auf das Adsorbens zu verbessern, wird das Adsorbens (hier SAPO-34 oder – experimentell noch nicht realisiert – der Zeolith 13X oder der Li-Y-Zeolith RUB04, siehe Abschnitt A.3) mittels einer chemischen Synthese auf Aluminiumfaserstrukturen mit einer hohen Wärmeleitfähigkeit aufkristallisiert. Die entstandenen Adsorbens-Matrix-Komposite werden dann auf feine Kanalstrukturen aufgelötet, die vom Wärmeträgerfluid durchströmt werden. Dieser Aufbau führt zu einer gegenüber einer Schüttung oder Klebung deutlich verbesserten Wärmeleitung im Komposit und auch zu einem verbesserten Wärmeübergang vom Wärmeträgerfluid auf die Kapillaren. Im Gegenzug dazu ergibt sich jedoch eine deutlich erhöhte thermische Masse des Adsorbers (siehe die Tabellen B.3 und B.4). Entsprechend ist das Verhältnis zwischen sorptivem und sensiblem Wärmeumsatz bei konventionellen Adsorberkonzepten – beispielsweise bei Lamellenwärmeübertragern mit aufgeschüttetem oder verklebtem Adsorbens – deutlich größer. Durch eine fortgeschrittene interne Wärmerückgewinnung kann dieser Nachteil verringert werden.

In Abbildung 3.3 und Abbildung 3.4 ist anhand der in der isothermen Phase vor der Adsorption abgegebenen Wärme zu sehen, dass die auf die Adsorbensmasse bezogene spezifische Wärmekapazität des Adsorbers ungefähr 8 kJ/kg beträgt. Dabei ist allerdings auch die Verrohrung zwischen Adsorber und Speicher sowie hydraulische Komponenten (z. B. Ventile) durch Addition zur Adsorbermasse mit berücksichtigt. Dabei wird angenommen, dass die Verrohrung thermisch derart gut angekoppelt ist, dass sie nahezu den kompletten zyklischen Temperaturwechsel von $T_{\text{reg}}^{\text{max}}$ nach $T_{\text{ads}}^{\text{min}}$ und zurück durchläuft. Als Wärmekapazität wurde für Hin- und Rückleitung sowie hydraulische Komponenten diejenige von 5 kg Kupfer angenommen, bezogen auf eine Gesamtadsorbensmasse von ebenfalls 5 kg.

3. Idealierte Zyklen, stationäre Modellierung und entropische Analyse

Das im Adsorber vorhandene Wärmeträgerfluid wird bei der Bestimmung der thermischen Masse nicht berücksichtigt.

Hochtemperatursystem für den Heizfall Zunächst soll das Hochtemperatursystem auf Basis des Adsorptionspaars Zeolith 13X/Wasser aus Abbildung 3.3 betrachtet werden. Da bei einer Antriebstemperatur von 200 °C Wasser nur unter stark erhöhtem Druck flüssig bleibt, wird in diesem Fall statt Wasser Thermoöl als Wärmeträgerfluid eingesetzt. Die hohe Antriebstemperatur ist zunächst thermodynamisch vorteilhaft und führt zu einer sehr hohen Carnot-Effizienz. Sie erlaubt prinzipiell auch sehr hohe Systemeffizienzen bzw. hohe *COP*. Allerdings müssen beim Hochtemperatursystem wegen der höheren Temperaturen und Temperaturdifferenzen größere entropische Verluste im Speicher und wegen den Charakteristika der betrachteten Adsorptionspaare auch am Adsorber angenommen werden (ungünstigeres Verhältnis zwischen zyklisiertem bzw. umgesetztem Arbeitsfluid und thermischer Masse, also geringerer sorptiver Umsatz im Vergleich zur erwärmten und abgekühlten (zyklisierten) thermischen Masse, insgesamt großer Temperaturwechsel der gesamten sensiblen Masse). Die wegen der hohen Antriebstemperatur ebenso erhöhten Verluste an die Umgebung werden im stationären Modell nicht berücksichtigt. Daher sind die Carnot-Gütegrade η_{heat} oder η_{cool} bei Hochtemperatursystemen aufgrund der typischerweise höheren entropischen und energetischen Verluste jedoch meist kleiner als bei vergleichbaren Niedertemperatursystemen, sofern man die große Temperaturspreizung in Antriebs- und Rückkühlungskreis mit Heizern und Kühlern maximaler Spreizung nicht nutzen kann und folglich als Verlust berücksichtigen muss.

Entsprechend werden in Abbildung 3.3 neben dem idealen Fall (verschwindende Temperaturdifferenzen) treibende Temperaturdifferenzen von $\Delta T = 5 \text{ K}$ betrachtet. Hervorzuheben ist hier die große Überlappungsfläche, die nicht nur einen großen Anteil der sensiblen Wärme (unterhalb ca. 8 kJ/kg), sondern auch signifikante Anteile der sorptiven Wärme umfasst. Damit sind auch *COP* über 1 (Kühlfall) oder 2 (Heizfall) erreichbar. Ohne die Rückgewinnung sorptiver Wärme kann der COP_{cool} mit ungefähr 1 nach oben abgeschätzt werden. Dies wird anhand folgender Abschätzung ersichtlich: Am Adsorber wird ohne die Rückgewinnung sorptiver Wärme im Adsorptionshalbzyklus zumindest die Adsorptionenthalpie bei der Adsorption des zuvor verdampften Kältemittels frei (Q_{ads}), und im Desorptionshalbzyklus muss zumindest die Adsorptionenthalpie für das zyklisierte Kältemittel zur Desorption aufgewendet werden (Q_{reg}). Um dieses Minimum zu erreichen, müssen die treibenden Temperaturdifferenzen sowie die thermische Masse des Adsorbers verschwinden (oder die Rückgewinnung der sensiblen Wärme vollständig sein). Da die Adsorptionenthalpie q_{st} bei Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit stets um die Bindungsenthalpie Δh_{b} größer ist als die zugehörige Verdampfungsenthalpie Δh_{vap} des Adsorptivs, kann die notwendige Regenerationswärme Q_{reg} mit der aufgenommenen Umweltwärme Q_{ev} nach unten abgeschätzt werden, d. h. $Q_{\text{reg}} \gtrsim Q_{\text{ev}}$. Damit folgt nun

$$COP_{\text{cool}} = Q_{\text{ev}}/Q_{\text{reg}} \lesssim Q_{\text{ev}}/Q_{\text{ev}} = 1 . \quad (3.78)$$

In der Praxis wird dieser Wert nicht annähernd erreicht.

In Abbildung 3.3b ist eine deutliche Verkleinerung der Überlappungsfläche gegenüber Abbildung 3.3a durch die treibenden Temperaturdifferenzen sowie deren Auswirkung auf die Effizienz zu erkennen: Die differentiellen Wärmekurven werden effektiv um $2\Delta T$ auseinandergeschoben. Damit wird bei hohen Temperaturen Wärme benötigt, die durch die interne Rückgewinnung nicht aufgebracht werden kann und damit zusätzlich von außen aufgebracht werden muss. Hier wird der Nachteil eines Adsorbers mit einer großen thermischen Masse direkt sichtbar. Im Gegenzug muss die Wärme bei niedrigen Temperaturen vollständig vom Kühler abgeführt werden. Auch die sensible Wärme kann nicht mehr vollständig zurückgewonnen werden („Balken“ links und rechts in Abbildung 3.3b). Damit ändert sich auch die erreichbare Spreizung bei Heizer und Kühler fester Wärmekapazität: Sie nimmt deutlich ab und liegt noch im Bereich von 32 K bzw. 27 K (im idealen Fall 54 K bzw. 49 K). Schließlich ist festzuhalten, dass die *Fluid*temperaturen zwischen beiden Fällen festgehalten werden, d. h. im Idealfall erreicht der Adsorber tatsächlich die maximale

Regeneriertemperatur von $T_{\text{reg}}^{\text{max}} = 200^\circ\text{C}$, im Fall einer nichtverschwindenden treibenden Temperaturdifferenz nur noch die um ΔT verringerte Temperatur, hier also maximal 195°C . Entsprechendes gilt für die untere Temperatur $T_{\text{ads}}^{\text{min}} = 34^\circ\text{C}$, hier werden minimal nur noch 39°C erreicht. Beides hat Auswirkungen auf die Adsorptionsgleichgewichte: Weniger zyklisiertes Arbeitsfluid führt zu einem geringeren Beladungsumsatz Δx und folglich zu einem reduzierten sorptiven Wärmeumsatz. Insgesamt verringert sich der Heiz-*COP* COP_{heat} von 3.0 auf 2.2 und der entsprechende Carnot-Gütegrad η_{heat} von 0.63 auf 0.46.

Niedertemperatursystem für den Heizfall Für ein Niedertemperatursystem mit der maximalen Antriebstemperatur von 95°C , das ebenfalls auf der vorstehend beschriebenen Adsorbertechnologie basiert, kommt auf Basis des Adsorptionsverhaltens das Adsorptionspaar SAPO-34/Wasser in Betracht (siehe Abbildung 3.4). Großer Vorteil des Niedertemperatursystems ist die Möglichkeit, anstatt Thermoöl nun Wasser mit seinen günstigen Wärmeübertragungseigenschaften und seiner hohen Wärmekapazität (ungefähr doppelt so hoch als jene des hier betrachteten Thermoöls) bei Umgebungsdruck als Wärmeträgerfluid verwenden zu können. Der Einsatz von Wasser spart in der technischen Realisierung Kosten und erhöht die Leistungsdichte, wirkt sich aber auf die thermodynamischen Auswertungen im stationären Modell nicht aus.

Mit dem Silico-Aluminophosphat SAPO-34 als Adsorbens erhält man in diesem Temperaturbereich einen sehr großen sorptiven Umsatz im Verhältnis zur Adsorbensmasse. Zusätzlich kann im Fall von SAPO-34 (gegenüber dem experimentell noch nicht realisierten Fall mit Zeolith 13X) auf den Aluminiumfasern eine deutlich dickere Adsorbenschicht aufgebracht werden, was im Komposit auf einen um den Faktor 0.38 erhöhten Füllungsgrad mit Adsorbens führt (siehe Unterabschnitt B.1.2). Dies kann man an den gegenüber dem Hochtemperatursystem deutlich erhöhten Maxima von $(\delta q/dT)_{\text{ads}}$ und $(\delta q/dT)_{\text{des}}$ direkt erkennen. Implizit verbessert sich damit auch das Verhältnis von sorptivem zu sensiblem Wärmeumsatz, was bei gleichen Effizienzerwartungen zu geringeren Anforderungen an das Wärmerückgewinnungssystem führt. Allerdings ist das sorptive Rückgewinnungspotential bei den hier betrachteten großen Temperaturhuben (weiterhin $T_{\text{ads}}^{\text{min}} = T_{\text{cd}} = 34^\circ\text{C}$ und $T_{\text{ev}} = 8^\circ\text{C}$) bzw. Differenzen zwischen Verdampfendruck $p_{\text{sat}}(T_{\text{ev}})$ und Kondensatordruck $p_{\text{sat}}(T_{\text{cd}})$ sehr gering. Nur im idealen Fall ($\Delta T = 0$) existiert überhaupt noch eine marginale sorptive Überlappung. Die isothermen Phasen (d. h. bis überhaupt ein sorptiver Umsatz beginnt) sind durch den großen Druckunterschied relativ lang und die Wärmekurven sind dadurch weit gegeneinander verschoben bzw. auseinandergezogen (siehe Abbildung 3.4).

Aufgrund der niedrigeren Antriebstemperatur ergeben sich jedoch geringere entropische (und energetische) Verluste aufgrund spezifisch reduzierter Vermischung und (treibender) Temperaturdifferenzen. Daher wird hier neben dem idealen ein Fall mit einer treibenden Temperaturdifferenz von nur 3 K (anstatt 5 K wie beim Hochtemperatursystem) betrachtet. Die Heiz-*COP* COP_{heat} betragen für diesen Anwendungsfall 1.87 (ideal, Carnot-Gütegrad $\eta_{\text{heat}} = 0.67$) und 1.82 ($\Delta T = 3\text{ K}$, Carnot-Gütegrad $\eta_{\text{heat}} = 0.65$). Die zugehörigen maximalen Spreizungen von Heizer und Kühler fester Wärmekapazität sinken von 26 K auf 23 K sowie von 24 K auf 20 K. Zwar ist das Potential für dieses System bei dem betrachteten Temperaturhub von $T_{\text{cd}} - T_{\text{ev}} = 34\text{ K} - 8\text{ K} = 26\text{ K}$ aufgrund der kaum möglichen Rückgewinnung signifikanter Anteile der sorptiven Wärme nach oben beschränkt, gleichzeitig jedoch gegenüber weiter erhöhten treibenden Temperaturdifferenzen und entropischen Verlusten im Wärmerückgewinnungssystem relativ robust. Der Heiz-*COP* COP_{heat} beträgt für $\Delta T = 5\text{ K}$ immer noch 1.80.

Niedertemperatursystem für den Kühlfall Für das Niedertemperatursystem zur Kühlung wird auf die Daten eines kommerziell verfügbaren Adsorbens der Firma SorTech (Für die Parametrisierung siehe in Schicktanz 2013) zurückgegriffen und entsprechend des hier vorliegenden Adsorbermodells angepasst. Dabei handelt es sich um einen konventionellen Lamellenwärmeübertrager mit verklebtem Adsorbens, hier Silicagel 127B des Herstellers Grace. Gegenüber dem obenstehenden Adsorbermodell mit Adsorbens-Komposit-Strukturen verringert sich die thermische Masse pro Adsorbensmenge

3. Idealierte Zyklen, stationäre Modellierung und entropische Analyse

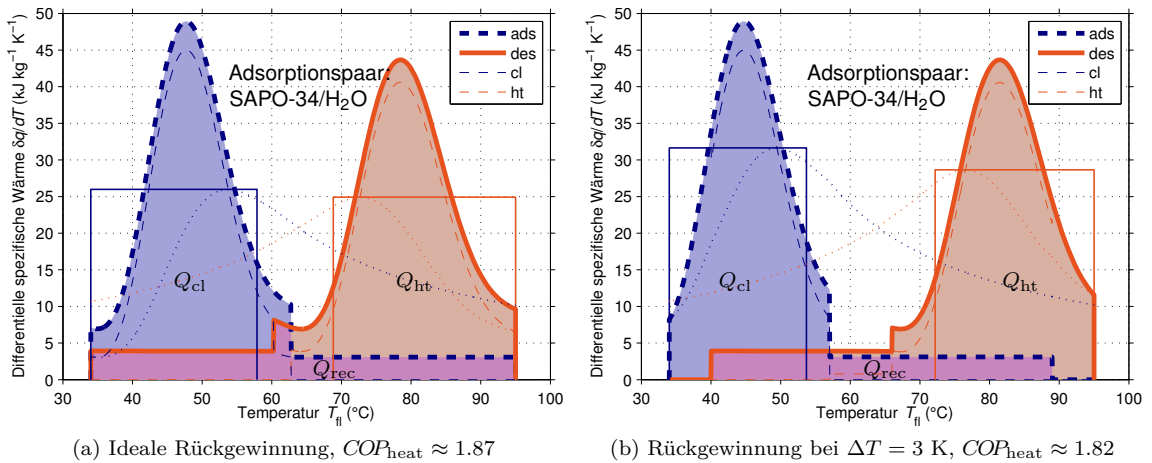


Abbildung 3.4.: Wärmekurven und ideale Wärmerückgewinnung (a) und Wärmerückgewinnung mit Verlusten aufgrund einer treibenden Temperaturdifferenz von $\Delta T = 3 \text{ K}$ zwischen Wärmeträgerfluid und Adsorber (b) analog zu Abbildung 3.3, jedoch für das Adsorbens SAPO-34. Die Antriebswärme und die Umweltwärme werden hier bei 95°C bzw. 8°C bereitgestellt und die Heizrücklauf­temperatur beträgt 34°C .

trotz der berücksichtigten Wärmekapazität des Klebemittels deutlich, sodass das Massenverhältnis insgesamt (bei Berücksichtigung von Verrohrung und hydraulischen Komponenten) ungefähr viermal besser ist. Aufgrund der schlechteren Wärmeübertragungseigenschaften des Adsorbers vom Wärmeträger auf die Rohrwände sowie aufgrund der weniger guten thermischen und stofflichen Ankopplung des Adsorbens wird in diesem Fall ein deutlich größerer Adsorber und entsprechend auch ein größere Adsorbensmenge betrachtet, nämlich 18 kg Silicagel 127B (zzgl. Klebemittel). Damit kann bei vergleichbaren treibenden Temperaturdifferenzen in instationären Simulationen mit dem transienten Modell (siehe Kapitel 4) eine ähnlich hohe Kühlleistung erreicht werden wie mit den obenstehenden Adsorbens. Die Masse von Verrohrung und hydraulischen Komponenten wird weiter mit 5 kg abgeschätzt, reduziert sich damit jedoch spezifisch durch die Steigerung der Adsorbensmasse auf 18 kg . Die spezifische Gesamtwärmekapazität des Lamellenadsorbers beträgt weniger als 2 kJ/kg , wieder bezogen auf die Adsorbensmasse.

Die Charakteristik von Silicagel 127B erlaubt die Verwendung noch deutlich niedrigerer Antriebstemperaturen als 95°C , beispielsweise um 70°C . Auch damit lässt sich das Adsorbens noch weitgehend desorbieren und somit ein ausreichend großer Beladungshub erreichen. Dies ist für den Betrieb innerhalb einer Kraft-Wärme-Kälte-Kopplungs-Anlage vorteilhaft, da die Abwärme häufig nur bei geringen Temperaturen zur Verfügung steht. Andererseits eignet sich Silicagel 127B nicht für große Temperaturhübe zwischen Verdampfer und Kondensator, da dann der Beladungshub deutlich zurückgeht.

Die Wärmekurven sind in Abbildung 3.5 aufgrund des geringen Temperaturhubs von $T_{\text{cd}} - T_{\text{ev}} = 27^{\circ}\text{C} - 18^{\circ}\text{C} = 9^{\circ}\text{C}$ kaum gegeneinander verschoben und liegen dicht beieinander. Folglich ergibt sich auch eine große Überlappung der darunterliegenden Flächen, und der Wärmerückgewinnungsgrad ist insbesondere im idealen Fall ($\Delta T = 0$) hoch. Mit einer angenommenen treibenden Temperaturdifferenz von 3 K sinkt die Effizienz des Systems COP_{cool} jedoch stark ab, hier von 2.11 auf 1.37 . Der Carnot-Gütegrad η_{cool} sinkt von 0.35 auf 0.23 . Dies begründet sich in der speziellen Form der Wärmekurven, die zu niedrigeren Temperaturen stark ansteigen: Zwar zeigt sich so, dass das Adsorbens auch mit geringen Temperaturen regeneriert werden kann, doch diese Form hat auch zur Folge, dass die mittlere entropische deutlich unter der maximalen Antriebstemperatur liegt und entsprechend auch die Carnot-Effizienz für die entsprechende Mitteltemperatur gering ist. So

erklären sich auch die sehr großen Heizerspreizungen (jeweils über 50 K), die in Abhängigkeit der Abwärmequelle jedoch auch nützlich sein können.

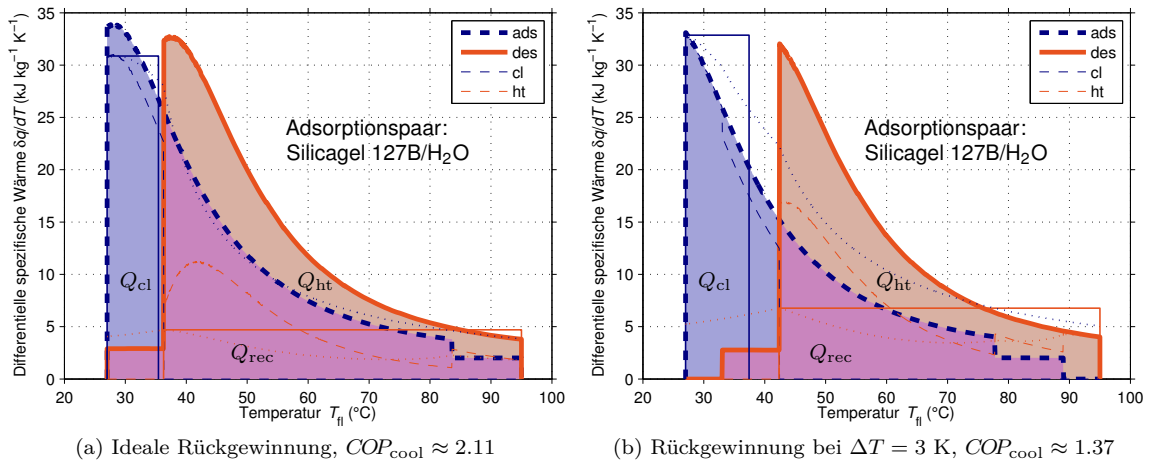


Abbildung 3.5.: Wärmekurven und ideale Wärmerückgewinnung (a) und Wärmerückgewinnung mit Verlusten aufgrund einer treibenden Temperaturdifferenz von $\Delta T = 3 \text{ K}$ zwischen Wärmeträgerfluid und Adsorber (b) analog zu Abbildung 3.3, hier jedoch für den Kühlfall und einen kommerziell verfügbaren Adsorber mit dem Adsorbens Silicagel 127B. Die Antriebswärme wird hier bei 95°C bereitgestellt, die Rückkühltemperatur beträgt 27°C . Die Rücklauftemperatur des Kältekreislaufes beträgt 18°C .

3.3.2. Entropie und Irreversibilitäten

Mittels des stationären Modells können sowohl die insgesamt erzeugte Entropie als auch einzelne Irreversibilitäten bestimmt und den entsprechenden Prozessen und Komponenten zugeordnet werden (siehe Abschnitt 3.2). Darauf basierende Analysen dienen der Detektion von Schwachstellen und schließlich zu Potentialabschätzung und Effizienzsteigerung der betrachteten Konfigurationen. Für die drei im letzten Abschnitt betrachteten Anwendungsfälle können die Entropieproduktionen der einzelnen Komponenten numerisch in Tabelle 3.1 und grafisch in Abbildung 3.6 abgelesen werden.

In Tabelle 3.1 sind die Entropieproduktion in vier Gruppen aufgeteilt: Zunächst die Irreversibilitäten für den Heizer, die entsprechenden Werte für den Kühler, die bei der Wärmerückgewinnung entstehenden Irreversibilitäten, und die mit dem zyklisierten Arbeitsfluid verbundenen Entropieproduktionen. Schließlich wird noch das (numerische) Residuum der vollständigen Entropiebilanz angegeben, das in Abhängigkeit von der numerischen Modellgenauigkeit verschwinden muss, und zum Vergleich die von einem idealen Heizer in das System eingebrachte spezifische Entropie s_{ht} . In derselben Reihenfolge werden die Entropieproduktionen auch in Abbildung 3.6 angegeben.

Heizer und Kühler Die mit Heizer und Kühler verbundene Entropieerzeugung lässt sich in jeweils drei Anteile aufteilen:

- Bei der Kopplung der externen Antriebswärmequelle mit fester Temperatur T_{reg}^{max} an das Adsorptionssystem wird Entropie erzeugt („ext“). Zunächst wird nur der Temperaturabfall bis zum Heizer bzw. Kühler maximaler Spreizung berücksichtigt, bei denen pro Temperaturintervall oberhalb von $T_{ht,out}$ bzw. unterhalb von $T_{cl,out}$ eine konstante Wärmemenge abgegeben bzw. aufgenommen wird.

3. Idealisierte Zyklen, stationäre Modellierung und entropische Analyse

Tabelle 3.1.: Vergleich der spezifischen Entropieerzeugung bezogen auf die Adsorbensmasse für die drei beschriebenen Konfigurationen. Numerische Werte der spezifischen Irreversibilitäten Δs_{irr} ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$) zu Abbildung 3.6, bezogen auf die Adsorbensmasse. Entsprechend der vorgestellten Anwendungsfälle ist bei Zeolith 13X, bei dem Y-Zeolithen RUB04 und bei SAPO-34 in der letzten Spalte der Heiz-COP angegeben, bei Silicagel 127B der Kühl-COP (1).

Adsorbens	ΔT	Heizer			Kühler			rec, drv		Arbeitsfluid					s_{ht}	COP
		ext	fix	drv	ext	fix	drv	ads	des	desuper	super	thr	err			
13X	0 K	30.3	3.8	—	44.2	12.3	—	—	—	16.7	13.4	3.3	0.0	524	3.01	
13X	3 K	20.6	20.9	4.8	31.0	37.2	7.2	32.3	32.9	16.2	13.0	3.2	0.0	699	2.45	
13X	5 K	27.6	19.8	9.3	43.9	33.9	14.4	50.1	51.5	15.9	12.7	3.1	0.0	816	2.22	
RUB04	0 K	76.7	11.1	—	97.7	4.0	—	—	—	24.8	19.6	5.2	0.0	941	2.83	
RUB04	3 K	51.1	51.1	8.2	73.2	45.2	11.6	35.9	36.4	24.1	19.1	5.1	0.0	1170	2.42	
RUB04	5 K	64.4	47.6	15.5	94.5	36.5	22.4	55.3	56.8	23.6	18.7	5.0	0.0	1319	2.23	
SAPO	0 K	66.1	13.0	—	74.6	15.6	—	—	—	4.5	4.0	4.0	0.1	1850	1.87	
SAPO	3 K	57.4	8.3	15.7	62.4	8.1	18.3	4.4	4.5	4.3	3.7	3.8	0.5	1841	1.82	
SAPO	5 K	48.9	6.3	25.4	51.5	5.0	30.0	5.9	6.1	4.0	3.5	3.6	0.3	1784	1.80	
127B	0 K	67.0	26.3	—	12.0	0.6	—	—	—	1.9	1.7	0.5	0.1	842	2.11	
127B	3 K	76.6	27.2	9.8	19.4	4.2	10.8	8.7	8.8	1.7	1.6	0.4	0.0	1072	1.37	

Hierbei ist zu beachten, dass die Entropieproduktion je nach der eingesetzten Antriebswärmequelle oder Wärmesenke nicht notwendigerweise dem Adsorptionssystem zugeschlagen werden muss: Ein Heizer großer Spreizung belastet den Kühlkreis in KWK- und KWKK-Systemen weniger, ist möglicherweise für eine ordnungsgemäße Kühlung sogar notwendig oder die stromerzeugende Maschine kann effizienter betrieben werden. Im Kühlfall lässt sich mit einer höheren oberen Temperatur $T_{\text{cl,out}}$ am Kühler das Rückkühlsystem (z. B. ein Kühlturm) effizienter und mit höheren mittleren Temperaturen betreiben. Im Heizfall ergibt sich eine höhere Vorlauftemperatur, die je nach Auslegung der Raumwärmeübergabesysteme häufig erforderlich ist. Bei Heizer und Kühler ergeben sich zudem geringere Hilfsenergieverbräuche, da die Wärmeträgerfluide mehr Wärme aufnehmen können, die Volumenströme kleiner ausgelegt werden können und damit weniger Pumpenergie benötigt wird. In der Folge können Teile dieser Entropieproduktion in vielen Fällen abhängig von der benötigten und der vorhandenen Spreizung außerhalb der Adsorptionswärmepumpe bilanziert werden, da sie jedenfalls anfällt. Nur der Restanteil muss der Adsorptionswärmepumpe zugerechnet werden.

Für alle drei Anwendungsfälle lässt sich auf diese Weise ein großer Anteil der Entropieerzeugung bei Heizer und Kühler abspalten. Ein ungünstiger Fall ergibt sich durch die sehr große Heizerspreizung bei Silicagel 127B, da sie wohl in den wenigsten Fällen genutzt werden kann. Die große Spreizung bedeutet auch, dass für 127B eine niedrigere Antriebtemperatur genügen würde. Umgekehrt ist die Kühlerspreizung für 127B relativ klein.

Im Fall von Zeolith 13X und SAPO-34 ergeben sich ausgeglichene Spreizungen bei Heizer und Kühler, die in Abhängigkeit von Antriebswärmequelle und Wärmesenke bewertet werden müssen. Bei SAPO-34 entsteht hier der größte Teil der Irreversibilität.

- Ein weiterer Temperaturabfall tritt zwischen Heizer bzw. Kühler maximaler Spreizung und dem idealen Heizer bzw. Kühler auf, die die Wärme so bereitstellen oder aufnehmen, wie sie am Wärmeträgerfluid benötigt wird oder anfällt. Die zugehörige Entropieproduktion kann bestenfalls zu einer Leistungssteigerung des Adsorptionssystems verwendet werden, da sich die mittleren treibenden Temperaturdifferenzen am Adsorber entsprechend erhöhen.

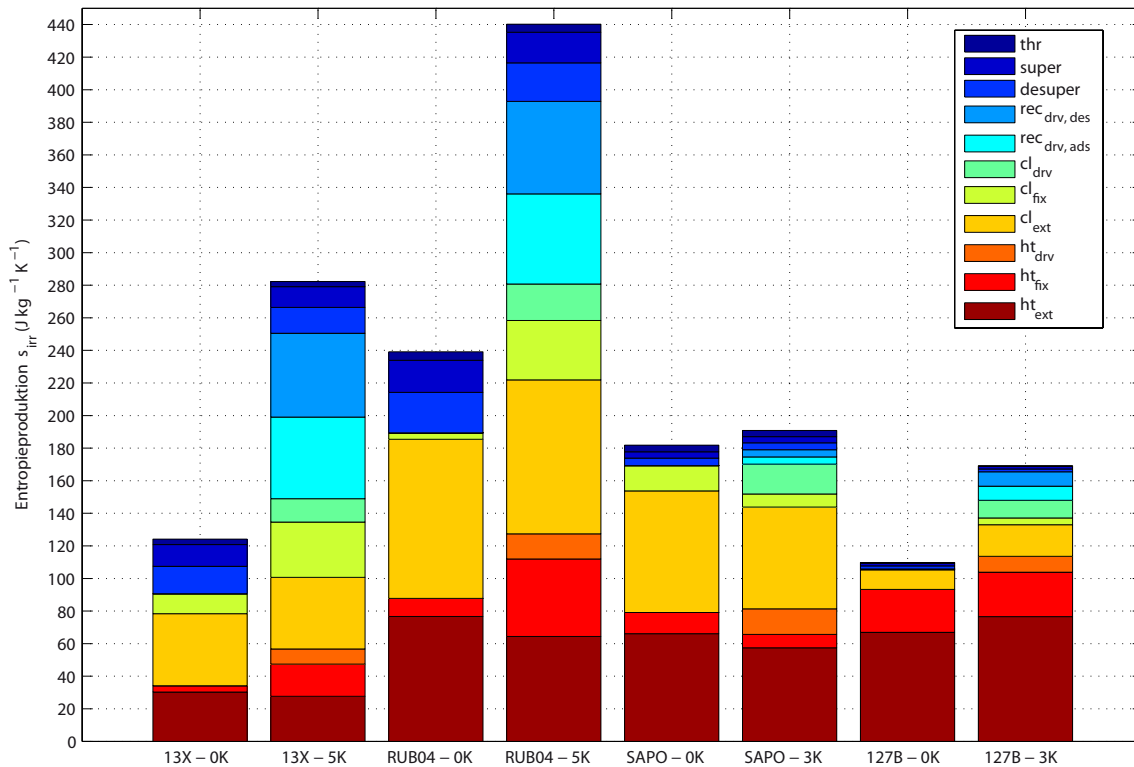


Abbildung 3.6.: Vergleich der Entropieerzeugung spezifisch zur Adsorbensmasse für die drei beschriebenen Konfigurationen. Temperaturen und Adsorbentien: 200/34/8 °C (Zeolith 13X), 95/34/8 °C (SAPO-34) und 95/27/18 °C (Silicagel 127B). Jeweils dargestellt sind der ideale Fall und jener mit treibenden Temperaturdifferenzen. Unter den Balken sind jeweils Adsorbens und treibende Temperaturdifferenz (0, 3, 5) K angegeben.

Bei Zeolith 13X und SAPO-34 ergeben sich hier relativ kleine Verluste. Bei Silicagel 127B wird erneut deutlich, dass eine geringere Antriebstemperatur ausreichend wäre und durch die hohe Antriebstemperatur nur die Entropieproduktion erhöht und der Carnot-Gütegrad erniedrigt wird. Die Effizienz erhöht sich trotzdem noch (leicht) durch die hohe Antriebstemperatur, da im stationären Modell nur die entropischen Verluste aufgrund der treibenden Temperaturdifferenzen berücksichtigt sind. Würden beispielsweise zusätzlich energetische Verluste des Speichers abgebildet, würde die Effizienz bei Silicagel 127B mit einer zunehmenden Antriebstemperatur möglicherweise zurückgehen.

- Schließlich ergeben sich Verluste in Folge der angenommenen treibenden Temperaturdifferenzen ΔT zwischen Wärmeträgerfluid und Adsorber. Diese entropischen Verluste sind direkt durch das Adsorptionssystem verursacht und können nur durch eine optimierte Betriebsführung und/oder verbesserte Wärmeübertragungseigenschaften der Adsorber verkleinert werden. Für die Optimierung der Betriebsführung wird das instationäre Modell benötigt, mit dem die Temperaturdifferenzen direkt simuliert werden (siehe Kapitel 4).

Durch den hohen sorptiven Umsatz von SAPO-34 ergibt sich hier die größte Entropieproduktion. Für Silicagel 127B und Zeolith 13X spielt dieser Anteil eine etwas kleinere Rolle. Eine Vergrößerung der treibenden Temperaturdifferenz ΔT wirkt sich bei SAPO-34 kaum aus, da hier aufgrund des Verlaufs der Wärmekurven die beim Auseinanderschleichen pro Kelvin

3. Idealisierte Zyklen, stationäre Modellierung und entropische Analyse

weniger zurückgewonnene Wärmemenge (Reduktion der Überlappungsfläche) deutlich kleiner ist als bei Zeolith 13X oder Silicagel 127B.

Wärmerückgewinnung Im stationären Modell wird bei der Wärmerückgewinnung nur aufgrund der treibenden Temperaturdifferenzen Entropie produziert. Es entstehen also keine Verluste bei verschwindenden Temperaturdifferenzen. Für $\Delta T = 0$ spielen auch die sensible Massen von Adsorber und Verrohrung keine Rolle, da die Rückgewinnung verlustfrei bzw. ideal ist und die sensible Wärme vollständig zurückgewonnen wird (siehe Abbildung 3.6 und Tabelle 3.1). Entscheidende Einflussgröße ist hier zunächst das Verhältnis zwischen sorptiver und sensibler Wärme. Je größer dieses Verhältnis, desto kleiner ist die sensible Wärme, die zurückgewonnen werden muss, und desto kleiner wirkt sich ein verlustbehaftetes Wärmerückgewinnungssystem aus (im Hinblick auf die treibenden Temperaturdifferenzen). Eine weitere Einflussgröße ist die Temperaturamplitude des Zyklus, also die Temperaturdifferenz zwischen $T_{\text{ads}}^{\text{min}}$ und $T_{\text{reg}}^{\text{max}}$. Je größer diese Amplitude, desto größer ist auch die umgesetzte sensible Wärme. Damit ist klar, warum Verluste bei der Wärmerückgewinnung für das Hochtemperatursystem besonders relevant sind, bei dem noch dazu neben der hohen Antriebstemperatur auch ein Adsorber mit großer sensibler Masse eingesetzt wird. Umgekehrt führt das bessere Massenverhältnis des Lamellenwärmeübertragers im Fall von Silicagel 127B dazu, dass die Verluste bei der Wärmerückgewinnung aufgrund der angenommenen Temperaturdifferenz von $\Delta T = 3 \text{ K}$ zu einer relativ geringen Entropieproduktion führt und damit einen geringen Einfluss auf die Systemeffizienz haben.

Arbeitsfluid Das zyklisierte Arbeitsfluid wird vor der Adsorption von Verdampfertemperatur auf Adsorbentemperatur überhitzt (super), dann wieder von Adsorbentemperatur auf Kondensatortemperatur abgekühlt (desuper), und fließt schließlich isenthalp vom Kondensator zurück in den Verdampfer (Drosselung, thr). Relevant sind die mit diesen Prozessen verbundenen Entropieproduktionen nur für das Hochtemperatursystem, da hier die mittleren auftretenden Temperaturdifferenzen zwischen Adsorber und Verdampfer bzw. Kondensator deutlich größer sind als bei den Niedertemperatursystemen. Bei Silicagel 127B kommt noch hinzu, dass die mittlere Antriebstemperatur des idealen Heizers deutlich unterhalb der maximalen Temperatur $T_{\text{reg}}^{\text{max}} = 95^\circ\text{C}$ liegt und dementsprechend wegen der deutlich geringeren mittleren Adsorbentemperatur effektiv weniger Entropie erzeugt wird. Im letzteren Fall ist auch der Temperaturhub zwischen Kondensator und Verdampfer deutlich kleiner.

Die Entropieproduktion, die bei der Zyklisierung des Arbeitsfluids stattfindet, lässt sich nur mit sehr großem Aufwand reduzieren, etwa durch eine sehr aufwändige Wärmeübertragung zwischen dem Arbeits- und dem Wärmeträgerfluid bzw. dem Wärmerückgewinnungssystem oder zwischen den Arbeitsfluiden von mindestens zwei Adsorbentemperaturen. Eine Turbine, die nur bei sehr hohen Leistungen sinnvoll eingesetzt werden kann, könnte die Drossel ersetzen und dem Arbeitsfluid mechanische Arbeit entziehen.

3.3.3. Ts -Diagramme

In Abbildung 3.7 und Abbildung 3.8 sind Ts -Diagramme für das Hoch- sowie für das Niedertemperatursystem mit nichtverschwindenden treibenden Temperaturdifferenzen im Heizfall dargestellt ($\Delta T = 5 \text{ K}$ und $\Delta T = 3 \text{ K}$). Besonders interessant sind die fünf horizontalen roten und die sechs horizontalen blauen Linien, wobei jeweils eine gestrichelt ist: Über die zugehörigen entropischen Mitteltemperaturen wird die sequentielle Entropieproduktion deutlich, verursacht durch das irreversible Absinken der Temperatur der Antriebswärme, bis sie schließlich das Adsorbens erreicht. Folglich wird der Gesamttemperaturabfall wie im letzten Abschnitt beschrieben theoretisch mehreren sequentiell ablaufenden irreversiblen Prozessen zugeordnet. Äquivalentes gilt für den Kühler.

Der Temperaturabfall der Antriebswärme erfolgt schrittweise: Konstante Antriebstemperatur $T_{\text{reg}}^{\text{max}}$, entropische Mitteltemperatur des Heizers maximaler Spreizung $T_{\text{ht}}^{\text{fix}}$, Fluidtemperatur bei Ver-

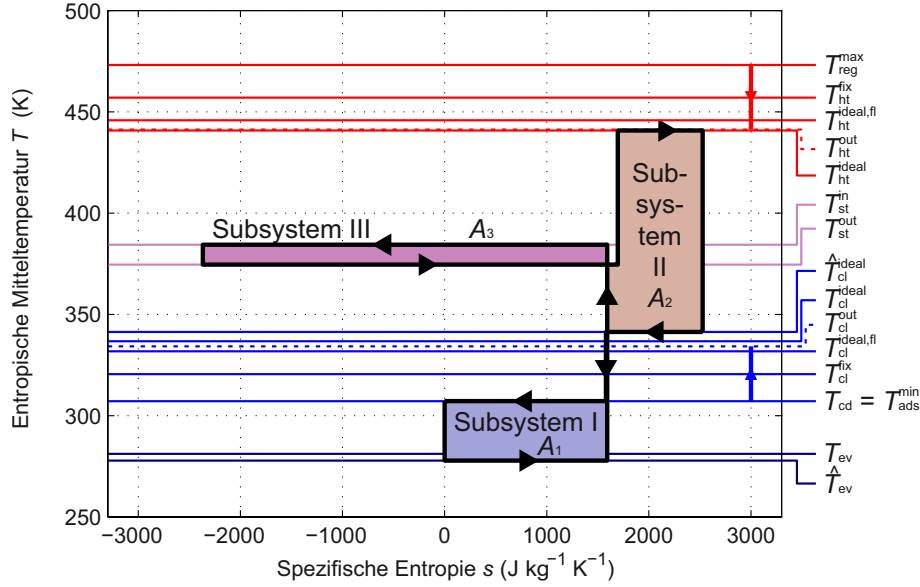


Abbildung 3.7.: Ts -Diagramm des Hochtemperatursystems für den Heizfall: 200/34/8°C (Zeolith 13X) mit angepassten treibenden Temperaturdifferenzen von 5 K.

wendung eines idealen Heizers $T_{ht}^{ideal,fl}$, durch die Adsorptionsgleichgewichte bestimmte Temperatur am Adsorber T_{ht}^{ideal} . Die zugehörigen Entropieproduktionen zwischen den genannten Temperaturen werden in Tabelle 3.1 aufgeführt. Gestrichelt und durch den vertikalen Pfeil ganz rechts eingezeichnet ist noch die feste Spreizung des Heizers von T_{reg}^{max} nach $T_{ht,out}$.

Für die Abwärme gilt bis auf die höchste Temperatur nahezu Äquivalentes (in umgekehrter Reihenfolge): T_{cl}^{ideal} ist die auf den Adsorptionsgleichgewichten basierende entropische Mitteltemperatur des Adsorbers, $T_{cl}^{ideal,fl}$ die zugehörige Fluidtemperatur. Dazu wird noch eine weitere Mitteltemperatur als höchste Temperatur am Kühler definiert, nämlich

$$\hat{T}_{cl}^{ideal} \equiv \frac{Q_{cl}}{Q_{cl}/T_{cl}^{ideal} - S_{irr}^{super}}, \quad (3.79)$$

wobei gilt $\hat{T}_{cl}^{ideal} > T_{cl}^{ideal} \geq T_{cl}^{ideal,fl}$. Damit wird die Irreversibilität aufgrund der Überhitzung des Arbeitsmittels berücksichtigt.

Durch die Zuordnung dieser Irreversibilität zum Adsorber wird sie hier berücksichtigt und damit lässt sich das Ts -Diagramm vervollständigen. Darunter erfolgt T_{cl}^{fix} , die entropische Mitteltemperatur des Kühlers maximaler Spreizung. Schließlich stellt T_{ads}^{min} die minimale Rückkühltemperatur dar. Gestrichelt und durch den vertikalen Pfeil ganz rechts eingezeichnet ist auch die feste Spreizung des Kühlers von T_{ads}^{min} nach $T_{cl,out}$.

Verdampfer und Kondensator liegen auf den vorgegebenen Temperaturen T_{cd} und T_{ev} . Die Verdampfertemperatur wird noch durch die Irreversibilitäten S_{irr}^{thr} sowie $S_{irr}^{desuper}$ korrigiert:

$$\hat{T}_{ev} \equiv \frac{Q_{ev}}{Q_{ev}/T_{ev} + S_{irr}^{desuper} + S_{irr}^{thr}} < T_{ev}. \quad (3.80)$$

Schließlich werden noch die entropischen Mitteltemperaturen für das Wärmerückgewinnungssystem benötigt. T_{stor}^{in} und T_{stor}^{out} ergeben sich aus der entropischen Mitteltemperatur der zurückgewon-

3. Idealisierte Zyklen, stationäre Modellierung und entropische Analyse

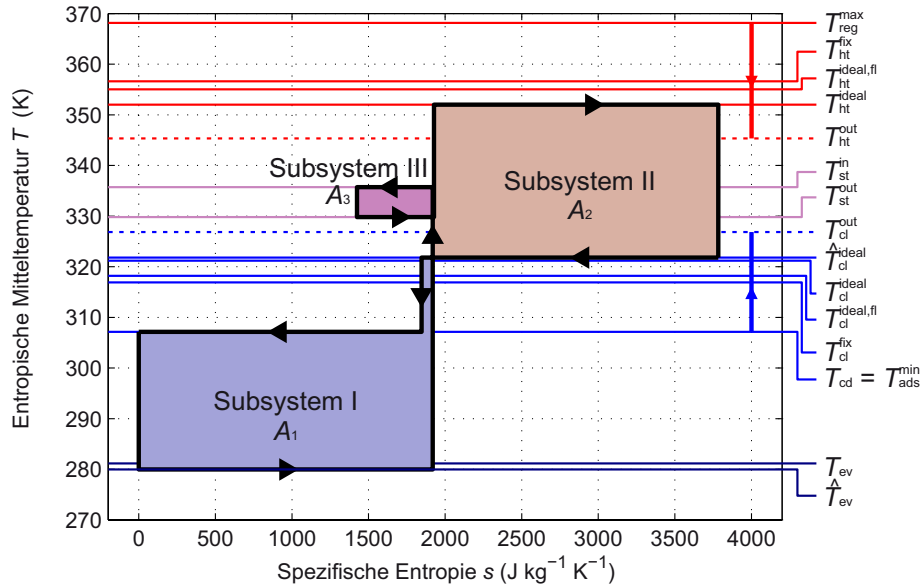


Abbildung 3.8.: Ts -Diagramm des Niedertemperatursystems für den Heizfall: 95/34/8 °C (SAPO-34) mit angepassten treibenden Temperaturdifferenzen von 3 K.

nenen Wärme Q_{rec} , wobei die untere Temperatur mit der Irreversibilität der Wärmerückgewinnung $S_{\text{irr}}^{\text{rec}} = S_{\text{irr}}^{\text{rec,des}} + S_{\text{irr}}^{\text{rec,ads}}$ nach unten korrigiert wird:

$$T_{\text{stor}}^{\text{out}} \equiv \frac{Q_{\text{rec}}}{Q_{\text{rec}}(T_{\text{rec}})^{-1} + S_{\text{irr}}^{\text{rec}}} < T_{\text{stor}}^{\text{in}} \quad (3.81)$$

Ein idealisierter Adsorptionsprozess mit interner Wärmerückgewinnung kann näherungsweise als aus einem rechtsläufigen (Kraftwärmemaschine zwischen Antriebswärmequelle und Mitteltemperatursenke, d. h. Heizer und Kühler) und zwei linksläufigen Prozessen (Wärmepumpenprozess, Wärmerückgewinnung) aufgebaut betrachtet werden. Die von den Teilprozessen eingeschlossenen Flächen haben im Ts -Diagramm (siehe Abbildung 3.7 und Abbildung 3.8) eine besondere Bedeutung. Die einzelnen Flächen entsprechen im jeweils zugehörigen Teilprozess der Summe aus insgesamt über die Systemgrenze zu- bzw. abgeführten Wärmemenge und der insgesamt dissipierten – d. h. letztendlich für den Wärmepumpenprozess nicht nutzbaren – Arbeit. Die Summe aller (gerichteten) Flächen verschwindet, da alle externen entropischen Verluste außerhalb der drei Teilprozesse nicht in die Flächen eingehen und interne Entropieproduktion in den Mitteltemperaturen implizit berücksichtigt werden. Damit bleiben nur reversible, stationäre Ersatzprozesse übrig, deren Wärmebilanz $q = \oint \delta q \equiv \oint T ds$ bzw. Flächenbilanz verschwinden muss. Rechtsläufige Teilprozesse werden dabei positiv, linksläufige negativ gewertet. Die häufig vorhandenen Restflächen zwischen den genannten drei Hauptprozessen (siehe z. B. in Abbildung 3.8) müssen dabei ebenfalls berücksichtigt werden.

Da der Teilprozess der Wärmerückgewinnung im stationären Modell ohne Energieverlust modelliert und damit bilanziell adiabat ist (die gleiche Wärmemenge wird eingespeichert und wieder entnommen), entspricht die gesamte Fläche A_3 nur dissipierter Arbeit, also entropischen Verlusten aufgrund der treibenden Temperaturdifferenzen. Bei den Flächen A_1 und A_2 lassen sich im Allgemeinen aus dem Ts -Diagramm nicht die Anteile der übertragenen Wärme und der dissipierten Arbeit ablesen. Durch die Auftragung der unterschiedlichen Temperaturniveaus und der verschiedenen Temperaturabfälle bzw. entropischen Verluste bei Heizer, Kühler und Verdampfer ist eine Aufteilung auf Material, treibende Temperaturdifferenz sowie Heizer und Kühler fester Wärmekapazität jedoch in diesem Fall möglich.

Grafisch lässt sich in den Ts -Diagrammen folglich rasch feststellen, in welchen Prozessschritten und in welchen Komponenten Irreversibilität entsteht und wie sich Änderungen der externen Temperaturen, also insbesondere Temperaturschub und -hub, auf die Effizienz des Wärmepumpenzyklus auswirken. Auch lassen sich die jeweiligen Optimierungspotentiale grafisch abschätzen. Je kleiner beispielsweise die der internen Wärmerückgewinnung zugeordnete violette Fläche, desto größer kann die Fläche des Wärmepumpenzyklus unten (blau) bei gleichbleibender Fläche im Antriebskreis (orange) werden.

Die Irreversibilitäten aufgrund der treibenden Temperaturdifferenzen für Heizer, Kühler und Wärmerückgewinnungssystem werden nach (3.49) berechnet und entsprechend aufgeteilt. Unterschiedliche treibende Temperaturdifferenzen für die verschiedenen Fälle sind bisher nicht implementiert, wären jedoch vorteilhaft: Die treibenden Temperaturdifferenzen für die Wärmeübergabe vom und zum Wärmerückgewinnungssystem können nicht nur die Wärmeübertragungsverluste, sondern auch (entropische) Verluste des Wärmerückgewinnungssystems abbilden. Daher sollten die Temperaturdifferenzen bei der internen Wärmerückgewinnung unabhängig von den Temperaturdifferenzen bei der Wärmeübergabe von der Antriebswärmequelle und zur Mitteltemperaturwärmesenke gewählt werden können. Eine weiterer Zusatz wäre die Berücksichtigung energetischer Verluste durch das Wärmerückgewinnungssystem.

4. Klassische Zyklen, Stratisorp-Konzept und transiente Modellierung

Mittels der im letzten Kapitel vorgestellten stationären Modellierung lassen sich die jeweiligen Potentiale beispielsweise für verschiedene Materialien, Prozessbedingungen und Massenverhältnisse abschätzen. Auf relativ hohem Abstraktionsgrad können thermodynamische Grenzfälle der internen Wärmerückgewinnung temperaturlösgelöst, jedoch ohne eine zeitaufgelöste Betrachtung der Zyklenabläufe abgebildet werden.

Im Unterschied dazu wird im nachfolgend beschriebenen transienten Modell der Wärme- und Stofftransport im Adsorber detaillierter und zeitaufgelöst abgebildet. Entsprechend können in diesem Modell beispielsweise konkrete und detaillierte Prozessführungen simuliert, analysiert und bewertet, Komponenten- und Anlagendimensionierung durchgeführt sowie Möglichkeiten zur Systemintegration untersucht werden. Auch kann die Nutzleistung des Systems bestimmt werden. Durch die Berücksichtigung weiterer Verluste und unter Berücksichtigung des konkreten Zyklenablaufs und der entsprechenden Betriebsführung kann die Systemeffizienz wesentlich genauer als im stationären Modell abgeschätzt werden. Verschiedene Methoden und Systeme zur internen Wärmerückgewinnung können abgebildet werden.

Eine Vorgängerversion des Modells mit einfacherem Adsorptions- und Speichermodul, ohne die Möglichkeit zur Simulation verschiedener Adsorptionszyklen oder zur entropischen Analyse sowie mit einer geringeren energetischen Genauigkeit wurde bereits beschrieben und mit entsprechenden Ergebnissen veröffentlicht (siehe in Schwamberger, Joshi und Schmidt 2011; Schwamberger, Joshi, Taheri et al. 2010; Schwamberger und Schmidt 2012, 2013b).

Um die Simulation vieler Zyklen trotz der zeitaufgelösten Abbildung des Prozessablaufs in relativ kurzer Zeit zu ermöglichen, wird auch im transienten Modell auf eine detaillierte Modellierung der Adsorptionskinetik und der zugrunde liegenden physikalischen Vorgänge verzichtet und stattdessen ein empirisches lineares Triebkraftmodell¹ verwendet (siehe Abschnitt 4.3). Weiterhin ist die Anzahl der Knoten zur Auflösung von Stoff- und Wärmetransport entlang der Strömungsrichtung des Adsorptivs vom Dampfraum bis zum Adsorptionsplatz und weiter bis zum Wärmeträgerfluid sehr gering. Für die Verwendung in einem Systemmodell und die hier betrachteten Adsorber sowie zur Zyklenanalyse stellt sich dies jedoch als ausreichend heraus (siehe Unterabschnitt 4.3.3).

Umgekehrt ist die Diskretisierung entlang der Strömungsrichtung des Wärmeträgerfluids im Adsorber sehr fein (siehe Abschnitt 4.2), da sich entlang dieser Dimension bei den hier betrachteten Zyklenkonzepten sowohl im Wärmeträgerfluid als auch im Adsorber relativ große Temperaturdifferenzen einstellen. Entsprechend stellt sich über die Adsorberlänge auch eine starke Beladungsspreizung ein. Bei einer geringeren numerischen Auflösung wäre es kaum möglich, Effizienz und Nutzleistung für die verschiedenen Zyklen und Systemkonfigurationen hinreichend genau zu bestimmen.

Weiterer wichtiger Vorteil des in diesem Kapitel vorgestellten transienten Modells ist jedoch die detaillierte Abbildung des betrachteten Verfahrens zur Wärmerückgewinnung. Die Verfahren werden im Unterabschnitt 4.1.2 detailliert vorgestellt. Implementiert sind

- ein einfaches Einadsorbersystem ohne jede Wärmerückgewinnung,
- ein Zweiadsorbersystem mit Wärmerückgewinnung über die thermodynamisch optimal verzögerte Umschaltung der Rückläufe der Adsorberfluidkreise zwischen Antriebs- und Rückkühlkreis (siehe Abschnitt 4.1.2 und Paulußen (2007)) sowie

¹Englisch: *linear driving force*, *LDF*

4. Klassische Zyklen, Stratisorp-Konzept und transiente Modellierung

- das Stratisorp-System (siehe Abschnitt 4.1.2), bei dem ein thermischer Schichtspeicher (siehe Abschnitt 4.4) in den thermodynamischen Adsorptionswärmepumpenzyklus integriert ist und sowohl zur internen Wärmerückgewinnung als auch zur Pufferung von Antriebs- und Abwärme dient. Hierbei wird jedoch wieder aus Gründen der Recheneffizienz auf die genaue Abbildung der Strömungsvorgänge im Schichtspeicher verzichtet. Die genaue Berechnung der strömungsmechanischen Vorgänge bleibt separaten CFD-Simulationen vorbehalten, deren Ergebnisse zur Parameterabschätzung der im Systemmodell verwendeten stark vereinfachten Speichermodelle eingesetzt werden.

Das Modell basiert auf zwei Hauptmodulen, namentlich

1. auf dem Adsorptionsmodul (siehe Abschnitt 4.2), bestehend aus Adsorber, Verdampfer und Kondensator, sowie
2. auf dem für den Stratisorp-Modus benötigten Speichermodul (siehe Abschnitt 4.4), das neben dem thermischen Schichtspeicher auch einen Heizer (zur Zuführung der Antriebswärme auf hohem Temperaturniveau) und einen Kühler (zur Abführung der Wärme auf mittlerem Temperaturniveau) umfasst.

Daneben können eine Reihe von externen Komponenten wie Erdwärmesonde², Solarkollektor³ und Kühlturm modelliert und mit den entsprechenden Hauptkomponenten gekoppelt werden.

4.1. Adsorptionszyklen und Wärmerückgewinnung

4.1.1. Allgemeiner Zyklenablauf

In Kapitel 1 wurde der Anwendungsfall einer Gaswärmepumpe vorgestellt. In Abschnitt 3.1 der idealisierte Zyklus einer Adsorptionswärmepumpe. In beiden Fällen wird eine Adsorptionswärmepumpe mit nur einem Adsorber betrachtet. Zur Gebäudeheizung im kleinen Leistungsbereich werden aus Kostengründen typischerweise solche Einadsorbersysteme eingesetzt (ASUE Arbeitsgemeinschaft für sparsamen und umweltfreundlichen Energieverbrauch e.V 2013; Feddeck und Meyer 2005; Meyer 2015).

Im Gegensatz dazu sind beim Betrieb zur Kältebereitstellung Maschinen mit zwei Adsorberrn üblich, um nicht nur im Adsorptionshalbzyklus, sondern kontinuierlich Nutzkälte bereitstellen zu können (ASUE Arbeitsgemeinschaft für sparsamen und umweltfreundlichen Energieverbrauch e.V 2013; Núñez, Mittelbach und Henning 2007; Schicktanz und Núñez 2009). Dazu werden die beiden Adsorber synchronisiert betrieben; es befindet sich immer ein Adsorber im Adsorptions- und ein Adsorber im Desorptionshalbzyklus. Die näherungsweise isothermen Phasen bei geschlossenem Dampfventilen, in denen keine Kälte erzeugt wird, können durch einen kleinen Kältespeicher oder die Trägheit der Gebäudewärmeübergabesysteme (Kühldecken, Konvektoren) überbrückt werden.

Bei einem Zweiadsorbersystem ist zudem eine Wärmerückgewinnung zwischen beiden Adsorberrn möglich, da sich zu jedem Zeitpunkt ein Adsorber im Adsorptions- und einer im Desorptionshalbzyklus befindet, folglich an einem Adsorber Wärme abgegeben wird und am anderen Wärme benötigt wird. Ein Teil der Regenerationswärme eines Adsorberrn kann so jeweils durch Abwärme des anderen Adsorberrn ersetzt werden (Meunier, Poyelle und LeVan 1997; Núñez, Mittelbach und Henning 2007). Zusätzlich ist eine interne Druckrückgewinnung zwischen den beiden Adsorberrn möglich durch einen Druckausgleich mittels Dampfventilen vor dem Umschalten der jeweiligen Halbzyklen (Pons und Poyelle 1999).

²Das Modell der Erdwärmesonde wurde im Rahmen einer studentischen Arbeit von Schulze (2011) auf Basis eines Modells von Pfafferoth (2000) und Pfafferoth, Gerber und Herkel (1998) implementiert.

³Das Modell des Solarkollektors und eines Fluid-Fluid-Wärmeübertragers wurde im Rahmen einer studentischen Arbeit von Schönlein (2011) implementiert.

Sowohl im Ein- als auch im Zweiadsorbersystemen werden ein Verdampfer und ein Kondensator benötigt. Im Falle des Einadsorbersystems werden beide Komponenten nur intermittierend betrieben; während der Adsorption der Verdampfer, während der Desorption der Kondensator. Im Gegensatz dazu können beim Zweiadsorbersystem ein Verdampfer und ein Kondensator über Dampfventile abwechselnd paarweise mit den beiden Adsorbieren verschaltet werden. Hierbei werden Verdampfer und Kondensator in ihren Wärmeübertragungseigenschaften optimal ausgenutzt, da beide Komponenten ständig und nicht nur intermittierend in Betrieb sind. Bei gleicher Größe können sie mit nahezu gleicher Effizienz wie beim Einadsorbersystem⁴ mit doppelter Leistung durch zwei Adsorber genutzt werden.

Im einfacheren Fall eines Einadsorbersystems ohne interne Wärmerückgewinnung wird im Adsorptionshalbzyklus der Adsorber zunächst über den Hauptfluidkreis gekühlt. Entsprechend der Adsorptionsgleichgewichte und der -kinetik wird Arbeitsfluid adsorbiert. Sinkt nun der Druck in der Adsorberkammer unter den Verdampfdruck ab, so wird das Dampfventil zwischen Verdampfer und Adsorber geöffnet und es strömt Arbeitsfluid aus dem Verdampfer nach. Dort verdampft bei weitgehend konstantem Druck weiteres Arbeitsfluid unter Wärmeaufnahme aus dem Niedertemperaturfluidkreis.

Die Adsorptionsrate und damit die über den Adsorberfluidkreis abgeführte Leistung nimmt in Abhängigkeit von der Zyklensteuerung sowie von den Wärme- und Stofftransportwiderständen zum Ende des Adsorptionshalbzyklus hin ab, da der Adsorber schließlich in die Sättigung gerät. Entsprechend fällt auch die Systemleistung.

Wird ein vorgegebener Schwellwert unterschritten, so wird der externe Adsorberfluidkreis umgeschaltet und der Adsorber wird geheizt. Weiterhin wird das Dampfventil zum Verdampfer geschlossen. In der Folge erhöht sich der Druck in der Adsorberkammer durch desorbiertes Arbeitsfluid. Ist der Kondensatordruck erreicht, so wird das Dampfventil zum Kondensator geöffnet. Das desorbierte Kältemittel strömt in den Kondensator und wird dort zunächst sensibel gekühlt und kondensiert dann unter Wärmeabgabe an den Mitteltemperaturfluidkreis. Zum Ende des Desorptionshalbzyklus hin erreicht der Adsorber nahezu die maximale Regenerier- oder Desorptionstemperatur und die Desorptionsrate und -leistung nimmt ab. Schließlich wird wieder ein Schwellwert unterschritten. Nun beginnt wieder der Adsorptionszyklus, wobei das Dampfventil zum Kondensator geschlossen wird.

Um das Adsorptionsmodul möglichst effizient und gleichzeitig mit größtmöglicher Leistung zu betreiben, sollte die Zyklenumschaltung leistungs- oder temperaturgesteuert und nicht symmetrisch bei gleichen Zeiten erfolgen. Aufgrund der unterschiedlichen Kinetik für die Ad- und Desorptionsvorgänge bzw. der damit verbundenen temperaturabhängigen Diffusionsprozesse wird bei den hier betrachteten Randbedingungen typischerweise für den Adsorptionshalbzyklus mehr Zeit benötigt als für den Desorptionshalbzyklus.

4.1.2. Implementierte Zyklenskonzepte

Die implementierten Zyklen unterscheiden sich in der hydraulischen Verschaltung des Adsorberfluidkreises, wobei ein günstiger Kompromiss zwischen dem Aufwand zur hydraulischen Verschaltung sowie einer möglichst effizienten Wärmerückgewinnung und folglich einer hohen Systemeffizienz gefunden werden muss.

⁴Ist die Temperatur im Verdampfer beim Einadsorbersystem während der Adsorptionsphase abgefallen, so kann der Verdampfer während des Desorptionshalbzyklus wieder auf eine höhere Temperatur gebracht werden. Dies ist beim Zweiadsorbersystem nicht möglich, da sich nach der Adsorptionsphase des einen Adsorbers sofort diejenige des anderen Adsorbers anschließt. Beim Kondensator gilt grundsätzlich Entsprechendes. In Abhängigkeit der hydraulischen Verschaltung von Kondensator und Rückkühlkreis des Adsorbers bzw. der gewünschten Temperatur am Heizungsvorlauf bzw. am Rückkühlsystem kann jedoch im Einadsorbersystem die Kühlung des Kondensators im Desorptionshalbzyklus ausgesetzt werden.

Einadsorbersystem ohne interne Wärmerückgewinnung

Im einfachsten Fall eines Einadsorbersystems ohne Wärmerückgewinnung werden nacheinander die externe Mitteltemperaturwärmesenke (im Heizfall das Heizungssystem bzw. Heizungsvor- und -rücklauf, im Kühlfall der Rückkühler, z. B. in Form eines Kühlturms) und die externe Hochtemperaturwärmequelle (Antriebswärme) mit dem Adsorber gekoppelt. Während des Adsorptionshalbzyklus wird die Mitteltemperaturwärmesenke zur Rückkühlung des Adsorbers, während des Desorptionshalbzyklus die Hochtemperaturquelle zur Heizung bzw. Regeneration des Adsorbers eingesetzt. In der Konsequenz wird der Adsorber dauerhaft mit Fluid der minimal (Adsorption) bzw. der maximal (Desorption) verfügbaren Temperatur durchströmt.

Dadurch ergeben sich hohe Nutzleistungen, da der Prozess mit maximaler treibender Temperaturdifferenz zwischen kühlendem bzw. heizendem Fluid und Adsorber durchgeführt wird. Eine große Temperaturdifferenz beschleunigt die Wärmeübertragung am Adsorber, die neben dem Stofftransport hauptsächlich die Leistung einer Adsorptionsmaschine limitiert. Die Temperaturdifferenzen führen gleichzeitig jedoch zu hohen entropischen Verlusten bei der Wärmeübertragung, sodass die Effizienz in einem solchen System gering ist. Dabei muss auch die gesamte Heizwärme, die im Desorptionshalbzyklus benötigt wird, von außen zugeführt werden. Die im Adsorptionshalbzyklus freiwerdende Wärme wird umgekehrt auf einem relativ hohen und meist nicht nutzbaren Temperaturniveau frei.

Zweiadsorbersystem mit thermodynamisch optimaler Rücklaufumschaltung

Allgemein gilt für ein Zweiadsorbersystem, dass sich jeweils ein Adsorber im De- und einer im Adsorptionshalbzyklus befindet. Bei der Umschaltung kehrt sich die Situation um, beide Adsorber wechseln in den jeweils anderen Halbzyklus. Entsprechend muss immer ein Adsorber gekühlt und einer geheizt werden.

Um die Effizienz eines solchen Systems zu verbessern, ohne dabei die Nutzleistung der Adsorptionsmaschine zu reduzieren, können bei einem Zweiadsorbersystem die Rückläufe der Adsorberfluidkreise zwischen Ad- und Desorptionshalbzyklus und umgekehrt verzögert umgeschaltet werden. Diese verbesserte Zyklenvariante wird bei Adsorptionskältemaschinen der Firma SorTech (Paulußen 2007) eingesetzt. Der zusätzliche hydraulische Aufwand ist dabei relativ gering. Dennoch kann über die Umschaltung ein Teil der Antriebswärme zurückgewonnen werden.

Zu Beginn des Ad- bzw. Desorptionshalbzyklus entspricht die Adsorbtemperatur nahezu der Temperatur der externen Hochtemperaturwärmequelle bzw. nahezu jener der Mitteltemperaturwärmesenke. Gleichzeitig sind die auf das oder vom Fluid übertragenen Wärmeleistungen sehr hoch. Strömt nun beispielsweise in den ersten Adsorber kaltes Wärmeträgerfluid zur Kühlung ein (Adsorptionshalbzyklus), so wird es durch die große Adsorberleistung kurz nach der Umschaltung stark erwärmt. Gleichzeitig wird im zweiten Adsorber Wärmeträgerfluid zu Beginn des Desorptionshalbzyklus stark abgekühlt. Solang nun die Fluidtemperatur am Ausgang des ersten (gekühlten) Adsorbers jene am Ausgang des zweiten (geheizten) Adsorber übertrifft, werden die Rückläufe nicht entsprechend den zugehörigen Vorläufen umgeschaltet. Erst wenn sich die Rücklauftemperaturen überkreuzt haben, werden auch sie umgeschaltet.

Bei einer solchen verzögerten Umschaltung der Rückläufe muss folglich weniger Antriebswärme von außen zugeführt werden. Dies erhöht die Systemeffizienz. Nachteil ist der symmetrische Aufbau, bei dem Ad- und Desorptionshalbzyklen gleich lang sein müssen und nicht an die unterschiedliche Kinetik angepasst werden können. Damit reduziert sich die maximal mögliche Nutzleistung gegenüber einem System mit zwei Adsorbern, die nicht synchronisiert betrieben werden. Eine synchronisierte Betriebsweise ist meist allerdings schon wegen der gemeinsamen Nutzung von Verdampfer und Kondensator notwendig.

Eine weitere Leistungsreduktion stellt sich für Systeme mit zwei und mehr Adsorbern ein, wenn die Adsorber – z. B. ein adsorbierender und ein desorbierender – für eine bessere Wärmerückgewinnung auch seriell durchströmt werden. Dabei wird nicht nur die Umschaltung der Rückläufe gegenüber

dem einfachen Einadsorbersystem modifiziert, sondern auch die Umschaltung der Vorläufe (Meunier, Kaushik et al. 1996; Pons und Poyelle 1999). In der Folge erniedrigen sich die treibenden Temperaturdifferenzen, und die Halbzyklen laufen auf Kosten der Systemleistung langsamer ab. Die Effizienz erhöht sich jedoch weiter. Aufgrund des großen hydraulischen Aufwands bei gleichzeitiger Notwendigkeit von zwei oder mehr Adsorbieren – im letzteren Fall können die Vorläufe auch permutierend zwischen mehreren adsorbierenden und desorbierenden Adsorbieren umgeschaltet werden (Meunier, Poyelle und LeVan 1997) – eignet sich diese Verschaltung nur bedingt für einfache und kleine Systeme. Aus diesem Grund werden Mehradsorbersysteme mit intelligenter Vorlaufumschaltung in dieser Arbeit nicht betrachtet.

Stratisorp-System zur internen Wärmerückgewinnung

Im Stratisorp-Zyklus schließlich wird ein thermischer Schichtspeicher in das System integriert, um die im Adsorptionshalbzyklus freiwerdenden sensiblen und sorptiven Wärmemengen zwischenspeichern und im Desorptionshalbzyklus wiederverwenden zu können (Munz et al. 2008). Damit kann der Anteil an extern zuzuführender Antriebswärme weiter reduziert werden. Der thermodynamische Zyklus wird weiter „carnotisiert“, d. h. die entropische Mitteltemperatur, bei der die Antriebswärme zugeführt wird, steigt an, und die entropische Mitteltemperatur, bei der die Mitteltemperaturwärme abgegeben wird, sinkt. Weiterhin genügen im einfachsten Systemaufbau ein Adsorber sowie eine kombinierte Komponente, in der sowohl verdampft als auch kondensiert wird. Dampfventile werden dann nicht benötigt. Die Qualität des eingesetzten thermischen Schichtspeichers hat großen Einfluss auf die interne Wärmerückgewinnung und darauf, inwieweit ihr Potential genutzt werden kann.

Häufig steht die Antriebswärme nicht bedarfsgerecht zur Verfügung, wenn etwa die Abwärme von Kraft-Wärme-Kopplungs-Anlagen oder Abwärme eines industriellen Prozesses zum Antrieb einer Adsorptionsmaschine verwendet wird. Dann wird ein Pufferspeicher zur Entkopplung benötigt. Im Falle des Stratisorp-Zyklus kann in vielen Fällen auf einen zusätzlichen Speicher verzichtet werden und der obere Teil des Speichers zur Pufferung der Antriebswärme verwendet werden.⁵ Insbesondere wird die Antriebswärmequelle dann nicht instationär belastet. Auch Abwärme kann im Stratisorp-Speicher gepuffert werden. Dies spielt im Kühlfall eine größere Rolle, da durch eine gleichmäßigere Wärmeabgabe das Rückkühlsystem, beispielsweise ein Kühlturm, entlastet oder kleiner ausgelegt werden kann.

Charakteristisch für einen Schichtspeicher ist die vertikale Temperaturschichtung im Speicher, d. h. die Temperatur des eingespeicherten Fluids nimmt mit der Höhe zu. Folglich wirken Auftriebskräfte der Ausbildung von Konvektionsströmungen im Speicher entgegen. Weiterhin lässt sich im Falle des hier betrachteten Schichtspeichers mittels aktiver und passiver Einrichtungen Fluid temperaturabhängig einspeichern und wieder entnehmen. Damit kann der Adsorber mit relativ kleinen treibenden Temperaturdifferenzen betrieben werden. Das Wärmeträgerfluid, das den Adsorber durchströmt, dient hier also gleichzeitig als Speichermedium bzw. -fluid. Damit kann auf einen zusätzlichen Wärmeübertragungsschritt verzichtet werden. Dies verbessert die Effizienz bei gleichzeitigem Wegfall zusätzlicher Wärmeübertrager.

Für eine ausreichende Systemleistung werden bei reduzierten treibenden Temperaturdifferenzen am Adsorber entweder größere Adsorber oder solche mit besonders guten Wärmeübertragungseigenschaften benötigt. Hinzu kommt, dass bei einem Schichtspeicher die entropischen (Temperaturangleichung durch Konvektion sowie Konduktion über Wand, Fluid und Einbauten) und energetischen (Wärmeverluste durch die Isolation oder über Verrohrung) Verluste mit der Zeit ansteigen, d. h. je geringer die Nutzleistung, desto mehr treten diese Verluste in den Vordergrund.

Der Adsorber und die entsprechende Auslegungsnutzleistung bestimmen weiterhin maßgeblich die Dimensionierung des Speichers. Steigt der Wärmeumsatz am Adsorber, sollte auch ein entsprechend

⁵In klassischen Zyklen werden solche Pufferspeicher meist außerhalb des Wärmepumpensystems bilanziert und die zugehörigen Verluste nicht der Wärmepumpe zugeschlagen. Dies muss bei der Betrachtung des Stratisorp-Zyklus betrachtet werden: Hier werden die Speicherverluste dem System zugeordnet.

4. Klassische Zyklen, Stratisorp-Konzept und transiente Modellierung

größerer Speicher verwendet werden. Bei einer Prozessintensivierung, d. h. beispielsweise bei einem größeren Verhältnis von sorptivem zu sensiblem Wärmeumsatz am Adsorber, kann bei gleichbleibendem vorgegebenen sorptivem Umsatz bzw. gleichbleibender Menge an zyklisiertem Arbeitsfluid ein kleinerer Speicher gewählt werden. Damit wiederum sinken die energetischen Verluste des Speichers.

Um den Adsorber mit geringen treibenden Temperaturdifferenzen zu kühlen bzw. zu heizen, wird Wärmeträgerfluid mit einer Temperatur knapp unter bzw. über der gegenwärtigen Adsorbertemperatur aus dem Speicher entnommen. Dies geschieht in allen in dieser Arbeit betrachteten Fällen über eine feste Zahl von über die Höhe verteilten konzentrischen, horizontal ausgerichteten Entnahmeringen in einem zylinderförmigen Schichtspeicher (siehe Abbildung 4.7). Zur Selektion des passenden Rings wird ein aktives Mehrwegeventil verwendet. Um die Strömungsgeschwindigkeit trotz der relativ hohen Systemmassenströme gering zu halten, muss die Gesamtfläche der Einlassöffnungen in den Ringen möglichst groß sein. Aus dem Verhältnis von potentieller (Auftrieb) zu kinetischer Energie (Einströmimpuls) bzw. der dimensionslosen Richardson-Zahl Ri ,

$$Ri = \frac{(\rho_{\text{htf}} - \overline{\rho_{\text{htf}}})gl}{\rho_{\text{htf}}v_{\text{htf}}^2}, \quad (4.1)$$

folgt, dass die horizontale Ausrichtung der Öffnungen gegenüber der Öffnungsfläche von untergeordneter Bedeutung ist, da die Geschwindigkeit im Nenner quadratisch eingeht und die Auftriebskräfte bei genügend großer Richardson-Zahl dominieren (Taheri 2014). Dabei stellt l eine charakteristische Länge für den Vorgang dar. Durch diese Entnahmevorrichtung kann eine Durchmischung weitgehend unterdrückt und nahezu vollständige Schichten aus dem Speicher entnommen werden.

Die Fluidtemperaturen im Speicher reichen von der minimalen Rückkühltemperatur am Boden bis zur maximalen Antriebs- bzw. regeneriertemperatur am Deckel. Dazwischen stellt sich ein kontinuierlicher, monoton steigender Temperaturverlauf ein. Horizontal werden die Temperaturen als konstant angenommen. Durch diesen ansteigenden Temperaturverlauf werden Konvektionsströmungen zwischen den Schichten unterdrückt, da ihnen aufgrund der mit der Temperatur abnehmenden Fluidichte Auftriebskräfte entgegenwirken. Durch eine schlanke Bauform ergibt sich eine kleine Querschnittsfläche für den relevanten Wärmeaustausch bzw. große Abstände zwischen den Schichten unterschiedlicher Temperatur im Speicher. Andererseits müssen energetische Verluste an die Umgebung durch Isolierung der Speicherhülle vermieden werden. In Folge der Wärmeleitung über die Speicherhülle und über die Verrohrung ergeben sich zusätzlich entropische Verluste. Als Material für Speicherhülle und Einbauten bietet Kunststoff aufgrund seiner geringeren Wärmeleitfähigkeit Vorteile gegenüber Stahl.

Nach der Entnahme durchströmt das extrahierte Wärmeträgerfluid den Adsorber unter Wärmeaufnahme oder -abgabe. Anschließend erfolgt die Wiedereinschichtung des Systemmassenstroms in den Speicher. Je nach Systemkonfiguration werden dazu entweder ebenfalls die konzentrischen Entnahmeringe (dann als Laderinge) oder eine passive Schichtladelanze verwendet. Um Temperaturinversion und daraus resultierend Konvektion und schließlich Entropieproduktion im Speicher zu vermeiden, ist es wichtig, dass das Wärmeträgerfluid an der zu seiner Temperatur passenden Speicherhöhe eingeschichtet wird. Das monoton mit der Höhe ansteigende Temperaturprofil sollte möglichst wenig gestört werden.

Im Falle der Einschichtung über die über die Höhe verteilten Ringe wird ein weiteres aktives Mehrwegeventil benötigt, um den jeweils geeigneten Ring auszuwählen. Zur Vermeidung hydraulischer Kurzschlüsse muss über die Regelung sichergestellt werden, dass Entnahme und Einschichtung zu jeder Zeit jeweils über zwei Ringe erfolgen. Erlaubt man weiterhin nur einen festen Ringabstand zwischen Entnahme und Wiedereinschichtung des Fluids, so genügt ein einzelner Stellmotor für beide Mehrwegeventile. Nachteil ist die etwas geringere thermodynamische Effizienz. Bei der Beladung des Speichers haben geringe Strömungsgeschwindigkeiten einen noch größeren Einfluss auf die unerwünschte Durchmischung zwischen dem einströmenden und dem schon im Speicher vorhandenen Fluid als bei der Entladung. Daher wird ebenfalls auf Ringe großen Durchmessers

und mit einer großen Zahl an Auslassöffnungen mit vorzugsweise horizontaler Ausströmrichtung zurückgegriffen. Im Regelfall werden für Entnahme und Beladung jedoch dieselben Ringe verwendet.

Im Kontrast dazu arbeitet die alternative Ladelanze rein passiv auf Basis der temperaturabhängigen Dichteunterschiede des Fluids. Das Fluid strömt durch die axial ausgerichtete Lanze vertikal ein. Entspricht die Dichte des Fluids in der Lanze jener des Fluids in der entsprechenden Speicherhöhe, so verlässt das Fluid die Lanze durch große Öffnungen (R. Sailer und W. Sailer 2006; Sailer 2015; E. Andersen et al. 2008; Hampel 2008). Durch seine Trägheit bzw. den Einlaufimpuls würde das einströmende Fluid jedoch zu weit oben in den Speicher gelangen („Überschießen“). Dies soll durch rotationssymmetrische, hütchenartige Kunststoffführungen (aus der die Lanze zusammengesetzt ist) verhindert werden: Darin wird das Fluid wieder nach unten um- bzw. abgelenkt (siehe Abbildung 4.7). Größte Vorteile der Ladelanze sind die Möglichkeit zu einer Ausströmung bei nahezu beliebiger Höhe aufgrund der großen Hütchenzahl, der Wegfall eines Mehrwegeventils sowie eine vereinfachte Regelung. Hydraulische Kurzschlüsse zwischen Lanze und Entnahmering, Vermischung im Speicher aufgrund des geringen Durchmessers der Ladelanze sowie Ansaugeffekte mit früh eintretender Vermischung in der Lanze müssen jedoch durch eine strömungsmechanisch optimierte Konstruktion vermieden werden. In bisherigen Untersuchungen ist dies für die typischerweise auftretenden Massenströme nicht gelungen (Taheri 2014).

4.2. Adsorptionsmodul

In diesem Abschnitt werden zunächst die Grundstruktur des Moduls mit den beinhalteten Komponenten sowie die Grundzüge der Modellierung vorgestellt. Anschließend werden die zugehörigen Stoff- und Energiebilanzen abgeleitet und erläutert.

Das Adsorptionsmodul beinhaltet drei Wärmeübertrager, die jeweils von einem Wärmeträgerfluid durchströmt werden und über die dem System bzw. dem Adsorptionskreisprozess Wärme zugeführt oder entzogen wird, namentlich den Adsorber, den Kondensator und den Verdampfer. Während es sich bei Verdampfer und Kondensator um Fluid-Fluid-Wärmeübertrager handelt, wird im Adsorber Wärme vom Wärmeträgerfluid auf das mikroporöse Adsorbens übertragen bzw. dort freiwerdende Wärme abgeführt.

Die drei Komponenten sind in einer Vakuumkammer verbaut, die vor Inbetriebnahme evakuiert wird, um Fremdgase zu entfernen. Folglich entspricht in diesem Reinstoffsystem der Partialdruck des Arbeitsfluids dem Gesamtdruck im System. Der Adsorber bzw. die Adsorberkammer kann dann in der Standardsystemkonfiguration mittels zweier Ventile entweder mit dem Verdampfer oder dem Kondensator gekoppelt werden (siehe Abbildung 4.1).

Begrifflich wird das noch nicht adsorbierte aber adsorbierbare Arbeitsfluid auch als Adsorptiv bezeichnet, das adsorbierte Arbeitsfluid häufig als Adsorbat oder adsorbierte Phase. Wichtig ist weiterhin die Abgrenzung zwischen dem Arbeitsfluid auf der einen und dem Wärmeträgerfluid auf der anderen Seite (siehe auch Tabelle 4.1): Das Arbeitsfluid durchläuft den Kreisprozess der Wärmepumpe. Das Wärmeträgerfluid dient der Zu- und Abfuhr von Wärme an den Systemgrenzen. Adsorber, Verdampfer und Kondensator werden je nach auftretenden Temperaturen und Anforderungen an die Maschine von unterschiedlichen Wärmeträgerfluiden durchströmt, z. B. von Wasser (Adsorber, Verdampfer, Kondensator), von Thermoöl (Adsorber) oder Wasser-Glykol (Verdampfer, Kondensator).

Beim Stratisorp-Zyklus mit nur einem Adsorber erfolgen anders als bei einem Zweiadsorber-Zyklus Verdampfung und Kondensation des Arbeitsfluids sequentiell und nicht gleichzeitig. Damit bietet sich in diesem Fall eine weitere Systemkonfiguration an, bei der nicht zwei getrennte Komponenten eingesetzt werden, sondern stattdessen Verdampfung und Kondensation in derselben kombinierten Komponente stattfinden. Dabei kann nicht nur auf einen der beiden (sonst aufgrund der sequentiellen Verdampfung und Kondensation jeweils nur in rund der halben Zykluszeit aktiven) Wärmeübertrager, sondern auch auf die zugehörigen Dampf- und Expansionsventile verzichtet werden. Allerdings muss die kombinierte Komponente nach dem Adsorptionshalbzyklus von der

4. Klassische Zyklen, Stratisorp-Konzept und transiente Modellierung

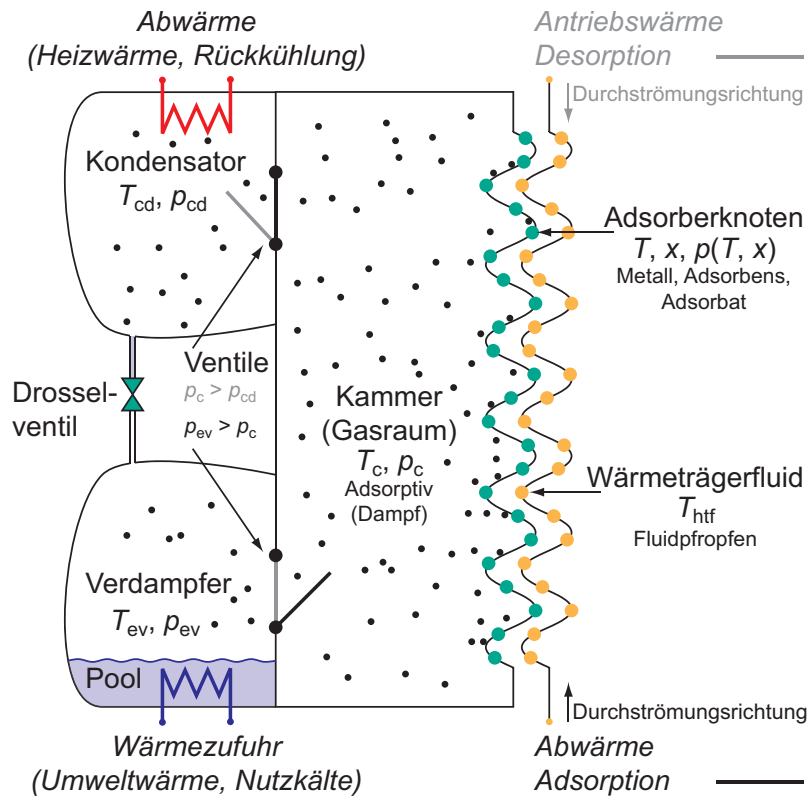


Abbildung 4.1.: Schematischer Aufbau des Adsorptionsmoduls mit Adsorber, Kammer, Verdampfer und Kondensator, hier dargestellt für Ad- (schwarz, *Adsorption*) und Desorptionshalbzyklus (grau, *Desorption*). Im Gasraum befindet sich das Adsorptiv (oder synonym das Arbeitsfluid bzw. speziell der Wasserdampf), das am Adsorber adsorbiert wird. Rechts ist die Durchströmung des Adsorbers mit Wärmeträgerfluid zu erkennen, wobei die Durchströmungsrichtung zwischen Ad- und Desorptionshalbzyklus umgekehrt wird. Die Diskretisierung über Adsorber- und Fluidknoten ist angedeutet. Jedem Adsorberknoten wird neben der Beladung x_i auch die Temperatur T_i und der Druck p_i zugeordnet, den Fluidknoten die Temperatur T_i^{htf} . Äquivalent werden dem Verdampferknoten (T_{ev}, p_{ev}), dem Kondensatorknoten (T_{cd}, p_{cd}) und dem Kammerknoten (T_c, p_c) Druck und Temperatur zugeordnet.

Tabelle 4.1.: Bezeichnungen der auftretenden Fluide

Bezeichnung(en)	Verwendung	Aggregatzustände	Stoff
Arbeitsfluid, -mittel; auch: Gas/Dampf, Kondensat, Adsorptiv, Adsorbat	Kreisprozess mit Phasenübergängen	gasförmig, adsorbiert, flüssig, ggf. fest	Wasser (im Rahmen dieser Arbeit)
Wärmeträgerfluid, auch: Speicherfluid, -medium	Wärmezu- und -abfuhr, Wärmespeicherung, -rückgewinnung	flüssig	Wasser, Thermoöl, Wasser-Glykol

niedrigen Temperatur des Verdampfers bzw. der Niedertemperaturwärmequelle auf jene mittlere Temperatur des Kondensators bzw. der Mitteltemperaturwärmesenke gebracht werden. Anschließend – nach dem Desorptionshalbzyklus – muss die Komponente wieder auf Verdampfer Temperatur abgekühlt werden. Diese sensible Erwärmung und Abkühlung des Wärmeübertragers und des (Verdampfer-)Pools verringert die Systemeffizienz.

4.2.1. Adsorber

Fluidseitig ist der Adsorber über den Systemfluidkreis entweder direkt oder im Falle des Stratisorp-Konzepts indirekt über den Speicher an externe Wärmequellen und -senken gekoppelt. Das an den Wärmeübertrager thermisch angekoppelte Adsorbens adsorbiert oder desorbiert Gas (Adsorptiv) aus der bzw. in die Dampfkammer. Am Adsorber wird jederzeit der aus dem verwendeten Adsorptionsmodell berechnete Gleichgewichtsdruck $p_i(x_i, T_i)$ zur gegenwärtiger Adsorbentemperatur T_i und Beladung x_i angenommen, Adsorptiv und Adsorbat befinden sich also immer im thermodynamischen Gleichgewicht. Zwischen dem Adsorbens und dem Gas in der Adsorberkammer wird weiterhin auch Wärmeaustausch berücksichtigt. Der entsprechende Wärmestrom führt in der Adsorptionsphase dazu, dass das Gas über die Sättigungstemperatur hinaus erwärmt wird. Damit wird die Sättigungsdampflinie verlassen und der Zustand des Gases liegt stabil im Einphasengebiet. Dies entspricht der Situation in einem experimentellen System: auch hier würde im Regelfall keine Rekondensation auftreten.⁶ Die Adsorberkammer wiederum tauscht in der Adsorptionsphase mit dem Verdampfer und in der Desorptionsphase mit dem Kondensator Stoff und Wärme aus. Weitere externe Wärmeströme (z. B. Wärmeverluste an die Umgebung) sind im Adsorbermodell nicht abgebildet.

4.2.2. Verdampfer und Kondensator

Der Verdampfer (der auch als kombinierte Komponente eingesetzt wird) und der Kondensator stehen im Wärmekontakt mit den externen Wärmeträgerkreisen, die Wärme von der Niedertemperaturwärmequelle über den Verdampfer in das System einbringen und vom Kondensator zur Mitteltemperaturwärmesenke abführen. In beiden Komponenten wird eine homogene Temperaturverteilung angenommen; Wärmeübertrager und Fluid liegen folglich jeweils auf derselben Temperatur und können jeweils mit nur einem Temperaturknoten abgebildet werden. Die Fluidkreise werden über einfache *NTU*-Modelle an den Wärmeübertrager gekoppelt. Dabei befindet sich im Wärmeübertrager jeweils ein Fluidpfropfen (bzw. -knoten).

Weiterhin wird vorausgesetzt, dass sich flüssige Phase und Dampf in Verdampfer und Kondensator jederzeit im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Folglich stellt sich in beiden Komponenten der Sättigungsdampfdruck zu der jeweils herrschenden Temperatur ein. Der Verdampfer umfasst neben dem Wärmeübertrager auch den Verdampferpool, der das Arbeitsfluidreservoir des Gesamtsystems darstellt. Die Menge an flüssigem Arbeitsfluid fluktuiert darin; sie ergibt sich aus der Gesamtmenge an Arbeitsfluid im System abzüglich der Adsorbatmenge sowie der Dampfmenge in der Adsorberkammer. Der Gasinhalt im Verdampfer sowie Gas- und Flüssigkeitsinhalt im Kondensator werden bei der Energiebilanzierung wie bei der Stoffbilanzierung nicht berücksichtigt, da

⁶In der Adsorberkammer muss der Druck immer unterhalb des Sättigungsdampfdrucks zur Kammer Temperatur liegen, da Kondensation im Kammermodell nicht abgebildet ist. Weiterhin ist (Re-)Kondensation auch technisch nicht erwünscht, da sonst Korrosionsprobleme auftreten können. Insbesondere während des Adsorptionshalbzyklus kann Kondensation kurzzeitig auftreten: Vor Öffnung des Ventils strömt Gas aus der Kammer zum gekühlten Adsorber und adsorbiert dort. Je nach Wärmeübergang zwischen Adsorber und Gas fallen dabei Temperatur und Druck in der Kammer stark ab. Da der Sättigungsdampfdruck jedoch exponentiell mit der Temperatur fällt, kann der Druck den Sättigungsdampfdruck überschreiten. Nach Öffnung des Ventils verlässt das Adsorptiv mit Sättigungsdampfdruck den Verdampfer und erwärmt sich auf dem Weg in die Kammer aufgrund des geringen Wärmeübergangs kaum. Gleichzeitig ist der Druckverlust zwischen Verdampfer und Adsorberkammer nur sehr klein. Folglich bleibt der Gasdruck nahe dem zugehörigen Sättigungsdampfdruck und der Zustand des Gases liegt nicht (numerisch) stabil im Einphasengebiet.

das Gesamtvolumen der Kondensatorkammer sowie des Gasvolumen über dem Verdampferpool als so klein angenommen werden, dass die sich darin befindlichen Fluidmengen im Vergleich zur Gesamtmenge des im System befindlichen Arbeitsfluids vernachlässigt werden können.

4.2.3. Adsorberkammer und Dampfventile

Die Verbindungsventile arbeiten passiv und sind mittels Druckdifferenzen grundsätzlich nur in eine festgelegte Richtung zu öffnen⁷: Ist der Druck im Verdampfer höher als jener in der Adsorberkammer, so öffnet sich das Adsorptionsventil zum Adsorber (Adsorptionsphase). Ist der Druck in der Adsorberkammer höher als jener im Kondensator, so öffnet sich das Desorptionsventil zum Kondensator (Desorptionsphase).

Der Zeitpunkt, zu dem sich die Ventile öffnen, hängt neben der Betriebsführung bzw. Regelung auch vom Volumen der Adsorberkammer ab. Weiterhin ist die die Modellierung der Adsorberkammer erforderlich, um die Phase bis zum Zeitpunkt der Ventilöffnung realitätsnah abzubilden: Wenn zu Beginn jedes Halbzyklus beide Ventile geschlossen sind, handelt es sich um eine näherungsweise isostere Phase. Beladungsumlagerungen zwischen den Adsorberknoten sowie die Änderung der Gesamtbeladung bleiben in dieser Phase aufgrund des geringen Volumens sowie des geringen Drucks und der niedrigen Dichte in der Adsorberkammer gegenüber den insgesamt in einem Zyklus erzielten Beladungsumsätzen in Abhängigkeit der Systemauslegung meist relativ gering, werden aber vollständig abgebildet und erlauben es anschließend, den weiteren Beladungsverlauf nach der Ventilöffnung und insbesondere deren Spreizung abzubilden.

Die Adsorberkammer ist als Gasraum mit festem Volumen ($dV_c = 0$) modelliert, die sich aus den geometrischen Abmessungen von Adsorber (Adsorbens, Kapillarrohre, Sammler, Verrohrung, Befestigungsmaterial, ...) und Vakuumkammer abschätzen lässt. Thermodynamisch wird dieser Dampfraum als offenes System betrachtet, das Arbeitsfluid mit dem Adsorber sowie während der Adsorption mit dem Verdampfer und während der Desorption mit dem Kondensator austauscht. Das Arbeitsfluid ist dabei immer gasförmig, eine etwaige Kondensation wird nicht abgebildet.

4.2.4. Wärmeträgerfluid

Zur Wärmeübertragung zwischen Adsorber und Speicher wird im sogenannten Hauptfluidkreis ein Wärmeträgerfluid benötigt, das im Falle des Stratisorp-Zyklus gleichzeitig – aufgrund des Wegfalls der Verluste einer weiteren Wärmeübertragung – auch als Speichermedium dient. Bei der Auswahl des Wärmeträgerfluids sind neben den direkt betriebsrelevanten technischen Kriterien wie Wärmeübertragungseigenschaften, Wärmekapazität, aufzuwendende Pumpenergie und Viskosität auch weitere Aspekte wie Haltbarkeit, Kosten und Betriebssicherheit sowie die Rechtslage zu berücksichtigen.

Je nach der bei der Desorption des Adsorbers maximal auftretenden Regeneriertemperatur kommen als Wärmeträgerfluid Wasser oder Thermoöl in Betracht. Wasser lässt sich bei Temperaturen oberhalb von 120 bis 130 °C nur noch bei gegenüber Umgebungsdruck deutlich erhöhten Drücken flüssig halten, bei einer Antriebstemperatur von 200 °C beispielsweise oberhalb von ca. 16 bar. Ein solches Hochdrucksystem lässt sich jedoch in Anbetracht technischer und sicherheitsrelevanter Anforderungen ökonomisch kaum umsetzen.⁸ Entsprechend bietet sich dann Thermoöl als Alternative für ein druckloses System an. Nachteile sind bei Thermoöl die im Vergleich zu Wasser etwa halbierte Wärmekapazität, was deutlich größere Massenströme und damit auch eine erhöhte Pumpleistung erforderlich macht. Entsprechend sinkt auch die Speicherkapazität eines thermischen Speichers

⁷Wurde innerhalb eines Halbzyklus jedoch das Ventil einmal geöffnet oder ist kein Ventil vorhanden, so wird bei thermodynamisch ungünstigen und selten auftretenden inversen Druckverhältnissen auch eine entsprechende Massenstromumkehr abgebildet.

⁸Siehe auch Betriebssicherheitsverordnung vom 27. September 2002 (BGBl. I S. 3777), die zuletzt durch Artikel 5 des Gesetzes vom 8. November 2011 (BGBl. I S. 2178) geändert worden ist (http://www.gesetze-im-internet.de/betr_sichv/BJNR377710002.html).

bei gleichem Volumen beim Einsatz von Thermoöl auf die Hälfte. Weiterhin sind die Wärmeübertragungseigenschaften von Thermoöl deutlich schlechter als jene von flüssigem Wasser, was sich insbesondere bei thermodynamisch vorteilhaften kleinen treibenden Temperaturdifferenzen am Adsorber negativ auswirkt. Die Viskosität von Thermoöl ist über den gesamten Temperaturbereich deutlich höher, was die Pumpleistung weiter erhöht, andererseits aber Konvektionsströmungen im Speicher verringert. Sowohl die Befüllung als auch die Leckagesicherung bei Thermoöl erfordert einen größeren Aufwand. Schließlich verursachen Beschaffung, Entsorgung und ein in Folge begrenzter Haltbarkeit notwendiger Austausch von Thermoöl zusätzliche Kosten. In Anbetracht dieser Nachteile gegenüber Wasser wird Thermoöl nur bei Hochtemperatursystemen eingesetzt. Dabei muss genau abgewogen werden, ob der Effizienzgewinn durch die höhere Antriebstemperatur die aus der Verwendung von Thermoöl resultierenden Nachteile aufwiegen kann. Für den betreffenden Temperaturbereich wurde Marlotherm LH der Firma Sasol ausgewählt (Sasol 2014, siehe das Datenblatt mit wichtigen physikalischen Eigenschaften).

Zur Erhöhung der Effizienz wird zwischen der Ad- und der Desorptionsphase die Strömungsrichtung des Wärmeträgerfluids umgekehrt: In der Adsorption wird der Adsorber gekühlt, wobei das Wärmeträgerfluid zunächst die Verrohrung und dann den Adsorber durchströmt. Am Ende der Adsorption ist der Adsorber (und die Verrohrung) nun aufgrund der Wärmeaufnahme des Fluids in Nähe der Einströmung (Vorlaufseite) kälter als an der der Abströmung zugewandten Seite (Rücklaufseite). Bei der Umschaltung zur Desorption wird nun die Strömungsrichtung umgekehrt, sodass das heiße Wärmeträgerfluid zunächst den wärmeren Bereich des Adsorbers und auch der Verrohrung durchströmt. Auf diese Weise wird die Entropieerzeugung bei der Wärmeübertragung reduziert und die Übertragungsleistung über die Länge des Adsorbers gleichmäßiger verteilt. Außerdem werden effizienzmindernende Umlagerungseffekte – d. h. die Desorption in bestimmten Adsorberbereichen bei simultaner Adsorption in anderen Adsorberbereichen, verursacht durch räumlich ungleichmäßige Temperaturänderungen – reduziert.

4.2.5. Arbeitsfluid

Im Rahmen dieser Arbeit wird als Arbeitsfluid nur Wasser betrachtet, dessen Stoffdaten in sehr großer Genauigkeit verfügbar und berechenbar sind (IAPWS 2007). Obwohl die Drücke im System relativ gering sind und eine Beschreibung als ideales Gas meist eine ausreichende Näherung in Relation zu den übrigen Unsicherheiten im System darstellt, wird das Wasser hier mit wenigen und unbedeutenden Ausnahmen⁹ als Realgas modelliert. Die Beschreibung der adsorbierten Phase erfolgt nach Gleichung (2.67). Insgesamt erlaubt dies eine bisher bei der Beschreibung von Adsorptionswärmepumpen nicht erreichte Genauigkeit und eine sehr hohe thermodynamische Konsistenz bezüglich der Energie- und Entropiebilanzen.

4.2.6. Stofftransport und Massenbilanzen des Arbeitsfluids

Der Stofftransport zwischen Dampfraum und i . Adsorberknoten wird proportional zur jeweils auftretenden Druckdifferenz zwischen dem am i . Adsorberknoten angenommenen Gleichgewichtsdruck p_i sowie dem in der Kammer herrschenden Druck p_c modelliert,

$$\frac{dx_i}{dt} = \beta_{\text{eff}}^s (p_c - p_i), \quad (4.2)$$

wobei der effektive spezifische Diffusionskoeffizient β_{eff}^s den Stofftransport zwischen Kammer und Adsorptionsplatz oder umgekehrt beschreibt und für Adsorption und Desorption verschiedene Werte annimmt. Grundsätzlich hängt dieser Koeffizient auch von weiteren Größen wie Temperatur,

⁹Der Rückgriff auf das Modell des idealen Gases erfolgt etwa dann, wenn eine Zustandsgröße kurzzeitig und typischerweise in Grenzfällen (Phasenwechsel, Drucksprung) nicht berechnet werden kann (z. B. bei der nichtlinearen numerischen Lösung nach einer unabhängigen Variablen).

4. Klassische Zyklen, Stratisorp-Konzept und transiente Modellierung

Druck und Beladung ab. Diese Abhängigkeiten werden wegen der aufwändigen experimentellen Untersuchung und Anpassung hier jedoch nicht berücksichtigt. Der Gesamtmassenstrom zwischen Adsorber und Dampfraum ergibt sich entsprechend zu

$$\dot{m}_a \equiv m_s \frac{dx}{dt}, \quad \frac{dx}{dt} \equiv \frac{1}{n_{\text{hx}}} \sum_{i=1}^{n_{\text{hx}}} \frac{dx_i}{dt} = \beta_{\text{eff}}^s \left(p_c - \frac{1}{n_{\text{hx}}} \sum_{i=1}^{n_{\text{hx}}} p_i \right), \quad (4.3)$$

wobei $x \equiv n_{\text{hx}}^{-1} \sum_{i=1}^{n_{\text{hx}}} x_i$ die mittlere Beladung darstellt.

Die Massenströme zwischen Verdampfer- bzw. Kondensatorknoten auf der einen und dem Dampfraum auf der anderen Seite ergeben sich entsprechend zu

$$\dot{m}_{\text{ads}} = m_s \beta_{\text{eff}}^c (p_{\text{ev}} - p_c) \quad \text{und} \quad \dot{m}_{\text{des}} = m_s \beta_{\text{eff}}^c (p_c - p_{\text{cd}}), \quad (4.4)$$

wobei \dot{m}_{ads} den Massenstrom zwischen Verdampfer und Dampfraum bezeichnet, der während der Adsorptionsphase positiv ist (das zugehörige Gas strömt vom Dampfraum weiter zum Adsorber und wird dort adsorbiert); und \dot{m}_{des} jenen zwischen Dampfraum und Kondensator, der in der Desorptionsphase positiv ist (das zugehörige Gas wurde am Adsorber desorbiert und erreicht dann über den Dampfraum den Kondensator). Im Regelfall verschwindet \dot{m}_{ads} während der Desorption und \dot{m}_{des} während der Adsorption, d. h. typischerweise gilt $\dot{m}_{\text{ads}} \geq 0$ und $\dot{m}_{\text{des}} \geq 0$. Kurz nach einer Halbzyklusumschaltung oder einer Ventilöffnung kann jedoch kurzfristig konfigurationsabhängig auch eine Massenstromumkehr auftreten.

Die beiden effektiven Diffusionskoeffizienten β_{eff}^s und β_{eff}^c sind im Allgemeinen unbekannt. Bekannt ist jedoch aus einer Parameteridentifikation (siehe Unterabschnitt 4.3.3) der Gesamtwiderstand der seriellen Verschaltung beider zugehöriger Widerstände:

$$\frac{1}{\beta_{\text{eff}}} = \frac{1}{\beta_{\text{eff}}^s} + \frac{1}{\beta_{\text{eff}}^c}. \quad (4.5)$$

Der Widerstand zwischen Kammer und Adsorber stellt den vorherrschenden Widerstand dar, da er insbesondere auch den Stofftransport zu den entsprechenden Adsorptionsplätzen im Adsorbens beschreibt. Nimmt man an, dass der zugehörige effektive Stofftransportkoeffizient um den Faktor ϕ kleiner ist als derjenige zwischen Kammer und Verdampfer oder Kondensator (d. h. $\phi \beta_{\text{eff}}^s = \beta_{\text{eff}}^c$), so ergibt sich die einfache (und willkürliche) Aufteilung

$$\frac{1}{\beta_{\text{eff}}} = \frac{1}{\beta_{\text{eff}}^s} + \frac{1}{\phi \beta_{\text{eff}}^s} = \frac{1}{\beta_{\text{eff}}^s} \left(1 + \frac{1}{\phi} \right) \Rightarrow \beta_{\text{eff}}^s = \frac{\phi + 1}{\phi} \beta_{\text{eff}}, \quad \beta_{\text{eff}}^c = (\phi + 1) \beta_{\text{eff}}. \quad (4.6)$$

Um auch im Falle eines expliziten Lösers die Rechenzeit zu begrenzen und weiterhin (unphysikalische) Taupunktunterschreitungen in der Kammer zu vermeiden, wird ϕ in Anbetracht der erwarteten physikalischen Verhältnisse relativ klein gewählt.

Die Massenbilanz des Dampfraums lautet nun

$$\frac{dm_c}{dt} = -\frac{m_s}{n_{\text{hx}}} \sum_{i=1}^{n_{\text{hx}}} \frac{dx_i}{dt} + \dot{m}_{\text{ads}} - \dot{m}_{\text{des}} = -\frac{m_s}{n_{\text{hx}}} \sum_{i=1}^{n_{\text{hx}}} \frac{dx_i}{dt} + \begin{cases} \dot{m}_{\text{ads}}, & \text{Adsorption,} \\ -\dot{m}_{\text{des}}, & \text{Desorption.} \end{cases} \quad (4.7)$$

Bezeichnet man den Massenstrom vom Kondensator über das Drosselventil zum Verdampfer mit \dot{m}_{thr} , so lautet die Massenbilanz für den Verdampfer

$$\frac{dm_{\text{ev}}}{dt} = \frac{dm_{\text{pool}}}{dt} = -\dot{m}_{\text{ads}} + \dot{m}_{\text{thr}}, \quad (4.8)$$

wobei die aktuelle Masse im Verdampferpool m_{pool} über die Gesamtmassenbilanz des Arbeitsfluids bestimmt werden kann:

$$m_{\text{pool}} = m_{\text{tot}} - m_s x - m_c. \quad (4.9)$$

Dabei bezeichnet m_{tot} die Masse des insgesamt im Adsorptionsmodul vorhandenen Arbeitsfluids.

Für den Kondensator lautet die Massenbilanz

$$0 = \frac{dm_{\text{cd}}}{dt} = \dot{m}_{\text{des}} - \dot{m}_{\text{thr}} , \quad (4.10)$$

wobei kein Arbeitsfluid im Kondensator akkumuliert wird ($m_{\text{cd}} = \dot{m}_{\text{cd}} = 0$), da in den Kondensator einströmendes Fluid direkt in den Verdampfer abfließt. Im Extremfall, bei dem der Kondensatordruck p_{cd} wegen einer Temperaturerhöhung stark ansteigt und in der eigentlichen Desorptionsphase (auch im Mittel über alle Adsorberknoten) adsorbiert wird, bedeutet dies jedoch, dass ein unphysikalischer Rückfluss von Arbeitsfluid entgegen der Richtung des Expansionsventils, also vom Verdampfer in den Kondensator, stattfindet.

4.2.7. Energiebilanzen im Adsorptionsmodul

Adsorberknoten

Die Energiebilanz des i . Adsorberknotens ergibt sich entsprechend (3.29) mit den zusätzlichen Wärmeströmen zwischen den Adsorberknoten, dem Wärmestrom von Adsorber zur Kammer und jenem über das Gehäuse zu Verdampfer und Kondensator zu

$$\begin{aligned} \dot{Q}_i = -\dot{Q}_i^{\text{htf}} + \dot{Q}_i^\perp - \dot{Q}_i^{\bar{c}} + \dot{Q}_i^{\text{h}} = \frac{1}{n_{\text{hx}}} \left(m_{\text{hx}} c_{\text{hx}} + m_{\text{s}} (c_{\text{s}} + x_i c_{x_i, \text{a}}(T_i)) \right) \frac{dT_i}{dt} \\ - \frac{m_{\text{s}}}{n_{\text{hx}}} \frac{dx_i}{dt} \begin{cases} q_{\text{st}}(x_i, T_i) - \left(h_{\text{g}}(p_i, T_i) - h_{\text{g}}(p_{\text{c}}, T_{\text{c}}) \right), & \text{Adsorption,} \\ q_{\text{st}}(x_i, T_i), & \text{Desorption.} \end{cases} \end{aligned} \quad (4.11)$$

Dabei steht der Adsorber nicht direkt mit Verdampfer und Kondensator im Stoffaustausch, sondern nur indirekt über den Dampfraum. So strömt das Adsorptiv in der Adsorptionsphase im transienten Modell im Gegensatz zu (3.29) zunächst vom Verdampfer in den Dampfraum und von dort mit der spezifischen Enthalpie $h(p_{\text{c}}, T_{\text{c}})$ weiter zum Adsorber. In der Desorptionsphase strömt das desorbierte Gas in den Dampfraum und von dort weiter zum Kondensator.

Mit dem Systemmassenstrom \dot{m} zwischen Speicher und Adsorber berechnet sich die von dem i . Adsorberknoten auf den entsprechenden Wärmeträgerfluidknoten übertragene Leistung \dot{Q}_i^{htf} nach (2.100) und mit (4.49) zu

$$\dot{Q}_i^{\text{htf}} = \dot{m} c_{\text{htf}} \epsilon_i (T_i - T_i^{\text{htf}}) \quad \text{mit} \quad \epsilon_i = 1 - \exp \left(- \frac{U_{\text{hx}}(T_i) A_{\text{hx}}}{\dot{m} c_{\text{htf}} n_{\text{hx}}} \right) . \quad (4.12)$$

Für die von den direkt benachbarten Adsorberknoten $i - 1$ und $i + 1$ zum i . Adsorberknoten strömende Wärme ergibt sich

$$\dot{Q}_i^\perp \equiv \frac{\lambda_{\text{eff}}^\perp A_{\text{hx}}^\perp n_{\text{hx}}}{l_{\text{hx}}^\perp} (T_{i+1} - 2T_i + T_{i-1}) . \quad (4.13)$$

Weiterhin bezeichnet

$$\dot{Q}_i^{\bar{c}} \equiv \frac{(hA)_{\text{c}}}{n_{\text{hx}}} (T_i - T_{\text{c}}) \quad (4.14)$$

den Wärmeübergang auf das Adsorptiv im Dampfraum. Schließlich wird der Wärmetransport vom i . Adsorberknoten über das Gehäuse zu Verdampfer bzw. Kondensator abgeschätzt zu

$$\dot{Q}_i^{\text{h, ev}} \equiv \frac{(UA)_{\text{h}}}{n_{\text{hx}}} (T_{\text{ev}} - T_i) \quad \text{und} \quad \dot{Q}_i^{\text{h, cd}} \equiv \frac{(UA)_{\text{h}}}{n_{\text{hx}}} (T_{\text{cd}} - T_i) . \quad (4.15)$$

4. Klassische Zyklen, Stratisorp-Konzept und transiente Modellierung

Dabei wird angenommen, dass Verdampfer und Kondensator über das Gehäuse thermisch äquivalent an den Adsorber angekoppelt sind. Insgesamt ergibt sich dann der Wärmestrom über das Gehäuse zu

$$\dot{Q}_i^h = \dot{Q}_i^{h,ev} + \dot{Q}_i^{h,cd} = \frac{(UA)_h}{n_{hx}} (T_{ev} + T_{cd} - 2T_i) . \quad (4.16)$$

In Vektornotation ergibt sich entsprechend

$$\begin{aligned} \dot{Q} &= -\dot{Q}_{1n}^{htf} + \frac{\lambda_{eff}^\perp A_{hx}^\perp}{l_{hx}^\perp/n_{hx}} (\mathbf{T}_{11} - 2\mathbf{T} + \mathbf{T}_{nn}) - \frac{(hA)_c}{n_{hx}} (\mathbf{T} - T_c \mathbf{1}) + \frac{(UA)_h}{n_{hx}} (T_{ev} \mathbf{1} + T_{cd} \mathbf{1} - 2\mathbf{T}) \\ &= \frac{1}{n_{hx}} \sum_{i=1}^{n_{hx}} \left(m_{hx} c_{hx} + m_s (c_s + x_i c_{x_i,a}(T_i)) \right) \frac{dT_i}{dt} \hat{u}_i \\ &\quad - \frac{m_s}{n_{hx}} \sum_{i=1}^{n_{hx}} \frac{dx_i}{dt} \hat{u}_i \begin{cases} q_{st}(x_i, T_i) - (h_g(p_i, T_i) - h_g(p_c, T_c)), & \text{Adsorption,} \\ q_{st}(x_i, T_i), & \text{Desorption,} \end{cases} \end{aligned} \quad (4.17)$$

wobei \hat{u}_i den i . Einheitsvektor der kanonischen Basis bezeichnet sowie $\mathbf{T}_{11} = (T_1, T_1, T_2, \dots, T_{n-1})^\top$, $\mathbf{T}_{nn} = (T_2, T_3, \dots, T_n, T_n)^\top$ und $\dot{Q}_{1n}^{htf} = (\dot{Q}_1^{htf}, \dots, \dot{Q}_n^{htf})^\top$ gilt.

Der Vektor der von den Adsorberknoten auf die entsprechenden Wärmeträgerfluidpfropfen übertragenen Leistungen \dot{Q}_{1n}^{htf} berechnet sich wie in(4.12) zu

$$\dot{Q}_{1n}^{htf} = \dot{m}_{cht} \sum_{i=1}^{n_{hx}} \epsilon_i (T_i - T_i^{htf}) \hat{u}_i, \quad \text{wobei wieder} \quad \epsilon_i = 1 - \exp\left(-\frac{U_{hx}(T_i) A_{hx}}{\dot{m}_{cht} n_{hx}}\right) . \quad (4.18)$$

Der Wärmedurchgangskoeffizient U_{hx} umfasst in serieller Anordnung sowohl den Wärmeübergang vom Wärmeträgerfluid auf die Rohrrinnenoberfläche als auch den Wärmedurchgang durch den Wärmeübertrager und durch das Adsorbens. Beim Adsorbens wird eine mittlere Position (siehe Abschnitt 4.3.1) für die Berechnung des Wärmedurchgangswiderstands herangezogen. Ist die Strömung des Wärmeträgerfluids nicht laminar, so ergibt sich ein stark temperaturabhängiger Wärmeübergang. Zusätzlich rührt eine leichte Temperaturabhängigkeit von der temperaturabhängigen Wärmeleitfähigkeit des Wärmeträgerfluids her. Der zugehörige effektive Wärmeübergangskoeffizient $U_{hx} = U_{hx}(T)$ wird in Abhängigkeit der Adsorber- und Rohrgeometrie nach Abschnitt 2.5.3 (Wärmeübertragung von Fluid auf Rohr) und mit der effektiven Adsorberdicke nach Abschnitt 4.3.1 berechnet.

Rohrknoten

Zwei *Rohrknoten* mit den Temperaturen $\mathbf{T}_{pi} = (T_1^{pi}, T_2^{pi})^\top$ bilden die Verrohrung außerhalb sowie die Verteil- und Sammelrohre innerhalb des Adsorbers ab. Unter letztere Gruppe fallen alle Rohre im Adsorber, die nicht direkt mit dem Adsorbens in Verbindung stehen und folglich als inaktiv bezeichnet werden. Der erste Rohrknoten wird vom Wärmeträgerfluid vor dem ersten, der zweite Rohrknoten von jenem nach dem letzten Adsorberknoten durchströmt. Zur Vereinfachung haben die Fluidpfropfen zu den Rohrknoten dieselbe Masse wie die Fluidpfropfen zu den Adsorberknoten und können entsprechend des Massenstroms invariant durch Rohr- und Adsorberknoten bewegt werden. Die Wärmeübertragung zwischen Rohrknoten und darin befindlichem Fluidpfropfen berechnet sich entsprechend mit dem Wärmeübertragungskoeffizienten $U_{pi}(T_{pi}) A_{pi}$, der ebenfalls geometrieabhängig nach Abschnitt 2.5.3 bestimmt wird. Die Wärmeleitung in der Rohrwand wird vernachlässigt. Wärmeverluste von den Rohrknoten an die Umgebung sind nicht direkt abgebildet, können jedoch über entsprechend erhöhte Verluste des Speichers effektiv berücksichtigt werden.

Die Energiebilanz für die Rohrknoten führt entsprechend jener für die anderen inerten Komponenten auf die Differentialgleichung

$$\frac{C_{\text{pi}}}{2} \frac{d\mathbf{T}_{\text{pi}}}{dt} = -(\dot{Q}_0^{\text{htf}}, \dot{Q}_{n+1}^{\text{htf}})^\top \quad (4.19)$$

$$\text{mit } \dot{Q}_i^{\text{htf}} = \dot{m} c_{\text{htf}} \begin{cases} \epsilon_1^{\text{pi}} (T_1^{\text{pi}} - T_0^{\text{htf}}), & \text{wenn } i = 0, \\ \epsilon_2^{\text{pi}} (T_2^{\text{pi}} - T_{n+1}^{\text{htf}}), & \text{wenn } i = n + 1, \\ \epsilon_i (T_i - T_i^{\text{htf}}), & \text{sonst (für die Adsorberknoten)}. \end{cases}$$

wobei $C_{\text{pi}} = m_{\text{pi}} c_{\text{pi}}$ und $\epsilon_i^{\text{pi}} = 1 - \exp(-U_{\text{pi}}(T_i^{\text{pi}})A_{\text{pi}}/(\dot{m}c_{\text{htf}}))$ gilt. Damit wird der Vektor der Wärmeströme zwischen Adsorber und Fluidpfropfen $\dot{Q}_{1n}^{\text{htf}}$ um die Wärmeströme zwischen den zwei Rohrknoten und den zugehörigen Fluidpfropfen erweitert und nun mit $\dot{Q}_{\text{htf}} \equiv (\dot{Q}_0^{\text{htf}}, (\dot{Q}_{1n}^{\text{htf}})^\top, \dot{Q}_{n+1}^{\text{htf}})^\top$ bezeichnet.

Wärmeträgerfluid und Pfropfenströmung

Zum Aufstellen der Energiebilanz des Hauptfluidkreises im Adsorber und in den Rohren wird das enthaltene Wärmeträgerfluid zunächst in Abhängigkeit der Anzahl von Adsorberknoten in eine feste Zahl von Fluidpfropfen diskretisiert. Sowohl im Falle von Wasser als auch von Thermoöl genügt für eine thermodynamisch konsistente Beschreibung des nur in flüssiger Phase auftretenden Wärmeträgerfluids das sehr einfache Modellsystem des idealen Fluids. Dabei verschwinden jeweils isothermer Kompressibilitäts- und isobarer Expansionskoeffizient β und α . Dann vereinfacht sich (3.22) zu einer sehr einfachen Energiebilanz und die Wärmekapazität des jeweils verwendeten Wärmeträgerfluids $c_{p_{\text{htf}}} = c_{\text{htf}}$ ist druckunabhängig.

Die Strömung des Fluids im Kreislauf zwischen Adsorber und Speicher wird über eine ideale Pfropfenströmung abgebildet. Die entsprechende Pfropfengröße beträgt

$$m_{\text{htf}}^{\text{ext}} = \dot{m} \Delta t, \quad (4.20)$$

wobei Δt den sogenannten *externen* Zeitschritt bezeichnet. Folglich wird in jedem fest gewählten externen Zeitschritt Δt bei einem konstanten Systemmassenstrom \dot{m} genau ein Fluidpfropfen der Masse $m_{\text{htf}}^{\text{ext}}$ von Speicher zum Adsorber und ein weiterer von Adsorber zum Speicher geführt.

Die Masse eines Fluidpfropfens im Adsorber m_{htf} bestimmt sich aus der insgesamt vorhandenen aktiven Fluidmasse im Adsorber $m_{\text{htf}}^{\text{ads}}$, dividiert durch die Anzahl der Adsorberknoten n_{hx} :

$$m_{\text{htf}} \equiv \frac{m_{\text{htf}}^{\text{ads}}}{n_{\text{hx}}}. \quad (4.21)$$

Die Anzahl der Adsorber- und Fluidknoten ist also gleich. Entsprechend ist jeder Fluidknoten im Adsorber thermisch an genau einen Adsorberknoten gekoppelt (siehe Abbildung 4.1). Die Anzahl der Knoten wird in Abhängigkeit von der im Adsorptionsmodul gewünschten numerischen Genauigkeit der simulierten Temperatur- und Beladungsverläufe parallel zur Durchströmungsrichtung des Wärmeträgerfluids festgelegt. Damit können Temperaturdifferenzen innerhalb von Adsorber und Fluid sowie Umlagerungseffekte und Wärmeströme zwischen verschiedenen Bereichen des Adsorbers abgebildet werden. Folglich können auch die sich entlang des Adsorbers ändernden treibenden Temperaturdifferenzen zwischen Adsorberknoten und korrespondierenden Fluidknoten fein aufgelöst werden.

Weiterhin ist bei der Bestimmung der Anzahl der Knoten jedoch auch die numerische Dissipation zwischen den Fluidpfropfen im Adsorber zu berücksichtigen: Sie ergibt sich aufgrund der variablen Schrittweite im Adsorptionsmodul und der kontinuierlichen Pfropfenströmung (siehe weiter unten in diesem Abschnitt und Abbildung 4.2). Gegenüber den physikalischen Irreversibilitäten soll dieser numerische Effekt vernachlässigbar sein oder zumindest im Rahmen der erwarteten physikalischen

4. Klassische Zyklen, Stratisorp-Konzept und transiente Modellierung

Vermischung im Wärmeträgerfluid liegen. Die tatsächlich auftretende physikalische Vermischung innerhalb des Fluids ist im Modell nicht explizit abgebildet.

Durch deren unabhängige Festlegung und individuelle Anpassung sind die Massen der Fluidpfropfen im Adsorber m_{htf} und der externen Fluidpfropfen $m_{\text{htf}}^{\text{ext}}$ im Allgemeinen verschieden. Weiterhin sind die im Adsorptions- und Speichermodul verwendeten (voneinander verschiedenen) *internen* Zeitschritte dt nicht konstant, sondern werden von den entsprechenden Differentialgleichungslösern bzw. deren adaptiver Schrittweitensteuerung bestimmt, um die jeweils geforderte Lösungsgenauigkeit einhalten zu können.

Auch im Speicher wird die Größe der Fluidpfropfen bzw. die Anzahl der Pfropfen (im Speicher auch als *Schichten* bezeichnet) systemabhängig gewählt: Der Temperaturgradient über die Speicherhöhe ist ausreichend fein aufgelöst, wenn die numerische Dissipation, die durch die bei der kontinuierlichen Pfropfenströmung auftretenden zusätzliche Vermischung (siehe weiter unten in diesem Abschnitt) und Abbildung 4.2 sowie Abschnitt 4.4) verursacht wird, gegenüber den physikalischen Vermischungsbzw. Temperaturangleichungseffekten (Konvektion und Konduktion) vernachlässigbar ist.

Zur Entkopplung der verschiedenen Pfropfenmassen (Adsorptionsmodul, Speichermodul, extern) sowie bei den unterschiedlichen, modul- und zeitabhängig gewählten Zeitschritten mit einem konstanten externen Zeitschritt Δt sowie zeitvariablen internen Zeitschritte dt in Adsorptions- und Speichermodul wird auf eine kontinuierliche, fraktionelle Pfropfenströmung¹⁰ (siehe Abbildung 4.2) zurückgegriffen. Erst durch die kontinuierliche Pfropfenströmung kann die Schrittweite in einem großen Bereich variiert und entsprechend die Differentialgleichungssysteme effizient und akkurat gelöst werden.

Bezeichnet man den Systemmassenstrom mit \dot{m} und die Fluidmasse eines Pfropfens im Speicher mit

$$m_{\text{htf}}^{\text{ly}} \equiv \frac{m_{\text{htf}}^{\text{stor}}}{n_{\text{ly}}}, \quad (4.22)$$

so beträgt der innerhalb eines *externen Zeitschritts* Δt bewegte Anteil eines Speicherpfropfens (oder einer Speicherschicht)

$$\zeta \equiv \dot{m}\Delta t / m_{\text{htf}}^{\text{ly}}. \quad (4.23)$$

Der externe Zeitschritt Δt ist dabei in Abhängigkeit von Massenstrom und Pfropfenmasse stets so zu wählen, dass $\zeta \leq 1$, d. h. dass nur ein Teil, maximal jedoch die Gesamtmasse einer Speicherschicht in einem Zeitschritt extrahiert wird.

Innerhalb des Adsorptions- und des Speichermoduls wird der *externe* Zeitschritt Δt jeweils mittels eines *internen Zeitschritts*

$$dt \leq \Delta t \quad (4.24)$$

feiner unterteilt. Der maximale interne Zeitschritt beträgt entsprechend $dt_{\text{ads}} = \min(m_{\text{htf}}/\dot{m}, \Delta t)$ bzw. $dt_{\text{stor}} = \min(m_{\text{ly}}/\dot{m}, \Delta t)$.

Der externe Zeitschritt Δt wird derart bestimmt, dass die Synchronisationszeiten zwischen Speicher und Adsorber in Abhängigkeit von der Systemauslegung nicht zu lang werden, andererseits jedoch die durch den externen Zeitschritt nach oben beschränkten internen Zeitschritte die Rechenzeit in den Modulen nicht zu weit erhöht. Tatsächlich wird jeder externe Zeitschritt in Abhängigkeit des verwendeten Differentialgleichungslösers meist sogar in mehrere interne Zeitschritte unterteilt (siehe auch Unterabschnitt 4.2.8).

Nur zwischen zwei externen Zeitschritten wird eine neue Solltemperatur gesetzt, ein entsprechender Extraktionsring selektiert und möglichst passend temperiertes Fluid aus dem Speicher entnommen. Über die Selektion des Entnahmerings kann die treibende Temperaturdifferenz und in der Folge Wärmefluss und korrespondierende Irreversibilität im Adsorber variiert werden. Innerhalb eines externen Zeitschritts kann keine Nachregelung durch Ringwechsel vorgenommen werden. Entsprechend verringert sich Systemeffizienz oder -leistung durch verspätete Ringwechsel, wenn sich

¹⁰Englisch: *fractional plug flow*

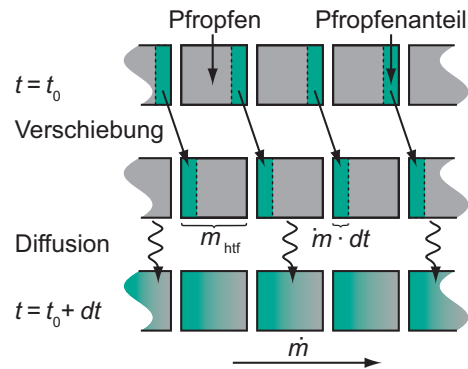


Abbildung 4.2.: Fraktionelle Pfropfenströmung des Wärmeträgerfluids in Adsorber und Speicher, abgebildet für einen internen Zeitschritt vom Zeitpunkt t_0 zum Zeitpunkt $t_0 + dt$. Die im letzten Schritt auftretende numerische Dissipation muss berücksichtigt werden und sollte gegenüber anderen Irreversibilitäten im System vernachlässigbar sein.

die in einem externen Zeitschritt bewegte Masse $m_{\text{htf}}^{\text{ext}} \equiv \dot{m}\Delta t$ im Verhältnis zu der im Adsorber enthaltenen Masse an Wärmeträgerfluid $m_{\text{htf}}^{\text{ads}}$ erhöht. Eine intelligente, prädiktive Regelung kann diese Leistungs- oder Effizienzeinbußen zwar reduzieren, da die Fluidtemperatur den Adsorber im Falle einer Prädiktion ausreichender Güte nicht dauerhaft erst verzögert erreicht. Dennoch kann die Fluidtemperatur innerhalb eines Zeitschritts lange nicht beeinflusst und angepasst werden. Auch bei der Wiedereinschichtung über Beladungsringe muss die Umschaltung auf einen anderen Ring geprüft werden, sobald die Temperatur des vom Adsorber zurückgespeisten Fluids oder die Temperatur in der Umgebung des Beladungsring signifikant verändert ist. Im Gegensatz dazu erfolgt im Falle einer passiven Ladelanze die Auswahl der passenden Beladungshöhe implizit und automatisch. Bei der Wahl des externen Zeitschritts sind auch typische Stellzeiten eines hydraulischen Mehrwegeventils, die Fluidlaufzeiten durch die Verrohrung, Vermischung innerhalb des Wärmeträgerfluids sowie die Verschmierung der zeitlichen Temperaturgradienten im Wärmeträgerfluid aufgrund des Kontakts mit metallischen Hydraulikkomponenten bzw. deren thermischer Masse zu berücksichtigen. Üblicherweise verursachen die physikalischen im Vergleich zu den numerischen Einflüssen bei typischen externen Zeitschritten längere Verzögerungen bzw. Totzeiten.

Die Bedingung an den externen Zeitschritt, dass die externe Pfropfenmasse $m_{\text{htf}}^{\text{ext}} \equiv \dot{m}\Delta t$ nicht größer sein darf als die Masse einer Schicht im Speicher, begründet sich daraus, dass die extrahierte Fluidmenge in der Implementierung des Speichermoduls nach oben auf die Größe eines Speicherpfropfen limitiert ist. Durch die gleichzeitige Extraktion aus mehreren Speicherschichten würde außerdem eine zusätzliche numerische Vermischung erfolgen. Folglich kann eine große Anzahl an Schichten im Speicher eine Verkleinerung des externen Zeitschritts erforderlich machen. In diesem Fall erhöht sich der Simulationsaufwand sowohl im Speicher- (aufgrund der hohen Anzahl an Schichten) als auch im Adsorptionsmodul (wegen der häufigeren Synchronisierung zu den externen Zeitschritten sowie den entsprechend feiner zu wählenden internen Zeitschritten, siehe Unterabschnitt 4.2.8).

Den Fluidpfropfen in den beiden Rohrknuten wird aus Vereinfachungsgründen ebenfalls jeweils die Masse eines Fluidpfropfens im Adsorber $m_{\text{htf}}^{\text{ads},n}$ zugewiesen. Dies entspricht zwar nicht der tatsächlich in den Rohren vorhandenen Fluidmasse, vereinfacht jedoch die Modellierung. Zusätzlich werden auf diese Weise die Lauf- bzw. Totzeiten reduziert: Ändert sich die Solltemperatur, so wird Fluid entsprechender Temperatur aus dem Speicher extrahiert. Das Fluid durchströmt nun die Verrohrung und erreicht dann den Adsorber. Sind die Fluidmengen in der Verrohrung relativ klein, so lassen sich die treibenden Temperaturdifferenzen auf einfache Weise mit geringer Latenz steuern. Andernfalls – im Falle einer hohen Latenz aufgrund einer größeren Fluidmenge in der Verrohrung –

4. Klassische Zyklen, Stratisorp-Konzept und transiente Modellierung

müsste eine prädiktive Regelung eingesetzt werden, um die treibenden Temperaturdifferenzen schnell und gleichmäßig auf die geforderte Nutzleistung anpassen zu können und derart eine möglichst hohe Effizienz zu erreichen. Schließlich ist die thermodynamische Auswertung durch die geringere Fluidmenge in der Verrohrung einfacher und nicht abhängig von der tatsächlich verwendeten Rohrlänge: Wollte man die Fluidmenge im Rohr exakt auflösen, so müsste eine deutlich größere Anzahl an Rohrknoten im Modell verwendet werden, um einer übermäßigen Entropieproduktion durch die fraktionelle Pfropfenströmung entgegenzuwirken.

Eine weitere Möglichkeit zur Modellierung der Verrohrung besteht darin, statt der fraktionellen Pfropfenströmung in den Rohrpfropfen eine klassische (nicht-fraktionelle) Pfropfenströmung zu verwenden. Dann muss das Rohr und die zugehörigen Knoten jedoch außerhalb des Adsorptionmoduls und des zugehörigen Differentialgleichungssystems abgebildet werden. Grundsätzlich ist eine solche Modellerweiterung relativ einfach möglich. Im Rahmen dieser Arbeit wurde jedoch darauf verzichtet.

Bei Berücksichtigung der kontinuierlichen (bzw. synonym fraktionellen) Pfropfenströmung mit dem Massenstrom \dot{m} im Adsorptionszyklus entlang bzw. im Desorptionshalbzyklus entgegen der Knotenindizierung beträgt dann die Temperaturänderung der Fluidknoten

$$\frac{m_{\text{htf}}^{\text{ads}}}{n_{\text{hx}}} \frac{d\mathbf{T}_{\text{htf}}}{dt} = \frac{\dot{Q}_{\text{htf}}}{c_{\text{htf}}} + \dot{m} \begin{cases} (T_{\text{ex}}^{\text{htf}}(t), T_0^{\text{htf}}, T_1^{\text{htf}}, \dots, T_n^{\text{htf}})^{\top} - \mathbf{T}_{\text{htf}}, & \text{Adsorption,} \\ (T_1^{\text{htf}}, T_2^{\text{htf}}, \dots, T_{n+1}^{\text{htf}}, T_{\text{ex}}^{\text{htf}}(t))^{\top} - \mathbf{T}_{\text{htf}}, & \text{Desorption,} \end{cases} \quad (4.25)$$

wobei $T_{\text{ex}}^{\text{htf}}(t)$ die Temperatur des zum Zeitpunkt t in den Adsorber einströmenden Wärmeträgerfluids bezeichnet. Der Subskript „ex“ bezieht sich auf den Stratisorp-Zyklus, da in diesem Fall das aus dem Speicher extrahierte Fluid dem in den Speicher eingespeisten entspricht.

Die fraktionelle Pfropfenströmung bewirkt eine unerwünschte und unsteuerbare Entropieproduktion im Adsorptionsmodul. Diese numerische Temperaturdissipation des Wärmeträgerfluids im Adsorber hat eine Irreversibilität zur Folge, die in Abhängigkeit von der Anzahl an Fluidknoten n_{hx} nur wenige Prozent, aber in manchen Fällen auch bis zu 20% der zusätzlich auftretenden Irreversibilitäten aufgrund treibender Temperaturdifferenzen am Adsorber ausmachen kann. Die tatsächlich ablaufenden physikalischen Vermischungsvorgänge innerhalb des Wärmeträgerfluids werden im Modell hingegen nicht abgebildet.

Dampfraum

Die Energiebilanz des Dampfraums lautet nach dem ersten Hauptsatz (siehe (2.120))

$$\frac{dU_c}{dt} = m_c \frac{du_c}{dt} + u_c \frac{dm_c}{dt} = \dot{Q}_c - \overbrace{\frac{m_s}{n_{\text{hx}}} \sum_{i=1}^{n_{\text{hx}}} \frac{dx_i}{dt} \tilde{h}_i}^{\text{Enthalpieströme}} + \underbrace{\dot{m}_{\text{ads}} \tilde{h}_{\text{ev}}}_{\text{ev} \rightarrow \text{c}} - \underbrace{\dot{m}_{\text{des}} \tilde{h}_c}_{\text{c} \rightarrow \text{cd}} \quad (4.26)$$

$$\Leftrightarrow \frac{du_c}{dt} = \frac{\dot{Q}_c}{m_c} - \frac{m_s}{n_{\text{hx}} m_c} \sum_{i=1}^{n_{\text{hx}}} \frac{dx_i}{dt} (\tilde{h}_i - u_c) + \frac{1}{m_c} \begin{cases} \dot{m}_{\text{ads}} (\tilde{h}_{\text{ev}} - u_c), & \text{Adsorption,} \\ -\dot{m}_{\text{des}} (\tilde{h}_c - u_c), & \text{Desorption,} \end{cases} \quad (4.27)$$

wobei beim Übergang von (4.26) nach (4.27) die Massenänderung des Gases im Dampfraum dm_c/dt aus (4.7) verwendet wurde. Weiterhin zeigen die Beschriftungen $c \rightarrow \text{ads hx}$, $\text{ev} \rightarrow c$ und $c \rightarrow \text{cd}$ die Richtung der Enthalpieströme an; im ersten Fall von der Kammer zum Adsorber, im zweiten vom Verdampfer zur Kammer, und im dritten von der Kammer zum Kondensator. Weiterhin gilt dabei

$$\tilde{h}_i \equiv \begin{cases} h_g(p_c, T_c), & \text{wenn } dx_i/dt > 0, \\ h_g(p_i, T_i), & \text{sonst} \end{cases} \quad (4.28)$$

sowie

$$\tilde{h}_{\text{ev}} \equiv \begin{cases} h_{\text{g}}^{\text{sat}}(T_{\text{ev}}), & \text{wenn } \dot{m}_{\text{ads}} \geq 0, \\ h_{\text{g}}(p_{\text{c}}, T_{\text{c}}), & \text{sonst} \end{cases} \quad \text{und} \quad \tilde{h}_{\text{c}} \equiv \begin{cases} h_{\text{g}}(p_{\text{c}}, T_{\text{c}}), & \text{wenn } \dot{m}_{\text{des}} \geq 0, \\ h_{\text{g}}^{\text{sat}}(T_{\text{cd}}), & \text{sonst.} \end{cases} \quad (4.29)$$

Im Sonderfall $\dot{m}_{\text{ads}} < 0$ strömt während der Adsorptionsphase – bzw. während der Verdampfer mit Kammer und Adsorber gekoppelt ist – Arbeitsfluid aus der Kammer zurück in den Verdampfer. Dies tritt im realen Adsorptionsmodul und auch im Modell nur dann regelmäßig auf, wenn Verdampfer und Kondensator nicht in Form zweier Komponenten, sondern als eine gemeinsame Komponente realisiert sind. In diesem Fall findet auch die Kondensation im Verdampfer statt, und der Verdampfer im Modell entspricht nun der Verdampfer- und Kondensatorkomponente bzw. der sogenannten *kombinierten Komponente*. Sie ist auch während der Desorption mit Kammer und Adsorber verbunden. Rückschlagventile und Expansionsventil sind nicht vorhanden und damit auch keine näherungsweise isostere Phase bei geschlossenem Ventil. Ebenso entfällt der Kondensatrückfluss. Im Modell bleibt der Kondensator in diesem Fall ohne Funktion, und in der zweiten Zeile der Definition von \tilde{h}_{c} in (4.29) muss entsprechend T_{cd} durch T_{ev} ersetzt werden.

Im Fall $\dot{m}_{\text{des}} < 0$, der nur in der eigentlichen Desorptionsphase bei Kopplung des Kondensators mit Kammer und Adsorber auftreten kann, strömt Arbeitsfluid aus dem Verdampfer über das Expansionsventil (in der unphysikalischen Richtung vom niedrigeren zum höheren Druck, im Gegensatz zum zweiten Hauptsatz) in den Kondensator und von dort in die Kammer. In den Simulationen tritt dieser Fall nur in Ausnahmefällen und für kurze Zeiten beispielsweise direkt nach Ventilöffnung auf und wird üblicherweise vom Löser wieder verworfen. Aus diesem Grund wird dieser Fall im Modell nicht gesondert behandelt oder abgefangen.

Die Wärmeströme zwischen einem Adsorberknoten und dem Dampfraum $\dot{Q}_i^{\bar{c}}$ nach (4.14) sowie zwischen Dampfraum und Verdampfer $\dot{Q}_{\text{c}}^{\text{ev}}$ bzw. Kondensator $\dot{Q}_{\text{c}}^{\text{cd}}$ können zu einem Gesamtwärmestrom \dot{Q}_{c} zusammengefasst werden:

$$\dot{Q}_{\text{c}} = \sum_{i=1}^{n_{\text{hx}}} \dot{Q}_i^{\bar{c}} - \dot{Q}_{\text{c}}, \quad \dot{Q}_{\text{c}} = \begin{cases} \dot{Q}_{\text{c}}^{\text{ev}}, & \text{ohne Ventil oder bei Adsorption } (\dot{m}_{\text{ads}} \neq 0), \\ \dot{Q}_{\text{c}}^{\text{cd}}, & \text{bei Desorption } (\dot{m}_{\text{des}} \neq 0), \end{cases} \quad (4.30)$$

wobei gilt

$$\dot{Q}_{\text{c}}^{\text{ev}} \equiv (hA)_{\text{ev,c}}^{\text{eff}}(T_{\text{c}} - T_{\text{ev}}) \quad \text{und} \quad \dot{Q}_{\text{c}}^{\text{cd}} \equiv (hA)_{\text{cd,c}}^{\text{eff}}(T_{\text{c}} - T_{\text{cd}}). \quad (4.31)$$

Die Wärmeströme werden meist sehr klein angenommen und dienen dann hauptsächlich der numerischen Stabilität: Aufgrund der größeren treibenden Temperaturdifferenz überwiegt während der Adsorption der Wärmestrom vom Adsorber auf das Arbeitsfluid im Dampfraum gegenüber dem Wärmestrom vom Dampfraum zum Verdampfer. Die Temperatur T_{c} liegt wegen des vom Verdampfer einströmenden Arbeitsfluids nur wenig höher als die Verdampfertemperatur T_{ev} . Der Wärmestrom vom Adsorber führt nun zu einer Temperaturerhöhung und damit zu einer verminderten Rekondensationsneigung des Gases im Dampfraum. Während der Desorption überwiegt der Wärmestrom vom bei Adsorbtemperatur desorbierten Arbeitsfluid im Dampfraum zum Kondensator. Daraus resultiert eine Temperaturabsenkung des Gases im Dampfraum. Eine Anpassung der Wärmeübergangskoeffizienten $(hA)_{\text{c}}^{\text{eff}}$, $(hA)_{\text{ev,c}}^{\text{eff}}$ und $(hA)_{\text{cd,c}}^{\text{eff}}$ an experimentelle Daten ist im Rahmen dieser Arbeit aufgrund der für die numerische Stabilität ausreichenden und im Verhältnis vernachlässigbar kleinen Wärmeströme nicht erfolgt. Die zugehörigen Entropieproduktionen – relativ zu den anderen auftretenden Irreversibilitäten ebenfalls vernachlässigbar – ergeben sich nach (2.123).

Verdampfer und Kondensator

Beide Komponenten werden jeweils mit einem Temperaturknoten modelliert, der die thermische Masse des jeweiligen Wärmeübertragers sowie im Falle des Verdampfers auch das flüssige Arbeitsfluid im Verdampferpool umfasst. Temperaturunterschiede im Wärmeübertrager und zwischen

4. Klassische Zyklen, Stratisorp-Konzept und transiente Modellierung

Wärmeübertrager und Pool werden vernachlässigt. Das im Kondensator anfallende Kondensat fließt instantan über das Expansionsventil zum Verdampfer ab. Daher muss im Kondensator kein flüssiges Arbeitsfluid berücksichtigt werden. Da in beiden Komponenten Sättigungsdruck p_{sat} zur jeweiligen Temperatur angenommen wird, genügt die Angabe der Temperaturen T_{ev} und T_{cd} , um den Zustand beider Komponenten eindeutig zu beschreiben. Die Dampf Räume beider Komponenten umfassen nur eine verschwindend (infinitesimal) kleine Menge des gasförmigen Arbeitsfluids, sodass diese Gasmengen bei der Berechnung der thermischen Masse der Knoten unberücksichtigt bleiben können.

Beide Temperaturknoten stehen im thermischen Kontakt mit einem zugehörigen Fluidknoten, der das den jeweiligen Wärmeübertrager durchströmende Wärmeträgerfluid repräsentiert. Die Übertragungsleistungen \dot{Q}_{ev} und \dot{Q}_{cd} auf das jeweilige Wärmeträgerfluid bestimmen sich nach (2.100) mit den hier temperaturunabhängig gewählten dimensionslosen Wärmeübertragereffektivitäten

$$\epsilon_{\text{ev}} = 1 - \exp\left(-\frac{U_{\text{hx}}^{\text{ev}} A_{\text{hx}}^{\text{ev}}}{\dot{m}_{\text{htf}}^{\text{ev}} c_{\text{htf}}^{\text{ev}}}\right) \quad \text{und} \quad \epsilon_{\text{cd}} = 1 - \exp\left(-\frac{U_{\text{hx}}^{\text{cd}} A_{\text{hx}}^{\text{cd}}}{\dot{m}_{\text{htf}}^{\text{cd}} c_{\text{htf}}^{\text{cd}}}\right) \quad (4.32)$$

jeweils zu

$$\dot{Q}_{\text{ev}} = \dot{m}_{\text{htf}}^{\text{ev}} c_{\text{htf}}^{\text{ev}} \epsilon_{\text{ev}} (T_{\text{ev}} - T_{\text{htf,in}}^{\text{ev}}) \quad \text{und} \quad \dot{Q}_{\text{cd}} = \dot{m}_{\text{htf}}^{\text{cd}} c_{\text{htf}}^{\text{cd}} \epsilon_{\text{cd}} (T_{\text{cd}} - T_{\text{htf,in}}^{\text{cd}}), \quad (4.33)$$

wobei $T_{\text{htf,in}}^{\text{ev}}$ und $T_{\text{htf,in}}^{\text{cd}}$ jeweils die Temperatur des einlaufenden Wärmeträgerfluids sowie $c_{\text{htf}}^{\text{ev}}$ und $c_{\text{htf}}^{\text{cd}}$ sowie $\dot{m}_{\text{htf}}^{\text{ev}}$ und $\dot{m}_{\text{htf}}^{\text{cd}}$ die zugehörigen Wärmekapazitäten und Massenströme für die jeweilige Komponente bezeichnen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass in Adsorber, Verdampfer und Kondensator im Allgemeinen unterschiedliche Wärmeträgerfluide eingesetzt werden.

Im Adsorber kommen (siehe Unterabschnitt 4.2.4) Wasser oder Thermoöl zum Einsatz. In Verdampfer und Kondensator werden je nach Anwendungsfall meist Wasser oder ein Wasser-Glykol-Gemisch als Wärmeträgerfluid eingesetzt. Aufgrund seines deutlich niedrigeren Gefrierpunkts wird Wasser-Glykol häufig in Erdwärmesonden, in (Solar- oder Erd-)Kollektoren oder in Rückkühlsystemen eingesetzt, da dann die Systeme auch unterhalb von 0°C verwendet und bei Frost nicht entleert werden müssen. Allerdings sind auch die etwas geringere Wärmekapazität und die Temperaturbeständigkeit des Wasser-Glykol-Gemischs zu berücksichtigen.

Für das Differential der inneren Energie der Wärmeübertrager in Verdampfer und Kondensator gelten entsprechende Näherungen wie für die inerten Massenanteile des Adsorbers (Wärmeübertrager und Adsorbens) zu (3.22).

Durch die sofortige Rückführung des Kondensats zum Verdampfer trägt nur der Wärmeübertrager selbst zu innerer Energie und Wärmekapazität des Kondensatorknotens bei,

$$dU_{\text{cd}} = m_{\text{cd}} du_{\text{cd}} = m_{\text{Cu}}^{\text{cd}} c_{\text{Cu}} dT_{\text{cd}} \equiv C_{\text{cd}} dT_{\text{cd}}. \quad (4.34)$$

Die verschwindend kleinen Gas- und Flüssigkeitsmengen im Kondensator bleiben unberücksichtigt. Die Energiebilanz für den Kondensator lautet dann entsprechend zu (4.10) und (3.53) sowie mit den Wärmeströmen $\dot{Q}_i^{\text{h,cd}}$ vom Kondensator über das Gehäuse zum i . Adsorberknoten aus (4.15), vom Adsorptiv in der Kammer zum Kondensator $\dot{Q}_{\underline{c}}^{\text{cd}}$ aus (4.30) und zum Wärmeträgerfluid \dot{Q}_{cd} aus (4.33)

$$C_{\text{cd}} \frac{dT_{\text{cd}}}{dt} = -\dot{Q}_{\text{cd}} - \sum_{i=1}^{n_{\text{hx}}} \dot{Q}_i^{\text{h,cd}} + \dot{Q}_{\underline{c}}^{\text{cd}} + \dot{m}_{\text{des}} \begin{cases} h_{\text{c}} - h_{\text{cd}}, & \text{wenn } \dot{m}_{\text{des}} \geq 0, \\ -(h_{\text{ev}} - h_{\text{cd}}), & \text{sonst.} \end{cases} \quad (4.35)$$

Im Verdampfer muss neben dem Wärmeübertrager auch der Verdampferpool berücksichtigt werden. Dabei genügt es allerdings nicht, das flüssige Wasser im Verdampferpool nur ausreichend im Sinne der Modellgenauigkeit zu beschreiben, sondern es muss auch eine konsistente thermodynamische Beschreibung des Arbeitsfluids gewährleistet werden. Für flüssiges Wasser sind die entsprechenden Terme aus (3.22) bis zu einer Verdampfertemperatur von 38°C (d. h.

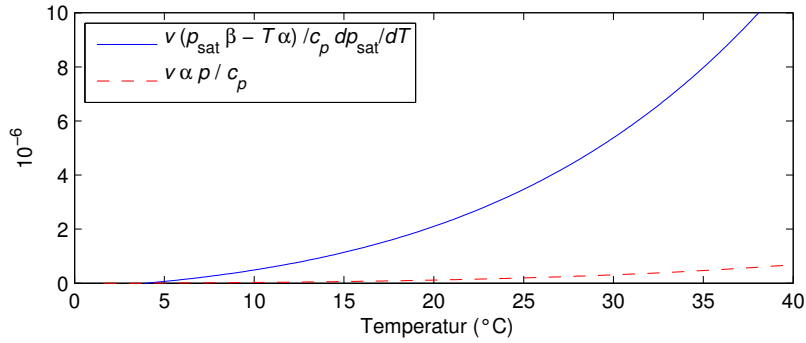


Abbildung 4.3.: Einfluss der Näherungen für den isobaren Expansionskoeffizienten $\alpha_{lq}(T) \approx 0$ und den isobaren Kompressibilitätskoeffizienten $\beta_{lq}(T) \approx 0$ für flüssiges Wasser auf die Energiebilanz und deren Konsistenz. Der zu den gezeigten temperaturabhängigen Abweichungen gehörige Gesamtfehler z. B. über einen Zyklus muss jedoch durch Integration über den entsprechenden Temperaturverlauf des Verdampfers ermittelt werden.

unter sehr ungünstigen und untypischen Bedingungen) durch $p_{\text{sat}}\alpha_{lq}/(\rho_{lq}c_{p_{\text{sat},lq}}) < 10^{-6}$ sowie $T\alpha_{lq}/(\rho_{lq}c_{p_{\text{sat},lq}})dp_{\text{sat}}/dT < 10^{-5}$ nach oben beschränkt (für den vollständigen Temperaturverlauf siehe Abbildung 4.3). Durch den starken Anstieg des Sättigungsdampfdrucks mit der Temperatur hat die Verdampfertemperatur einen großen Einfluss auf die Abweichung. Typischerweise liegen die Verdampfertemperaturen deutlich unterhalb von 38°C , meist zwischen 4 und 20°C . Zusätzlich ändert sich die Verdampfertemperatur in den meisten Konfigurationen nur langsam um wenige Kelvin. Schließlich durchläuft der Verdampfer nur einen (beim Stratisorp-System teilweise nicht-monotonen) Temperaturwechsel pro Zyklus. Bei Berücksichtigung all dieser Faktoren ergibt sich nur eine vernachlässigbare Inkonsistenz und es kann eine sehr hohe Genauigkeit erreicht werden. Damit ist die Modellierung mit dem idealen inkompressiblen Fluid auch bei der flüssigen Phase im Verdampfer und bei sehr hohen Genauigkeitsanforderungen gerechtfertigt. Im Falle des stationären Modells werden diese Näherungen aufgrund des isotherm angenommenen Verdampfers nicht benötigt (siehe Unterabschnitt 3.2.2). Im transienten Modell kann damit auf die Verwendung einer druckabhängigen Wärmekapazität verzichtet und die temperaturabhängige Wärmekapazität zum Sättigungsdampf des flüssigen Wassers verwendet werden.

Im Modell kommt es unterhalb von 1.1°C im Verdampferpool zu Eisbildung, bis der Verdampfer bei 0.1°C vollständig eingefroren ist.¹¹ Dazwischen nimmt die Eismenge linear mit der Temperaturabsenkung zu. Gleichzeitig wird die Erstarrungsenthalpie frei bzw. aufgenommen. Damit hat der Verdampfer eine sehr großen Wärmespeicherfähigkeit, sodass er kurzfristig während der Adsorptionsphase stark belastet (abgekühlt und vereist) und in Desorptionsphase wieder regeneriert (aufgetaut) werden kann. Dies erlaubt es, auch Betriebspunkte nahe dem Gefrierpunkt zu untersuchen, ohne eine sehr große Wassermenge im Verdampferpool zu haben. Ist bei einer Modellrechnung im Verdampfer jedoch zu einem Zeitpunkt nur noch Eis und kein flüssiges Wasser mehr vorhanden, so erfolgt der Abbruch der Simulation.

Dieses Modellverhalten entspricht weitgehend demjenigen eines realen Systems: Sinkt die Verdampfertemperatur unter 4°C ab, beginnt auch hier das Arbeitsfluid im Verdampferpool zu vereisen. Dies ist bei der Verwendung eines Wasser-Glykol-Gemisches als Wärmeträgerfluid ohne besonders großen konstruktiven Aufwand beim Verdampfer möglich. Die Vereisung des Arbeitsfluids führt aber meist zu Geräuschbildung (Knacken), was in Gebäuden zu Störung und Verunsicherung der Nutzer führen kann.

¹¹Die Erweiterung des Verdampfermodells im Hinblick auf die Eisbildung wurde im Rahmen einer studentischen Arbeit von Schulze (2011) implementiert.

4. Klassische Zyklen, Stratisorp-Konzept und transiente Modellierung

Vereisung und verbundene Geräuschbelastung lassen sich bei einem realen System durch eine Gefrierpunktniedrigung des Wassers umgehen, beispielsweise durch das Einbringen von Kochsalz. Dadurch sinkt jedoch bei festgehaltener Temperatur im Verdampfer der zugehörige Sättigungsdampfdruck, zusätzlich müssen die verwendeten Materialien gegenüber Korrosion resistent ausgelegt werden. Eine andere Möglichkeit ist die Verwendung eines anderen Adsorptivs, etwa Methanol. Wasser bietet jedoch gegenüber anderen Adsorptiven große Vorteile: Sehr große Verdampfungs- und Adsorptionenthalpie, ungiftig bei Leckagen für Mensch, Umwelt und Klima sowie günstig und einfach in der Beschaffung (bei Erst- und Nachbefüllung). Mit anderen Adsorptiven lässt sich dagegen eine Verdampfer Temperatur deutlich unter dem Gefrierpunkt von Wasser (oder dem einer Wasser-Salz-Mischung) erreichen, die aber im Falle der Gebäudeklimatisierung bei Verwendung leistungsfähiger Erdwärmesonden oder -kollektoren weder im Heiz- noch im Kühlbetrieb notwendig ist. Zusätzlich sinkt die Effizienz des Systems aufgrund einer verringerten Verdampfer Temperatur ab.

Das Differential der inneren Energie des Verdampferknotens dU_{ev} kann mit der mittleren Beladung des Adsorbers $x = n^{-1} \sum_{i=1}^{n_{\text{hx}}} x_i$, der Gesamtfluidmenge im System \hat{m}_{pool} und der schwankenden Fluidmasse im Verdampferpool

$$m_{\text{pool}} = m_{\text{pool}}(x, m_c) = \hat{m}_{\text{pool}} - m_s x - m_c \quad (4.36)$$

unter Verwendung der zu Beginn des Abschnitts genannten Näherungen und mit der Massenbilanz des Verdampferknotens (4.8) bestimmt werden zu

$$\begin{aligned} dU_{\text{ev}} &= m_{\text{ev}} du_{\text{ev}} + u_{\text{ev}} dm_{\text{ev}} \approx m_{\text{Cu}}^{\text{ev}} c_{\text{Cu}} dT_{\text{ev}} + m_{\text{pool}}(x, m_c) c_{p_{\text{sat},\text{lq}}}^{\text{sat}}(T_{\text{ev}}) dT_{\text{ev}} + \underbrace{u_{\text{lq}}^{\text{sat}}(T_{\text{ev}})}_{\equiv u_{\text{ev}}^{\text{sat}}} dm_{\text{pool}} \\ &\equiv C_{\text{ev}}(x, m_c) dT_{\text{ev}} + u_{\text{ev}}^{\text{sat}} dm_{\text{pool}}. \end{aligned} \quad (4.37)$$

Dabei wurde die Wärmekapazität $C_{\text{ev}}(x, m_c)$ des Verdampferknotens eingeführt. Damit lautet die Energiebilanz für den Verdampferknoten entsprechend zu (4.8) und (3.60)

$$\begin{aligned} C_{\text{ev}}(x, m_c) \frac{dT_{\text{ev}}}{dt} &= -\dot{Q}_{\text{ev}} - \sum_{i=1}^{n_{\text{hx}}} \dot{Q}_i^{\text{h,ev}} + \dot{Q}_{\text{c}}^{\text{ev}} \\ &\quad - \dot{m}_{\text{ads}}(\tilde{h}_{\text{ev}} - u_{\text{ev}}^{\text{sat}}) + \dot{m}_{\text{des}} \begin{cases} h_{\text{cd}}^{\text{sat}} - u_{\text{ev}}^{\text{sat}}, & \text{wenn } \dot{m}_{\text{des}} \geq 0, \\ h_{\text{ev}}^{\text{sat}} - u_{\text{ev}}^{\text{sat}}, & \text{sonst,} \end{cases} \end{aligned} \quad (4.38)$$

wobei \tilde{h}_{ev} in (4.29) und die Wärmeströme vom Adsorptiv in der Kammer zum Verdampfer $\dot{Q}_{\text{c}}^{\text{ev}}$, vom Verdampfer über das Gehäuse zum i . Adsorberknoten $\dot{Q}_i^{\text{h,ev}}$ und zum Wärmeträgerfluid \dot{Q}_{ev} in (4.30), in (4.15) bzw. in (4.33) definiert sind. Im Fall $\dot{m}_{\text{des}} < 0$ strömt das Arbeitsfluid vom Verdampfer zurück in den Kondensator; in Richtung größerer Drücke und in Verletzung des zweiten Hauptsatzes. Energie- und Massenerhaltung sind jedoch gewährleistet. Diese Strömungsumkehr tritt in den Simulationen nur kurz nach Umschaltungen auf und wird in allen untersuchten Fällen vom Löser verworfen.

4.2.8. Lösung des resultierenden Differentialgleichungssystems

Entsprechend der vertikalen Linienmethode¹² wird das System partieller Differentialgleichungen für den gekoppelten Wärme- und Stofftransport wie obenstehend beschrieben zunächst mittels der finiten Differenzenmethode im Ort diskretisiert (d. h. entlang der Durchströmungsrichtung des Wärmeträgerfluids) und anschließend mit einem expliziten oder impliziten Löser für gewöhnliche Differentialgleichungen über die Zeit integriert. Aufgrund der Steifheit des nach der Ortsdiskretisierung auftretenden Systems ist die Verwendung eines impliziten Löser meist sinnvoll. Im Rahmen dieser

¹²Englisch: *method of lines*

Arbeit wurde der implizite Mehrschrittlöser `ode15s` aus MATLAB verwendet, der insbesondere für die Lösung von Anfangswertproblemen steifer Differentialgleichungen geeignet ist. Die Ordnung des Löser ist genau wie seine Schrittweite variabel, beide werden problemabhängig gewählt. Alternativ wurde der Löser `ode45s` verwendet, der ein klassisches, explizites Einschritt-Runge-Kutta-Verfahren vierter bzw. fünfter Ordnung (4, 5), d. h. das Dormand-Prince-Paar, einsetzt (Dormand und Prince 1980). Die Differenz zwischen den Lösungen der Verfahren vierter bzw. fünfter Ordnung wird dabei als Schätzer für den Fehler und damit zur Festlegung der (adaptiven) Schrittweite herangezogen.

Besonderheiten bei der Simulation des Stratisorp-Zyklus, Kopplung von Adsorptions- und Speichermodul

Für die Kopplung zwischen Adsorber und Speicher wird ein für die Simulation festgehaltener externer Zeitschritt Δt gewählt. Für diesen Zeitschritt wird das Differentialgleichungssystem des Adsorptionsmoduls mittels einer feineren internen Diskretisierung mit einem internen Zeitschritt dt gelöst. Nach Ende der Berechnungen im Adsorptionsmodul sind die Temperaturen, Drücke, Beladungen und Wärmeumsätze am Ende des Zeitschritts bekannt. Anschließend wird ein Synchronisationsschritt zwischen Adsorptions- und Speichermodul durchgeführt: Wärmeträgerfluid wird aus dem Speicher entnommen und dem Adsorptionsmodul zugeführt, umgekehrt das während des letzten Zeitschritts aus dem Adsorber ausströmende Fluid wieder in den Speicher eingeschichtet. Die Zeitentwicklung des Speichers wird nun ebenfalls unter Verwendung eines Differentialgleichungslösers und mittels interner (kleinerer) Zeitschritte bestimmt. Anders als innerhalb von Adsorptionsmodul und Speichermodul werden zwischen Adsorber und Speicher (siehe Abschnitt 4.2.7) nur ganze Pfropfen verarbeitet, fraktionelle Pfropfen sind bei der externen Kopplung nicht vorgesehen.

Je länger dieser externe Zeitschritt gewählt wird, desto größer können die internen Zeitschritte bei den Berechnungen innerhalb des Adsorptionsmoduls gewählt werden, und desto weniger ungünstige Auswirkungen hat auch die Initialisierungsphase des Löser – sowohl in Bezug auf die Rechenzeit als auch auf die Bestimmung numerisch vorteilhafter interner Zeitschritte. Um die Initialisierungsphase zu verkürzen, wird die Schrittweite zunächst auf jene interne Schrittweite gesetzt, die zuletzt im vorigen externen Zeitschritt verwendet wurde. Damit kann der zusätzliche Zeitaufwand in Folge des unterbrochenen Löser reduziert werden.

Ein bereits beschriebener Nachteil (siehe Abschnitt 4.2.7) großer externer Zeitschritte ist die schwächere Kopplung zwischen den beiden Modulen: Wird im Adsorber aufgrund der Zeitentwicklung von Temperaturen, Drücken und Beladungen ein Umschaltzeitpunkt erreicht, so dauert es bei großen Zeitschritten entsprechend länger, bis wieder passend temperiertes Fluid von außen eingekoppelt werden kann und den Adsorber erreicht.

Der externe Zeitschritt wird nicht nur aufgrund der Eigenschaften des Adsorbers, sondern auch durch die Geometriedaten des Speichers, die Diskretisierung und die Implementierungsdetails des Speichers sowie den Systemmassenstrom bestimmt (siehe auch weiter oben in diesem Kapitel): Die Fluidmasse, die sich als Produkt aus dem Speicher- bzw. Systemmassenstrom multipliziert mit dem externen Zeitschritt ergibt, darf in der verwendeten Modellimplementierung nicht größer sein als die in einem Pfropfen bzw. einer Schicht im Speicher enthaltene Masse (was einem Speicherknoten entspricht): $\dot{m} \Delta t \leq m_{\text{hff}}^{\text{ly}}$. Um diese Einschränkung bei gleichzeitig schwächerer Kopplung zu umgehen, kann im Simulationsablauf mehrfach Fluid aus dem Speicher entnommen werden, bis wieder die Kopplung mit dem Adsorptionsmodul erfolgt. Die Anzahl der sequentiellen Speicherextraktionen wird mit n_{ex} bezeichnet. So ergibt sich eine Fluidmasse von

$$\Delta m = n_{\text{ex}} \dot{m} \Delta t , \quad (4.39)$$

die im folgenden Zeitentwicklungsschritt des Adsorptionsmoduls den Adsorber in der Zeit $n_{\text{ex}} \Delta t$ durchströmt. Dies erhöht in Abhängigkeit von den verwendeten Lösern und der Modellparametrisierung den Rechenaufwand des Modells unter Umständen beträchtlich. Eine weitere Entropieerhöhung ergibt sich daraus nicht, da die sequentiell aus dem Speicher entnommenen Fluidpfropfen unvermischt an das Adsorptionsmodul übergeben und dort einzeln verarbeitet werden. Allerdings darf

4. Klassische Zyklen, Stratisorp-Konzept und transiente Modellierung

der interne Zeitschritt im Adsorptionsmodul nun dennoch nicht größer werden als Δt . Da jedoch in Abhängigkeit des verwendeten Löser und dessen Ordnung sowieso mehrere interne Zeitschritte pro externen Zeitschritt – typischerweise zumindest vier Schritte – notwendig sind, ist dies kein wirklicher Nachteil. Darüber hinaus reduziert sich der Rechenaufwand durch die selteneren Aufrufe und Reinitialisierungen des Löser.

Im hier vorgestellten Modell gelten alle hier genannten Einschränkungen auch für die Nicht-Stratisorp-Zyklen, da zur Vereinfachung der Modellimplementierung und der Ablaufsteuerung jedenfalls externe Zeitschritte verwendet werden und folglich ähnliche Probleme für alle Zyklen – auch für jene ohne Speicherkopplung – auftreten.

4.3. Parametrisierung von Stoff- und Wärmetransportkoeffizienten im Adsorptionsmodul

In den transienten Simulationen wird im Adsorptionsmodul neben dem Wärmetransport auch der Stofftransport des Arbeitsfluids abgebildet. In dem in den vorigen Abschnitten beschriebenen Modell wird der Adsorber entlang der Durchströmungsrichtung des Wärmeträgerfluids durch Verwendung einer festen Anzahl an Adsorberknoten diskretisiert. Orthogonal dazu besteht die Diskretisierung nur im Fluidknoten, dem zugehörigen Adsorberknoten, dem Gasknoten, der die Adsorberkammer repräsentiert, und schließlich dem Verdampfer- (Adsorption) oder Kondensator-knoten (Desorption).

Folglich werden Stoff- und Wärmetransport orthogonal zur Durchströmungsrichtung des Wärmeträgerfluids zwischen einem Adsorberknoten und der Kammer bzw. Verdampfer oder Kondensator nulldimensional abgebildet. Insgesamt handelt es sich damit um ein räumlich eindimensional diskretisiertes Modell, da die orthogonale Dimension zwar mit vier Knoten diskretisiert wird, davon allerdings zwei Knoten – Kammer und Verdampfer bzw. Kondensator – nicht in Strömungsrichtung des Wärmeträgers diskretisiert sind. Die vollständige Diskretisierung einer weiteren Raumdimension würde die Modelleffizienz deutlich senken, da dann zumindest eine zweidimensionale partielle Differentialgleichung im Ort gelöst und über die Zeit integriert werden müsste. Zudem ist dies für ein Systemmodell in vielen Fällen, z. B. in Abhängigkeit von der Dicke der Adsorbenschicht (siehe z. B. Földner et al. 2012), nicht erforderlich. Im hier vorliegenden Modell wird daher auf eine zweidimensionale Diskretisierung verzichtet.

Für Komponentenanalyse, -design und -optimierung existieren komplexere Modelle (für eine Übersicht siehe z. B. Földner 2015; Földner et al. 2012), bei denen die partiellen Differentialgleichungen, die sich aus den gekoppelten Wärmeleitungs- und Diffusionsprozessen ergeben, gelöst werden. An solch ein detailliertes und experimentell validiertes Modell wird im Rahmen dieser Arbeit wie in den folgenden Abschnitten beschrieben ein effektives Stoff- und Wärmetransportmodell bzw. die zugehörigen effektiven Transportkoeffizienten angepasst. Die Parameteridentifikation des vereinfachten Modells bzw. die Bestimmung der effektiven Koeffizienten wird dabei mittels numerischer Optimierung durchgeführt. Das resultierende Effektivmodell, das mittels Modellreduktion entwickelt werden kann, wird dann im Systemmodell eingesetzt.

Eine andere Möglichkeit ist die direkte Parametrisierung des Systemmodells mittels experimenteller Daten von realen Adsorptionsmodulen. Derzeit liegen jedoch noch keine Prototypen vor, um die entsprechenden Messdaten erheben zu können. Wärme- und Stofftransportkoeffizienten lassen sich Schicktanz (2013) zufolge jedoch kaum eindeutig aus den typischerweise vorliegenden Betriebsdaten eines Adsorptionsmoduls bestimmen. Ist dies gewünscht, müssen entweder in gesonderten experimentellen Aufbauten beide Parameter getrennt voneinander bestimmt werden oder es ist ein sehr großer Sensorikaufwand mit entsprechenden Unsicherheiten notwendig. Für den in dieser Arbeit für den Kühlfall eingesetzten und in Tabelle 4.2 in der dritten Spalte aufgeführten Silicagel-Adsorber wird ein von Schicktanz (ibid.) bestimmtes Paar aus Wärme- und Stofftransportkoeffizienten verwendet, wobei bei diesem Paar der Wärmetransport die Adsorptionskinetik limitiert und

4.3. Parametrisierung von Stoff- und Wärmetransportkoeffizienten im Adsorptionsmodul

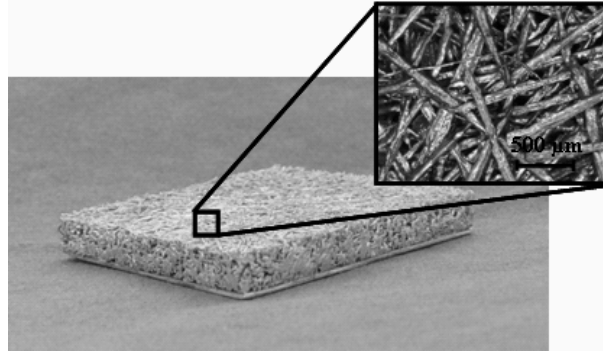


Abbildung 4.4.: Metall-Adsorbens-Komposit bestehend aus versinterten Aluminiumfasern (O. Andersen et al. 2008) mit aufkristallisiertem SAPO-34 (Bildquelle: Földner et al. 2012)

der Stofftransportkoeffizient nahezu nicht-limitierend gewählt ist.¹³ Aus den Messdaten kann diese Aufteilung des Einflusses jedoch nicht begründet werden. Details zu dem Silicagel-Adsorber, bei dem das Adsorbens auf einem Lamellenwärmeübertrager verklebt ist, finden sich auch bei Schickanz (ibid.).

Im Unterschied dazu wurde der Stofftransportkoeffizient für das in dieser Arbeit standardmäßig und für den Heizfall verwendete Adsorbermodell an Daten aus einem detaillierteren, in Richtung der Hauptströmungsrichtung des Adsorptivs diskretisierten und bidispersen Finite-Elemente-Modell (FE-Modell) angepasst. Dieser Adsorber ist in der zweiten Spalte von Tabelle 4.2 aufgeführt. Hierbei werden eine Vielzahl extrudierter Kanalelemente hierarchisch vom Wärmeträger durchströmt. Die Kanalelemente stehen im thermischen Kontakt mit versinterten Aluminiumfaserstrukturen (O. Andersen et al. 2008; Studnitzky et al. 2011), auf denen eine Adsorbenschicht aufkristallisiert ist (Herrmann, Schwieger und J. Bauer 2010). Das resultierende Komposit (siehe Abbildung 4.4) erlaubt eine sehr gute Wärmeleitung zwischen Wärmeträger und Adsorbenschicht (Wittstadt, Földner et al. 2015).

Für den Wärmetransport lassen sich im Falle des extrudierten Adsorbers die effektiven Wärmedurchgangskoeffizienten mittels Geometrie- und Materialdaten der Adsorberkonfiguration abschätzen (siehe Abschnitt B.2). Um aufwändige Geometrien und Wärmeübergangswiderstände genau berücksichtigen zu können, kann eine Anpassung an experimentelle Daten durchgeführt werden. Im Rahmen dieser Arbeit ist Letzteres jedoch nicht geschehen, da von der vorwiegend eingesetzten innovativen extrudierten Adsorberkonfiguration noch keine Prototypen oder realistische experimentelle Proben, sondern nur Laborproben existieren und dementsprechend auch keine entsprechenden Messdaten zur Validierung verfügbar waren. Hier sei auf die Arbeiten von Wittstadt (2015) sowie Wittstadt, Földner et al. (2009, 2015) verwiesen, die Auslegung und Optimierung, den Aufbau entsprechender Prototypen sowie die experimentelle Untersuchung hocheffizienter Adsorber zum Thema haben. An die dort beschriebenen und untersuchten Adsorberkonfigurationen sind die in dieser Arbeit eingesetzten Modelle angelehnt. Im Falle der dort betrachteten Geometrien lässt sich die rein theoretische Abschätzung der Wärmetransportkoeffizienten jedoch relativ einfach durchführen.

In der Übersicht in Tabelle 4.2 werden Eigenschaften beider Adsorberkonfigurationen und auch der Anpassungsverfahren zusammengefasst. Durch die Auswahl einer konventionellen, marktverfügbaren und einer innovativen, sich im Forschungsstadium befindlichen Adsorberkonfiguration sollen innerhalb dieser Arbeit zwei grundlegende Fragen adressiert werden:

¹³Eine geringe Limitierung ist aus numerischen Gründen notwendig.

4. Klassische Zyklen, Stratisorp-Konzept und transiente Modellierung

Tabelle 4.2.: Eigenschaften der in dieser Arbeit betrachteten Adsorber und Quellen der Referenzdaten für die Anpassung von Stoff- und Wärmetransport

Adsorberbezeichnung	Extrudiert experimentell	Konventionell
Wärmeübertragertyp	Extrudierte Kanalelemente	Lamellenwärmeübertrager
Verrohrung	Zweistufig hierarchische Verteilung	Einstufige Verteilung
Adsorbens	Zeolith, SAPO-34	Silicagel
Aufbringung	Aluminiumfaser-Komposit In situ Aufkristallisation	Adsorbenspartikel Verklebte Pellet-Schüttung
Anwendungsfall	Heizen und Kühlen	Kühlen
Antriebstemperaturregime	Hoch- und Niedertemperatur	Niedertemperatur
Realisierungsgrad	Forschungsproben, kein Prototyp	Marktverfügbar
Verwendete Referenzdaten für Parameterschätzung oder -identifikation		
Wärmetransport	Geometrie (Abschätzung)	Experiment (Anpassung)
Stofftransport	Bidisperses FE-Modell (Anpassung)	Literatur (obere Grenze)

- Welche Effizienzen lassen sich mit dem Stratisorp-Zyklus in Kombination mit heute verfügbarer Adsorbertechnologie erreichen?
- Welches Potenzial ließe sich mit dem Stratisorp-Zyklus in Kombination mit innovativen Hochleistungsadsorbentern erschließen?

Dabei ist auch der Vergleich mit anderen, einfacheren Zyklen zu ziehen. Die Hauptunterschiede zwischen beiden Adsorberkonfigurationen liegen im Wärme- und Stofftransport, die im Falle des extrudierten Adsorbers auf Kosten der thermischen Masse (bzw. des Verhältnis' aus Adsorbensmasse und thermischer Masse des Adsorbers) beide deutlich verbessert sind.

Für die Kinetik des Stofftransports zwischen (freiem) Gasraum und Adsorptionsplatz werden zur Beschreibung von Adsorptionsvorgängen sehr häufig nulldimensionale Modelle eingesetzt. Mit sogenannten linearen Triebkraftmodellen (linear driving force, LDF) kann die Kinetik des Stofftransports meist hinreichend genau abgebildet werden (Sircar und Hufton 2000).

Für den extrudierten Adsorber wurden die Parameter eines über die Druckdifferenz parametrisierten LDF-Modells im Rahmen dieser Arbeit an ein detaillierteres, bidisperses FE-Modell von Fuldner (2015) angepasst. Das FE-Modell ist innerhalb des Modellierungsprogramms COMSOL Multiphysics implementiert, das für Modellierung und Simulation gekoppelter physikalischer Vorgänge (auch aus unterschiedlichen Domänen) ausgelegt ist. Es basiert auf der Finiten-Elementen-Methode zur Lösung der zugrundeliegenden (gekoppelten) partiellen Differentialgleichungen. Das FE-Modell ist im Ort eindimensional diskretisiert, nämlich entlang der Hauptströmungsrichtung des Adsorptivs von der Oberfläche des Adsorbens durch die Makro- bzw. Strukturporen zu den Adsorptionsplätzen. Daran anschließend erfährt das Arbeitsfluid entlang des Wegabschnitts innerhalb der Adsorbenschicht, d. h. innerhalb der Mikroporen, den dominierenden und limitierenden effektiven Stofftransportwiderstand.¹⁴ Die Transportwiderstände zwischen Verdampfer oder Kondensator und Adsorberkammer sowie zwischen Adsorberkammer und Adsorbensoberfläche können dagegen aufgrund der großen durchströmten Querschnitte vernachlässigt werden. Großen Einfluss auf den Stofftransport haben dagegen die Struktur (Porosität, Tortuosität) und die (Schicht-)Dicke des Adsorbens.

Im Folgenden wird zunächst das detaillierte, bidisperse FE-Modell von Fuldner (ibid.) vorgestellt, das ebenfalls von Fuldner (ibid.) für das Adsorbens SAPO-34 und eine zugehörige Adsorbens-Faser-Komposit-Probe angepasst und anhand von experimentellen Ergebnissen validiert wurde (Wittstadt

¹⁴Neben dem Stofftransport kann ggf. ebenfalls der Wärmetransport limitierend sein.

4.3. Parametrisierung von Stoff- und Wärmetransportkoeffizienten im Adsorptionsmodul

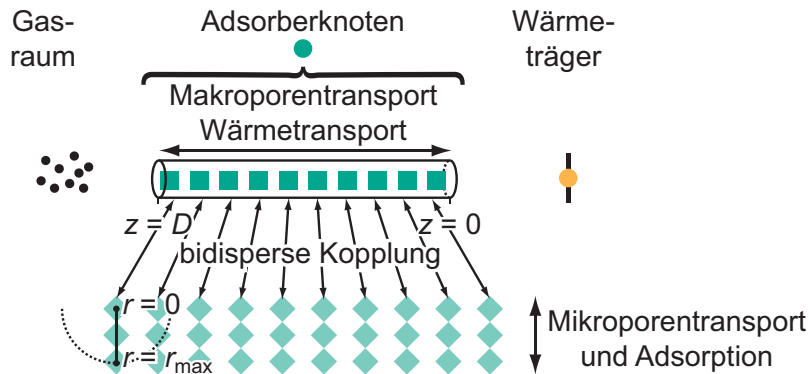


Abbildung 4.5.: Bidisperses FE-Modell für Stoff- und Wärmetransport mit eindimensionaler Diskretisierung innerhalb der Adsorbenschicht entlang der Hauptströmungsrichtung des Arbeitsfluids mit zehn Knoten, und jeweils daran gekoppelt radial diskretisierte Mikroporen (drei Knoten). Benachbarte Mikroporen sind nur indirekt über die Makroporen verbunden. Innerhalb des Adsorbens bzw. der Mikroporen werden Ad- und Desorptionsvorgänge durch einen Quellterm berücksichtigt. Die Modellteile sind entsprechend jener in Abbildung 4.1 eingefärbt. Die auf der Spitze stehenden hellgrünen Quadrate stehen für die Diskretisierung der Mikroporen und sind im Standardmodell ebenfalls Teil des Adsorberknotens. Die Temperatur in den Mikroporenknoten entspricht jener in der Makropore, die mit den Mikroporenknoten im Gasaustausch steht (*bidisperse Kopplung*). Die geschweifte Klammer und der Adsorberknoten oben zeigen die Modellierung in dieser Dimension im transienten Systemmodell (nur ein Knoten).

2015; Wittstadt, Földner et al. 2015). Anschließend wird die effektive Länge für die Bestimmung des Wärmetransportkoeffizienten sowie schließlich die Anpassung des Stofftransportkoeffizienten für das LDF-Modell beschrieben (Földner et al. 2012).

Dass die Kinetik des Stofftransports in diesem Fall im Vergleich zu anderen Adsorbentien (oder -elementen) mittels eines homogenen und relativ einfachen LDF-Modells sehr genau abgebildet werden kann, lässt sich hauptsächlich auf die sehr dünnen Adsorbenschichten an der Oberfläche des Adsorbentien-Faser-Komposits zurückführen. Damit sind die Stofftransportwiderstände in den Makroporen relativ klein und entsprechend linearisierbar und homogenisierbar. Werden Adsorbentien mit größeren Adsorbentien-Schichtdicken untersucht, etwa in Schüttungen mit großen Partikeln, so muss die Kinetik für eine ähnliche Genauigkeit aufwändiger modelliert werden. Eine Modellreduktion auf einen Knoten in der Dimension entlang der Schichtdicke ist dann nur mit größeren Genauigkeitseinbußen möglich und es ergeben sich deutliche Abweichungen im zeitlichen Verlauf. In den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Fällen mit höheren Schichtdicken ergeben sich mit dem LDF-Modell zu Beginn zu kleine Adsorptionsraten, und im gesättigten Bereich werden die Adsorptionsraten tendenziell überschätzt.

4.3.1. Modellierung des Wärme- und Stofftransports im Adsorber mit Diskretisierung entlang der Adsorberdicke im detaillierten Modell

Bidisperse Modellierung des Stofftransports im detaillierten FE-Modell

Zur Anpassung der Stofftransportkoeffizienten des in dieser Arbeit verwendeten LDF-Modells wurde in einer Kooperation mit Földner et al. (ibid.) auf das Modell von Földner 2015 zurückgegriffen. Das dort entwickelte bidisperse, detaillierte FE-Modell wird im Folgenden im Hinblick auf Modellierung

4. Klassische Zyklen, Stratisorp-Konzept und transiente Modellierung

und Anpassung des Stofftransports detailliert und analog zum hier vorgestellten Systemmodell beschrieben, um die Anpassungsmethodik und -gültigkeit herausarbeiten zu können.

Die Adsorbenschicht besteht aus Festkörperstrukturen, die mikroporös sind. Die Poren lassen sich ihrer Größe nach einerseits in die Gruppe der Mikro- sowie andererseits in die Gruppe der Meso- und Makroporen einteilen. In den Mikroporen wird der größte Anteil des Adsorptivs ad- und desorbiert. In Makro- und Mesoporen überwiegt der Stofftransport, wobei hier die Adsorption nur eine untergeordnete Rolle spielt. Die getrennte Behandlung von zwei Porenklassen führt nun auf ein sogenanntes *bidisperses* Modell.

Da die Adsorptionsvorgänge hauptsächlich in den Mikroporen stattfinden, werden sie in den Strukturporen, d. h. in Makro- und Mesoporen, vernachlässigt. Im Folgenden werden die Begriffe Struktur- oder Makroporen gleichbedeutend für Makro- und Mesoporen verwendet. Weiterhin wird der Stofftransport durch die Festkörperstrukturen (z. B. durch Adsorbatdiffusion) gegenüber jenem in den Makroporen vernachlässigt und nicht berücksichtigt. Das Adsorptiv wird innerhalb des bidispersen FE-Modells nicht als Real-, sondern als ideales Gas betrachtet.

Die Geometrie der Strukturporen wird vereinfacht als zylindrisch angenommen, durch die das Gas in axialer Richtung z strömt (siehe Abbildung 4.5). Nur die axiale Dimension wird diskretisiert. Weiterhin sind die Strukturporen in der Modellvorstellung in radialer Richtung beim Radius $d_{\text{ma}}/2$ durch die Oberfläche des Adsorbens begrenzt. Die Makroporosität wird mit ψ bezeichnet. Im Adsorbens befinden sich die Mikroporen, wobei die zugehörige Porosität für die Mikroporen ψ_{μ} beträgt. Die Mikroporenporosität ist das Verhältnis aus Mikroporenvolumen zu Adsorbens- oder Kompositvolumen. Innerhalb der Modellvorstellung beschreibt sie das Verhältnis aus Mikroporenfläche zu Adsorbensfläche an einem Querschnitt durch das Adsorbens, homogen verteilte und isotrope Mikroporen vorausgesetzt. Der Stofftransportwiderstand in radialer Richtung wird in den Strukturporen nicht berücksichtigt, d. h. diese Raumdimension bleibt unbeachtet.

Innerhalb der Mikroporen erfolgt die Diffusion in radialer Richtung und wird ebenfalls eindimensional modelliert, hier jedoch in sphärischen Koordinaten (siehe wieder Abbildung 4.5). Innerhalb des Adsorbens wird angenommen, dass das Adsorptionsgleichgewicht nahezu instantan erreicht wird. Damit ist die jeweilige Beladung nur von der lokal herrschenden Temperatur und dem lokal herrschenden Druck abhängig. Da nahezu alle Adsorptivmoleküle in den Mikroporen unter dem Einfluss des durch das Adsorbens ausgebildeten Kraftfelds stehen, wird die Gasdiffusion vernachlässigt und nur die dominierende Adsorbatdiffusion betrachtet.

Für die viskose Strömung und die Knudsen-Diffusion des Adsorptivs innerhalb der Strukturporen ergibt sich aus dem zweiten Fickschen Gesetz die Massenbilanz zu

$$\frac{\partial c_g}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{\text{ma}} \frac{\partial c_g}{\partial z} \right) + \frac{\dot{n}}{A_{\mu}} \frac{4\psi_{\mu}}{d_{\text{ma}}}, \quad (4.40)$$

wobei c_g die Konzentration des Gases bzw. Adsorptivs in den Makroporen (Stoffmenge pro Makroporenvolumen), z die Axialkoordinate, $D_{\text{ma}} = \psi(D_{Kn} + D_{\text{lam}})$ mit (2.93), (2.86) und (2.95) unter Berücksichtigung der Makroporosität ψ den effektiven Diffusionskoeffizienten für die Makroporen und \dot{n}/A_{μ} die Stoffmengenstromdichte am Austrittsquerschnitt A_{μ} der Mikroporen (hier findet der Austausch mit der Makropore statt) beschreibt. Der Durchmesser der zylindrischen Makroporen wird mit d_{ma} bezeichnet. Für die Gaskonzentration c_g stellt der Stoffmengenstrom \dot{n} am Austrittsquerschnitt A_{μ} für (4.40) einen Quellterm dar (Makroporenkonzentration) bzw. für (4.41) eine Randbedingung für $r = 0$ dar (Mikroporenkonzentration). Dabei gibt $\dot{n}A_{\mu}^{-1}\psi_{\mu}\pi d_{\text{ma}}dz$ den an der Oberfläche einer Makropore auf der Länge dz eintretenden Adsorptivstrom an. Dividiert man dies durch das Volumen $\pi(d_{\text{ma}}/2)^2dz$ des Makroporenabschnitts derselben Länge dz , so ergibt sich obiger Ausdruck für den Anteil des Mikroporenstoffstroms auf die zeitliche Änderung der Adsorptivkonzentration in der Makropore.

Für die typischerweise langsam ablaufenden Adsorptionsvorgänge kann der schwer abschätzbare Stoffübergangskoeffizient zwischen Gasphase und Oberfläche gegenüber den Transportwiderständen meist vernachlässigt werden (Kast 1988, S. 72). Entsprechend wird hier für die Mikroporen nur

4.3. Parametrisierung von Stoff- und Wärmetransportkoeffizienten im Adsorptionsmodul

Diffusion als relevanter Transportmechanismus betrachtet. Die Massenbilanz in den Mikroporen ergibt sich dann in sphärischen Koordinaten zu

$$\frac{\partial c_g}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r D_\mu \frac{\partial c_g}{\partial r} \right) - \frac{\rho_s}{M \psi_\mu} \frac{\partial x}{\partial t}, \quad (4.41)$$

wobei ρ_s eine effektive Dichte bezeichnet, namentlich das Verhältnis aus der Masse des trockenen Adsorbens zum Adsorbens- (echte Dichte) oder Kompositvolumen (effektive Dichte). Die Konzentration c_g bezieht sich dabei auf die Stoffmenge im Mikroporenvolumen. Daher muss der zweite Term auf der rechten Seite noch durch das Verhältnis aus Mikroporenvolumen und Adsorbens- bzw. Kompositvolumen, d. h. ψ_μ , dividiert werden.

Da der mittlere Porendurchmesser mit 0.4 nm in Zeolithen relativ klein ist und entsprechend große Wechselwirkungen auftreten (Füldner 2015, S. 55), wechselwirken nahezu alle Wassermoleküle mit dem Adsorbens. Damit findet Diffusion fast ausschließlich in der adsorbierten Phase statt, und der Anteil in der Gasphase kann dagegen vernachlässigt werden. Folglich ergibt sich für den Diffusionskoeffizienten in den Mikroporen

$$D_\mu \approx \frac{c_s}{c_g} D_s = \frac{RT}{p} \frac{\rho_s x}{M \psi_\mu} D_s \quad (4.42)$$

Unter der Annahme von Adsorbatdiffusion in den Mikroporen ergibt sich für den Selbstdiffusionskoeffizienten bei einer Anpassung an Daten aus Kinetikmessungen und für das hier betrachtete Komposit (Füldner et al. 2012; Füldner 2015, S. 45 und S. 59) ein typischer Wert von $D_s \approx 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, der im Modell als konstanter Wert sowohl für die Ad- als auch für die Desorption verwendet wird. Da der Stofftransport in den Mikroporen im hier betrachteten Fall limitierend ist, hat der zugehörige Diffusionskoeffizient D_μ aus (4.42) entscheidende Bedeutung. Da sowohl ψ_μ , D_s und ρ_s Konstanten darstellen, ist nur der Term xT/p variabel. Gerade im Sättigungsbereich gegen Ende des Desorptionshalbzyklus ist dieser Term typischerweise deutlich kleiner als gegen Ende des Adsorptionshalbzyklus¹⁵, daher läuft der Desorptionshalbzyklus langsamer ab als der Adsorptionshalbzyklus. Dies lässt sich in Messungen entsprechend beobachten (siehe z. B. die verschiedenen Messwerte für den Selbstdiffusionskoeffizienten auf S. 136f sowie Zyklenverläufe in Füldner 2015).

Eindimensionale Modellierung des Wärmetransports im detaillierten Modell

Die Modellierung des Wärmetransports erfolgt im detaillierten Modell eindimensional in Richtung des Hauptwärmestroms vom Adsorbens zum Wärmeträgerfluid (d. h. der Wärmequelle bzw. -senke). Entsprechend befinden sich benachbarte Makro- und Mikroporen jeweils auf derselben Temperatur, und der Adsorptionsvorgang in der Mikropore wird räumlich als isotherm betrachtet (Beschränkungen dieser Näherung finden sich in Ruthven 1984, Seite 189; ein nicht-isothermes Modell z. B. bei Leinekugel-le-Cocq et al. 2007). Der Hauptwärmestrom fließt senkrecht zur Strömungsrichtung des Wärmeträgerfluids im Wärmeübertrager bzw. parallel zur Hauptströmungsrichtung des Arbeitsfluids. Dabei wird eine effektive Wärmeleitfähigkeit durch Adsorbens und Wärmeübertragerstruktur verwendet. Wegen ihrer geringen Beiträge werden die Konvektion innerhalb der Poren und jegliche Wärmestrahlung vernachlässigt. Damit ergibt sich aus der inhomogenen Wärmeleitungsgleichung in einer Dimension mit einem Quellterm zur Berücksichtigung der bei den Adsorptionsvorgängen freiwerdenden Adsorptionsenthalpie $\partial Q/\partial t = m_s q_{st}(x, T)(\partial x/\partial t)$:

$$m_s(xc_x^a + c_p^s) \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_{\text{eff}} \frac{\partial T}{\partial z} \right) + m_s q_{st} \frac{\partial x}{\partial t}. \quad (4.43)$$

Handelt es sich um ein Adsorbens-Faser-Komposit, so ist die Wärmekapazität und -leitfähigkeit des Metallanteils (Aluminiumfasern) entsprechend zu berücksichtigen. In jedem Fall muss die Wärmekapazität der adsorbierten Phase beachtet werden.

¹⁵Zwar ist die Temperatur im Desorptionshalbzyklus höher, jedoch ist die Beladung geringer und vor allen Dingen der Kondensatordruck deutlich höher als der im Verdampfer.

4. Klassische Zyklen, Stratisorp-Konzept und transiente Modellierung

Der Wärmestrom von und zum Wärmeträgerfluid wird mittels Nußelt-Zahlen und der oben beschriebenen NTU-Modelle berechnet. Wird das Wärmeträgerfluid diskretisiert, so erfolgt die Modellierung als (ideale) Pfropfenströmung. Für die Parameteridentifikation wurden als Randbedingung jedoch direkt an der Rohraußenoberfläche feste Temperaturen vorgegeben (Füldner et al. 2012). Der Wärmewiderstand durch die Rohrwand wurde vernachlässigt.

4.3.2. Effektive Länge der Wärmeübertragung im transienten Modell

Im transienten Systemmodell wird der Adsorber entlang der Hauptströmungsrichtung des Wärmeträgerfluids x mittels mehrerer Knoten diskretisiert. Orthogonal dazu – in z -Richtung entlang der Hauptströmungsrichtung des Arbeitsfluids bzw. des Adsorptivs – wird jeweils bzw. bei jeder festen Position x_0 nur ein Knoten zur Modellierung eingesetzt, der sowohl Wärmeübertrager als auch Adsorbens bzw. Komposit abbildet. Entsprechend muss beim Übergang von einem kontinuierlichen bzw. in der z -Richtung feiner aufgelösten Modell wie dem bidispersen FE-Modell eine Modellreduktion stattfinden (siehe für den Vergleich beider Modelle auch Abbildung 4.5). Für diese Modellreduktion wird eine charakteristische Länge benötigt, die im Folgenden abgeleitet wird.

Betrachtet man nun eine solche Adsorbenschicht endlicher x -Ausdehnung, die im transienten Modell gerade von einem Knoten abgebildet wird, dann kann die Mitteltemperatur \bar{T} in z -Richtung über die Gesamtdicke des Adsorbers D (also entlang der Hauptströmungsrichtung des Arbeitsfluids) bestimmt werden zu¹⁶

$$\bar{T} \equiv \frac{1}{D} \int_0^D dz T(z) . \quad (4.44)$$

Mit dieser Mitteltemperatur ergibt sich ein effektives nulldimensionales Modell zu

$$\dot{q}_0 = -\frac{\lambda_{\text{hx}}}{z_{\text{eff}}} (\bar{T} - T_{\text{wall}}) ,$$

wobei $\dot{q}_0 \equiv \dot{q}(z = 0)$ die (Gesamt-)Wärmestromdichte vom Adsorbens bzw. Komposit auf der Rohroberfläche, λ_{hx} die effektive Wärmeleitfähigkeit durch Wärmeübertrager und Adsorbens bzw. Komposit sowie $T_{\text{wall}} \equiv T(z = 0)$ die (mittlere) Temperatur auf der Rohroberfläche bezeichnet. Die Koordinate z läuft von der Rohroberfläche bei $z = 0$ bis zur Schichtoberfläche (die nicht mit der mikroporösen Adsorbensoberfläche zu verwechseln ist) bei $z = D$ (siehe auch Abbildung 4.5). Die effektive Dicke des Adsorbers $0 \leq z_{\text{eff}} \leq D$ wird folglich gerade so festgelegt, dass sich mit der aus Geometrie- und Materialdaten bestimmten effektiven Wärmeleitung λ_{hx} sowie mit den Temperaturen \bar{T} und T_{wall} der Gesamtwärmestrom \dot{q}_0 ergibt.

Löst man diese Gleichung nach z_{eff} auf, so ergibt sich für die effektive Adsorberdicke

$$z_{\text{eff}} \equiv -\frac{\lambda_{\text{hx}}}{\dot{q}_0} (\bar{T} - T_{\text{wall}}) . \quad (4.45)$$

Die über die Adsorberdicke gemittelte Temperatur \bar{T} kann mittels der Annahme berechnet werden, dass die Wärmemenge, die an einer Position z frei wird oder aufgenommen wird, über die gesamte Adsorberdicke für alle z konstant ist. Dies gilt zwar insbesondere für Zeiten kurz nach einer Halbzyklenumschaltung nicht, bei denen sowohl Druck- als auch Temperaturgradient über die Schichtdicke relativ groß sind, ist aber dennoch eine angemessene Annahme bei Betrachtung eines vollständigen Halbzyklus: Bei einer (langsamen und gleichmäßigen) Abkühlung des Adsorbers ohne große Temperaturdifferenzen wird an jeder Position bei Beladungszunahme innerhalb der Adsorbensschicht eine konstante sensible Wärmemenge und gleichzeitig die Adsorptionsenthalpie

¹⁶Dabei wird angenommen, dass sich die effektive, d.h. die über das Komposit gemittelte thermische Masse $\rho c_p dV$ entlang der Gesamtdicke des Adsorbers makroskopisch nicht ändert, also homogen ist. Dabei werden beispielsweise die Metallstrukturen des Wärmeübertragers oder die Inhomogenitäten im Komposit vernachlässigt. Im allgemeinem Fall könnte die z -Abhängigkeit der Wärmekapazität im Integral auch berücksichtigt werden.

4.3. Parametrisierung von Stoff- und Wärmetransportkoeffizienten im Adsorptionsmodul

frei, die dann zum Wärmeträgerfluid abfließt. Dies gilt, solange der Stofftransport nicht limitierend ist und die Beladung über die gesamte Schicht nahezu im Gleichgewicht mit dem von außen anliegenden Druck steht. Dann verschwindet auch der Druckgradient. Der Einfluss des Adsorbats kann in erster Ordnung vernachlässigt werden.

Entsprechend verhält sich die Wärmeaufnahme bei einer (langsamen) Temperaturerhöhung des Adsorbers. Wichtig ist bei Ad- und Desorptionshalbzyklus, dass zumindest am Ende der Halbzyklen die Beladungsunterschiede über die Adsorberdicke nicht allzu groß sind. Dies ist genau dann der Fall, wenn Druck- und Temperaturunterschiede über die Adsorberdicke nicht allzu groß sind.

Mit einem über die ganze Schichtdicke konstanten, aber zeitveränderlichen Wärmeumsatz (Quellterm) ist nun die Wärmestromdichte eine lineare Funktion des Abstands von der Schichtoberfläche $-z$, d. h. der Tiefe in der Adsorbenschicht, $\dot{q}(z, t) = \dot{q}_0(t)(1 - z/D)$. Dabei läuft z wieder über die Adsorberdicke, von der Schichtoberfläche bei $z = 0$ bis zur Rohroberfläche bei $z = D$. Mit dem Gesetz von Fourier kann dann das Temperaturprofil direkt berechnet werden zu

$$-\lambda_{\text{hx}} \frac{dT}{dz} = \dot{q} \quad (4.46)$$

$$\Leftrightarrow \int_{T(0) \equiv T_{\text{wall}}}^{T(z)} dT = -\frac{1}{\lambda_{\text{hx}}} \int_0^z dz' \dot{q}_0 \left(1 - \frac{z'}{D}\right) = \frac{-\dot{q}_0}{\lambda_{\text{hx}}} \left[z' - \frac{z'^2}{2D}\right]_{z'=0}^z$$

$$\Rightarrow T(z) = T_{\text{wall}} - \frac{\dot{q}_0}{\lambda_{\text{hx}}} \left(z - \frac{z^2}{2D}\right). \quad (4.47)$$

Für dieses Temperaturprofil beträgt die mittlere Temperatur

$$\bar{T} = \frac{1}{D} \int_0^D dz T(z) = T_{\text{wall}} - \frac{\dot{q}_0}{\lambda_{\text{hx}} D} \int_0^D dz \left(z - \frac{z^2}{2D}\right) = T_{\text{wall}} - \frac{\dot{q}_0 D}{3\lambda_{\text{hx}}}. \quad (4.48)$$

Setzt man dieses Ergebnis in (4.45) ein, so erhält man schließlich die gesuchte effektive Dicke. Sie beträgt

$$z_{\text{eff}} = \frac{D}{3} \quad (4.49)$$

und befindet sich folglich näher an der Rohr- als an der Schichtoberfläche.

Mit diesem Wert sowie den geometrischen Daten des Wärmeübertragers und den Stoffwerten für die Wärmeleitfähigkeit der beteiligten Materialien kann der effektive Wärmedurchgangskoeffizient $U_{\text{hx}}(T)A_{\text{hx}}$ von der Verrohrung im Wärmeübertrager aus (4.12) zu einem (mittleren, repräsentativen) effektiven Adsorptionsplatz abgeschätzt werden. Dabei werden die Übergänge Fluid auf Rohr nach (4.49) bestimmt sowie die temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeit des Wärmeträgerfluids verwendet. Der Einfluss der thermischen Ankopplung zwischen Adsorbenschicht und Wärmeübertrager (z. B. durch Verlöten) und der Wärmedurchgang durch die Rohrwand können dabei berücksichtigt werden, werden in dieser Arbeit jedoch vernachlässigt.

4.3.3. LDF-Modell und Parameteridentifikation

Häufig wird bei linearen Triebkraftmodellen bzw. LDF-Modellen die Differenz zwischen Ist- und Gleichgewichtsbeladung analog zu einer treibenden Kraft verwendet (Sircar und Hufton 2000; Leinekugel-le-Cocq et al. 2007; Yang 1987, S. 125ff, Abschnitt 3.4; Kast 1988, S. 99ff, Abschnitt 5.7), die den Stofftransport bewirkt. Im hier vorliegenden Modell wird stattdessen die Druckdifferenz zwischen dem Adsorptiv in der Gasphase und dem Gleichgewichtsdruck des Adsorbats $p \equiv p(x, T)$ am Adsorberknoten verwendet (siehe (4.2)). Aus der Verwendung der Druckdifferenz anstatt der Beladungsdifferenz im linearen Triebkraftmodell ergeben sich im Falle geringer Temperaturunterschiede und einer linearen (oder im betreffenden Bereich linearisierbaren) Adsorptionsisotherme kaum Unterschiede. Beide Formen lassen sich bei Annahme einer konstanten Temperatur ineinander

4. Klassische Zyklen, Stratisorp-Konzept und transiente Modellierung

überführen: Setzt man eine lineare Isotherme $x = kp$ mit einer Konstanten k in das Model ein, so ergibt sich

$$m_s \frac{dx}{dt} = \beta(p_{\text{ext}} - p) = \frac{\beta}{k}(x_{\text{ext}} - x), \quad (4.50)$$

wobei die zum externen Druck p_{ext} gehörige Gleichgewichtsbeladung $x_{\text{ext}} \equiv kp_{\text{ext}}$ eingeführt wurde. Die Parametrisierung über den Druck bietet den Vorteil, die vorherrschende (und limitierende) Knudsen- und viskose Strömung über einen an den Knudsen-Koeffizienten angelehnten effektiven Koeffizienten abbilden zu können. Unter Verwendung des idealen Gasgesetzes erfolgt noch der Zwischenschritt vom Konzentrationsgradienten im zweiten Fickschen Gesetz zum Druckgradienten. Weiterhin zeigt sich im Folgenden empirisch eine gute Anpassbarkeit in dieser Parametrisierung für die untersuchte mikroporöse Adsorbenschicht und das betrachtete Adsorptiv.

In dem in den vorigen Abschnitten beschriebenen bidispersen FE-Modell ist keine Dampfkammer abgebildet und folglich kann für den Druck des Adsorptivs nur jener in Verdampfer bzw. Kondensator herangezogen werden. Andererseits werden in dem anzupassenden transienten Systemmodell grundsätzlich zwei effektive Diffusionskoeffizienten benötigt (siehe (4.3) und (4.4)). Ein mittels des bidispersen FE-Modells identifizierter (seriell kombinierter) Diffusionskoeffizient muss entsprechend (4.6) willkürlich auf die beiden Koeffizienten im LDF-Modell aufgeteilt werden.

Die Parameteridentifikation des LDF-Modells erfolgt derart, dass die Abweichungen zwischen den Gesamtbeladungen im bidispersen FE-Modell und im vereinfachten transienten Modell zu jedem Zeitpunkt möglichst gering sind. Die Gesamtbeladung wiederum ist nahezu proportional zur zu- bzw. abzuführenden Wärme, sofern man von der Temperaturabhängigkeit der Adsorptionswärme und der aufgrund der Beladungsänderung variierenden sensiblen Masse absieht. Der Verlauf der Gesamtbeladung über die Zeit bestimmt zugleich die Anforderungen an die Wärmeübertragung in Adsorbens und Adsorber. Es werden für beide Modelle dieselben Daten zum Adsorptionspaar und dieselben Stoff- und Materialdaten für Arbeitsfluid, Adsorbens und Adsorber verwendet.

Bei einer genügend großen Anzahl von hinreichend akkuraten Datenpunkten aus dem FE-Modell – die wiederum an experimentellen Daten validiert werden müssen – kann bei der Anpassung des LDF-Modells der Diffusionskoeffizient im Allgemeinen als nichtlineare Funktion von weiteren Größen wie Temperatur, Druck, Beladung oder auch in Abhängigkeit der Schichtdicke bestimmt werden. Damit ließe sich die Adsorptionskinetik verschiedener Adsorbentien und Geometrien abbilden. Eine Validierung des FE-Modells ist insbesondere für Adsorbens-Komposite jedoch sehr schwierig (Füldner 2015, S. 74ff, Abschnitt 3.6 und S. 77ff, Kapitel 4). Im hier betrachteten Fall einer relativ kleinen Kompositschichtdicke, einer weiterhin ebenfalls relativ dünnen konstanten Adsorbenschichtdicke auf den Einzelfasern (siehe Unterabschnitt B.1.1) und der relativ kleinen Menge an experimentellen Daten zur Validierung des bidispersen FE-Modells wurde auf eine aufwändigere Parametrisierung des Diffusionskoeffizienten verzichtet. Weiterer Grund hierfür ist, dass die Kinetik der Adsorptions- und Desorptionsvorgänge bereits von dem einfachen LDF-Modell mit einem konstanten Diffusionskoeffizienten bei der hier betrachtete Kompositstruktur und -geometrie im Verhältnis zu den Mess- und Modellungenauigkeiten nur sehr wenig von den Ergebnissen des FE-Modells abweichen.

Diese quadratischen Abweichungen zwischen den Beladungsverläufen, die mittels des bidispersen FE-Modells auf der einen und mittels des LDF-Modells mit den zu identifizierenden Parametern auf der anderen Seite bestimmt werden, werden in der Kostenfunktion (4.51) ausgewertet. Bei der Parameteridentifikation für die untersuchte Adsorberkonfiguration (hier sind Adsorptionseigenschaften, Porosität sowie insbesondere die relativ geringe Schichtdicke des Adsorbens maßgeblich) zeigt sich weiterhin, dass die Abweichungen so gering sind, dass schon ein einfaches LDF-Modell (4.2) mit einem pro Halbzyklus fest gewählten Transportkoeffizienten genügt: In Anbetracht der vorhandenen Daten ¹⁷ führt dies zu ausreichend genauen Ergebnissen.

¹⁷Experimentelle Daten liegen nur für Adsorptionsvorgänge, jedoch nicht für Desorptionsvorgänge vor. Weiterhin müssen die Messungenauigkeiten in den experimentellen Daten berücksichtigt werden.

4.3. Parametrisierung von Stoff- und Wärmetransportkoeffizienten im Adsorptionsmodul

Die Anpassung des LDF-Modells an das bidisperse FE-Modell erfolgt mit der Methode der kleinsten Quadrate. Sie entspricht gerade einer Maximum-Likelihood-Anpassung, wenn unabhängig und identisch normalverteilte Residuen abgenommen werden (Press et al. 2007, siehe S. 776f). Es ergibt sich eine einfache Kostenfunktion $C(P_1, \dots, P_n, x_0, T_0)$ für die Optimierung:

$$\min_{P_1, \dots, P_n, x_0, T_0} C(P_1, \dots, P_n, x_0, T_0) = \min_{P_1, \dots, P_n, x_0, T_0} \sum_i \left(\bar{x}_i - x(t_i; P_1, \dots, P_n, x_0, T_0) \right)^2. \quad (4.51)$$

Dabei bezeichnet $x(t; P_1, \dots, P_n, x_0, T_0)$ die mittels des LDF-Modells berechnete mittlere Beladung, die von der Zeit t , im Allgemeinen von n Parametern P_1 bis P_n sowie von den Startwerten für die Beladung x_0 und Temperatur T_0 abhängt. Der Index i läuft hier über diskrete Zeitpunkte, zu denen Ergebnisse, d. h. mittlere Beladungen \bar{x}_i und Temperaturen \bar{T}_i , des bidispersen FE-Modells vorliegen.

Die betrachteten Betriebspunkte unterscheiden sich in Antriebstemperatur T_{reg} , in der Verdampferstemperatur T_{ev} sowie in der Kondensatortemperatur T_{cd} . Die Zykluslänge wird zwar pro Betriebspunkt fest vorgegeben, jedoch zwischen verschiedenen Betriebspunkten variiert. Damit können unterschiedliche Nutzleistungsbereiche abgedeckt werden. Entsprechend werden verschiedene Domänen der Adsorptionskinetik untersucht: solche hoher Änderungsgeschwindigkeit und solche nahe der Sättigung liegende. Die Adsorptions- und die Desorptionshalbzykluslänge betragen jeweils die halbe Zykluszeit (siehe Tabelle 4.3).

Die Ergebnisse des bidispersen FE-Modells wurden für eingeschwungene Zyklen berechnet, d. h. es wurden zunächst einige instationäre Zyklen berechnet, bis sich Beladungen, Temperaturen und ggf. Umschaltzeiten zwischen zwei aufeinanderfolgenden Zyklen kaum mehr ändern. Als Abbruchkriterium genügt es, die Differenz zwischen Start- und Endwert eines Zyklus von Temperatur und Beladung zu betrachten. Ist ein der Mess- und Simulationsgenauigkeit angepasster Schwellwert unterschritten, so kann von einem näherungsweise stationären Zyklus ausgegangen werden.

Zur Simulation von eingeschwungenen Zyklen des Einadsorber-Systems kann das oben beschriebene transiente Modell mit dem entsprechend parametrisierten LDF-Modell und einer angepassten Konfiguration herangezogen werden. Darin wird u. a. die Verwendung jeweils eines Adsorber- und Fluidknotens sowie ein idealer Wärmeübergang von Wärmeträgerfluid auf das Rohr festgelegt. Die Adsorberkammer wird relativ klein gewählt. In der Implementierung des transienten Modells ist jedoch eine externe Vorgabe der Startwerte für Temperatur und Beladung sowie die Festlegung der Umschaltzeiten derzeit nicht möglich. Damit eignet sich die vorliegende Implementierung nicht direkt für die Optimierung. Stattdessen erfolgt die Optimierung mit einem reduzierten und vereinfachten, dafür jedoch schnellen und flexiblen Modell. Es enthält explizit nur einen Adsorber- und einen Fluidknoten. Temperatur und Beladung des Modells werden im Modell bestimmt. Der Druck in Verdampfer und Kondensator wird direkt aus dem FE-Modell übernommen. Weil das Modell keine Adsorberkammer enthält, wird die Beladung wie im FE-Modell bei geschlossenem Ventil konstant gehalten. Weiterhin ist die externe Vorgabe der Startwerte für Temperatur und Beladung des Adsorberknotens sowie der Ventil- und Zyklusumschaltung möglich. Für die Optimierung werden diese Startwerte und Umschaltzeitpunkte direkt aus dem bidispersen FE-Modell übernommen, was für die Parameteridentifikation aus Stabilitätsgründen wichtig ist. Umgekehrt werden bei den Simulationen im oben beschriebenen transienten Modell sowohl die Adsorberknotentemperatur als auch die Ventilöffnungszeiten direkt im Modell mit Hilfe der hier modellierten Adsorberkammer bzw. des Dampfknötens bestimmt. Damit eignet sich das komplexe transiente Modell gut für Sensitivitätsanalysen und zur Validierung der Ergebnisse der Parameteridentifikation.

Bei der Parameteridentifikation bzw. der Optimierung für stationäre Zyklen ist die Zyklizität der Beladungs- und Temperaturverläufe zu gewährleisten. Dies erfolgt durch die Variation der Startwerte, bis die Abweichung zwischen den Beladungswerten zu Beginn und am Ende eines Zyklus klein genug sind. Das typische Abbruchkriterium ist erreicht, sobald die Abweichung kleiner als 3 % der maximalen Beladung beträgt. Durch die derart garantierte Zyklizität ist sichergestellt, dass das angepasste Modell nicht nur Beladungsverläufe für einen Zyklus optimal wiedergibt, sondern

4. Klassische Zyklen, Stratisorp-Konzept und transiente Modellierung

auch zur Simulation mehrerer sequentieller Zyklen geeignet ist bzw. dass sich die entsprechenden Abweichungen nicht über die Zyklen aufsummieren. Diese Optimierung der Startwerte ist in den hier betrachteten Fällen jedoch nicht erforderlich, da die Zyklizitätsbedingung aufgrund der geringen Abweichungen im Rahmen der Fehler implizit gewährleistet wird. Es genügt folglich, direkt die Startwerte aus den jeweiligen FE-Simulationen zu verwenden. Wie oben beschrieben erfolgt die Umschaltung zwischen den verschiedenen Phasen im Zyklus bei der Anpassung wie im bidispersen FE-Modell, wird folglich extern vorgegeben und nicht im transienten Modell bestimmt.

Die Minimierung erfolgt über die Variation der anzupassenden Parameter des LDF-Modells. Weiterhin werden auch die Startgrößen x_0 und T_0 variiert. Da keine explizite Ableitung der Kostenfunktion vorliegt, reduziert sich die Zahl der möglichen Optimierungsalgorithmen. Die verbleibenden Algorithmen wurden durch Anpassung von Schrittweitensteuerung und Zielfunktionsparametern an das Problem angepasst. Der (empirische) Vergleich von Stabilität, Verlässlichkeit und Genauigkeit beim Auffinden der (lokalen) Minima für die hier untersuchte Kostenfunktion begründet die Verwendung des Levenberg-Marquardt-Algorithmus (Levenberg 1944; Marquardt 1963)¹⁸

Alle Werte wie Beladungen, Temperaturen und Parameter müssen auf Standardwertebereiche skaliert bzw. normalisiert werden, um die numerische Optimierung zu stabilisieren. Eine Unterteilung in mehrere Optimierungsabschnitte mit zusätzlichen Stetigkeitsbedingungen wie beim Mehrzielverfahren (Hanke-Bourgeois 2009, S. 657) ist jedoch nicht erforderlich.

Die Anpassung erfolgt anhand von sieben verschiedenen Betriebspunkten (siehe Tabelle 4.3) mittels eines einfachen Adsorptionszyklus:

- 1 Kühlung des Adsorbers bei geschlossenem Ventil bei konstanter Beladung (isostere Phase, keine Umladung und keine Kammerinteraktion, da keine Kammer vorhanden ist),
- 1→2 Öffnung des Ventils bei Gleichheit des Gleichgewichtsdrucks am Adsorberknoten und des Sättigungsdampfdrucks zur Verdampfertemperatur,
- 2 Adsorption bei geöffnetem Ventil und andauernder Kühlung des Adsorbers,
- 2→3 Umschaltung in den Desorptionshalbzyklus nach festgelegter Zeit $t_{\text{cycle}}/2$ und Schließen des Ventils,
- 3 Heizung des Adsorbers bei geschlossenem Ventil bei konstanter Beladung (isostere Phase),
- 3→4 Öffnung des Ventils bei Druckgleichheit am Adsorberknoten und im Kondensator,
- 4 Desorption bei geöffnetem Ventil und andauernder Heizung des Adsorbers
- 4→1 Umschaltung in den nächsten Adsorptionshalbzyklus nach festgelegter Zeit t_{cycle} und Schließen des Ventils.

Da sowohl im bidispersen FE-Modell als auch im – für die Optimierung – vereinfachten Modell keine Kammer enthalten ist, sind die Umschaltzeitpunkte leicht verschoben gegenüber den im transienten Modell bestimmten. Die Zustandsumschaltung von isoster nach isobar erfolgt in COMSOL wie oben beschrieben druckbasiert, die Halbzyklenumschaltung erfolgt zu den fest vorgegebenen Zeiten. Die Umschaltzeitpunkte werden direkt an das vereinfachte Modell übergeben und dort übernommen, um bei der Optimierung keine Abweichungen durch Umschaltverschiebungen zu erhalten.

Zur Untersuchung der Sensitivität und der Modell- und Anpassungsgüte werden die für die jeweiligen Betriebspunkte ermittelten effektiven Diffusions-Koeffizienten um ihren halben Wert verringert (auf $\beta/2$) sowie um ihren halben Wert erhöht (auf $3\beta/2$). Weiterhin werden die Stofftransport-Koeffizienten für die verschiedenen Betriebspunkte so lange erhöht, bis sich die Beladungsverläufe

¹⁸Die Parameter des Algorithmus müssen jedoch mit Bedacht bestimmt oder in einem großen Bereich untersucht bzw. ausprobiert werden. Je nach Betriebspunkt werden andernfalls aufgrund sehr stark richtungsabhängiger Gradienten und flacher Täler im Optimierungsgebiet auch lokale Minima nicht zuverlässig ermittelt.

4.3. Parametrisierung von Stoff- und Wärmetransportkoeffizienten im Adsorptionsmodul

Tabelle 4.3.: Betriebspunkte zur Parameteridentifikation eines LDF-Modells für das Adsorptionspaar SAPO-34/Wasser. Die Diffusionskoeffizienten β_{ads} und β_{des} sind für die jeweiligen Betriebspunkte separat angepasst und spezifisch zur Adsorbensmasse gegeben. Die Zykluszeit t_{cycle} bezieht sich auf die Abfolge von Adsorptions- und Desorptionshalbzyklus, die Halbzyklen dauern jeweils die halbe Zeit $t_{\text{cycle}}/2$.

Betriebspunkt		1	2	3	4	5	6	7	
t_{cycle}	s	500	500	500	300	1000	400	500	Ø
T_{ev}	°C	10	5	15	10	10	12	10	
T_{cd}	°C	40	40	40	40	40	40	30	
T_{reg}	°C	95	95	95	95	95	95	80	
β_{ads}	$\text{s}^{-1}\text{bar}^{-1}\text{kg}^{-1}$	0.4700	0.4994	0.4933	0.4746	0.4732	0.4820	0.5684	0.4944
β_{des}	$\text{s}^{-1}\text{bar}^{-1}\text{kg}^{-1}$	0.0744	0.0885	0.0777	0.0754	0.0774	0.0806	0.1360	0.0871

nicht mehr verändern, folglich keine Stofftransportlimitierung mehr vorliegt und nur noch die aus den Geometriedaten des Adsorbermoduls abgeschätzten Wärmetransportkoeffizienten bzw. der Wärmetransport die Beladungsänderung begrenzen (Stoff ∞).

Schließlich werden – bei Verwendung der identifizierten effektiven Diffusionskoeffizienten – die Wärmetransportkoeffizienten bzw. das Produkt der Koeffizienten und der zugeordneten effektiven Wärmeübertragungsflächen $(UA)_{\text{hx}}$ erhöht (Wärme ∞), sodass nur noch der Stofftransport den Zyklusverlauf limitiert. Alle Ergebnisse sind in Abbildung 4.6 dargestellt. Die Graphen zu den weiteren Betriebspunkte befinden sich in Abschnitt B.3.

Auch für den Wärmetransport ließe sich im Rahmen der Parameteridentifikation ein effektiver Wärmedurchgangskoeffizient U_{hx} aus (4.12) ermitteln. Stattdessen wird im Rahmen dieser Arbeit jedoch eine Abschätzung auf Basis der Material- und geometrischer Daten vorgenommen. Dies begründet sich zunächst dadurch, dass eine gleichzeitige Optimierung von effektiven Wärme- und Stofftransportkoeffizienten die Abweichungen zwischen beiden Modellen kaum verringert, und die Abweichung bereits bei Verwendung des abgeschätzten, nicht optimierten Wärmetransportkoeffizienten sehr gering ist: Die durchschnittliche Komposit-Temperatur aus dem bidispersen FE-Modell entspricht der Temperatur des Adsorberknotens bei Verwendung des LDF-Modells sehr genau, obwohl nur ein Knoten in Richtung der Schichtdicke verwendet wird (siehe Abbildung 4.6).

Weiterhin ergeben sich bei der Optimierung gegenüber der Schätzung auf Basis von Geometrie, Material und Struktur signifikant abweichende Parameterwerte, die nicht mit den geometrischen Gegebenheiten vereinbar sind: Wärmetransport- und Stofftransportkoeffizienten interagieren offenbar in Bezug auf Temperatur und Beladung des Adsorberknotens. Physikalisch bedeutet dies, dass ein erhöhter Stofftransportkoeffizient einen verringerten Wärmetransportkoeffizienten partiell ausgleichen kann – und umgekehrt; ohne dass sich zeitlicher Verlauf von Beladung oder Temperatur deutlich ändern.

Anzumerken ist schließlich noch, dass auch im bidispersen FE-Modell mangels gemessener Werte für den Wärmetransport ebenfalls auf dieselbe Abschätzung für den effektiven Wärmetransportkoeffizienten zurückgegriffen wird. Die Bestimmung einer effektiven Dicke (siehe Unterabschnitt 4.3.2) ist aufgrund der Diskretisierung im bidispersen FE-Modell jedoch nicht notwendig.

Für die Simulationen im transienten Modell müssen bei prompten und übergangslosen bzw. instantanen Umschaltungen einige Maßnahmen ergriffen werden. Zur Erhöhung der physikalischen und numerischen Stabilität wird der Diffusionskoeffizient nach der Umschaltung für eine kurze Zeitspanne erniedrigt, typischerweise für 5 s. Dennoch strömt zu Beginn der Adsorptionsphase bei noch geschlossenem Ventil rasch Adsorptiv aus der Kammer zum Adsorber, da der durch das Wärmeträgerfluid schnell abkühlende und zuvor desorbierte Adsorber im Verhältnis zur Kammergröße große Mengen an Gas adsorbiert. Dabei kühlt das verbleibende Adsorptiv in der Kammer stark

4. Klassische Zyklen, Stratisorp-Konzept und transiente Modellierung

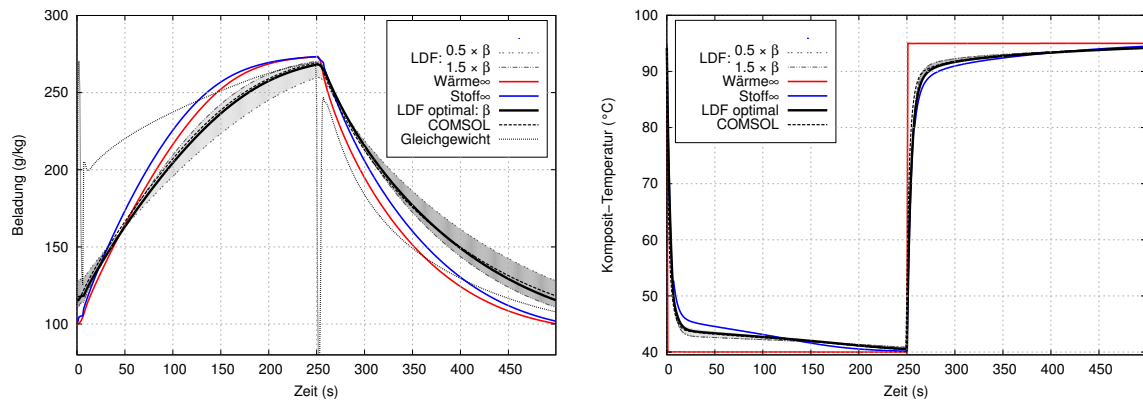


Abbildung 4.6.: Verlauf von Beladung und Komposit-Temperatur für den ersten Betriebspunkt aus Tabelle 4.3 mit dem Temperaturtripel (10, 40, 95) °C und einer Zykluszeit von $t_{\text{cycle}} = 500$ s. Vergleich zwischen bidispersen FE-Modell (COMSOL) und verschiedenen parametrisierten LDF-Modellen sowie Gleichgewichtsbeladungen. Dargestellt sind Ergebnisse für die angepassten bzw. optimierten (LDF) und für davon variierte Diffusionskoeffizienten ($\beta/2$, $3\beta/2$) sowie für nicht-limitierenden Stoff- (Stoff ∞) und Wärmetransport (Wärme ∞). Diese Varianten sind mittels des transienten Modells und für unabhängig bestimmte stationäre Startwerte und Umschaltzeitpunkte bestimmt. Die Sprünge bei der Gleichgewichtsbeladung zu Beginn und bei der halben Zykluslänge entstehen durch die übergangslose, harte Halbzyklusumschaltung (Ventil schließt bei gleichzeitigem Temperatursprung des Wärmeträgerfluids) in den folgenden isothermen Phasen.

ab – da am ausströmenden Gas Volumenarbeit geleistet werden muss¹⁹ und der Wärmeübergang vom Adsorber auf das Gas in der Kammer relativ langsam erfolgt. Fällt die Temperatur des Gases soweit ab, dass die Siedetemperatur erreicht wird, so beginnt das Gas zu kondensieren.

Kondensation in der Kammer ist im Modell jedoch nicht implementiert und muss vermieden werden. In realen Systemen sind solch schnelle Temperaturwechsel ohnehin kaum realisierbar. Sie werden insbesondere wegen Vermischungseffekten im Wärmeträgerfluid und wegen der sensiblen Masse der Rohre verschmiert.

In der Simulation wird nun ein künstlich erhöhter Wärmetransport zwischen Kammer und Adsorberknoten verwendet, um Kondensation des Gases zu vermeiden. Die resultierenden Auswirkungen auf die Simulationsergebnisse sind vernachlässigbar. Andererseits hätte ein erhöhter Wärmetransport zwischen Kammer und Verdampfer bzw. Kondensator einen signifikanten Einfluss auf die Effizienz, da ungenutzte Antriebswärme direkt abfließen kann. Entsprechend wird dieser Wärmestrom nicht erhöht und verschwindet zusätzlich bei geschlossenem Ventil (siehe auch (4.14)).

In Abbildung 4.6 ist auch der zeitliche Verlauf der Gleichgewichtsbeladung zu Knotentemperatur und -druck aus dem transienten Modell gezeigt. Die Gleichgewichtsbeladung zeigt starke Sprünge zu den Umschaltzeiten und bei geschlossenem Ventil. Kleine Abweichungen in der Temperatur oder der Umschaltzeit haben hier starke Auswirkungen, da die Adsorptionsisothermen in weiten Bereichen nichtlinear sind und die Umschaltzeitpunkte in der Simulation Unstetigkeiten darstellen, die im realen System nicht auftreten aufgrund von Undichtigkeiten in den Ventilen und einer trägeren thermischen Antwort des Wärmeträgerfluids, insbesondere aufgrund von Vermischung im Fluid.

¹⁹Nähert man das Realgas durch ein ideales Gas an und betrachtet das Ausströmen des Gases aus dem offenen System als adiabaten Prozess, so kann die sich einstellende Temperatur in Abhängigkeit vom herrschenden Kammerdruck über die Adiabaten-Gleichung bestimmt werden (siehe z. B. Hahne 2010, S. 125ff, Abschnitt 3.8.2 *Ausströmung eines idealen Gases aus einem Behälter*).

4.3. Parametrisierung von Stoff- und Wärmetransportkoeffizienten im Adsorptionsmodul

Weiterhin hängt der Verlauf der Gleichgewichtsbeladung stark von der Modellierung der Kammer im transienten Modell und von den Umschaltzeitpunkten ab.

Die großen Unterschiede zwischen den Werten der Diffusionskoeffizienten für die Adsorption und für die Desorption in Tabelle 4.3 erklären sich wie oben beschrieben durch (4.42). Die Beladung x und damit die Stoffkonzentration in den Mikroporen ist zu Ende der Adsorption deutlich höher, gleichzeitig sind Temperatur und Druck niedriger. Setzt man die (externen) Temperaturen für den ersten Betriebspunkt an ($T_{\text{reg}} = 95^\circ\text{C}$, $T_{\text{cd}} = 40^\circ\text{C}$, $T_{\text{ev}} = 10^\circ\text{C}$), so ergibt sich der variable Term Tx/p aus (4.42) für die Desorption zu $T_{\text{reg}}x_{\text{min}}/p_{\text{cd}} \approx 340 \text{ K/bar}$ sowie für die Adsorption zu $T_{\text{rj}}x_{\text{max}}/p_{\text{ev}} \approx 7000 \text{ K/bar}$. Damit beträgt das Verhältnis rund 20. Daraus erklärt sich die Notwendigkeit getrennter effektiver Transportkoeffizienten für Ad- und Desorption. Die Unterschiede in den effektiven Diffusionskoeffizienten ergeben sich aus der unterschiedlichen Stoffkonzentrationen in den Mikroporen.

Bei der Parameteridentifikation und bei der Anpassung der Adsorptionskinetik müssen sowohl Zyklen, die bis zur Sättigung führen, als auch solche, die lange vor der Sättigung abbrechen, berücksichtigt werden.

- Im ersteren Fall stellen sich Startwerte und Stofftransportkoeffizienten derart ein, dass die Beladungswerte im gesättigten Bereich und bei nahezu stationären Temperaturen gut getroffen werden, da die entsprechenden Abweichungen ein großes Gewicht in der Kostenfunktion (4.51) erhalten.
- Im letzteren Fall erhalten Zyklenabschnitte, in denen die Beladungs- und Temperaturänderungen groß sind, in der Kostenfunktion bzw. im kumulierten quadratischen Fehler ein höheres Gewicht. Hier hat die genaue Abbildung der Adsorptionskinetik großen Einfluss auf den resultierenden Stofftransportkoeffizienten.

Die Betriebspunkte in Tabelle 4.3 decken beide Fälle ab.

Da für eine bessere Generalisierbarkeit und zur Vereinfachung des LDF-Modells für alle Betriebspunkte ein einziges Paar von Stofftransportkoeffizient angepasst wird – d. h. ein Parameter für die Adsorption und ein zweiter für die Desorption –, sollte die Optimierung idealerweise für alle Betriebspunkte und entsprechend eine kumulierte Kostenfunktion gleichzeitig erfolgen. Dies ist im Rahmen dieser Arbeit aus Stabilitätsgründen nicht erfolgt. Die Auswirkungen dieser lokalen Vorgehensweise wurden jedoch untersucht.

Die geringen Abweichungen zwischen den einzeln ermittelten Parametern legen zunächst eine einfache Mittelung zur Bestimmung eines für alle Betriebspunkte einsetzbaren effektiven Diffusionskoeffizienten nahe. Die Verwendung der gemittelten Diffusionskoeffizienten hat gegenüber der Verwendung der auf diesen Betriebspunkt optimierten Koeffizienten wiederum einen geringen Einfluss auf die Berechnung von Beladungs- und Temperaturverläufen einzelner Betriebspunkte. Die Abweichungen liegen im Rahmen der weiteren Ungenauigkeiten (z. B. aus Experiment, Modell und Stoffdaten) und sind nicht signifikant. Schließlich soll das Modell auch auf nicht untersuchte und durch Messungen belegte Betriebspunkte, insbesondere für höhere Temperaturen, andere Adsorbentien und geringere Schichtdicken, verallgemeinert werden. Hier sind größere Abweichungen zu erwarten.

Bei dem letzten in Tabelle 4.3 angegebenen Betriebspunkt mit der niedrigsten Kondensatortemperatur von $T_{\text{cd}} = 30^\circ\text{C}$ und einer etwas niedrigeren Antriebstemperatur von $T_{\text{reg}} = 85^\circ\text{C}$ ergeben sich signifikant höhere Diffusionskoeffizienten als bei den anderen Betriebspunkten: Mit weiteren Anpassungsdaten für eine größere Zahl von Betriebspunkten mit variierten Temperaturen könnte es daher ggf. sinnvoll sein, temperatur- bzw. druckabhängige Diffusionskoeffizienten zu bestimmen.

Der während der Desorptionsphase gegenüber den anderen Betriebspunkten deutlich erniedrigte Druck kann die Erhöhung des Diffusionskoeffizienten in der Desorptionsphase möglicherweise verursachen, die Veränderung in der Adsorptionsphase jedoch nicht direkt. Allerdings verschiebt sich durch die veränderte Desorptionsphase mit einer geringeren minimalen Beladung am Ende auch der

Beladungsverlauf im Adsorptionshalbzyklus. Für umfassendere Untersuchungen und Auswertungen sind jedoch weitere Messungen und Anpassungen erforderlich.

4.4. Speichermodul

Das Speichermodul dient zur Modellierung eines thermischen Schichtspeichers. Im Gegensatz zum Adsorptionsmodul, das für die Modellierung aller implementierten Adsorptionszyklen benötigt wird, ist das Speichermodul nur für die Modellierung des Stratisorp-Zyklus erforderlich. In diesem Fall ist der Speicher in den Adsorptionszyklus integriert und stellt die zentrale Komponente des Stratisorp-Systems dar. Entsprechend ist das Speichermodul hauptsächlich an den Erfordernissen des Stratisorp-Zyklus orientiert.

Der thermische Schichtspeicher kann dabei drei Funktionen erfüllen. Er dient

1. primär zur internen Zwischenspeicherung der bei der Abkühlung im Adsorptionszyklus freiwerdenden sorptiven (latenten) und sensiblen Wärmen, die später im Desorptionshalbzyklus wieder zum Antrieb dienen,
2. zur Pufferung der von außen zugeführten Antriebswärme, die auch bei Zyklen ohne integrierten Speicher häufig erforderlich ist und dann ggf. ebenfalls über einen (kleinen) Speicher erfolgen muss, sowie
3. ggf. zur Pufferung der Rückkühlwärme, die im Heizfall zur Heizung und im Kühlfall zum Rückkühler (Kühlturm) extern abgeführt wird.

Der erste Punkt entspricht der internen Wärmerückgewinnung. Durch die Zwischenspeicherung der im Adsorptionshalbzyklus anfallenden Wärme und ihrer Wiederverwendung im Desorptionshalbzyklus kann die Effizienz von Adsorptionszyklen entscheidend gesteigert werden. Die typische mittlere Speicherdauer beträgt dabei ungefähr eine Halbzyklenlänge, häufig in einer Größenordnung von einigen Minuten bis zu einer halben Stunde für typische Betriebspunkte.

Da der Adsorber im Adsorptionshalbzyklus von hoher auf niedrige Temperatur heruntergekühlt wird, fällt zu Beginn des Adsorptionshalbzyklus die besonders wertvolle und knappe Abwärme hoher Temperatur an. Der Bedarf für die Desorption ist in diesem Temperaturbereich größer als das Angebot während der Adsorption. Umgekehrt wird im Desorptionshalbzyklus der Adsorber von niedriger auf hohe Temperatur erwärmt, sodass die wertvolle Wärme hoher Temperatur erst spät im Desorptionshalbzyklus benötigt wird. Damit muss gerade die wertvolle Wärme deutlich länger als eine Halbzyklenlänge zwischengespeichert werden. Dies stellt eine Herausforderung für die Zwischenspeicherung dar.

Bei der Pufferung von Antriebswärme liegt die Speicherdauer typischerweise im Bereich einer Halbzyklenlänge. Dabei soll durch Leistungsglättung eine instationäre, ungleichmäßige Belastung der Antriebswärmequelle vermieden werden. Liegt die Speicherdauer für die Antriebswärme hingegen im Bereich einiger Stunden oder bei entsprechender Speichergröße und -güte auch im Bereich weniger Tage, so wird z. B. bei einem System zur solaren Kühlung solarthermische Antriebswärme oder bei einem Kraft-Wärme-Kälte-Kopplungs-System Abwärme aus anderen Prozessen gepuffert, wenn die Kühl- oder Heiznutzleistung erst zu einem späteren Zeitpunkt benötigt wird (Lastverschiebung). Ist die Wärmepumpe zum Zeitpunkt der Einkopplung der Antriebswärme außer Betrieb, da keine Nutzleistung benötigt wird, so kann nicht nur das Fluid im oberen Bereich des Speichers, sondern die gesamte Fluidmenge auf die maximale Antriebstemperatur erwärmt werden. Damit erhöht sich die Speicherkapazität deutlich.

Bei der Abführung der Rückkühlwärme liegt eine typische Speicherdauer im Bereich mehrerer Stunden. Im Heizfall kann auf diese Weise eine geringer dimensionierte Wärmepumpe eingesetzt werden, indem schon zu Niederlastzeiten Nutzwärme erzeugt wird und so eine spätere Spitzenlast abgedeckt wird. Im Kühlfall können die kühleren Umgebungstemperaturen in der Nacht zur Wärmeabfuhr verwendet werden und entweder der Kühlturm kleiner ausgeführt oder die Systemeffizienz

aufgrund niedrigerer Rückkühltemperaturen erhöht werden. Eine Verstehtigung der Nutzwärme im Heizfall ist hingegeben kaum erforderlich, da auch bei Verwendung nur eines Adsorbers in beiden Halbzyklen Nutzwärme auf ähnlichen Temperaturniveaus anfällt: während der Adsorption am Adsorber und während der Desorption am Kondensator. Außerdem sind selbst vergleichsweise flinke Raumwärmeübergabesysteme thermisch derart träge, dass sich aus der Variation der Nutzwärme innerhalb des Adsorptionswärmepumpenzyklus für den Nutzer keine negativen Auswirkungen ergeben.

Genauso ist beim Einsatz von thermisch trägen Kälteübergabesystemen wie Kühldecken keine Verstehtigung der Nutzkälte erforderlich. Hier kann auf einen weiteren Speicher auf Nutzkältetemperaturniveau verzichtet werden. Im Falle von relativ flinken Gebläsekonvektoren²⁰ zur Luftkühlung oder -entfeuchtung gilt dies nicht, hier kann auf einen weiteren Pufferspeicher kaum verzichtet werden.

Die Pufferung der Wärme bzw. des Fluids im Speicher erfolgt temperaturabhängig, d. h. das Fluid wird wie zu Beginn des Kapitels beschrieben (siehe Abschnitt 4.1.2) über konzentrische (Entnahme-)Ringe temperaturabhängig entnommen, und entweder über eine passive Ladelanze (siehe Abbildung 4.7a) oder ebenfalls über (Lade-)Ringe (siehe Abbildung 4.7b) wieder gleichsam temperaturabhängig eingeschichtet. Eine Übersicht über weitere Konzepte zur temperatureselektiven und vermischungsarmen Be- und Entladung thermischer Schichtspeicher findet sich bei (Göppert et al. 2008; Lohse et al. 2008). Eine Vermischung des Fluids sowie Wärmeleitung im Speicher muss durch konstruktive Maßnahmen an Lanze, Ringen, hydraulischen Elementen, Speicherwand und weiteren Einbauten sowie durch eine geeignete Betriebsführung mit möglichst kleinen Massenströmen und zur Aufrechterhaltung eines monoton mit der Speicherhöhe ansteigenden Temperaturverlaufs (Stratifizierung) weitmöglichst reduziert werden. Komplexere Speichergeometrien mit besseren thermischen Eigenschaften sind denkbar, so etwa mehrere abgegrenzte, konzentrisch ineinander angeordnete Speicher („Zwiebelschalen-Prinzip“). Dabei steigt jedoch der konstruktive Aufwand, weshalb solche Konzepte späteren Weiterentwicklungen vorbehalten bleiben und im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter betrachtet werden.

Die für die interne Wärmerückgewinnung benötigte Speichergröße skaliert mit der Adsorbensmenge (wegen des zur Adsorbensmenge proportionalen sorptiven Wärmeumsatzes) und der weiteren (sensiblen) thermisch zyklerten Masse (z. B. Wärmeübertrager, ggf. Trägerstruktur wie Metallfasern oder Kleber, Verrohrung; sensibler Wärmeumsatz). Hochleistungsadsorber, die durch eine verbesserte Wärme- und Stoffübertragung kürzere Zykluszeiten erlauben, erreichen spezifisch pro thermische Masse eine höhere Nutzleistung. Entsprechend genügen dann kleinere Speicher.

4.4.1. Geometrie des Speichers

Bei der geometrischen Auslegung des Speichers ist ein Zielkonflikt zu berücksichtigen: Einerseits soll die Vermischung aufgrund des vertikalen Temperaturgradienten entlang der Speicherhöhe und damit die exergetischen Verluste gering gehalten werden. Dafür eignet sich ein relativ hoher Tank mit schlankem Durchmesser. Andererseits soll die Speicheroberfläche möglichst klein sein, um in erster Linie die energetischen Verluste an die Umgebung sowie in zweiter Linie Materialverbrauch, Gewicht und thermische Masse von Speichertank und Lanzen zur Ansteuerung der Ringe gering zu halten. Hierfür bietet wiederum ein weniger hoher Speicher mit größerem Querschnitt Vorteile. Weiterhin erlaubt ein größerer Querschnitt auch ringförmige Extraktions- und ggf. Laderinge größeren Durchmessers. Damit kann die Gesamtfläche der gerichteten Fluidein- bzw. -auslässe auf den Ringoberflächen anwachsen (siehe Abbildung 4.7). Bei konstantem Massenstrom verringern sich dann die Strömungsgeschwindigkeiten entsprechend, und in der Folge nehmen auch induzierte Turbulenz und Vermischung bei Ein- und Ausschichtung ab. Schließlich ist bei der Festlegung der Speicherhöhe die typische Einbausituation in einem Keller eines Einfamilienhauses zu beachten: Ein übliches maximales Kippmaß von 2.30 m führt bei Beachtung der Isolationschicht und der

²⁰Englisch: *fan coils*

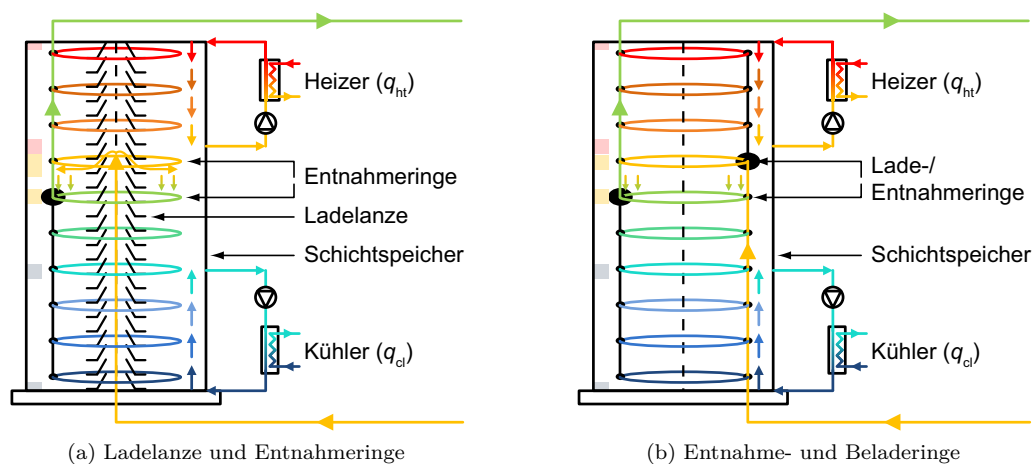


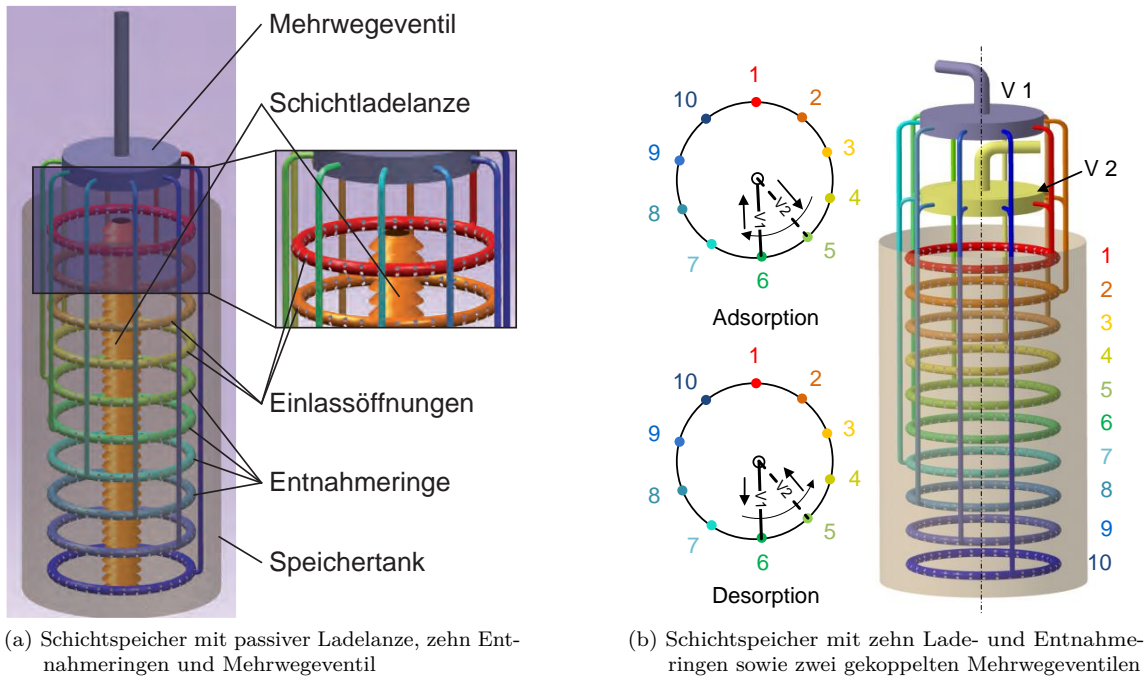
Abbildung 4.7.: Speicherkonzepte mit passiver Ladelanze und Ringen für die Entnahme bzw. Extraktion (links, 4.7a) und mit Ringen für Entnahme und Beladung (rechts, 4.7b). In beiden Fällen ist ein Zeitpunkt im Adsorptionshalbzyklus dargestellt, d. h. der Speicher nimmt Wärme auf. Das Fluid wird mit niedrigerer Temperatur bei geringerer Höhe entnommen und mit höherer Temperatur bei größerer Höhe wieder eingeschichtet. Die Farben repräsentieren qualitativ die Fluidtemperaturen. Heizer und Kühler beinhalten Wärmeübertrager, um das Speicher- bzw. Wärmeträgerfluid im Speicher von den externen Fluidkreisen zu entkoppeln. Links am Speicher repräsentieren die eingefärbten Rechtecke symbolisch Bereiche erhöhter Konvektion in Folge der Fluidein- und -auslässe (rot: Heizer, gelb: Adsorber, blau: Kühler).

Aufbauten und einem Durchmesser von rund 0.20 m auf eine maximale Höhe von 1.90 m. Entsprechend wird diese Höhe für die Standardgeometrie gewählt. Das benötigte Speichervolumen bestimmt sich bei Betrachtung des jeweiligen Anwendungsfalls – z. B. Verwendung nur zur internen Wärmerückgewinnung oder zusätzlich für die möglicherweise langandauernde Speicherung von Antriebswärme –, der gewünschten Systemgröße und der Wärmekapazität des verwendeten Speicher- bzw. Wärmeträgerfluids. Dabei muss die Frage beantwortet werden, wie groß die in einem Zyklus im Nennbetriebspunkt zurückgewonnene Wärme und die aufgewendete Antriebswärme ist.

4.4.2. Heizer und Kühler

Ein Zusatznutzen des Stratisorp-Speichers ist die Möglichkeit zur Leistungsglättung bei der Zufuhr von Antriebs- sowie bei der Abfuhr von Rückkühlwärme. Eine solche Glättung ist bei vielen Antriebswärmequellen und Rückkühlssystemen bzw. Heizungssystemen vorteilhaft. Dazu ist allerdings die direkte Einbringung bzw. Entnahme von Antriebs- oder Rückkühlwärme in den bzw. aus dem Speicher notwendig, denn nur dann können diese Wärmemengen dort auch zwischengespeichert und kontinuierlich zu- oder abgeführt werden. Entsprechend werden ein Heizer und ein Kühler am oberen bzw. unteren Bereich des Speichers hydraulisch angebunden. Bei diesen Fluid-Fluid-Wärmeübertragern – typischerweise als Gegenstromwärmeübertrager realisiert – handelt es sich um konkrete Realisierungen der in Abschnitt 3.2.4 beschriebenen Komponenten. Im Regelfall bringen sie über externe Wärmeträgerkreisläufe die Wärme der Antriebswärmequelle in den Speicher ein²¹ bzw. führen im Speicher vorhandene Rückkühlwärme an die Mitteltemperaturwärmesenke ab. Die

²¹Eine andere Möglichkeit wäre die direkte Integration eines Gasbrenners in den Speicher. Damit könnten der zusätzliche Heizer-Wärmeübertrager und gleichzeitig die energetischen Verluste im externen Fluidkreis entfallen.



(a) Schichtspeicher mit passiver Ladelanze, zehn Entnahmeringen und Mehrwegeventil

(b) Schichtspeicher mit zehn Lade- und Entnahmeringen sowie zwei gekoppelten Mehrwegeventilen

Abbildung 4.8.: Geometrie des Schichtspeichers mit axialer Schichtladelanze und zehn konzentrischen Entnahmeringen (links, 4.8a) sowie Beladung und Entladung des Schichtspeichers mit zehn Lade- und Entnahmeringen und zwei gekoppelten Mehrwegeventilen (rechts, 4.8b). Symbolisch sind die gerichteten Fluidein- und -auslässe auf den Ringoberflächen zu sehen. (Bildquelle: Schwamberger, Joshi, Taheri et al. 2010)

typischen (mittleren) Temperaturspreizungen zwischen den Vor- und Rückläufen korrelieren mit den Höhendifferenzen zwischen Entnahme und Wiedereinschichtung am Speicher. Die Höhen für die Entnahme von Kühler und Heizer sowie die externen und internen Massenströme müssen in Abhängigkeit von der externen Wärmequelle oder -senke und den zugehörigen externen Temperaturen, dem verwendeten Adsorptionspaar, der Anlagencharakteristik und der Nutzungsart bzw. der typischen Betriebspunkte festgelegt werden. Die Wiedereinschichtung des vom Heizer erwärmten Fluids erfolgt dagegen immer am Deckel des Speichers, des vom Kühler abgekühlten Fluids immer am Boden des Speichers. Zur Abschätzung sinnvoller Werte können das stationäre Modell (siehe Abschnitt 3.2) und die Parameter der abgeleiteten Heizer und Kühler konstanter differentieller Wärmemenge (siehe Abschnitt 3.2.4) herangezogen werden.

Um die Freiheitsgrade bei Parameteruntersuchungen zu reduzieren, werden meist die internen und externen Massenströme in Heizer und Kühler abhängig voneinander gewählt. Die Wärmekapazitätsströme sollen auf beiden Seiten des Wärmeübertragers für eine hohe Effizienz gleich groß sein. Im Falle gleicher Wärmeträgerfluide im Speicher und im jeweiligen externen Wärmeträgerkreis sind dann auch die Massenströme gleich. Im Falle verschiedener Wärmeträgerfluide sind die Verhältnisse der Massenströme umgekehrt proportional zu den Verhältnissen der Fluidwärmekapazitäten:

$$c_{\text{htf}}^{\text{ext}} \dot{m}_{\text{ext}} = c_{\text{htf},1} \dot{m}_1 = c_{\text{htf}} \dot{m}_2 = \gamma c_{\text{htf}} \dot{m} , \quad (4.52)$$

wobei hier mit 1 die Größen an der externen Seite des Wärmeübertragers und mit 2 diejenigen an der internen, d. h. zum Speicher gerichteten Seite, bezeichnet werden. Die zweite Gleichheit deutet an, dass die internen Massenströme durch Heizer und Kühler meist relativ zum Systemmassenstrom festgelegt werden (Verhältnis $\gamma \leq 1$).

4. Klassische Zyklen, Stratisorp-Konzept und transiente Modellierung

Der Verzicht auf einen Heizer und stattdessen die direkte Ankopplung der Antriebswärmequelle an den Adsorber zu Ende des Desorptionszyklus, wenn die im Adsorptionshalbzyklus angefallene Wärme nicht mehr zum Antrieb genügt, führt zu einer instationären Belastung der Antriebswärmequelle. Dies ist für viele Antriebswärmequellen problematisch, da ein taktender oder modulierender Betrieb entweder nicht möglich ist oder zumindest Effizienz oder Energieausbeute sinkt. Auf komplexe Antriebswärmequellen wie den Kühlkreis von Kraftwärmemaschinen oder solarthermische Kollektoren trifft dies besonders zu. Die reduzierte Vermischung im Speicher aufgrund der geringeren maximalen Temperatur im Speicher und die reduzierte zu speichernde Wärmemenge kann diesen Nachteil in den betrachteten Fällen nicht ausgleichen.

4.4.3. Dominierende physikalische Effekte im Speicher

Im Speichermodell treten gleichzeitig vier prinzipiell im eindimensionalen Fall separierbare Vorgänge oder Effekte auf:

1. Von außen erzwungene Fluidzirkulationen durch Adsorber, Heizer und Kühler, d. h. Laden und Entladen des Speichers über drei Schnittstellen zur Entnahme und Wiedereinspeisung von Wärmeträgerfluid (respektive Ein- und Auslässe). Entsprechend müssen drei Zirkulationspumpen eingesetzt werden, die allerdings im Modell nicht abgebildet werden. Insbesondere bleibt auch der zugehörige Hilfsenergiebedarf für den Betrieb der Pumpen unberücksichtigt. Die primären Strömungsvorgänge und die damit verbundene Konvektion in vertikaler Richtung innerhalb des Speichers sowie in den Speicher hinein und aus dem Speicher heraus können über ideale fraktionelle Pfropfenströmungen abgebildet werden. Diese idealen Pfropfenströmungen können ohne Verwendung eines Differentialgleichungslösers berechnet werden und werden im Modell für eine größere Flexibilität nacheinander (d. h. separat) für den Haupt- bzw. Adsorberkreislauf, für den Kühler- sowie für den Heizerkreislauf bestimmt. Sie umfassen nur die erwünschten Strömungsvorgänge und die zugehörige Konvektion.
2. Mit der Fluidzirkulation verbundene sekundäre Strömungs- bzw. Konvektionsvorgänge im Speicher, die nicht über die ideale Pfropfenströmung abgebildet werden, aber durch die vertikale Strömung und durch Ein- und Ausströmen des Fluids verursacht werden. Hierbei handelt es sich um unerwünschte Konvektionseffekte und damit verbundene exergetische Verluste. In der Realität lassen sich diese Sekundäreffekte durch das Einbringen poröser Schwämme reduzieren (Joshi 2015), die den Fluidstrom verstetigen und Turbulenzen unterdrücken können.
3. Wärmeleitung durch Fluid und vertikale Wärmeleitung in der Speicherwand: Diese Konduktionseffekte führen ebenfalls zu exergetischen Verlusten.
4. Wärmeverluste über die Behälterwand, d. h. über Boden, Deckel und Zylinderhülle durch die Dämmschicht an die Umgebung: Aus der Konduktion folgen energetische Verluste.

Für die drei letzteren Effekte kann jeweils ein separates Differentialgleichungssystem angegeben werden. Im Modell wird aus Gründen der Recheneffizienz auf drei separate Löseraufrufe verzichtet und zwei bzw. drei Effekte in einem kombinierten, gemeinsamen Differentialgleichungssystem abgebildet. Die Flexibilität des Modells verringert sich dabei kaum.

Während eines Simulationslaufs wird in jedem externen Zeitschritt Δt zunächst die von außen erzwungene Konvektion aufgrund der Massenströme durch Adsorber, Heizer und Kühler ohne Lösung einer Differentialgleichung berechnet. Anschließend werden dann die exergetischen und energetischen Verluste und das resultierende Temperaturprofil im Speicher durch Lösung der zuvor genannten und im allgemeinen Fall in Gleichung (4.66) beschriebenen kombinierten Differentialgleichung bestimmt. Diese Sequenz wird für jeden externen Zeitschritt Δt wiederholt.

Die Modellierung des Speichers erfolgt generell eindimensional, da die Kopplung mit einem mehrdimensionalen CFD-Modell²² die Rechenzeit des Systemmodells um mehrere Größenordnungen erhöht.²³

4.4.4. Eindimensionale Modellierung des Schichtspeichers: Pfpfenströmung, (unerwünschte) Konvektion und Konduktion

Bei der eindimensionalen Modellierung des Wärmeträgerfluids innerhalb des zylindrischen Speichers wird der dominierende vertikale Temperaturgradient (thermische Schichtung) und gleichzeitig auch die Hauptströmungsrichtung entlang der Speicherhöhe aufgelöst. Temperaturänderungen und Nebenströmungen in radialer Richtung sowie nicht-rotationssymmetrische Vorgänge in Azimuthrichtung werden dagegen vernachlässigt. Das Modell und die zugehörigen geometrischen Größen sind in Abbildung 4.9 grafisch veranschaulicht.

Die vertikale Temperaturschichtung stellt sich aufgrund der temperaturabhängigen Fluidichte ein. Als Anfangsbedingung wird meist ein lineares Temperaturprofil zwischen minimaler Rückkühltemperatur am Boden und maximaler Regeneriertemperatur am Deckel des Speichers gewählt. Nach einem Einschwingvorgang stellt sich in jedem Fall das eingeschwungene Temperaturprofil ein. Das initiale Temperaturprofil hat auf das zyklisch stationäre Temperaturprofil keinen Einfluss, wohl aber darauf, wie viele Zyklen bis zum eingeschwungenen Zyklus berechnet werden müssen. Ist ein Temperaturprofil bekannt, das verglichen mit dem linearen Verlauf näher am eingeschwungenen Profil liegt, beispielsweise aus vorherigen Rechnungen, so kann durch dessen Verwendung der Einschwingvorgang und damit der Simulationslauf beschleunigt werden. Typischerweise sind je nach Systemkonfiguration²⁴ eine zweistellige Anzahl von Simulationsläufen nötig, bis sich beginnend mit dem linearen Profil ein nahezu stationäres Temperaturprofil einstellt.

Die Abbildung im Modell erfolgt durch die vertikale Diskretisierung des Speicherfluids in eine feste Anzahl von Fluidpfpfen, hier als Schichten bezeichnet. Typische Werte für die Anzahl an Schichten n_{ly} liegen im Bereich von 100 bis 1000, in Abhängigkeit von benötigter Genauigkeit und erlaubter Rechenzeit. Die i . Schicht entspricht einem Fluidpfpfen mit der festen Masse $m_{htf}^{ly} \equiv m_{htf}^{stor} / n_{ly}$ sowie der Temperatur T_i^{stor} . Da die Temperatur innerhalb eines solchen Fluidpfpfens in der Realität beispielsweise mit dem Radius bzw. mit dem Wandabstand deutlich variieren kann, stellt die Verwendung einer (mittleren) Knotentemperatur eine Limitierung des Modells dar.

Die erzwungenen Strömungsvorgänge in vertikaler Richtung in Folge von Adsorber-, Heizer- und Kühlermassenstrom werden durch eine ideale kontinuierliche bzw. fraktionelle Pfpfenströmung (siehe Abschnitt 4.2.7) abgebildet. Im Gegensatz zu der Behandlung im Adsorber wird bei der Pfpfenströmung im Speicher auch der (unerwünschte, nicht durch Massenströme erzwungene) Wärmeübergang zwischen benachbarten Fluidpfpfen (bzw. -schichten) als die dominierende Ursache von Irreversibilität bzw. Entropieproduktion abgebildet.²⁵ Das vom Adsorber kommende Fluid strömt mit dem Massenstrom \dot{m} wie in Abschnitt 4.1.2 beschrieben entweder über die passive Ladelanze (siehe Abbildung 4.7a) oder über einen selektierten Ladering (siehe Abbildung 4.7b) in den Schichtspeicher. Entnommen wird das Fluid in beiden Fällen über die Entnahmeringe. Die jeweils im Sinne der thermischen Schichtung bzw. der Temperatur am besten geeigneten Lade- und Entnahmeringe werden in jedem Zeitschritt neu bestimmt. Alle Schichten zwischen der Höhe der gegenwärtigen Ausströmung aus der Ladelanze bzw. des selektierten Laderings und der Höhe des selektierten Entnahmerings sind vom Adsorber- bzw. Systemmassenstrom betroffen. Dort werden

²²Englisch: *computational fluid dynamics, CFD*

²³Eine Kosimulation mit ANSYS Fluent ist für einige Betriebspunkte erfolgt. Dabei wurde das Adsorptionsmodul direkt mit einem detaillierten, zweidimensionalen CFD-Modell des Speichers gekoppelt (siehe Franke 2014).

²⁴Insbesondere spielt auch das Verhältnis zwischen Wärmeumsatz am Adsorber und Speichergröße eine entscheidende Rolle. Die Berechnung von Teillastbetriebspunkten benötigt deutlich länger als jene von Volllastbetriebspunkten.

²⁵Der Gesamtquerschnitt aller Kanäle im Adsorber ist typischerweise mindestens eine Größenordnung kleiner als der horizontale Speicherquerschnitt. Entsprechend ist im Speicher die vertikale Strömungsgeschwindigkeit um eine Größenordnung kleiner, und der (unerwünschte) Wärmetransport im Fluid hat einen wesentlichen Einfluss.

4. Klassische Zyklen, Stratisorp-Konzept und transiente Modellierung

in jedem externen Zeitschritt Δt Anteile der entsprechenden Schichten verschoben. Der zugehörige Faktor beträgt $\dot{m}\Delta t/m_{\text{htf}}^{\text{ly}}$. Maximal kann nur eine vollständige Schicht verschoben werden. Folglich darf dieser Faktor nicht größer als 1 werden. Damit sind die Zeitschritte nach oben begrenzt:

$$\Delta t \leq \frac{m_{\text{htf}}^{\text{ly}}}{\dot{m}} \equiv \frac{1}{\dot{m}} \frac{m_{\text{htf}}^{\text{stor}}}{n_{\text{ly}}} . \quad (4.53)$$

Die verschobenen Anteile werden anschließend im Sinne der fraktionellen Pfropfenströmung vollständig mit der jeweils in Strömungsrichtung liegenden Nachbarschicht vermischt.

Bei Heizer und Kühler erfolgen Entnahme und Einspeisung des Fluids bei jeweils festen Höhen am Schichtspeicher.²⁶ Der Heizermassenstrom zwischen Heizereinlass am Tankdeckel und tiefer liegendem Heizerauslass ist gegenüber dem Systemmassenstrom verringert und beträgt

$$\dot{m}_{\text{ht}} = \gamma_{\text{ht}} \dot{m} . \quad (4.54)$$

Analog beträgt der Kühlermassenstrom zwischen Kühlerreinlass am Tankboden und höher liegendem Kühlerauslass

$$\dot{m}_{\text{cl}} = \gamma_{\text{cl}} \dot{m} . \quad (4.55)$$

Die Verhältnisse γ_{ht} und γ_{cl} werden dabei als Heizer - bzw. Kühleranteil bezeichnet.

Damit betreffen die entsprechenden Pfropfenströmungen in jedem Zeitschritt jeweils dieselben Höhenabschnitte bzw. dieselben Schichten. Nach der anteiligen Verschiebung der betroffenen Schichten erfolgt wie beim Systemmassenstrom die Vermischung mit den benachbarten Schichten in Strömungsrichtung. Während des Zyklus werden die beschriebenen Pfropfenströmungen superponiert: Da sich der vom Systemmassenstroms beeinflusste Bereich ständig verschiebt, ergeben sich – je nach Strömungsrichtung positive und negative – Überlagerungen mit Heizer- und Kühlermassenstrom.

Der Vermischungsvorgang bei den fraktionellen Pfropfenströmungen hat wie im Adsorber – sofern der Verschiebungsfaktor nicht genau 1 beträgt – auch im Speichermodul eine künstliche, von der Diskretisierung abhängige und modellimmanente Irreversibilität zur Folge. Diese Entropieproduktion muss in der Entropiebilanz berücksichtigt werden und sollte gegenüber den physikalischen Irreversibilitäten vernachlässigbar sein.

Um im eindimensionalen Modell neben Wärmeleitung in Fluid und Behälterwand sowie erzwungener Konvektion in Folge der Hauptströmung auch die unerwünschte Konvektion (siehe z. B. Kleinbach, Beckman und Klein 1993) wie Auftriebseffekte bzw. Konvektionswalzen in Wandnähe, Einströmwirbel, Ansaugeneffekte am Rand der Lanze und Überschießen bei der Ausströmung aus Lanze oder Ladering abbilden zu können, wird eine *effektive Wärmeleitfähigkeit* eingeführt (Zurigat, Liche und Ghajar 1991; Zurigat, Maloney und Ghajar 1989; Taheri, Schmidt und Gabi 2015; Seubert, Fluri und Platzler 2014). Diese effektive Wärmeleitfähigkeit λ_{eff} ist in Abhängigkeit der Höhe – beispielsweise in Nähe von Fluidein- und -auslässen – gegenüber der tatsächlichen Wärmeleitfähigkeit des Wärmeträgerfluids überhöht. Durch diese Überhöhungen sollen näherungsweise jene Konvektions- und Konduktionseffekte, die nicht bereits durch die ideale Pfropfenströmung modelliert werden, abgebildet werden (siehe zu numerischen Untersuchungen bei Taheri, Schmidt und Gabi 2015; zu Weiterentwicklungen bei S. Bauer 2014; sowie zu Vorarbeiten bei Schwamberger, Joshi, Taheri et al. 2010). Die Parameter der Überhöhungsfunktion $\alpha(h)$ müssen in separaten CFD-Simulationen abgeschätzt (siehe Unterabschnitt 4.4.5) und auf ihre Sensitivitäten untersucht werden. Mit der abgeschätzten Überhöhungsfunktion $\alpha(h)$ gilt dann

$$\lambda_{\text{eff}}(h) \equiv \alpha(h) \lambda_{\text{htf}} . \quad (4.56)$$

Numerisch wurde der Speicher innerhalb von Projekt und Arbeitsgruppe in einer separaten Arbeit untersucht (Taheri 2014). Dennoch bleiben aufgrund der komplexen und je nach Betriebspunkt und

²⁶Für eine Nutzung des gesamten Speichervolumens zur Pufferung von Antriebswärme bei ausgeschalteter Wärmepumpe müsste die hydraulische Verschaltung derart erweitert werden, dass vom Heizer erwärmtes Fluid auch in der Nähe des Speicherbodens eingespeist werden kann.

Systemkonfiguration sowie während eines Zyklus stark veränderlichen Strömungssituationen und Speichergeometrien viele Fragen offen. Entsprechend können die Parameter der Überhöhungsfunktion nur grob abgeschätzt werden. Typischerweise erreicht die Überhöhungsfunktion $\alpha(h)$ im Bereich der Entnahmeringe Werte von ca. 100. Im Bereich der Ausströmung aus der Ladelanze stellt sich zwar nur eine etwas geringere Vermischung ein, doch vor Erreichen der richtigen Höhe ergibt sich schon eine relativ große Vermischung zwischen von unten eingespeistem, durchströmendem und kälterem, im Speicher bereits vorhandenem Fluid. Durch eine optimierte Geometrie (z. B. der Lanze oder der Kühlerein- und -auslässe) sollten diese Ansaugeneffekte²⁷ in die Lanze hinein reduziert werden. Zusammenfassend lässt sich weiterhin feststellen, dass turbulente Strömungen im Speicher unbedingt vermieden werden müssen, da der turbulenzinduzierte Wärmetransport ansonsten dominierend wäre und zu einer schnellen Destratifizierung führen würde (Taheri, Schmidt und Gabi 2015).

Die Fluidmasse im Speicher bleibt im Modell über die Zeit konstant, da das Speichermedium im geschlossenen System nur zyklert, d. h. zwar bei verschiedenen Höhen, aber gleichzeitig entnommen und wieder eingeschichtet wird. Damit verschwindet die linke Seite der Stoffbilanz (2.117). Das Fluidvolumen im Speicher bleibt aufgrund starker Temperaturänderungen im Speicher und der temperaturabhängigen Fluidichte in der Realität dennoch nicht konstant. Deshalb muss in einem realen, geschlossenen Speicher ein Ausdehnungsgefäß verbaut werden. Im eindimensionalen Modell werden Volumen und Dichte des Wärmeträgerfluids ρ_{htf} als konstant angenommen. Bei den Überlegungen zur thermischen Schichtung, bei der Ableitung der effektiven Wärmeleitfähigkeit λ_{eff} und innerhalb des zweidimensionalen CFD-Modells (Boussinesq-Approximation, siehe z. B. Homan und Soo 1997; oder Bouhdjar und Harhad 2002) müssen die temperaturabhängigen Dichteänderungen jedoch berücksichtigt werden.

Die Energiebilanz jedes Fluidpfropfens umfasst neben den Wärmeströmen an die zwei benachbarten Fluidpfropfen aufgrund der Wärmeleitung im Fluid und in der Speicherwand zusätzlich die Wärmeverluste durch die Wand an die Umgebung. Die Energiebilanz führt wie im Falle des Adsorbers auf gekoppelte Differentialgleichungen, die für jeden externen Zeitschritt Δt mittels eines Differentialgleichungslösers und einer internen variablen Schrittweite gelöst werden (Dormand-Prince-Paar der Ordnung (4, 5) mit adaptiver Schrittweitensteuerung, siehe Dormand und Prince 1980). Als Lösung ergibt sich neben dem Wärmestrom an die Umgebung die vertikale Temperaturverteilung und die Entropieproduktion im Speicher. Die Fluidströmung in Folge des Hauptfluid- bzw. Adsorberkreislaufs sowie des Heizer- und Kühlerkreislaufs und die Auswirkungen auf das Temperaturprofil werden in jedem externen Zeitschritt zuvor separat berechnet.

Dem eindimensionalen Speichermodell liegen weiterhin die folgenden Überlegungen und Annahmen zugrunde (Zurigat, Liche und Ghajar 1991; Taheri 2014):

1. Die Wärmeübertragung von und zu benachbarten Schichten wird nur über eine effektive Wärmeleitung λ_{eff} modelliert, die sowohl die konduktive Wärmeübertragung durch Fluid und Speicherwand als auch jenen (unerwünschten) Anteil der konvektiven Wärmeübertragung umfasst, der nicht über Schichtbewegungen im Sinne der oben beschriebenen idealen fraktionellen Pfropfenströmung im Speicher abgebildet wird.
2. Durch die Temperaturschichtung bzw. die Stratifizierung im Speicher werden unerwünschte Konvektionseffekte und -walzen stark unterdrückt. Temperaturinversionen – d. h. Bereiche, in denen die Fluidtemperatur nicht monoton mit der Speicherhöhe zunimmt – treten nur selten und unter besonderen (ungünstigen) Betriebsbedingungen oder Speicherkonfigurationen auf. Da sie instabil sind, bauen sich Inversionen unter starker Vermischung und bei entsprechenden exergetischen Verlusten rasch wieder ab.
3. Auf jeder Höhe des Speichers entsprechen sich die Temperaturen des Fluids und die des angrenzenden Wandabschnitts (Newton 1995, siehe Abschnitt 2.2.2). Diese Annahme ist zulässig, wenn der Wärmeübergang zwischen Fluid und Wand im Vergleich zu der Wärmeleitung

²⁷Englisch: suction

4. Klassische Zyklen, Stratisorp-Konzept und transiente Modellierung

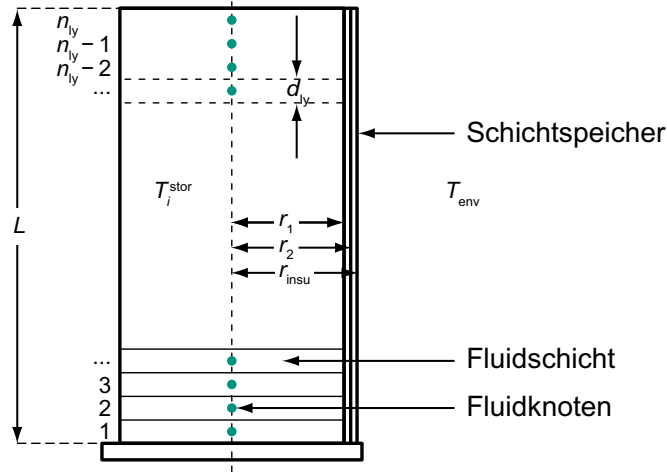


Abbildung 4.9.: Eindimensionales Modell des Schichtspeichers

durch die Wand groß ist. Wegen der deutlich größeren Übertragungsfläche beim Fluid-Wand-Wärmeübergang im Vergleich zur Querschnittsfläche der (dünnen) Wand bei der Wärmeleitung in der Wand ist diese Näherung nicht nur im Falle eines Kunststofftanks mit geringer Wärmeleitfähigkeit gültig, sondern auch bei einem Metalltank mit höherer Wärmeleitfähigkeit.

Die Berechnung eines Zeitschritts umfasst die sequentielle Berechnung der drei Massenströme in Form idealer Pfropfenströmungen für den Hauptmassenstrom zum Adsorber sowie für Heizer- und Kühlermassenströme, der Vermischung im Speicher aufgrund von Wärmeleitung und (unerwünschter) Konvektion sowie der Wärmeverluste über die Speicherwände (Zylinderhülle, Boden, Deckel).

Zu den oben genannten Wärmetransportmechanismen wird im Folgenden das für das Speichermodell zu lösende Gleichungssystem (erzwungene Konvektion, unerwünschte Konvektion, Konduktion, Verluste) angegeben.

Für das Differentialgleichungssystem zur Bestimmung der Temperaturänderung der einzelnen Speicherknotten (bzw. Fluidschichten im Speicher) durch Vermischung und Verluste an die Umgebung werden zur Vereinfachung der Notation Konstanten definiert. Unter Verwendung der Schichtdicke

$$d_{ly} = \frac{L}{n_{ly}} , \quad (4.57)$$

des Außenradius' der Isolationsschicht

$$r_{insu} = r_2 + d_{insu} \quad (4.58)$$

und der Flächen

$$A_{cap} = \pi r_1^2 \quad \text{und} \quad A_{ly} = 2\pi r_2 d_{ly} \quad (4.59)$$

sowie der Wärmedurchgangskoeffizienten

$$U_{wall} = \left(\frac{r_2}{\lambda_{insu}} \ln \frac{r_{insu}}{r_2} + \frac{r_2}{r_{insu}} \frac{1}{h_{env}} \right)^{-1} , \quad U_{cap} = \left(\frac{d_{insu}}{\lambda_{insu}} + \frac{1}{h_{env}} \right)^{-1} , \quad (4.60)$$

$$(4.61)$$

und der additiven Wärmeleitfähigkeit aufgrund der Konduktion in der Speicherwand

$$\Delta\lambda = \lambda_{wall} \frac{\pi(r_2^2 - r_1^2)}{A_{cap}} , \quad (4.62)$$

werden die folgenden Konstanten definiert:

$$X \equiv \frac{U_{\text{cap}} A_{\text{cap}}}{m_{\text{htf}}^{\text{ly}} c_{\text{htf}}}, \quad Y \equiv \frac{(\lambda_{\text{eff}} + \Delta\lambda) A_{\text{cap}}}{m_{\text{htf}}^{\text{ly}} c_{\text{htf}} d_{\text{ly}}}, \quad (4.63)$$

$$Z \equiv \frac{U_{\text{wall}} A_{\text{ly}}}{m_{\text{htf}}^{\text{ly}} c_{\text{htf}}} \quad \text{und} \quad Y_2 \equiv -2Y. \quad (4.64)$$

Bei der Berechnung des Wärmedurchgangs durch die Speicherwand U_{wall} wird der Wärmeleitwiderstand U^{-1} in radialer Richtung eines Hohlzylinders verwendet (siehe z. B. Baehr und Stephan 2013, S. 8). Mit $\Delta\lambda$ wird in (4.63) eine *additive Wärmeleitfähigkeit* bezeichnet, mit der die vertikale Wärmeleitung innerhalb der Speicherwand bezogen auf die Gesamtquerschnittsfläche des Behälters berücksichtigt wird (siehe Abschnitt 2.2.2 Newton 1995). Da $\lambda_{\text{eff}}(h)$ eine Funktion der Speicherhöhe h ist, haben Y und Y_2 für jede Speicherschicht einen distinkten Wert.

Damit ergibt sich die Differentialgleichung für die Temperatur des untersten Fluidknotens im Speicher T_1^{stor} unter Verwendung der Lufttemperatur der Umgebung T_{env} zu

$$\frac{dT_1^{\text{stor}}}{dt} = (Y - Z - X)T_1^{\text{stor}} + YT_2^{\text{stor}} + (Z + X)T_{\text{env}} \quad (4.65)$$

Die Differentialgleichung für die Temperatur der i . Fluidschicht T_i^{stor} lautet

$$\frac{dT_i^{\text{stor}}}{dt} = YT_{i-1}^{\text{stor}} + (Y_2 - Z)T_i^{\text{stor}} + YT_{i+1}^{\text{stor}} + ZT_{\text{env}}. \quad (4.66)$$

Schließlich lautet die Differentialgleichung für die Temperatur der obersten Schicht

$$\frac{dT_{n_{\text{ly}}}^{\text{stor}}}{dt} = (Y - Z - X)T_{n_{\text{ly}}}^{\text{stor}} + YT_{n_{\text{ly}}-1}^{\text{stor}} + (Z + X)T_{\text{env}}. \quad (4.67)$$

Die ein- und auslaufenden Wärmeströme sowie deren Parametrisierung sind in Abbildung 4.10 visualisiert.

4.4.5. Abschätzung der Überhöhungsfunktion der effektiven Wärmeleitfähigkeit des Wärmeträgerfluids

Im Betrieb baut sich die thermische Schichtung schneller ab, als dies durch die Wärmeleitung in Fluid und Wand allein erklärt werden kann. Deshalb muss die bei der kontinuierlichen Ein- und Ausschichtung des Wärmeträgerfluids induzierte unerwünschte Konvektion berücksichtigt werden, die nicht im Rahmen der idealen Pfropfenströmung abgebildet wird. Dazu wird wie in Unterabschnitt 4.4.4 beschrieben eine effektive Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{\text{eff}}(h)$ (siehe (4.56)) eingeführt, die um einen höhenabhängigen Faktor gegenüber der tatsächlichen (Material-)Wärmeleitfähigkeit des Fluids erhöht ist. Als einfacher Ansatz für den Verlauf der Überhöhungsfunktion $\alpha(h)$ über die Höhe werden superponierte Gauß-Kurven gewählt. Deren Mittelpunkte liegen bei den Ein- und Auslässen der drei Massenströme zu Adsorber, Heizer und Kühler (siehe auch die eingefärbten Rechtecke links am Speicher in Abbildung 4.7), da insbesondere bei Einlässen besonders viel Fluidmischung mit negativen Auswirkungen auf die Schichtung entsteht. Auch bei den Auslässen können sich Bereiche erhöhter Vermischung ausbilden, z. B. durch Jets angesaugten Fluids. Im Modell bedeutet dies einen lokal erhöhten Wärmeaustausch zwischen den entsprechenden Speicherschichten. Ein beispielhafter Verlauf der (überhöhten) effektiven Wärmeleitfähigkeit ist in Abbildung 4.11 über die Höhe des Schichtspeichers aufgetragen.

Die explizite Form der Funktion für die Vermischungsüberhöhung $\alpha(h)$ zur Bestimmung der effektiven Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{\text{eff}}(h)$ auf Basis der superponierten Gauß-Kurven in Abhängigkeit der Höhe h ist

$$\alpha(h) = \sum_{i=1}^6 \kappa_i \exp\left(-\frac{(h - \mu_i)^2}{2\sigma_i^2}\right). \quad (4.68)$$

4. Klassische Zyklen, Stratisorp-Konzept und transiente Modellierung

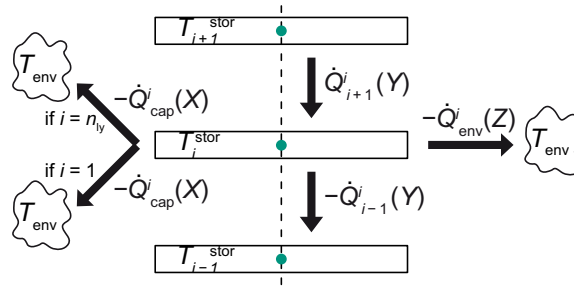


Abbildung 4.10.: Wärmebilanz für einen Fluidknoten im Speicher. Die Pfeilrichtung deutet jeweils in die dominierende Richtung der ein- und auslaufenden Wärmeströme. Der primäre Teil der Konvektion wird durch die von außen aufgeprägte Strömung verursacht und direkt über die entsprechende idealen Pfropfenströmung abgebildet. Dabei werden die Pfropfen entsprechend der Hauptmassenströme durch Adsorber, Heizer und Kühler anteilig verschoben. Die sekundären Effekte der Konvektion und die vertikale Wärmeleitung in Fluid sowie in der angrenzenden Wand werden durch die Wärmeströme $Q_{i\pm 1}^j(Y)$ abgebildet. Der Wärmestrom $Q_{env}^j(Z)$ bezeichnet die Verluste über die dem jeweiligen Speicher-knoten entsprechenden Abschnitte des Zylindermantels. Der Wärmestrom $Q_{cap}^j(X)$ verschwindet nur für die erste (unterste) oder n_{ly} . (oberste) Speicherschicht nicht und bezeichnet die Verluste über Tankboden bzw. -deckel an die Umgebung.

Die Mittelpunkte der Gauß-Kurven μ_i , $i = 1, \dots, 6$, liegen jeweils auf Höhe der sechs verwendeten Speicherein- bzw. -auslässe für das Wärmeträgerfluid, in deren Umgebung eine erhöhte Vermischung angenommen wird.

Außer bei der passiven Schichtladelanze betragen die maximalen Überhöhungen der Gauß-Kurven jeweils $\kappa_i = \kappa$, und die Breiten der Überhöhungen betragen $\sigma_i = \sigma$. Breiten und Höhen sind damit für alle Gauß-Kurven gleich. Bei Verwendung einer Schichtladelanze wird eine Gauß-Kurve halber Höhe ($\kappa_i = \kappa/2$) und doppelter Breite ($\sigma_i = 2\sigma$) verwendet, deren Maximum bei der jeweiligen Einschichthöhe liegt. Damit wird der verbreiterten Einströmregion Rechnung getragen, da das Fluid die Ladelanze durch mehrere Öffnungen, aber gleichzeitig aufgrund der entsprechend größeren Öffnungsfläche mit reduzierter Strömungsgeschwindigkeit verlässt.²⁸

Gegenüber dem Systemmassenstrom durch den Adsorber \dot{m} sind die Massenströme durch Heizer und Kühler aufgrund der Faktoren γ_{ht} und γ_{cl} deutlich kleiner. Dies wird bei der Berechnung der effektiven Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{eff}(h)$ jedoch nicht berücksichtigt: Höhe und Breite der Überhöhung werden gleich wie für den Systemmassenstrom gewählt. Unter der Voraussetzung, dass die maximale Überhöhung für den Adsorber belastbar bestimmt werden kann, erhält man folglich verringerte Systemeffizienzen, da die Vermischung bei den Ein- und Auslässen von Heizer und Kühler überschätzt werden. Insbesondere durch die Superposition der verschiedenen Gauß-Kurven erhält man auf diese Weise deutlich stärkere Überhöhungen. Beispielhaft ist die effektive Wärmeleitfähigkeit λ_{eff} in Abbildung 4.11 für einen Zeitpunkt im Desorptionshalbzyklus über der Höhe des Speichers h aufgetragen.

Erfolgt die Einschichtung über Beladeringe, so wird eine erhöhte Wärmeleitfähigkeit am Ort des Ringauslasses und am Ort der tatsächlichen Einschichtung auf Höhe der temperaturgleichen Schicht angenommen. Im gesamten Bereich dazwischen ist die Vermischung konstant um κ erhöht. Gleichzeitig durchströmt das einlaufende Fluid den Höhenbereich zwischen Beladering und der

²⁸Dies gilt zumindest bei schlanken Speichern, deren Querschnitt weitgehend von der hier abgebildeten Ladelanze mit konstantem Durchmesser ausgefüllt wird. Andernfalls können Ringe mit großen Durchmessern verwendet werden, bei denen die Einströmgeschwindigkeit in den Speicher durch eine Vielzahl von Auslassöffnungen geringer sein kann als bei der Ladelanze.

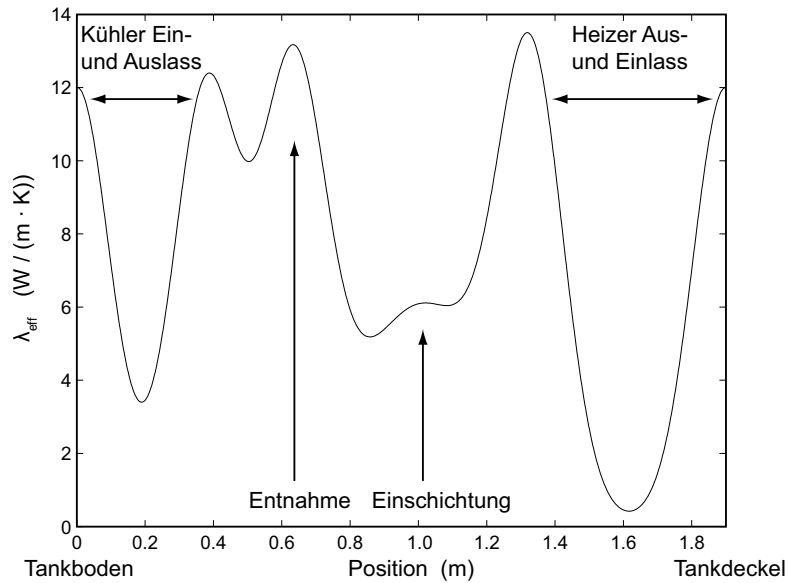


Abbildung 4.11.: Effektive Wärmeleitfähigkeit λ_{eff} im Schichtspeicher aufgetragen über der Höhe (beispielhaft für einen Zeitpunkt im Desorptionshalbzyklus). Die Höhe der Gauß-Kurven für die Überhöhungsfunktion beträgt $\kappa = 100$ und die Breite $\sigma = 0.05L$, also 5 % der Speicherhöhe. Zudem liegt die tatsächliche Wärmeleitfähigkeit des betrachteten Thermoöls (Sasol 2014, ca. 0.129 bis 0.111 W/(m · K) im relevanten Temperaturbereich von 40 °C bis 200 °C) zugrunde. Hier wird der Fall mit der passiven Schichtladelanze betrachtet. Für die Ladelanze beträgt die maximale Überhöhung bei der jeweils aktuellen Einströmhöhe aus der Ladelanze nur $\kappa = 50$, die Breite jedoch $\sigma = 0.1L$.

Schicht passender Temperatur ungehindert. Außerhalb des Bereichs von Beladung bis zur tatsächlichen passenden Schicht schließen sich Abfälle entsprechend der Gauß-Kurve an. Diese Vorstellung gründet auf experimentellen Ergebnissen: Mit dem BOS-Verfahren (Background-Oriented Schlieren) können zwischen Ringaustritt und tatsächlicher Einschichthöhe Schleier aufgrund der Brechungsindexunterschiede des Fluids unterschiedlicher Dichte bzw. Temperatur beobachtet werden (Joshi 2015). Folglich liegt eine Auftriebsströmung vor, die nur teilweise vermischt wird.

Damit genügen zwei Simulationsparameter (κ, σ) für die Berechnung der Überhöhungsfunktion. Darüber hinaus werden die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{\text{htf}}(T)$ und die adaptive Wärmeleitfähigkeit durch die Wand $\Delta\lambda$ aus (4.63) berücksichtigt.

Für alle Speicherknotten (bzw. dazwischen) wird in jedem Zeitschritt die effektive Wärmeleitfähigkeit berechnet und in (4.63) zur Berechnung der Vektoren \mathbf{Y} und \mathbf{Y}_2 verwendet. Damit können die Wärmeströme zwischen den Schichten in Abhängigkeit von den gegenwärtig Lade- und Entnahmhöhen und schließlich Temperaturverteilung und Destratifizierung im Speicher bestimmt werden.

Aus CFD-Simulationen (Taheri 2014) wurde ein typischer, jedoch konfigurations- und betriebsabhängiger Wert für die maximale Überhöhung der Gauß-Kurve κ im Bereich von ca. 100 abgeschätzt. Dies bedeutet, dass die effektive Wärmeleitfähigkeit im Bereich von Ein- und Auslässen maximal um diesen Wert erhöht wird. Durch die Superposition mehrerer Überhöhungskurven können jedoch deutlich höhere Überhöhungen erreicht werden. Für die Ableitung des Erhöhungsfaktors existiert bisher jedoch keine exakte Methodik, um die Modellreduktion von zweidimensionaler CFD-Simulation zum eindimensionalen Effektivmodell vorzunehmen.

4. Klassische Zyklen, Stratisorp-Konzept und transiente Modellierung

Andere Effekte wie die Vermischung von einlaufendem Fluid beim Durchlaufen von Fluidschichten bis zur passenden Temperatur, Konvektionswalzen in Nähe der Behälterwand oder Ansaugeffekte an der Schichtladelanze sind im hier beschriebenen Modell nicht berücksichtigt. Es wurden zwar Erweiterungen des eindimensionalen Modells untersucht, mit denen diese Effekte prinzipiell berücksichtigt werden können (S. Bauer 2014), diese konnten jedoch mangels hochaufgelöster experimenteller oder simulierter Daten bisher nicht sinnvoll parametrisiert werden. Eine weitere Möglichkeit besteht in der direkten Kopplung mit einem CFD-Modell, was allerdings sehr zeitaufwändig ist (siehe Franke 2014).

4.5. Entropieanalyse im transienten Modell

Entsprechend zum stationären Modell kann im transienten Modell neben der Energiebilanz auch die Entropiebilanz inklusive aller Irreversibilitäten aufgestellt werden.²⁹ Neben den in Abschnitt 3.2 und Unterabschnitt 3.3.2 vorgestellten Irreversibilitäten werden zusätzlich noch weitere Terme berücksichtigt. Dazu gehören die Entropieproduktionen aufgrund

- der Destratifizierung des Temperaturprofils bzw. die physikalische Dissipation im Speicher, verursacht durch unerwünschte Konvektion (Vermischung) und Konduktion (in Abbildung 5.34 aufgeteilt nach Halbzyklen und mit $\text{stor}_{\text{mixing,ads}}$ bzw. $\text{stor}_{\text{mixing,des}}$ bezeichnet),
- der numerischen Dissipation im Speicher aufgrund der fraktionellen Pfropfenströmungen zur Abbildung des Systemmassenstroms zum Adsorber sowie der Massenströme zu Heizer und Kühler (in Abbildung 5.34 mit stor_{num} bezeichnet),
- die numerische Dissipation im Adsorber aufgrund der fraktionellen Pfropfenströmung des Adsorbermassenstroms (mit htf_{num} bezeichnet),
- der Wärmeströme zwischen den Adsorberknoten entlang der Durchströmungsrichtung des Wärmeträgerfluids (mit $\text{cross} : \perp$ bezeichnet),
- der Wärmeströme zwischen Adsorber und Kammer sowie zwischen Kammer und Verdampfer bzw. Kondensator ($\text{ads}-\text{c}$ bezeichnet die Irreversibilitäten für die Wärmeströme zwischen Adsorber und Kammer; die Wärmeströme zwischen Kammer und Verdampfer oder Kondensator sind in den Simulationen null gesetzt),
- der Stoffströme zwischen Kammer und Adsorber bei geschlossenem Ventil bzw. der Temperaturänderung des Adsorptivs (mit $\text{valve}-\text{closed}$ bezeichnet)
- der treibenden Temperaturdifferenzen in Verdampfer und Kondensator zwischen Wärmeträgerfluid und Wärmeübertrager bzw. Arbeitsfluid (Wärmeübertrager und Arbeitsfluid liegen im Modell auf derselben Temperatur, diese Irreversibilitäten werden in Abbildung 5.34 mit ev_{hx} und cd_{hx} bezeichnet) und schließlich
- der treibenden Temperaturdifferenzen zwischen Wärmeträgerfluid und der Rohrknoten, die die sensible Masse der Verrohrung zwischen Speicher und Adsorber abbilden (mit $\text{htf}-\text{pi}$ bezeichnet).

Die treibenden Temperaturdifferenzen am Adsorber verursachen Irreversibilitäten, die in Abbildung 5.34 für beide Halbzyklen separiert mit $\text{ads}_{\text{hx,ads}}$ und $\text{ads}_{\text{hx,des}}$ bezeichnet werden. Diese Irreversibilitäten entsprechen teilweise den im stationären Modell auftretenden Irreversibilitäten $\text{rec}_{\text{drv,ads}}$ und $\text{rec}_{\text{drv,des}}$; ht_{ext} , ht_{fix} und ht_{drv} sowie cl_{ext} , cl_{fix} und cl_{drv} . In den Irreversibilitäten des stationären Modells sind jedoch auch die Verluste im Wärmerückgewinnungssystem subsummiert.

²⁹Teile der Entropiebilanz wurde im Rahmen einer studentischen Arbeit von Tallafuss (2012) implementiert.

Die Entropieproduktion in einem externen Zeitschritt Δt_{ext} durch die unerwünschte Vermischung im Speicher zum Zeitpunkt t_j berechnet sich nach der Formel

$$\Delta S_{\text{irr}}^{\text{stor,mixing}}(t_j) = \sum_{i=1}^{n_{\text{ly}}} m_{\text{ly}} c_{\text{htf}} \log \frac{T_i^{\text{stor}}(t_j)}{T_{\text{stor},i}(t_{j-1})}, \quad (4.69)$$

wobei $T_i^{\text{stor}}(t_j)$ und $T_i^{\text{stor}}(t_{j-1})$ die Temperaturen einer Speicherschicht nach bzw. vor dem betrachteten j . Zeitschritt darstellen. Um die Gesamtirreversibilität für einen Zyklus zu erhalten, muss $\Delta S_{\text{irr}}^{\text{stor,mixing}}(t_j)$ noch über alle Zeitschritte eines Zyklus aufsummiert werden.

Bei der Analyse der entropischen Verluste bzw. der Effizienzen müssen folgende Limitierungen des Modells berücksichtigt werden:

1. Innerhalb des Wärmeträgerfluids im Adsorber sind auch in einem realen System (physikalische) Vermischungsvorgänge vorhanden. Da sich die numerische Dissipation zwischen den Fluidpfropfen im Adsorber jedoch nicht einstellen, sondern nur über die Anzahl der Fluidknoten n_{hx} beeinflussen lässt, muss die entsprechende Irreversibilität bei den Auswertungen berücksichtigt und gegebenenfalls – falls ihr Anteil zu groß ist – herausgerechnet werden. Dazu können Simulationen mit einer sehr großen Anzahl von Adsorber- und Fluidknoten n_{hx} dienen.
2. Weiterhin ist die Vermischung im Speicher unabhängig von Systemmassenstrom sowie ebenfalls unabhängig von den Heizer- und Kühlermassenströmen. Damit ist sowohl von einer systematischen Unterschätzung der Effizienzen bei niedrigen Leistungen und Massenströmen als auch von einer Überschätzung bei hohen Leistungen und Massenströmen auszugehen. Bei niedrigen und hohen Massenströmen wird die gleiche Vermischungsüberhöhung verwendet wie im Referenzfall für mittlere Massenströme und es fallen im Speicher entsprechend auch die gleichen exergetischen Verluste an.
3. Schließlich ist die Vermischung im Speicher weder mit numerischen Strömungssimulationen noch mit experimentellen Befunden ausreichend validiert und kann im Modell nur abgeschätzt werden.

4.6. Zyklensteuerung und -umschaltung

Bei einer Zweiadsorber-Adsorptionsmaschine erfolgt die Halbzyklusumschaltung typischerweise zeitgesteuert, da wegen der (teilweisen) Wärmerückgewinnung Adsorptions- und Desorptionshalbzyklus gleich lang sein müssen. Nur dann kann die im Adsorptionshalbzyklus an einem Adsorber freier werdende Wärme direkt zur Regeneration des zweiten Adsorbers verwendet werden. Auch die in Abschnitt 4.1.2 beschriebene optimal verzögerte Rücklaufumschaltung erfordert einen solchen symmetrischen Betrieb. Es muss (und kann) folglich nur eine Halbzyklendauer festgelegt werden.³⁰ Da die Öffnung des Ventils (sofern vorhanden) meist druckbasiert und nicht zeitgesteuert erfolgt, muss neben dieser Halbzyklendauer nur noch der verwendete Massenstrom bestimmt werden. Über die Variation diese beiden Stellgrößen kann die Nutzleistung in Abhängigkeit von *Temperaturhub* (der Temperaturdifferenz zwischen Kondensator und Verdampfer) und *Temperaturschub* (der Differenz zwischen maximaler Antriebs- und minimaler Rückkühltemperatur) der Maschine moduliert werden.

³⁰Dieser symmetrische Betrieb erlaubt die Simulation einer Zweiadsorbermaschine mit der expliziten Berechnung von nur einem Adsorber, da sich beide Adsorber abgesehen von einer zeitlichen Verschiebung um einen Halbzyklus identisch verhalten. Zur Einsparung von Rechenzeit ist dies im Modell auf diese Weise implementiert. Bei der Simulation von Verdampfer bzw. Kondensator muss dies entsprechend berücksichtigt werden, d. h. die Zustände dieser Komponenten bleiben über den Desorptionshalbzyklus bzw. den Adsorptionshalbzyklus in der Simulation unverändert, da beide Komponenten in der Realität in jedem Halbzyklus mit einem der beiden Adsorber gekoppelt werden und sich nach jedem Halbzyklus in beiden Komponenten wieder die gleichen Zustände einstellen.

4. Klassische Zyklen, Stratisorp-Konzept und transiente Modellierung

Damit ist eine einfache Regelung möglich. Für eine geforderte Nutzleistung werden Massenstrom und Halbzyklendauer idealerweise dann derart eingestellt, dass die Effizienz einer gegebenen Maschine maximal wird.

Im Falle des Stratisorp-Zyklus mit einem Adsorber entfällt üblicherweise die Bedingung zur symmetrischen Betriebsweise: Adsorptions- und Desorptionshalbzyklus können unterschiedliche Längen haben. Neben der Variation des Massenstroms und der (nicht notwendigerweise zeitbasierenden) Abbruchbedingungen der Halbzyklen kann die Adsorptionswärmepumpe auch über das Kriterium zur Bestimmung des jeweils zur Fluidentnahme verwendeten Rings an verschiedene Betriebspunkte angepasst werden. In Abhängigkeit von der Adsorbentemperatur wird eine Solltemperatur T_{set} festgelegt, die im Adsorptions- bzw. Desorptionshalbzyklus größer bzw. kleiner als die Temperatur des extrahierten Fluids sein muss. Durch Ausnutzung dieser Freiheitsgrade in den Parametern der Betriebsführung soll die Regelung gewährleisten, dass das System die gewünschte Nutzleistung mit größtmöglicher Effizienz erbringt. Dazu müssen alle Parameter gleichzeitig für die Optimierung herangezogen werden; eine separierte Optimierung ist aufgrund der im Bezug auf die Systemeffizienz stark interagierenden Parameter nicht möglich.

Werden die treibenden Temperaturdifferenzen verringert, so sinkt die Leistung und gleichzeitig erhöht sich typischerweise die Effizienz des Systems³¹. Gleichsam verringert sich die Leistung durch Verlängerung der Halbzyklenlänge; und die Effizienz kann sich durch die weitere Annäherung an den Gleichgewichtszustand erhöhen, sofern die Verluste im Speicher noch nicht überwiegen. Für die Regelung eines realisierten Systems wird es im Teillastbetrieb wichtig sein, die optimale Kombination aus Zyklendauer, treibenden Temperaturdifferenzen und Massenstrom zu wählen, die die höchste Effizienz gewährleistet.³² Die Zyklendauer wird über ein Abbruchkriterium bestimmt, das zeit-, temperatur- oder beladungsgeführt gewählt werden kann. In den letzteren beiden Fällen wird eine Differenz gewählt – beispielsweise die Temperaturdifferenz zwischen Vor- und Rücklauf –, bei deren Unterschreitung die Halbzyklen beendet werden und die Umschaltung erfolgt.

4.6.1. Bestimmung der Solltemperatur zur Selektion eines Entnahmerings

Über die treibenden Temperaturdifferenzen zwischen Adsorber und Wärmeträgerfluid kann beim Stratisorp-Zyklus die Leistung und die Effizienz beeinflusst werden. Dazu wird mittels einer Temperaturdifferenz ΔT in einer im Folgenden näher beschriebenen Weise eine Solltemperatur T_{set} nach (4.70) festgelegt, die entweder kleiner gleich (Adsorptionshalbzyklus, Adsorber wird gekühlt) oder größer gleich (Desorptionshalbzyklus, Adsorber wird geheizt) der Temperaturen im Adsorber (oder der Temperatur eines Fluidknotens im Adsorber) ist.

Die Temperaturdifferenz ΔT stellt dabei die minimale treibende Temperaturdifferenz am Adsorber dar, solange nicht der unterste Ring (Adsorption) oder oberste Ring (Desorption) des Speichers erreicht ist. Die Solltemperatur wird dazu verwendet, möglichst passend temperiertes Wärmeträgerfluid aus dem Speicher zu entnehmen. Durch die endliche Anzahl von Entnahmeringen ist dies nur näherungsweise möglich, und die treibenden Temperaturdifferenzen am Adsorber sind stets größer als minimal vorgegeben.

Entsprechend steigen die resultierenden treibenden Temperaturdifferenzen bei einer abnehmenden Anzahl an Ringen, da dann nur weniger Temperaturniveaus zugreifbar sind, und die Nutzleistung nimmt bei gleicher vorgegebener minimaler Temperaturdifferenz zu.

³¹Sind die zeitabhängigen Verluste im Speicher durch Konduktion und Konvektion sowie durch Wärmeverluste klein gegenüber den Verlusten in Folge der treibenden Temperaturdifferenzen am Adsorber, so erhöht sich die Effizienz durch eine Verringerung dieser treibenden Temperaturdifferenzen. Bei sehr kleinen Nutzleistungen steigen die Wärmeverluste pro Zyklus durch die verlängerten Zeiten an. Zusätzlich steigt die Entropieproduktion durch Wärmeleitung und Konvektion im Speicher. Damit ergibt sich trotz kleinerer Nutzleistungen schließlich eine verringerte Effizienz.

³²Das gegenwärtig implementierte Modell wird in dieser Arbeit primär zum Verständnis der Parameter und ihrer Wechselwirkungen sowie zur Identifikation einfacher Regelungsschemata verwendet. Die (systematische) Regelloptimierung bleibt Folgearbeiten vorbehalten.

In den Simulationen ist es nur bei vielen Ringen sinnvoll, eine nicht-verschwindende Temperaturdifferenz zwischen Adsorbtemperatur und Solltemperatur vorzugeben. Bei wenigen Ringen genügen die sich automatisch aus den Temperaturdifferenzen zwischen den Ringen vorgegebenen treibenden Temperaturdifferenzen bereits, und die Solltemperatur wird direkt auf die Adsorbtemperatur gesetzt ($\Delta T = 0$). Freilich kann dann diese (verschwindende) Temperaturdifferenz auch nicht mehr zur Leistungsvariation eingesetzt werden.

Wichtig ist hierbei noch, die thermische Länge des Adsorbers und den Verlauf der Temperaturdifferenzen entlang des Adsorbers zu betrachten. Die Temperaturspreizung über den Adsorber entlang der Durchströmungsrichtung des Wärmeträgerfluids, d. h. die Temperaturdifferenz zwischen erstem und letztem Fluidknoten im Adsorber, ist in vielen Betriebszuständen deutlich größer als die maximale treibende Temperaturdifferenz. Dies bedeutet, dass der Adsorber aufgrund guter Wärmeübertragungseigenschaften trotz geringer treibender Temperaturdifferenzen bei geringem Systemmassenstrom eine große Wärmemenge vom Fluid aufnimmt oder an das Fluid abgibt. In der Folge erfährt das Fluid eine große Temperaturänderung, die einen geringen Hilfsenergieverbrauch (Pumpenergie) ermöglicht und idealerweise auf die typische Temperaturdifferenz zwischen zwei benachbarten Ringen im Speicher abgestimmt werden kann. Letzteres kann die bei der Wiedereinschichtung des Fluids auftretende Vermischung im Speicher verringern.

Die Temperaturen des Wärmeträgerfluids lassen sich sowohl in Experimenten als auch in einem späteren Serienmodell relativ einfach, kostengünstig und hinreichend genau bestimmen. Eine Temperaturmessung an Wärmeübertrager bzw. Adsorbens (was im Modell einer Messung an den Adsorberknoten entspricht) ist in der Praxis wesentlich aufwändiger, da lokal große Temperaturunterschiede auftreten können und auch die thermische Ankopplung der Sensoren insbesondere bei einem mikroporösen Komposit schwierig ist. Zusätzlich können in der Simulation bei Verwendung der Fluidtemperaturen zur Bestimmung der Solltemperatur die erwünschten geringen treibenden Temperaturdifferenzen und entsprechend relativ hohe Systemeffizienzen erreicht werden.

Daher wird die Fluidtemperatur an einem bestimmten Punkt im Adsorber für die Sollwertbestimmung verwendet. Im Spannungsfeld zwischen Schnelligkeit und Stabilität der Betriebsführung hat sich die Messung bei 25 % der Adsorberlänge in Durchströmungsrichtung³³ bewährt. Folglich wird die Solltemperatur T_{set} bestimmt als die Temperatur des i . Fluidknotens T_i^{htf} abzüglich bzw. zuzüglich einer festen Temperaturdifferenz ΔT im Adsorptionshalbzyklus respektive im Desorptionshalbzyklus:

$$T_{\text{set}} = \begin{cases} T_i^{\text{htf}} - \Delta T, & i = [0.25n + 0.5], \quad \text{Adsorption,} \\ T_i^{\text{htf}} + \Delta T, & i = [0.75n + 0.5], \quad \text{Desorption.} \end{cases} \quad (4.70)$$

Bei der Kühlung des Adsorbers – d. h. im Adsorptionshalbzyklus – wird stets der höchstliegende Entnahmering selektiert, über den Fluid extrahiert werden kann, dessen Temperatur kleiner als die Solltemperatur T_{set} ist. Im Zeitverlauf sinkt die Solltemperatur ab, und die Fluidtemperatur am jeweiligen Entnahmering steigt durch Einschichtung des vom Adsorber zurückkehrenden, erwärmten Fluids an. Bevor die Solltemperatur die Fluidtemperatur unterschreitet, wird grundsätzlich auf den nächsttieferen Entnahmering umgeschaltet. In Ausnahmefällen können auch Ringe übersprungen werden. Ist schließlich der niedrigste Entnahmering am Kühlereinlass erreicht, so wird dort bis zum Ende des Adsorptionshalbzyklus Fluid entnommen.

Während des Desorptionshalbzyklus wird der Adsorber geheizt. Entsprechend wird immer der niedrigste Entnahmering gewählt, über den Fluid mit einer Temperatur größer als T_{set} extrahiert werden kann. Im Zeitverlauf steigt genau entgegengesetzt zu den Abläufen im Adsorptionszyklus die Solltemperatur. Die Fluidtemperatur am jeweiligen Entnahmering sinkt durch Einschichtung des vom Adsorber zurückströmenden, abgekühlten Fluids. Bevor sich nun Solltemperatur und Fluidtemperatur am Entnahmering kreuzen, wird grundsätzlich auf den nächsthöheren Entnahmering

³³Dabei muss die Umkehr der Strömungsrichtung des Wärmeträgerfluids bei Halbzyklusumschaltung berücksichtigt werden. Entsprechend erfolgt die Messung im Adsorptions- und im Desorptionshalbzyklus an unterschiedlichen Positionen, bei fester Betrachtungsrichtung typischerweise bei 25 % und 75 % der Adsorberlänge.

umgeschaltet. Wird der höchste Entnahmering am Heizereinfluss erreicht, so wird dort bis zum Ende des Desorptionshalbzyklus Fluid entnommen. Durch den Heizer wird hier einem Absinken der Fluidtemperatur entgegengewirkt.

4.6.2. Halbzyklenablauf und -umschaltung

Die Halbzyklenumschaltung kann auf Basis von Wärme- oder Beladungsumsatz sowie auf Basis fester Zeiten erfolgen. In den ersteren beiden Fällen handelt es sich letztlich um eine leistungsorientierte Halbzyklenumschaltung, da sowohl aus den treibenden Temperaturdifferenzen zwischen Adsorber und Fluid, zwischen verschiedenen Fluidknoten oder aus Beladungsdifferenzen an verschiedenen Positionen im Adsorber die gegenwärtig vom oder auf das Wärmeträgerfluid übertragene Leistung abgeschätzt werden kann.³⁴ Die Umschaltung bei Unterschreitung einer vorgegebenen minimalen Leistung durchzuführen ist sinnvoll, weil die Verlustfaktoren über den Zyklus konstant sind. Die Verluste stehen schließlich in einem immer schlechteren Verhältnis zur Nutzleistung und können entsprechend die Systemeffizienz deutlich verringern.

Der Abbruch der Halbzyklen nach einer festen Zeit ist besonders für Zweiadsorbersysteme interessant, bei denen beide Halbzyklen gleich lang sein müssen, um eine interne Wärmerückgewinnung zwischen dem jeweils adsorbierenden Adsorber und dem jeweils desorbierenden Adsorber zu ermöglichen. Zudem ist durch die feste Zyklendauer eine einfache, stabile Betriebsweise möglich, bei der im Vorhinein Beladungsumsatz und Leistung feststehen bzw. über eine variierte Zeit die Leistung nach Bedarf geregelt werden kann. Sensoren werden nicht benötigt. Nachteil ist allerdings, dass das Leistungspotential einer Adsorptionsmaschine auf diese Weise nicht voll ausgeschöpft werden kann, weil die Halbzyklendauer für eine optimale Systemleistung unterschiedlich lange gewählt werden muss. Dies begründet sich u. A. durch die unterschiedlichen Beladungen und Temperaturen, bei denen Ad- und Desorptionshalbzyklen ablaufen. Entsprechend ist die Kinetik unterschiedlich schnell (siehe Unterabschnitt 4.3.3), sodass für viele Systemkonfigurationen die Adsorptionsphase länger gewählt werden sollte als die Desorptionsphase. Weiterer Nachteil ist, dass die Zeiten zunächst über Simulation oder Experiment festgelegt werden müssen.

Insbesondere für Parametervariationen ist der Abbruch des Halbzyklus bei Unterschreiten eines bestimmten Beladungsumsatzes oder einer bestimmten Wärmeleistung am Adsorber eine günstige Wahl, da die Zeiten hierbei nicht im Vorhinein festgelegt werden müssen. Auch existiert zur Festlegung der Zeiten keine einfache statische Berechnungsvorschrift. Stattdessen müssen die Zeiten entweder heuristisch oder aus dynamischen Simulationen abgeschätzt werden, bei denen unterschiedliche Adsorptions- und Speichermodule eingesetzt werden.

Für die Halbzyklensteuerung eines final ausgelegten Serienprodukts kann andererseits simulativ oder mittels eines Prototyps die Halbzyklendauern für verschiedene Nutzleistungen bestimmt werden, da die Systemkonfiguration unveränderlich ist. In der finalen, tatsächlich im Produkt eingesetzten Steuerung kann dann auf einfache Weise nach festgelegten Zeiten umgeschaltet werden. Die Berücksichtigung externer Einflüsse (z. B. Einstellung des Heizungssystems, Temperatur der Erdwärmesonde) ist dann allerdings häufig aufwändig und nicht implizit.

Typischerweise wird in den Simulationen das Unterschreiten einer vorgegebenen Temperaturdifferenz ΔT_{\min} zwischen erstem und letztem Fluidknoten im Adsorber – d. h. zwischen ein- und auslaufendem Fluid – als Abbruchkriterium verwendet. Ein Abbruchkriterium in Abhängigkeit von der Beladungsdifferenz zwischen verschiedenen Adsorberknoten oder in Abhängigkeit von den treibenden Temperaturdifferenzen am Adsorber ist ebenfalls möglich, bietet jedoch in den Simulationen keine nennenswerten Vorteile, dafür den beschriebenen höheren Sensorikaufwand. Die Umschaltung nach festen Zeiten wird in den Simulationen eingesetzt, wenn der Ablauf genau vorgegeben werden soll, etwa bei der Anpassung an experimentelle Daten, zur Optimierung oder bei Zweiadsorbersystemen mit Wärmerückgewinnung.

³⁴Die zu- bzw. abgeführte Leistung ist näherungsweise proportional zu den treibenden Temperaturdifferenzen, zur Gesamttemperaturänderung des Fluids oder zur Beladungsänderung.

Wird nun auf Basis eines Abbruchkriteriums ein Halbzyklus beendet, so wird die Richtung des Wärmeträgerfluids durch den Adsorber umgekehrt, entweder von Heizung auf Kühlung oder von Kühlung auf Heizung des Adsorbers umgeschaltet sowie ggf. das geöffnete Ventil geschlossen. Damit beginnt der nächste Halbzyklus.

4.7. Hydraulische Verschaltung der externen Wärmeträgerkreise

Die Mitteltemperaturwärme fällt bei Adsorptionswärmepumpen während der Adsorptionsphase am Adsorber sowie während der Desorptionsphase am Kondensator an. Diese Wärmemengen müssen zu externen Wärmesenken abgeführt werden. Üblicherweise wird bei einem klassischen Einadsorbersystem im Desorptionshalbzyklus nur der Kondensator sowie im Adsorptionshalbzyklus nur der Adsorber³⁵ über einen (externen) Wärmeträgerfluidkreis gekühlt.

Beim Stratisorp-System mit integriertem thermischen Speicher wird die am Adsorber anfallende Wärme im Unterschied dazu typischerweise zunächst zum Speicher abgeführt. Anschließend wird der Speicher über den Kühler kontinuierlich – also auch bei geschlossenem Dampfventil oder im Desorptionshalbzyklus – mit einem konstanten Massenstrom entladen. Entsprechend kann die Abwärme leistungsgeglättet aus dem Schichtspeicher entnommen werden, der hier als Puffer genutzt wird. Dennoch fällt der größte Teil der über den Kühler abgeführten Wärme in Abhängigkeit von Systemauslegung und Betriebsweise (Kühlermassenstrom, Systemleistung) während der Adsorptionsphase an. Der Kondensator wird im Desorptionshalbzyklus im Regelfall parallel durchströmt. Die Abwärmtemperatur ergibt sich dann – unter Berücksichtigung der aufgrund unterschiedlicher Wärmeträgerfluide möglicherweise unterschiedlichen Massenströme an den beiden Seiten des Kühlers (siehe auch weiter unten in diesem Abschnitt) – aus dem mit den Massenströmen gewichteten Mittel der beiden Temperaturen. Hierbei muss sichergestellt sein, dass die Anforderungen der Wärmesenken mit dem erreichten Temperaturniveau erfüllt werden.

Damit ist für beide Einadsorbersysteme, ob klassisch oder Stratisorp, im Heizfall eine kontinuierliche (wenn auch variierende) Nutzwärmeabgabe gewährleistet. Gleiches gilt für ein Zweiadsorbersystem, bei dem fortwährend jeweils der adsorbierende Adsorber und der Kondensator parallel (siehe z. B. bei Schicktanz und Núñez 2009) oder seriell von Wärmeträgerfluid durchströmt und gekühlt werden. Im Falle eines Zweiadsorbersystems ist jedoch zusätzlich eine nahezu kontinuierliche Nutzkälteversorgung möglich, da sich bei geöffnetem Ventil immer ein Adsorber in der Desorptionsphase befindet.

Beim Stratisorp-Zyklus sind während des Desorptionshalbzyklus ebenfalls zwei hydraulische Betriebsweisen denkbar: Parallele oder serielle Durchströmung von Kondensator und Kühler. Im Rahmen dieser Arbeit wurde nur die parallele Durchströmung untersucht, da dabei weder eine Wiederbeladung des Speichers durch den Kühler erfolgt (wenn zunächst der Kondensator durchströmt wird) noch der Kondensatordruck stark ansteigt (wenn zunächst der Kühler durchströmt wird) mit den entsprechenden negativen thermodynamischen Auswirkungen. Vorteil wären die zeitweise höheren Nutzttemperaturen der Abwärme, die nicht weiter betrachtet wurden.

Welche hydraulische Verschaltungen beim Zweiadsorber- oder beim Stratisorp-System thermodynamisch vorteilhafter sind, kann in Abhängigkeit der Massenströme, der Wärmeübertrager, der Temperaturen der externen Wärmequellen und -senken und des Adsorptionspaars bestimmt werden. Aus der Verschaltung ergibt sich der Temperaturbereich, bei dem am Adsorber die Nutz- oder Abwärme anfällt. Diese Temperaturen müssen die Anforderungen der externen Wärmesenke(n) erfüllen, etwa in Bezug auf die benötigten Vorlauftemperaturen des zu versorgenden Raumwärmeübergabesystems (Heizfall) oder des angeschlossenen Rückkühlwerks (Kühlfall).

³⁵Der Kondensator kann auch im Adsorptionshalbzyklus für eine zusätzliche sensible Abkühlung weiter durchströmt werden, sofern der Kondensator getrennt ausgeführt ist und nicht in Form einer gemeinsamen Komponente gleichzeitig als Verdampfer dient. Dies erfordert jedoch einen höheren Gesamtmassenstrom während des Desorptionshalbzyklus und bedingt entsprechend niedrigere Abwärmtemperaturen. Weiterhin genügt es dann nicht, einfach einen konstanten externen Massenstrom vom Kondensator zum Adsorber umzuleiten.

Soll mit einem Teil der anfallenden Abwärme Warmwasser auf einem gegenüber der mittleren Abwärmtemperatur erhöhten Temperaturniveau erzeugt werden, können Verschaltung und Betriebsweise entsprechend angepasst werden. Beim Stratisorp-System kann dies effizient durch mehrere Kühler-Entnahmhöhen adressiert werden: Auf diese Weise kann z. B. für Heizung und Warmwassererzeugung jederzeit und auch gleichzeitig Nutzwärme auf unterschiedlichen Temperaturniveaus bereitgestellt werden.

Für eine Verbesserung der Effizienz könnte der Massenstrom im Kondensator auch variiert werden, dass Kondensatortemperatur und entsprechend -druck möglichst wenig schwanken und die Maschine möglichst stationär und damit effizient betrieben werden kann.

Bei einem Hochtemperatursystem, bei dem Thermoöl am Adsorber und Wasser am Kondensator als Wärmeträger eingesetzt wird, muss im Falle eines einzigen externen Rückkühlkreises zunächst eine Wärmeübertragung auf ein gemeinsames Wärmeträgerfluid (z. B. Wasser oder Wasser-Glykol) erfolgen. Dies wird im Modell bei der Verwendung von Thermoöl automatisch berücksichtigt.

Wie zuvor beschrieben hat die hydraulische Verschaltung im Heizfall nicht nur Auswirkungen auf die Effizienz der Wärmepumpe, sondern auch auf die Vorlauftemperatur des Heizungssystems. Für eine möglichst hohe Vorlauftemperatur wird der Kondensator in einem Einadsorbersystem (unabhängig davon, ob ein Schichtspeicher integriert ist oder nicht) wie oben beschrieben während der Adsorptionsphase nicht durchströmt. Ansonsten würde die gleiche Wärmemenge mit einer größeren Fluidmenge bzw. einem erhöhten Massenstrom abgeführt. Dies steigert den Hilfsenergiebedarf und senkt gleichzeitig die Vorlauftemperatur. In der Konsequenz erhöht sich aufgrund der invarianten Raumwärmeübergabesysteme die Rücklauftemperatur des Heizungssystems und damit des Rückkühlkreises, da die Massenströme in beiden Fällen größer gewählt werden müssen.

4.7.1. Betriebsweise bei der Ermittlung der saisonalen Effizienz

Für die Berechnung der Jahresheizzahl (*SPF*, siehe weiter hinten in Abschnitt 5.5) wird der Massenstrom durch den Kondensator auf Basis des zuvor festgelegten Kühlermassenstroms berechnet. Auf diese Weise können auch für verschiedene Nutzleistungen bzw. Systemmassenströme und darauf skalierte Kühlermassenströme dennoch die in der VDI-Richtlinie 4650-2 2013 geforderten Vorlauftemperaturen exakt eingehalten werden. Allerdings muss dann auf die effizienz erhöhende temperatur- oder beladungsabhängige Halbzyklenumschaltung des Desorptionshalbzyklus verzichtet werden und stattdessen auf eine symmetrische Betriebsweise mit gleich langen Adsorptions- und Desorptionshalbzyklen zurückgegriffen werden.³⁶

Für eine typische Auslegung Heizlast von $\dot{Q}_{\max} = 10 \text{ kW}$ und ein Niedertemperaturheizsystem mit Auslegungstemperaturen $55/45^\circ\text{C}$ nach VDI-Richtlinie 4650 Blatt 2 (ibid.) kann mit der Wärmekapazität des Fluids im externen Kreislauf zur Wärmesenke $c_{\text{htf}}^{\text{rj}}$ (typischerweise Wasser) der Gesamtmassenstrom durch Kühler und Kondensator berechnet werden:

$$\dot{m}_{\text{rj}} = \frac{\dot{Q}_{\max}}{c_{\text{htf}}^{\text{rj}}(55 - 45) \text{ K}} \approx 0.24 \frac{\text{kg}}{\text{s}} . \quad (4.71)$$

Der (interne) Kühlermassenstrom wird über den Faktor γ_{cl} als Anteil des Systemmassenstroms \dot{m} festgelegt (siehe (4.55)). Der externe Kühlermassenstrom $\dot{m}_{\text{htf,cl,1}}$ wird typischerweise derart bestimmt, dass sich die Wärmekapazitätsströme auch bei Verwendung unterschiedlicher Wärmeträgerfluide auf beiden Seiten des Wärmeübertragers (bzw. Kühlers) gerade entsprechen (siehe (4.52) und beträgt dann

$$\dot{m}_{\text{htf,cl}}^{\text{ext}} = \frac{c_{\text{htf}}}{c_{\text{rj}}^{\text{rj}}} \dot{m}_{\text{cl}} = \frac{c_{\text{htf}}}{c_{\text{rj}}^{\text{rj}}} \gamma_{\text{cl}} \dot{m} . \quad (4.72)$$

³⁶Wenn bei der dynamischen Umschaltung der Desorptionshalbzyklus kürzer als der Adsorptionshalbzyklus wäre, müsste für die exakte Einhaltung einer Heizungsvorlauftemperatur der Kondensatormassenstrom dynamisch oder besser sogar prädiktiv geregelt werden, da nach dem Adsorptionshalbzyklus die Länge des Desorptionshalbzyklus noch nicht bekannt ist. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit im Zusammenhang mit der Berechnung des *SPF* auf unterschiedlich lange, dynamisch umgeschaltete Halbzyklen verzichtet.

Während des Adsorptionshalbzyklus wird der Massenstrom durch den Kondensator abgeschaltet und kann daher während des Desorptionshalbzyklus und mit der Beschränkung auf Halbzyklen gleicher Dauer verdoppelt werden. Damit ergibt sich schließlich der Kondensatormassenstrom während des Desorptionshalbzyklus zu

$$\dot{m}_{cd} = 2(\dot{m}_{rj} - \frac{c_{htf}}{c_{rj}} \gamma_{cl} \dot{m}) . \quad (4.73)$$

Die Wiedereinschaltung des Massenstroms erfolgt bei der Halbzyklenumschaltung. Damit ergibt sich der Gesamtmassenstrom durch Kühler und Kondensator zu

$$\begin{aligned} \dot{m}_{rj} &= \dot{m}_{htf,cl}^{ext} + \begin{cases} 0 , & \text{Adsorptionshalbzyklus ,} \\ \dot{m}_{cd} , & \text{Desorptionshalbzyklus} \end{cases} \\ &= \begin{cases} \frac{c_{htf}}{c_{rj}} \gamma_{cl} \dot{m} , & \text{Adsorptionshalbzyklus ,} \\ 2\dot{m}_{rj} - \frac{c_{htf}}{c_{rj}} \gamma_{cl} \dot{m} , & \text{Desorptionshalbzyklus .} \end{cases} \end{aligned} \quad (4.74)$$

Solang das Ventil im Desorptionshalbzyklus noch geschlossen ist und folglich keine Kondensationswärme frei wird, kann dann der Kondensator üblicherweise noch nahezu auf die minimale Rückkühltemperatur abgekühlt werden.

4.7.2. Verdampfer, Kondensator und kombinierte Komponente

Sind Verdampfer und Kondensator als separate Komponenten ausgeführt, so wird der Verdampfer im Modell kontinuierlich durchströmt, sowohl bei Ein- als auch bei Zweiadsorbersystemen. Im Falle einer kombinierten Komponente, d. h. eines gemeinsamen Wärmeübertragers, der sowohl als Verdampfer als auch als Kondensator dient, lassen sich die Massenströme im Modell für beide Halbzyklen getrennt einstellen. Die Umschaltung der Fluidkreise kann in diesem Fall nach folgenden zwei Schemata durchgeführt werden:

1. Einfache Umschaltung genau bei Halbzyklenumschaltung, oder
2. eine thermodynamisch optimal verzögerte Umschaltung, d. h. in Abhängigkeit der Temperaturen in der kombinierten Komponente und im jeweiligen externen Fluidkreis.

Zu Beginn des Adsorptionshalbzyklus liegt die Temperatur der kombinierten Komponente zunächst noch deutlich über der eigentlichen Temperatur der Niedertemperaturwärmequelle, da die kombinierte Komponente zuvor als Kondensator betrieben wurde und gekühlt werden musste. Beim Betrieb als Verdampfer ist nun eine hohe Temperatur thermodynamisch von Vorteil. Schaltet man nun zu Beginn des Adsorptionshalbzyklus auf den Fluidkreislauf zur Niedertemperaturquelle um, so wird der Verdampfer zunächst einige Zeit gekühlt, dem System also Wärme entzogen. Günstiger ist es, den Massenstrom zunächst abzuschalten und erst verzögert auf den Niedertemperaturfluidkreis umzuschalten; nämlich genau dann, wenn die Temperatur des Verdampfers unter die Temperatur des Fluidkreises zur Niedertemperaturwärmequelle gefallen ist. Im Desorptionshalbzyklus gilt entsprechend, dass zunächst der Massenstrom abgeschaltet und dann auf die Mitteltemperatursenke umgeschaltet wird, sobald die Temperatur des Kondensators über jene der Mitteltemperatursenke angestiegen ist und der Kondensator entsprechend gekühlt werden kann. Dies erhöht die Effizienz der Anlage.

5. Simulationsergebnisse des transienten Modells

In diesem Kapitel wird das bereits in Kapitel 4 vorgestellte transiente Modell zur Simulation ausgewählter Systemkonfigurationen bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen eingesetzt. Dabei sollen sowohl die Anwendungsmöglichkeiten des Modells als auch das Potential des Stratisorp-Zyklus im Vergleich mit anderen Zyklenkonzepten untersucht werden.

Das transiente Modell ermöglicht mittels mehrerer Fluid- und Adsorberknoten die Abbildung der Temperatur- und Beladungsverläufe in Durchströmungsrichtung des Wärmeträgerfluids im Adsorber. Damit können Zyklenverläufe mit geringen Massenströmen und kleinen treibenden Temperaturdifferenzen detailliert simuliert und integrale charakteristische Größen mit einer ausreichend hohen Genauigkeit berechnet werden. Mit einer entropischen Analyse können Verlustfaktoren identifiziert und quantifiziert werden. Beides wird mittels der in diesem Kapitel vorgelegten Ergebnisse illustriert.

Primär wird in diesem Kapitel der Stratisorp-Zyklus untersucht. Dazu wird eine Vielzahl von Systemkonfigurationen analysiert, die sowohl konventionelle Adsorber als auch innovative Hochleistungsadsorber mit verschiedenen Adsorbentien umfasst. Für diese Konfigurationen werden Parametervariationen durchgeführt und die Sensitivitäten bezüglich der Zielgrößen Effizienz und Nutzleistung betrachtet. Weiterhin werden für einen konsistenten Vergleich neben Stratisorp-Systemen auch Zweiadsorbersysteme mit thermodynamisch optimaler Rücklaufumschaltung innerhalb des vorliegenden Modells berechnet.

Im Folgenden werden zunächst die Standardfälle für die Simulationen beschrieben. Daran anschließend werden zwei dieser Standardfälle exemplarisch ausführlich und zeitaufgelöst untersucht. Schließlich werden Ergebnisse der Parametervariationen vorgestellt.

5.1. Standardfälle der Simulation

5.1.1. Hoch- und Niedertemperatursysteme

Als Wärmeträgerfluid und Speichermedium wird für diejenigen Systemkonfigurationen Thermoöl eingesetzt, bei denen die maximale Antriebstemperatur T_{reg} größer als 130°C ist. Ist die maximale Antriebstemperatur kleiner als 100°C , kann Wasser bei Umgebungsdruck verwendet werden. Dazwischen kann bis ungefähr 130°C ebenfalls Wasser unter leicht erhöhtem Druck benutzt werden. Für die hier betrachteten Systeme werden zwei Standardtemperaturtriplets eingesetzt: Maximale Antriebstemperatur, Rücklaufftemperatur vom Heizungs- bzw. Rückkühlsystem sowie die Rücklaufftemperatur in den Verdampfer (siehe Tabelle 5.1) betragen für die betrachteten Hochtemperatursysteme ($T_{\text{reg}} = 200^\circ\text{C}$, $T_{\text{rj}} = 34^\circ\text{C}$, $T_{\text{ev}} = 8^\circ\text{C}$). Im Falle der Niedertemperatursysteme beträgt die maximale Antriebstemperatur davon abweichend standardmäßig nur 120°C .

Aus thermodynamischen Gründen können Hochtemperatursysteme einen deutlich höheren Wirkungsgrad erreichen. Dieser theoretischen Qualität stehen jedoch einige Verlustfaktoren entgegen (siehe auch Unterabschnitt 4.2.4), die durch die hohen Antriebstemperaturen verstärkt oder begründet werden und die Effizienzvorteile abschwächen.

1. Die jeweiligen thermodynamischen Eigenschaften von Thermoöl bzw. Wasser haben einen großen Einfluss, insbesondere im Hinblick auf Wärmekapazität und -übertragung. Durch die ungefähr doppelte massen- und volumenspezifische Wärmekapazität von Wasser genügt ein

5. Simulationsergebnisse des transienten Modells

Tabelle 5.1.: Charakteristische Eigenschaften von Hoch- und Niedertemperatursystemen

	Hochtemperatursystem	Niedertemperatursystem
Adsorbentien	Zeolith 13X, Li-Y-Zeolith RUB04	Silico-Aluminophosphat SAPO-34, Silicagel 127B
Stoffdaten	Abschnitt A.3	Abschnitt A.3
Arbeitsfluid bzw. Adsorptiv	Wasser	Wasser
Stoffdaten	IAPWS (2007)	IAPWS (2007)
Adsorbensmasse m_s	5 kg	5 kg (SAPO-34), 18 kg (127B)
Wärmeträgerfluid	Thermoöl	Wasser
Stoffdaten	Marlotherm LH (2014)	IAPWS (2007)
Antriebstemperatur T_{reg}	200°C	120°C (SAPO-34), 75°C (127B)
Mitteltemperatur $T_{\text{ij}}^{\text{in}}$	34°C	34°C (Heiz-), 27°C (Kühlfall)
Niedertemperatur $T_{\text{ev}}^{\text{in}}$	8°C	8°C (Heiz-), 18°C (Kühlfall)

Speichertank deutlich kleineren Volumens für dieselbe Speicherkapazität, und entsprechend genügen bei derselben Leistung auch kleinere Systemmassenströme zwischen Speicher und Adsorber für die Kühlung oder Heizung des Adsorbers als bei der Verwendung von Thermoöl.¹ Weiterhin sind die Wärmeübertragungseigenschaften von Wasser aufgrund seiner geringeren Viskosität und höheren Wärmeleitfähigkeit jenen von Thermoöl überlegen, sodass die Wärmeübertragung zwischen Fluid und Adsorbens bei gleicher Adsorbergröße und treibender Temperaturdifferenz deutlich schneller ablaufen kann.

2. Aufgrund der ungefähr halbierten maximalen Temperaturamplitude über einen Zyklus von nur $120^\circ\text{C} - 34^\circ\text{C} = 86^\circ\text{C}$ bei einem Niedertemperatursystem gegenüber $200^\circ\text{C} - 34^\circ\text{C} = 166^\circ\text{C}$ bei einem Hochtemperatursystem fällt bei der Erwärmung und Abkühlung des Adsorbers entsprechend nur ein rund halb so großer sensibler Wärmeumsatz an. Zwar kann diese sensible Wärme theoretisch vollständig zurückgewonnen werden, doch mit einem realen Wärmerückgewinnungssystem wie beim Stratisorp-Konzept ist dies nur anteilig möglich. Ein hoher sensibler Umsatz ist also nachteilig und stellt einen weiteren Verlustfaktor für Hochtemperatursysteme dar. Der Einfluss des sensiblen Wärmeumsatzes lässt sich auch in Unterabschnitt 3.3.1 ablesen, sowohl mit als auch ohne zusätzliche entropische Verluste durch treibende Temperaturdifferenzen am Adsorber und damit im Wärmerückgewinnungssystem (siehe z. B. Abbildung 3.3 sowie Abbildung 3.4).
3. Bei den Niedertemperatursystemen stellt sich im Vergleich zu einem Hochtemperatursystem über die Höhe des Speichers systemimmanent eine kleinere Temperaturspreizung ein. Folglich sind die entsprechenden entropischen Verluste im Niedertemperatursystem geringer. Auch die energetischen Verluste aller Systemkomponenten sind aufgrund kleinerer Temperaturdifferenzen gegenüber der Umgebung geringer.
4. Die (in dieser Arbeit nicht quantifizierte) elektrische Hilfsenergie ist bei der Verwendung von Wasser als Wärmeträgerfluid aufgrund dessen geringerer Viskosität und höherer Wärmekapazität geringer. Aufgrund der höheren Wärmekapazität von Wasser können geringere Systemmassenströme verwendet werden. Dies hat ebenso Auswirkungen auf den Speicher: Kleinere Massenströme bedeuten geringere Einströmgeschwindigkeiten, Konvektion, Turbulenzen und Durchmischung. Dem entgegen steht allerdings die höhere Viskosität von Thermoöl insbesondere bei niedrigen Temperaturen, die Konvektionsvorgängen entgegen wirkt.

¹Grundsätzlich haben verringerte Systemmassenströme eine verringerte Vermischung im Speicher zur Folge. Umgekehrt wird durch die geringere Viskosität von Wasser die Vermischung im Speicher begünstigt. Welcher dieser beiden Effekte nun tatsächlich überwiegt hängt stark vom betrachteten Anwendungsfall ab.

Darüber hinaus sind bei einem Thermoölsystem die Leckagevermeidung, Reparaturen und die Erstbefüllung aufwändiger und damit teurer. Bei Wasser ist der erhöhte Druck bei einer Antriebs-temperatur oberhalb von 100 °C kritisch und kann Zusatzkosten aufgrund von Sicherheitsauflagen bedeuten.

Die Kosten für Hydraulikelemente² sind sowohl bei der Verwendung von Wasser unter erhöhtem Druck und als auch bei der Verwendung von Thermoöl bei höheren Temperaturen (aber geringeren Drücken) deutlich höher als bei Wasser unter Umgebungs- bzw. hydrostatischem Druck. Auch die Verwendung von Schwämmen im Speicher zur Vergleichmäßigung der Fluidströme kann durch die Wahl des Wärmeträgerfluids beeinflusst werden.

5.1.2. Adsorbentien und Adsorber

Die eingesetzten Adsorbentien sind primär der Lithium-Y-Zeolith RUB04 (Standardfall der Parametervariation) sowie Zeolith 13X, der Silico-Aluminophosphat SAPO-34 und Silicagel 127B (siehe Abschnitt A.3). Dabei wird bei den ersten drei Adsorbentien eine Aufkristallisierung auf gleiche Trägerstrukturen und Wärmeübertrager (siehe für Aufbau und charakteristische Parameter in Anhang B bzw. in Unterabschnitt B.1.2) angenommen. Die Skalierung der Parameter (siehe Tabelle B.2) auf dieselbe Adsorbensmasse resultiert bei SAPO-34 gegenüber den Zeolithen aufgrund der vom jeweiligen Adsorbens abhängigen aufgetragenen Schichtdicke in einem Wärmeübertrager kleineren Volumens sowie kleinerer Fläche und folglich mit schlechteren Wärmeübertragungseigenschaften (siehe Tabelle B.1 und Tabelle B.3). Für die vorgestellten Fälle mit den Zeolithen oder SAPO-34 als Adsorbentien beträgt die normierte Adsorbensmasse jeweils 5 kg.

Bei Silicagel 127B wird zum Vergleich mit den in Schicktanz 2013 angegebenen experimentellen und simulierten Ergebnissen ein konventioneller Lamellenwärmeübertrager (für den Vergleich mit den Hochleistungsadsorbern siehe Tabelle 4.2, für die Parameter siehe Tabelle B.4) betrachtet. Hier wird auch die Adsorbensmasse mit 18 kg deutlich höher gewählt, da in einer Schüttung sowohl die thermische Anbindung als auch die Ausnutzung bzw. das Verhältnis zwischen aktivem und inaktivem Adsorbens deutlich schlechter bzw. kleiner sind.

Der Li-Y-Zeolith RUB04 und Zeolith 13X werden in Hochtemperatursystemen eingesetzt. Für Niedertemperatursysteme eignen sich SAPO-34 und Silicagel 127B. Für die letzteren Adsorbentien genügen auch Antriebstemperaturen von maximal 95 °C bzw. 75 °C und führen zu ähnlichen Effizienzen, da sich sowohl SAPO-34 als auch Silicagel 127B bereits deutlich unterhalb von 120 °C vollständig desorbieren lassen. Erhöhte Antriebstemperaturen bieten jedoch eine zusätzliche Leistungsreserve, da größere treibende Temperaturdifferenzen den limitierenden Wärmetransport verbessern und typischerweise zu einer höheren Nutzleistung führen.

Unter den aufkristallisierten Adsorbentien sind die Beladungsumsätze für SAPO-34 deutlich höher als für die beiden Zeolithen. Unter den Zeolithen ermöglicht RUB04 einen etwas höheren Beladungsumsatz als 13X. Der Beladungsumsatz hat hohe Relevanz, da er proportional zur umgesetzten sorptiven Wärme ist. Je größer wiederum das Verhältnis zwischen sorptiver und (nahezu beladungsunabhängiger) sensibler Wärme, desto besser die Effizienz der Systeme.

Die effektiven Diffusionskoeffizienten zwischen Verdampfer und Adsorptionsplatz bzw. Adsorptionsplatz und Kondensator betragen für die Hochleistungsadsorber einheitlich nach Tabelle 4.3 $0.4944 \text{ s}^{-1}\text{bar}^{-1}$ (Adsorption) bzw. $0.0872 \text{ s}^{-1}\text{bar}^{-1}$ (Desorption). Die Anpassung ist für SAPO-34 erfolgt (siehe Unterabschnitt 4.3.3). Eine weitere Anpassung für Zeolithe und deren abweichende (geringere) Schichtdicken ist im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt worden, da weder experimentelle noch simulierte Daten vorlagen. Auch bei der Skalierung der Adsorber (siehe Unterabschnitt B.1.3, bei der sich die Wärmeübertragerfläche ändert, erfolgt keine Anpassung der effektiven Diffusionskoeffizienten. Der Stofftransport wird jedoch implizit mit der Adsorbensmasse skaliert, wie aus (4.3) ersichtlich ist.

²Dazu gehören beispielsweise Rohre, Abzweige, Ventile, Pumpen und Ausdehnungsgefäße.

5.1.3. Weitere Systemeigenschaften

Generell stellen Verdampfer und Kondensator zwei getrennte Komponenten bzw. Wärmeübertrager dar, die entsprechend im Modell abgebildet werden. Optional kann auch eine kombinierte Komponente eingesetzt und abgebildet werden, also sequentiell Verdampfung und Kondensation in nur einer Komponente. Die Parameter von Verdampfer und Kondensator finden sich in Tabelle B.6.

Das Kammervolumen im Adsorptionsmodul um den Adsorber bei geschlossenen Ventilen zu Dampfquelle und -senke beträgt im Modell 100 L. Da der Einfluss dieses Kammervolumens auf die Ergebnisse relativ gering ist, sich jedoch stark auf Simulationszeit und -stabilität auswirken kann, wird dieses Kammervolumen nicht mit dem Adsorber skaliert. Der Wärmeübertragungskoeffizient zwischen Adsorber und Kammer beträgt aus Gründen der numerischen Stabilität $h_c A_c = 5 \text{ W/K}$, jene Wärmeübertragungskoeffizienten zwischen Adsorber und Verdampfer bzw. Kondensator über das Gehäuse werden vernachlässigt und auf null gesetzt.

Die Masse der zusätzlichen Verrohrung außerhalb von Adsorber und Speicher sowie die Massenanteile von Pumpen und Ventilen, die thermisch eng an das Wärmeträgerfluid angekoppelt sind, wurde mit insgesamt 5 kg Kupfer abgeschätzt (für Vor- und Rücklauf zusammen, siehe auch Tabelle B.5), die Rohrlänge für Vor- und Rücklauf mit jeweils 2 m. Ersteres ist wichtig für die tote thermische Masse des Systems, letzteres ist wichtig für die Größe der Oberfläche der Rohre und damit die Wärmeübertragung von den und auf die Rohrknöten. Die Verrohrung wird nicht mit der Adsorbergröße skaliert, sondern als für alle Systeme annähernd konstant angenommen. Zusätzlich ist die Fluidmenge, die mit den Rohrknöten in thermischer Verbindung steht, gleich der Fluidmasse in einem Fluidpfropfen im Adsorber (siehe Abschnitt 4.2.7) und folglich typischerweise deutlich kleiner als die tatsächlich in den Rohren bzw. der Verrohrung vorhandene. Dies erniedrigt einerseits die Totzeit bei der Regelung, da aus dem Speicher entnommenes Fluid den Adsorber entsprechend schneller erreicht. Andererseits kann die geringere Fluidmasse zu einem verringerten Wärmeübergang auf die Verrohrung führen, da sich die Fluidtemperatur schneller der Rohrtemperatur angleicht und damit die treibenden Temperaturdifferenzen abnehmen. Unter typischen Bedingungen sind diese Effekte jedoch vernachlässigbar, und die Implementierung vereinfacht sich aufgrund der konstanten Masse in allen Fluidpfropfen im Adsorptionsmodul. Ausnahme stellen die Pfropfen dar, in denen das aus dem Speicher entnommene Fluid gepuffert wird. Ihre Masse ist gleich der externen Pfropfenmasse $m_{\text{htf}}^{\text{ext}}$ (siehe Abschnitt 4.2.7).

5.1.4. Gemeinsame Eigenschaften und Lastfälle

Neben der Antriebstemperatur und dem Wärmeträgerfluid bleiben eine Reihe von Parametern für Hoch- und Niedertemperatursysteme unverändert. Diese Parameter sind in Tabelle 5.2 angegeben. Darin werden auch zwei Massenströme für zwei typische Leistungsbereiche angegeben, ein Systemmassenstrom von 0.3 kg/s für den Auslegungsfall bzw. Nennlastfall mittlerer bis hoher Nutzleistung („high“) und ein Systemmassenstrom von 0.15 kg/s für einen Teillastfall mit niedriger Nutzleistung („low“). Für die Parametervariationen werden meist Systeme mit beiden Massenströmen betrachtet, um die Auswirkungen der entsprechenden Variationen für beide Lastfälle zu verdeutlichen.

5.1.5. Anfangsbedingungen und zyklisch stationäre Zyklen

Als initiales Temperaturprofil wird im Speicher eine lineare Temperaturschichtung vorgegeben, wobei die unterste Schicht dabei auf mittlerem Temperaturniveau bzw. auf der Heizungsrücklauf- (Heizfall) oder Rückkühltemperatur (Kühlfall) T_{rj} , die oberste Schicht auf der maximalen Antriebstemperatur T_{reg} liegt (siehe auch Unterabschnitt 4.4.4). Im Adsorber werden initial alle Knöten und das Fluid auf maximale Temperatur gesetzt, um den Zustand am Ende des Desorptionszyklus abzubilden.

Begonnen wird die Simulation mit dem Adsorptionszyklus. Simuliert man nun einige Adsorptions- und Desorptionszyklen bei (zyklisch) konstanten Betriebsbedingungen, so ändert sich das zu Beginn eines Zyklus bzw. vor der Adsorption im Speicher vorliegende Temperaturprofil zunächst nach jedem

Tabelle 5.2.: Gemeinsame Eigenschaften für Hoch- und Niedertemperatursysteme in zwei Lastbereichen (*Nennlast*, *Teillast*) bzw. Systemmassenströmen

Systemmassenstrom \dot{m}	0.15 kg/s (Teillast, „low“), 0.3 kg/s (Nennlast, „high“)
Speichergröße m_{stor}	250 kg
Anzahl Ringe	15 (zur Fluidextraktion, ggf. auch zur Einschichtung)
Verdampfer/Kondensator	separate Komponenten, nicht kombiniert
Dampfkammervolumen V_c	0.1 m ³
Wärmeübergänge	
Adsorber \leftrightarrow Kammer $(hA)_{\bar{c}}$	5 W/K
Kammer \leftrightarrow Verd./Kond. $(hA)_c$	0 W/K
Adsorber \leftrightarrow Verd./Kond. $(UA)_h$	0 W/K
Masse der Verrohrung	5 kg
Effektive Länge der Verrohrung	2 m
Solltemperaturdifferenz ΔT	3 K
Halbzyklenumschaltung	
Abbruchkriterium	temperaturbasiert
Temperaturdifferenz	zwischen Adsorbervor- und -rücklauf
Abbruch bei ΔT_{min}	7 K
Externer Zeitschritt Δt	größtmöglich
Sequentielle Speicherextraktionen	
Anzahl zu Beginn n_{ex}	5: für 40 Zyklen oder bis $\Delta Q_{\text{stor}} < 1\%$
Anzahl am Ende n_{ex}	1: für 40 Zyklen oder bis $\Delta Q_{\text{stor}} < 1\%$
Anzahl Adsorber-/Fluidknoten n_{hx}	100
Anzahl Speicherschichten n_{ly}	1000
Vermischungsüberhöhung	
Maximale Überhöhung κ	100
Breite der Überhöhung σ	$0.05 \cdot L$
Höhe des Speichers L	1.9 m
Isolationsdicke Speicher d_{insu}	0.3 m
Heizeranteil γ_{ht}	0.9
Kühleranteil γ_{cl}	0.25
Entnahmehöhe des Heizers	$0.95 \cdot L$
Entnahmehöhe des Kühlers	$0.25 \cdot L$
Wärmeübertrager in Heizer/Kühler	ideal

5. Simulationsergebnisse des transienten Modells

Zyklus und entsprechend der Energieinhalt des Speichers. Auch der Verlauf von Beladung und Temperatur am Adsorber unterscheidet sich von dem des vorigen Zyklus, da aus dem Speicher Fluid mit abweichenden Temperaturen entnommen wird. Folglich ist noch kein stationärer Betriebspunkt erreicht. Mit einer zunehmenden Anzahl an Zyklen verringern sich jedoch die Unterschiede zwischen den Temperaturprofilen vor und nach einem Zyklus, bis sich schließlich im Speicher ein zyklisch stationäres Profil einstellt.

In Abhängigkeit von Temperaturniveaus, Betriebsparametern und von dem Verhältnis zwischen Speichergröße und Nutzleistung sowie der gewünschten Genauigkeit der Stationarität liegt die dafür benötigte Zyklenzahl typischerweise im Bereich von 10 bis 40. Das Profil ändert sich über den Zyklenverlauf weiterhin stark – während des Adsorptionshalbzyklus wird der Speicher geladen, während des Desorptionshalbzyklus entladen –, koinzidiert jedoch zu Beginn und am Ende annähernd. Entsprechend ändert sich auch die im Speicher vor und nach einem Zyklus vorhandene Wärmemenge nicht mehr. Die zugeführte Wärmemenge entspricht also genau der abgeführten Wärmemenge, und dies gilt wegen des konstanten Temperaturprofils entsprechend auch für zu- und abgeführte Entropien. Damit lässt sich die Nutzleistung und die Effizienz bzw. der *COP* eines solchen stationären Zyklus direkt zur Bewertung des Systems und der Betriebsparameter heranziehen. Simulationen mit variierten Anfangsbedingungen zeigen, dass deren Einfluss vernachlässigbar ist. Ein lineares Startprofil für die Temperatur im Speicher führt jedoch relativ rasch zu dem zyklisch stationären, eingeschwungenen Profil und senkt damit die notwendige Rechenzeit.

Der Ablauf einer Simulation stellt sich wie folgt dar:

1. In einer ersten Phase werden zunächst mit der gewählten Anzahl von Speicherextraktion (meist $n_{\text{ex}} = 5$) bis zu 40 Zyklen simuliert (siehe Abschnitt 4.2.8), um schneller zu einem stationären Zyklenlauf zu kommen. Wird vor Erreichen des 40. Zyklus über einen Zyklus eine Energieänderung im Speicher ΔQ gemessen, die kleiner ist als 1 % der vom Heizer eingebrachten Wärme, so wird direkt mit Phase zwei fortgesetzt.
2. In der zweiten Phase wird nur jeweils einmal aus dem Speicher extrahiert und eingeschichtet, und dann wieder zum Adsorptionsmodul gewechselt, d. h. $n_{\text{ex}} = 1$. Dies hat schnellere Regelungseingriffe bzw. die bessere Synchronisation zwischen Speicher und Adsorber und einen feiner auftretenden Vermischungsschritt im Speicher, nämlich nach jeder Extraktion, zur Folge. Außerdem ist die Entropieanalyse im Allgemeinen genauer, da sie zur Vereinfachung der Implementierung des Modells nur zu den Synchronisationszeitpunkten stattfindet. Sind nun entweder 40 Zyklen simuliert oder eine Energieänderung des Speichers ΔQ kleiner 1 % der vom Heizer eingebrachten Wärme erreicht, so wird noch ein letzter Zyklus simuliert, der schließlich als stationär eingeschwungener Zyklus ausgewertet und ausgegeben wird.

5.1.6. Effizienz und Nutzleistung für Heiz- und Kühlfall

Die Effizienzen berechnen sich für das transiente Modell entsprechend der Gleichungen (3.11) und (3.13). Die am Kondensator an das Wärmeträgerfluid abgegebenen bzw. am Verdampfer vom Wärmeträgerfluid aufgenommenen Wärmemengen $-Q_{\text{cd}}$ bzw. Q_{ev} ergeben sich durch die Integration von (4.33) über einen zyklisch stationären Zyklus.

Weiterhin berechnet sich die im Zyklus aufgewendete Wärmemenge $Q_{\text{reg}} = Q_{\text{ht}}$ sowie die anfallende Rückkühlwärme $-Q_{\text{ads}} = -Q_{\text{cl}}$ durch Aufintegration der übertragenen Wärmeleistungen am Heizer bzw. am Kühler über den gesamten Zyklus (Stratisorp) oder der im Desorptions- bzw. Adsorptionshalbzyklus am Adsorber auftretenden Leistungen (Zweiadsorbermaschine). Die Antriebswärme wird am Heizer bzw. Speicher (Stratisorp-System) oder am Adsorber (Zweiadsorbermaschine) benötigt. Die Rückkühlwärme fällt entsprechend am Kühler bzw. Speicher (Stratisorp-System) oder am Adsorber (Zweiadsorbermaschine) an.

Im Heizfall stellt $-Q_{rj}$ die vom Heizsystem nutzbare Wärme dar. Kann die Verlustwärme des Stratisorp-Speichers genutzt werden, so werden diese energetischen Verluste $-Q_1$ zur Nutzwärme addiert. Entsprechend ergibt sich der Heiz-*COP* zu

$$COP_{\text{heat}} = -\frac{Q_{rj}}{Q_{\text{ht}}} = -\frac{Q_{\text{cd}} + Q_{\text{cl}}}{Q_{\text{ht}}} \quad \text{bzw.} \quad COP_{\text{heat}}^{\text{pl}} = -\frac{Q_{rj} + Q_1}{Q_{\text{ht}}} = -\frac{Q_{\text{cd}} + Q_{\text{cl}} + Q_1}{Q_{\text{ht}}}, \quad (5.1)$$

und der Kühl-*COP* zu

$$COP_{\text{cool}} = \frac{Q_{\text{ev}}}{Q_{\text{ht}}}, \quad (5.2)$$

wobei die Zähler jeweils die Nutzwärmen bzw. die Nutzkälte darstellen.

Bei einem nicht vollständig zyklisch stationären Betriebspunkt kann die Energiedifferenz des Speichers über einen Zyklus ΔQ_{stor} zur Korrektur der Effizienz herangezogen werden. Damit konvergiert die Effizienz bereits bei einer geringeren Anzahl an simulierten Zyklen und es kann Rechenzeit eingespart werden.

5.2. Analyse des transienten Zyklenverhaltens

Für den Standardfall eines Hochtemperatursystems mit dem Systemmassenstrom von 0.3 kg/s (Nennlastfall) sind Temperatur- und Beladungsverläufe für den Stratisorp-Zyklus in Abbildung 5.1 sowie für einen Standard-Adsorptionszyklus mit zwei Adsorbieren sowie thermodynamisch optimaler Rücklaufumschaltung zur teilweisen internen Wärmerückgewinnung (siehe Abschnitt 4.1.2) in Abbildung 5.2 über der Zeit aufgetragen. Die optimale Rücklaufumschaltung wirkt sich auf die Temperatur- und Beladungsverläufe des Adsorbers in Abbildung 5.2 nicht aus, sondern erhöht lediglich die angegebene Effizienz.

Stratisorp-Zyklus Anhand der Darstellung in Abbildung 5.1 soll zunächst der Ablauf des Stratisorp-Zyklus verdeutlicht werden. Das System ist bereits eingeschwungen, d. h. das Temperaturprofil im Speicher und auch die Temperaturen und Beladungen in Adsorber, Verdampfer und Kondensator sind zu Beginn und am Ende des Zyklus annähernd gleich. Oben links können in allen Grafiken die Heiz- und Kühl-*COP* sowie die zugehörigen Nutzleistungen abgelesen werden. Der Heiz-*COP* beträgt 1.98, und die zugehörige Heizleistung rund 5.4 kW bei einer minimalen Temperatur von 34 °C. Schließlich ist die Energiedifferenz des Speichers ΔQ zwischen Beginn und Ende des dargestellten Zyklus angegeben. Zum Vergleich ist die über den Heizer zugeführte Antriebswärme Q_{ht} aufgeführt.

Die Temperaturen von Verdampfer T_{ev} (gelb) und Kondensator T_{cd} (magenta) sind über der Zeit aufgetragen, dazu die Temperaturen von den jeweiligen Vor- und Rückläufen: $T_{\text{ev,in}}$ und $T_{\text{ev,out}}$ für den Verdampfer sowie $T_{\text{cd,in}} = T_{\text{rj,out}}$ und $T_{\text{cd,out}}$ für den Kondensator.

Der Zyklus beginnt bei der Zeit $t = 0$ s mit geschlossenem Ventil (rote vertikale Linie) mit dem Adsorptionshalbzyklus. In diesem Halbzyklus wird der Adsorber über das Wärmeträgerfluid gekühlt (blau: vorn, grün: hinten am Adsorber, schwarz: Mittelwert; gestrichelte Linien: Beladungswerte, durchgezogene Linien: Fluid-, strichpunktierte Linie: Adsorbtemperaturen). Dazu wird immer der jeweils höchste Speicherring mit größter Temperatur gewählt, bei dem das extrahierte Fluid gerade eine Temperatur hat, die noch unterhalb der berechneten Solltemperatur T_{set} (rot durchgezogen) liegt, die zum Kühlen des Adsorbers notwendig ist. Ist dies nicht mehr der Fall, weil sich der Adsorber abgekühlt und/oder sich der Speicher im Bereich des gewählten Extraktionsrings in Folge der Vermischung mit dem vom Adsorber durch die Ladelanze zurückströmenden Fluid erwärmt hat, muss die Entnahme beim nächst tieferliegenden Ring fortgesetzt werden. Die Ringumschaltungen kann man deutlich an den Temperatursprüngen des einströmenden Wärmeträgerfluids erkennen (blau durchgezogen). Am Auslass sind die Sprünge aufgrund von Wärmeübertragung und Vermischung nicht mehr zu sehen (grün durchgezogen). Zwischen Fluid- und Adsorbtemperaturen

5. Simulationsergebnisse des transienten Modells

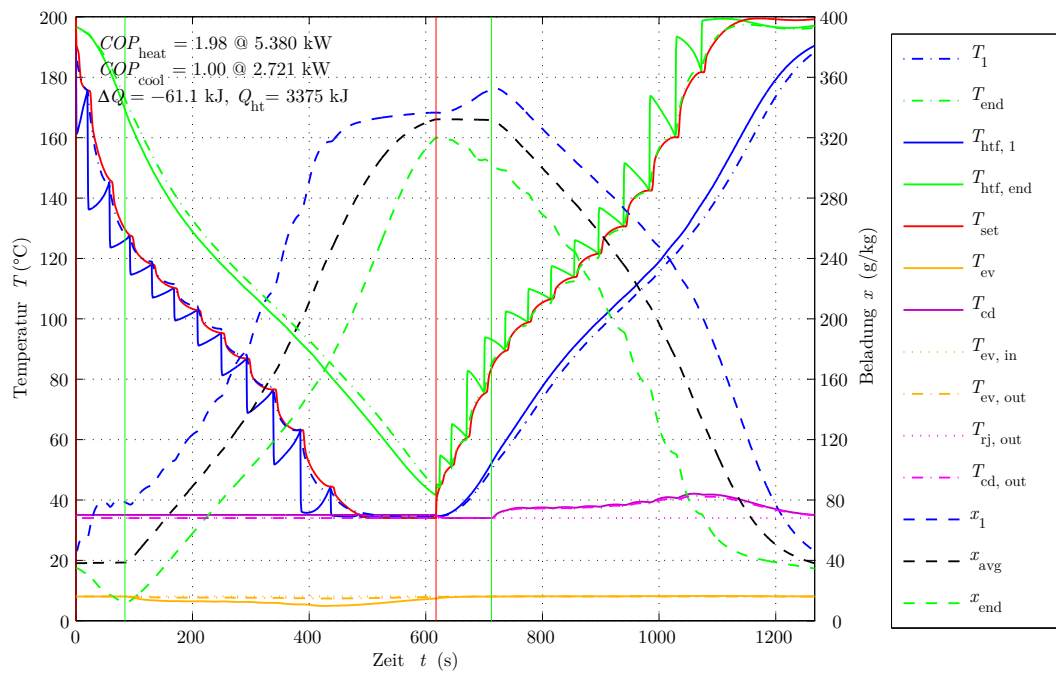


Abbildung 5.1.: Temperatur- und Beladungsverläufe im Adsorptionsmodul für den Stratisorp-Zyklus im Hochtemperaturfall mit dem Li-Y-Zeolithen RUB04

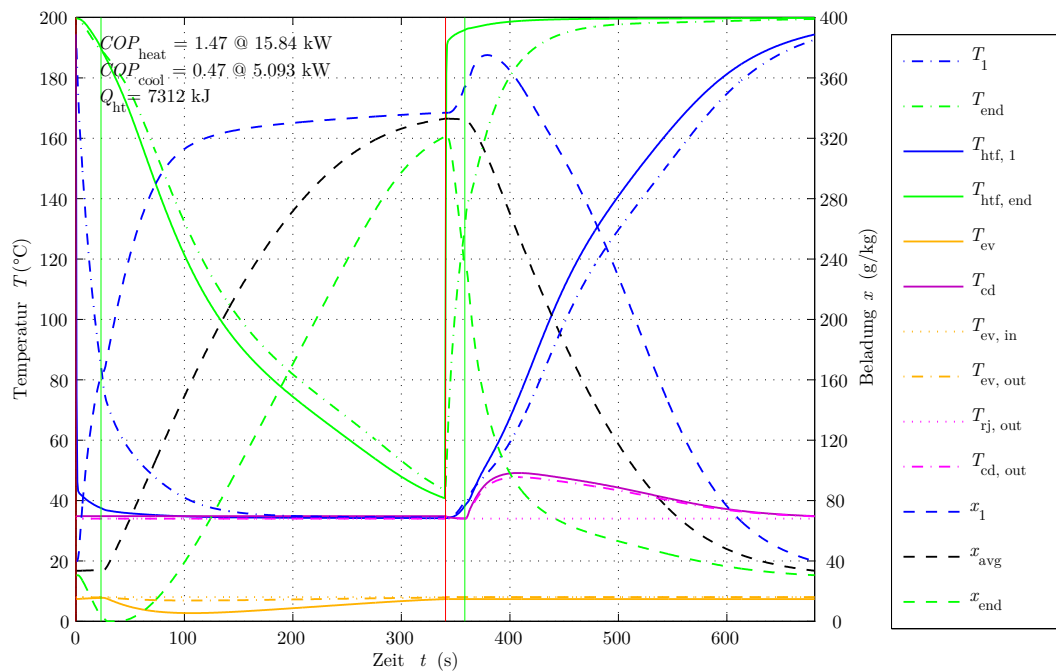


Abbildung 5.2.: Temperatur- und Beladungsverläufe im Adsorptionsmodul für einen Standard-Zyklus mit zwei Adsorbent im Hochtemperaturfall mit dem Li-Y-Zeolithen RUB04. Die Rücklaufumschaltung ist in dieser Darstellung nicht ersichtlich, wenn man von der integralen Angabe der erhöhten COP oben links absieht.

(durchgezogen und strichpunktiert) können die treibenden Temperaturdifferenzen und ihre zeitliche Änderung über die Adsorberlänge abgelesen werden. Die treibenden Temperaturdifferenzen sind am Einlass deutlich größer als am Auslass. Die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Enden des Adsorbers ist gegenüber den treibenden Temperaturdifferenzen groß. Damit kann der Adsorber als thermisch lang bezeichnet werden: Der Wärmekapazitätsstrom $\dot{m}c_{\text{hx}}$ ist klein gegenüber der Wärmeübertragungskapazität $U_{\text{hx}}A_{\text{hx}}$.

Bei geschlossenem Ventil treten unerwünschte Umlagerungseffekte des Adsorbats auf, d. h. Bereiche des Adsorbers, die in der Nähe des Einlasses des Wärmeträgerfluids schnell abgekühlt werden, adsorbieren stark (blau gestrichelt), während in der Nähe des Auslasses noch wenig gekühlte Bereiche des Adsorbers gleichzeitig gegen den Kammerdruck desorbieren (grün gestrichelt). Im Mittel über alle Adsorberknoten nimmt die Beladung währenddessen nur geringfügig zu. Gleichzeitig wird das Adsorptiv in der Dampfkammer durch Wärmeübergang vom Adsorber etwas abgekühlt und der Kammerdruck sinkt.

Im hier betrachteten Nennlastfall ist der Druck in der Adsorberkammer p_c nach rund 83 s bis auf den Verdampfdruck p_{ev} gefallen und das Ventil zum Verdampfer öffnet sich (grüne vertikale Linie). Damit beginnt die eigentliche Adsorptionsphase. Im Verdampfer verdampft Arbeitsfluid unter Wärmeaufnahme, strömt durch die Kammer zum Adsorber und wird gleichzeitig überhitzt. Die Wärmeaufnahme zeigt sich auch durch eine Temperaturabnahme im Verdampfer.

Schließlich wird die Temperaturdifferenz zwischen Adsorbervor- und rücklauf des Wärmeträgerfluids kleiner als der Schwellwert ΔT_{min} , und der Adsorptionshalbzyklus wird beendet. Das Ventil zum Verdampfer schließt (zweite rote vertikale Linie).

Damit beginnt nach rund 618 s der Desorptionshalbzyklus, in dem der Adsorber über das Wärmeträgerfluid geheizt wird. Aus thermodynamischen Gründen wird der Adsorber nun im Vergleich zum Adsorptionshalbzyklus umgekehrt durchströmt. Es wird jeweils der niedrigste Ring gewählt, über den Fluid extrahiert werden kann, dessen Temperatur größer als die vorgegebene Solltemperatur ist.

Wieder treten Umlagerungseffekte des Adsorbats bei geschlossenem Ventil auf. Dabei steigt der Druck in der Dampfkammer p_c langsam an, bis der Kondensatordruck p_{cd} erreicht ist. Nach rund 712 s öffnet das Ventil zum Kondensator und die eigentliche Desorptionsphase beginnt (grüne vertikale Linie). Arbeitsfluid wird an den Adsorberknoten desorbiert, strömt in die Kammer und weiter in den Kondensator. Dort kondensiert der Dampf unter Abgabe latenter Wärme und gleichzeitig der der Überhitzung entsprechenden sensiblen Wärme. Dies führt zu einem Anstieg von Kondensatortemperatur und -druck. Schließlich strömt das Kondensat über das Drosselventil zurück in den Verdampfer.

Insgesamt fällt die gleichmäßige Beladungsänderung auf, die nur zu den beiden Halbzyklenenden etwas abflacht. Ebenso sind die treibenden Temperaturdifferenzen relativ gleichmäßig und im Vergleich zu klassischen Adsorptionssystemen relativ klein. Die Halbzyklen können aufgrund der Verwendung nur eines Adsorbers unterschiedlich lang bzw. asymmetrisch gewählt werden. Im hier vorgestellten Nennlastfall sind das 618 s für den Adsorptions- und 649 s für den Desorptionshalbzyklus. Durch angepasste Halbzyklenlängen kann beispielsweise die unterschiedliche Geschwindigkeit des Stofftransports berücksichtigt und die Nutzleistung erhöht werden.

Bei dem beschriebenen Zyklus wird ein Heiz- COP COP_{heat} von 1.98 bei einer Heizleistung P_{heat} von rund 5.4 kW erreicht. Zählt man die Verlustleistungen zur Nutzleistung³, so ergeben sich ein Heiz- COP COP_{heat}^1 von 2.00 bei einer Nutzleistung P_{heat}^1 von ebenfalls rund 5.4 kW. Dass die angegebenen Werte für Heiz- und Kühl- COP COP_{heat} und COP_{cool} nicht genau um 1 differieren, begründet sich in den unberücksichtigten energetischen Speicherverlusten, die nur in COP_{heat}^1

³Dies ist etwa dann gerechtfertigt, wenn die Adsorptionswärmepumpe in einem beheizten Raum steht oder die Speicherabwärme anderweitig Verwendung findet – z. B. im Falle eines Tank-in-Tank-Systems, bei dem der Stratisorp-Speicher geometrisch in einem konventionellen Warmwasserspeicher angeordnet ist und die Verlustwärme direkt zur Trinkwassererwärmung genutzt werden kann.

5. Simulationsergebnisse des transienten Modells

berücksichtigt werden. Die Angaben für den Kühl- COP beziehen sich hier ebenfalls auf das für den Kühlfall wenig realistische Temperaturpaar $T_{ev}^{in} = 8^\circ\text{C}$ und $T_{cd}^{in} = 34^\circ\text{C}$.

Standard-Zyklus einer Zweiadsorbermaschine mit thermodynamisch optimaler Rücklaufumschaltung Der Verlauf eines Standard-Zyklus mit Rücklaufumschaltung und seine Visualisierung in Abbildung 5.2 sind sehr ähnlich zu jenen des Stratisorp-Zyklus. Das in den Adsorber einströmende Wärmeträgerfluid hat sowohl im Adsorptions- als auch im Desorptionshalbzyklus eine feste Temperatur: Es wird direkt mittels der externen Wärmesenke auf die minimale Kühlltemperatur bzw. mittels der Antriebswärmequelle auf die maximale Regeneriertemperatur gebracht. Aufgrund der gegenüber des Stratisorp-Zyklus sehr viel größeren treibenden Temperaturdifferenzen laufen beide Halbzyklen deutlich schneller ab, was die Leistung auf Kosten der Effizienz deutlich vergrößert. Durch die Rücklaufumschaltung (siehe Abschnitt 4.1.2) wird die Effizienz jedoch gegenüber einem Einadsorbersystem oder einem einfachen Zweiadsorbersystem deutlich erhöht. Nachteil einer Zweiadsorbermaschine mit nur jeweils einem Verdampfer und Kondensator und Rücklaufumschaltung ist jedoch, dass die beiden Halbzyklen gleich lang sein müssen, obwohl abweichende Phasenlängen thermodynamisch effizienter wären. Die Regelung im Modell erfolgt derart, dass zunächst der Adsorptionshalbzyklus beendet wird, beispielsweise basierend auf den Adsorbervor- und -rücklauftemperaturen. Damit liegt auch die Dauer des anschließenden Desorptionshalbzyklus fest und der gesamte Zyklus wird entsprechend beendet. Eine zweite Möglichkeit ist die vorherige Festlegung einer Zeitdauer, die dann für beide Halbzyklen gilt.

In dem beschriebenen Zyklus wird ein Heiz- COP COP_{heat} von 1.47 erreicht. Die angegebene Nutzheizleistung von 15.8 kW wird von nur einem der zwei verwendeten Adsorber erreicht. Beide Adsorber der Zweiadsorbermaschine haben zusammen entsprechend über 30 kW. Im Hinblick auf das Stratisorp-System mit nur einem Adsorber ist aber die erste Zahl für einen Vergleich besser geeignet, um auf ähnliche Systemkosten für das Adsorptionsmodul zu kommen.

Die Aufspreizung von Beladung und Temperatur zwischen erstem und letztem Adsorberknoten ist im Fall der Zweiadsorbermaschine deutlich größer als beim Stratisorp-Zyklus. Dies begründet sich in den sehr großen Differenzen zwischen den Fluidtemperaturen an Adsorberein- und -ausgang.

Optimierte Betriebsführung des Stratisorp-Systems Aus dem Vergleich beider Zyklen ergeben sich Maßnahmen zur Erhöhung von Effizienz und Nutzleistung des Stratisorp-Systems. Bei Anheißvorgängen oder im Falle von extremen Witterungsbedingungen, die zwar selten auftreten, aber einen sehr großen Heizwärmebedarf verursachen, ist zur Leistungserhöhung in einem Stratisorp-System eine klassische Zyklensteuerung möglich, d. h. mit direkter Ankopplung von Wärmequelle (Heizer) und -senke (Kühler) an den Adsorber sowie mit vergleichbaren treibenden Temperaturdifferenzen wie bei einem Standard-Zyklus.

In Abbildung 5.1 ist der gleichmäßige Verlauf der treibenden Temperaturdifferenzen am Adsorber zu erkennen. Für die Erhöhung der Effizienz ist jedoch eine an Adsorptionspaar bzw. Wärmekurven angepasste Betriebsführung sinnvoll. Dies bedeutet, dass in Temperaturbereichen, in denen es einen Mangel oder nur einen geringen Überschuss an zurückgewonnener gegenüber benötigter Wärme gibt, die treibenden Temperaturdifferenzen verringert werden. In Konsequenz kann damit die Effizienz auf Kosten der Systemleistung verbessert werden. Sind die Temperaturdifferenzen aufgrund der limitierten Anzahl von Extraktionsringen bereits minimal, so kann dennoch die Ringumschaltung verzögert werden, sofern negative Temperaturdifferenzen zugelassen werden und der Adsorber über die volle Länge temperiert wird. In Temperaturbereichen, in denen es große Überschüsse an zurückgewonnener Wärme gibt, können stattdessen größere treibende Temperaturdifferenzen eingesetzt und die Leistung erhöht werden, was die Verluste im Speicher aufgrund einer kürzeren Zyklendauer verringert oder zumindest die Effizienz nicht wesentlich beeinflusst. Darüber hinaus kann mit geringen Effizienzeinbußen eine deutliche Leistungsverbesserung erzielt werden.

Schließlich können die Extraktions- und ggf. die Laderinge auch nicht-äquidistant, sondern in Abhängigkeit von den Wärmekurven des verwendeten Adsorptionspaars thermodynamisch optimiert

über die Speicherhöhe verteilt werden. Die Ringabstände sind dann in Temperaturbereichen mit Mangel an zurückgewonnener Wärme enger, in denen mit Wärmeüberschuss weiter.

In Rahmen dieser Arbeit wurde jedoch der Fokus auf die Effizienz und nicht auf die maximale Leistung gelegt. Darüber hinaus sollten aus Vereinfachungsgründen keine Anpassungen an spezielle Systeme oder Materialien vorgenommen werden. Nachteil der Anpassung ist nämlich der deutlich erhöhte Konfigurations- und Regelungsaufwand. Die Temperaturabhängigkeit der treibenden Temperaturdifferenz muss spezifisch für jedes Adsorptionspaar, das externe Temperaturtripel und darüber hinaus für die Wärmeübertragungskapazität des Adsorber bestimmt werden. Deshalb wurden die drei oben genannten Möglichkeiten zur Optimierung nicht oder nicht umfassend untersucht.

Einfluss der Rohrknotten Die Rohrknotten gehen aufgrund ihrer starken thermischen Ankopplung die Temperaturwechsel des Wärmeträgerfluids für die meisten Systemkonfigurationen zu großen Teilen mit. Im Falle der Standardkonfiguration mit RUB04, einer Antriebs- bzw. Mitteltemperatur von 200 °C bzw. 34 °C sowie bei Nennlast mit einem Systemmassenstrom von 0.3 kg/s betragen minimale und maximale Temperaturen des ersten Rohrknotten 56 °C und 88 °C, für den letzten Rohrknotten 132 °C und 166 °C. Dies entspricht jeweils einer Temperaturdifferenz von knapp 80 K, und dies wiederum knapp der halben Temperaturdifferenz zwischen Antriebs- und Mitteltemperatur von 166 K.

Damit ist die massenspezifische Effizienzreduktion in Folge der thermischen Masse von Ventilen und Rohren ungefähr halb so groß wie der Effekt der thermischen Masse im Adsorber, die noch besser an das Wärmeträgerfluid angekoppelt ist und nahezu den vollen Temperaturwechsel mitgeht. Im Teillastbetrieb mit geringeren Systemmassenströmen nimmt der Effizienzverlust weiter zu, da die Verrohrung durch die längere Durchströmung der Fluidtemperatur weiter folgen können. Zusätzlich nehmen in der Realität bei geringeren Nutzleistungen die relativen Wärmeverluste über die Isolation von Verrohrung und Ventilen zu. Die direkte oder indirekte – beispielsweise über die Erhöhung der Speicherverluste – Abbildung dieser Verluste ist jedoch im transienten Modell (direkte Berücksichtigung) bzw. in diesem Kapitel (indirekte Berücksichtigung) nicht erfolgt (siehe Abschnitt 4.2.7).⁴

Clapeyron-Diagramme In den Clapeyron-Diagrammen zu den beiden Zykluskonzepten in Abbildung 5.3 und Abbildung 5.4 sind jeweils der Kammerdruck p_c logarithmisch gegenüber der Temperatur des ersten und des letzten Knotens sowie gegenüber der über alle Adsorberknotten gemittelten Temperatur aufgetragen. Die Startpunkte von Adsorptions- (rechts oben) und Desorptionshalbzyklus (links unten) sind durch rote Quadrate symbolisiert. Die Endzeitpunkte der näherungsweise isothermen Abschnitte bei geschlossenem Ventil sind durch grüne Kreise symbolisiert. Danach beginnt die eigentliche Ad- bzw. Desorption des Adsorbers bei vom Verdampfer bzw. zum Kondensator geöffnetem Ventil.

Auch in dieser Darstellung wird die deutlich größere Beladungsspreizung zwischen erstem und letztem Adsorberknoten des Zweiadsorbersystems deutlich. Weiterhin ist zu erkennen, dass im Stratisorp-Zyklus sowohl Adsorption als auch Desorption bei nur kleinen Druckschwankungen ablaufen und die Abweichung von idealen isobaren Phasen relativ klein ist. Für einen Standard-Zyklus treten in diesen Phasen bei offenem Ventil sehr große Druckschwankungen auf, die den Stofftransport und damit auch die Leistung verringern. Ursache ist die sehr schnelle Beladungsänderung zu Beginn eines Standard-Zyklus, die im weiteren Halbzyklenverlauf stark abflacht. Durch die über den gesamten Zyklus nur wenig abnehmenden und gleichmäßigen treibenden Temperaturdifferenzen im Stratisorp-Zyklus ist die Beladungsänderung lange Zeit stabil und geht erst kurz vor Ende der Halbzyklen zurück. Die Sprünge in Folge der Umschaltung zwischen Extraktionsringen sind andererseits besonders im Druckverlauf des Verdampfers gut zu erkennen.

⁴Im stationären Modell wird die sensible Masse der Verrohrung direkt zur Adsorbermasse addiert, was eine konservative Abschätzung darstellt.

5. Simulationsergebnisse des transienten Modells

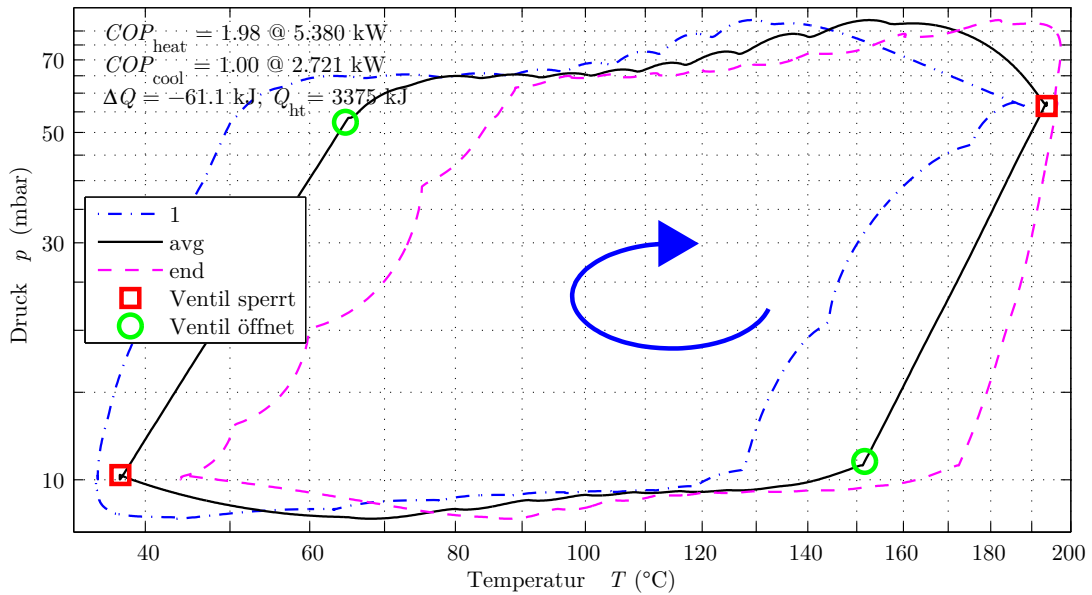


Abbildung 5.3.: Clapeyron-Diagramm für den Stratisorp-Zyklus im Hochtemperaturfall mit dem Li-Y-Zeolithen RUB04. Die drei Kurven zeigen Temperatur und Druck am ersten (1) bzw. letzten (end) Adsorberknoten und im Durchschnitt über alle Adsorberknoten (avg).

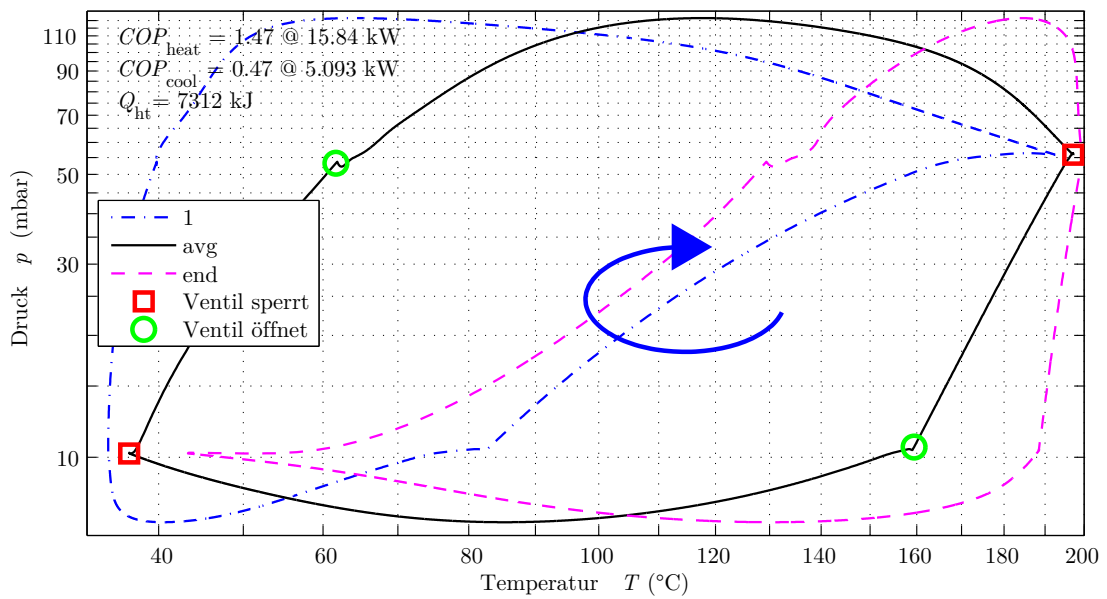


Abbildung 5.4.: Clapeyron-Diagramm für einen Standard-Zyklus mit zwei Adsorbern im Hochtemperaturfall mit dem Li-Y-Zeolithen RUB04. Bezeichnungen wie in Abbildung 5.3.

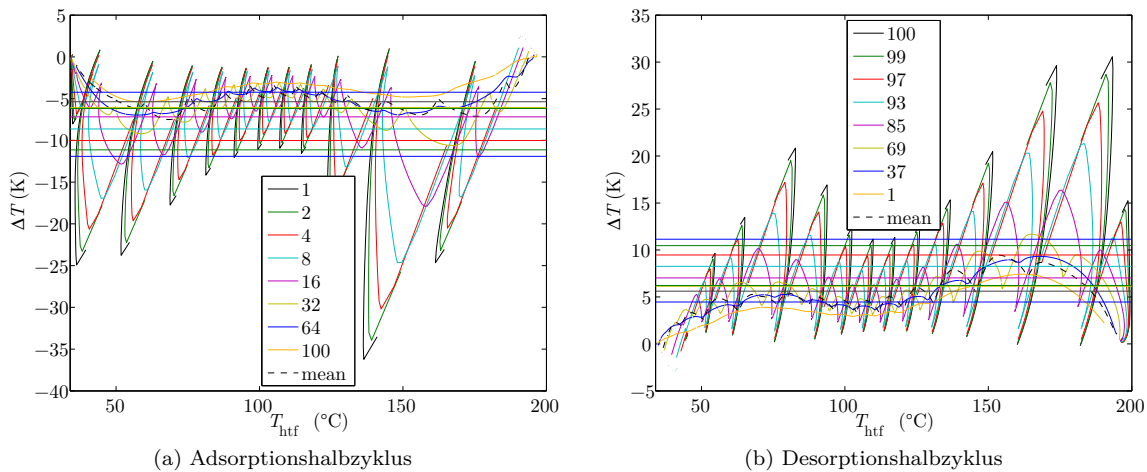


Abbildung 5.5.: Treibende Temperaturdifferenzen $\Delta T_i = T_{\text{htf}} - T_i$ zwischen Wärmeträgerfluid und einer Reihe von Adsorberknoten, repräsentativ über die Adsorberlänge verteilt, sowie entropisch gemittelte Temperaturdifferenz $\overline{\Delta T} = \Delta T_{\text{mean}}$.

Für den Verdampfer ist die gleichmäßigere Belastung und die kleinere Temperaturspreizung im Stratisorp-Zyklus ein Vorteil, da im Heizfall das Risiko des Einfrierens des Verdampferpools geringer ist. Andererseits haben die großen Temperaturdifferenzen in Verdampfer und Kondensator bei einem Standard-Zyklus Vorteile für Umweltwärmequelle und Heizsystem, da sie bei einer intelligenten Regelung mit größeren Temperaturspreizungen arbeiten können.

Analyse der treibenden Temperaturdifferenzen im Stratisorp-System Die treibenden Temperaturdifferenzen im Stratisorp-System können mit den beiden Graphen in Abbildung 5.5 weiter analysiert werden. Entlang der Adsorberlänge in Strömungsrichtung des Wärmeträgerfluids nehmen die treibenden Temperaturdifferenzen vom Einlass zum Auslass ab. Dabei ist wieder die Strömungsumkehr zwischen den beiden Halbzyklen zu berücksichtigen. Die Darstellung kann für eine angepasste Bestimmung des Sollwerts (siehe Unterabschnitt 4.6.1) und die optimierte Steuerung der Halbzyklenumschaltung (siehe Unterabschnitt 4.6.2) herangezogen werden. Auch die thermodynamischen Charakteristika des jeweiligen Adsorptionspaares unter den jeweiligen Zyklenbedingungen können in der Analyse einbezogen werden. Damit können Positionen von nicht-äquidistanten Extraktionsringen im Speicher für eine thermodynamische Optimierung festgelegt werden (siehe den vorhergehenden Abschnitt in dieser Sektion zur optimierten Betriebsführung).

Energiebilanzen und -umsätze des Gesamtsystems Die Energiebilanz des Gesamtsystems kann in Abbildung 5.6 auf Konsistenz überprüft und analysiert werden. Die Wärmeumsätze geben beispielsweise Aufschluss über die anteilige Nutzungsdauer bzw. den Leistungsverlauf im Zyklus von Heizer und Kühler sowie über effizienzverringende Leistungsspitzen an den Wärmeübertragern im Adsorptionsmodul.

Analyse des transienten Speicherverhaltens In Abbildung 5.7 sind die Temperaturprofile nach Desorption (blau, Speicher entladen) und nach der Adsorption (rot, Speicher geladen) sowie das durchschnittliche Temperaturprofil nebst Standardabweichung für einen stationären Zyklus über der Höhe aufgetragen. Die Standardabweichung ist für jede Temperatur symmetrisch eingetragen, d. h. in positiver und negativer Richtung. Die symmetrische Darstellung erklärt den grauen Variationsbereich im unteren Teil des Speichers, bei dem scheinbar Temperaturen unterhalb von 34°C auftreten. Dies

5. Simulationsergebnisse des transienten Modells

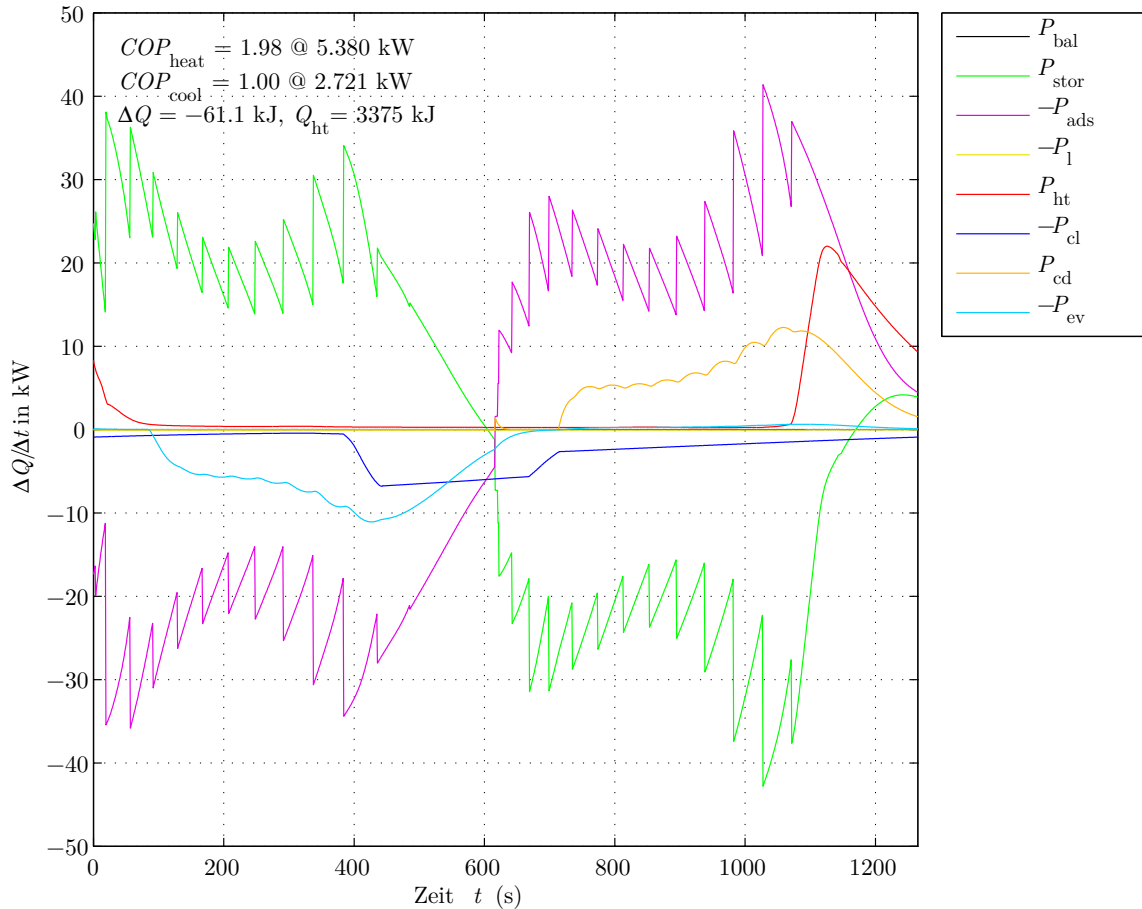


Abbildung 5.6.: Energiebilanzen und -umsätze im Gesamtsystem für den Stratisorp-Zyklus. Die Vorzeichen der einzelnen Wärmemengen sind willkürlich gewählt.

ist jedoch nicht der Fall. Zusätzlich sind die Entnahmehöhen von Heizer und Kühler eingezeichnet (blaue und rote vertikale Linie) sowie alle Extraktionsringe (15 graue vertikale Linien).

In Abbildung 5.8 sind 15 Zonenmitteltemperaturen des Wärmeträgerfluids über der Zeit aufgetragen, jeweils gemittelt in einer Umgebung um die 15 Extraktionsringe (farbig durchgezogen). Weiterhin sind die Temperaturen des für den Adsorber extrahierten und von dort rückgespeisten Wärmeträgerfluids zu sehen (schwarz gestrichelt bzw. schwarz strichpunktiert), genauso wie die Temperaturen bei Heizer- und Kühlerentnahme (rot und blau gestrichelt) und bei Heizer- und Kühlerwiedereinschichtung (rot und blau strichpunktiert). Die vier vertikalen Linien stehen für Halbzyklenbeginn (rot) oder Ventilöffnung (grün).

Diese Darstellung eignet sich besonders für die Konfiguration von Heizer und Kühler (Anpassung der Entnahmehöhen und der Massenströme), um eine möglichst gleichmäßige Nutzung beider Komponenten zu erreichen. Im hier dargestellten Fall belädt der Heizer zu Ende des Desorptionshalbzyklus ab knapp 1100s den Speicher, und nach weniger als 100s im Adsorptionshalbzyklus endet die Beladung (ersichtlich an der rot gestrichelten Kurve). Insgesamt dauert der Ladevorgang des Heizers damit nur rund 250s, und der Heizer operiert mit einer stark schwankenden Leistung. Insbesondere im Kühlfall mit solarem Antrieb (solare Kühlung) oder bei Verwendung der Abwärme eines Blockheizkraftwerks für Heiz- und Kühlfall ist eine solche Betriebsweise nachteilig oder nicht möglich. Folglich sollte die Heizerleistung über die Reduktion des Massenstroms (geringere

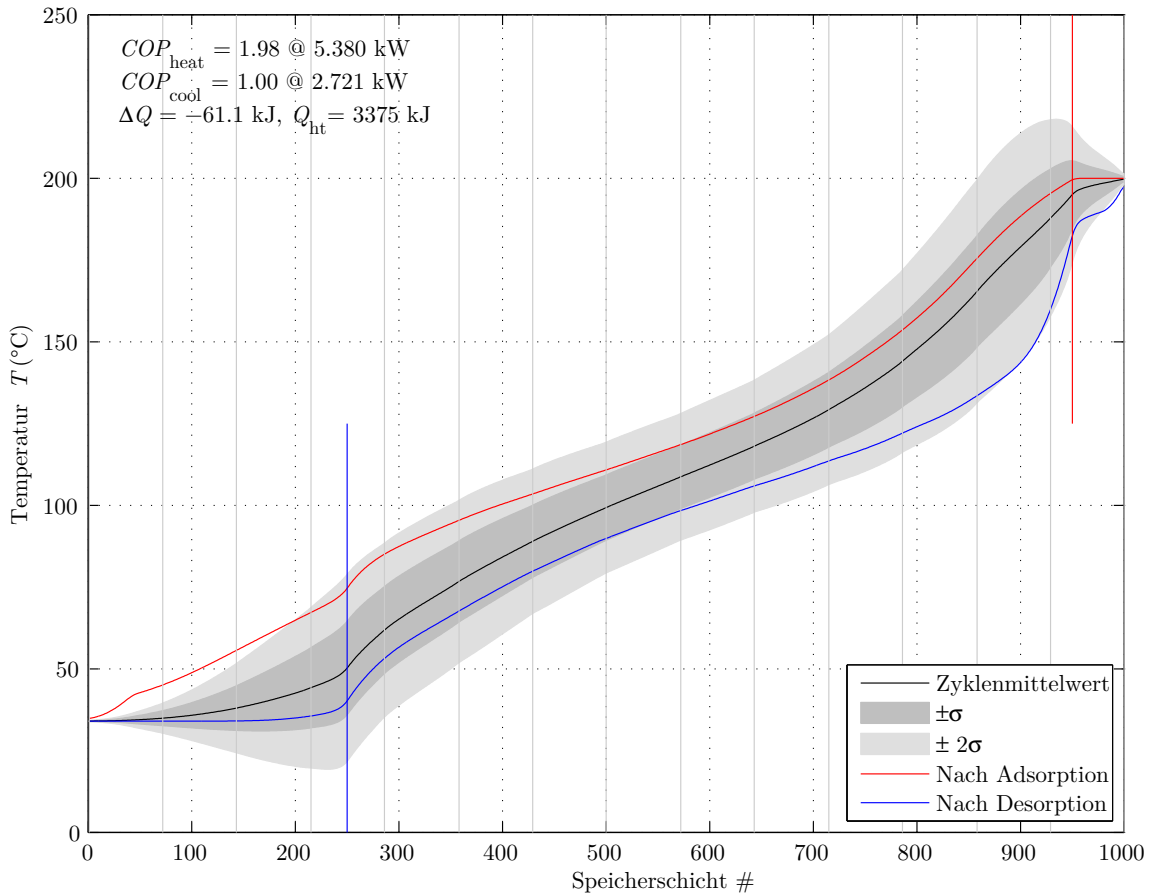


Abbildung 5.7.: Statistische Auswertung des Temperaturprofils im Speicher

Heizerleistung) und die Verringerung der Extraktionshöhe (größerer Puffer für Heizerwärme) vergleichmäßigt werden. Ähnliches gilt für den Kühler, um einen Teil des Speichers als Puffer für Heiz- oder Abwärme zu nutzen oder um gleichmäßig Wärme abführen zu können. Schließlich kann in dieser Darstellung auch die Dimensionierung des Speichers überprüft werden.

Irreversibilitäten und Entropiebilanzen In Abbildung 5.9 und Abbildung 5.10 sind für den Stratisorp-Zyklus bzw. für eine Zweiadsorbermaschine mit thermodynamisch optimaler Rücklaufumschaltung die in den einzelnen Komponenten oder Prozessen produzierte Entropie (siehe auch Abschnitt 4.5) sowie Entropiebilanzen für die Komponenten über der Zeit aufgetragen.

Zunächst erkennt man die (negativ aufgetragenen Residuen der) Entropiebilanzen von Adsorber, Dampfkammer, Verdampfer, Kondensator und – im Falle des Stratisorp-Zyklus – des Speichers. Ist der externe Zeitschritt Δt wie in diesem Fall klein genug gewählt, betragen die Fehler in der Entropiebilanz der Simulation deutlich unter 1 % der vom Heizer zugeführten Entropie.

Zusätzlich sind alle im System auftretenden Irreversibilitäten über der Zeit aufgetragen, was die Identifikation und das Herunterbrechen aller effizienzverringernenden Prozesse ermöglicht und Limitierungen des Modells durch intrinsische, unphysikalische Entropieproduktion zeigt.

Die Entropieproduktion der externen Kopplung ist im Fall der Zweiadsorbermaschine ungefähr dreimal so groß wie der entsprechende Term beim Stratisorp-Zyklus. Hier zeigen sich sofort die Vorteile der besseren internen Wärmerückgewinnung. Allerdings müssen auch die zusätzliche Entro-

5. Simulationsergebnisse des transienten Modells

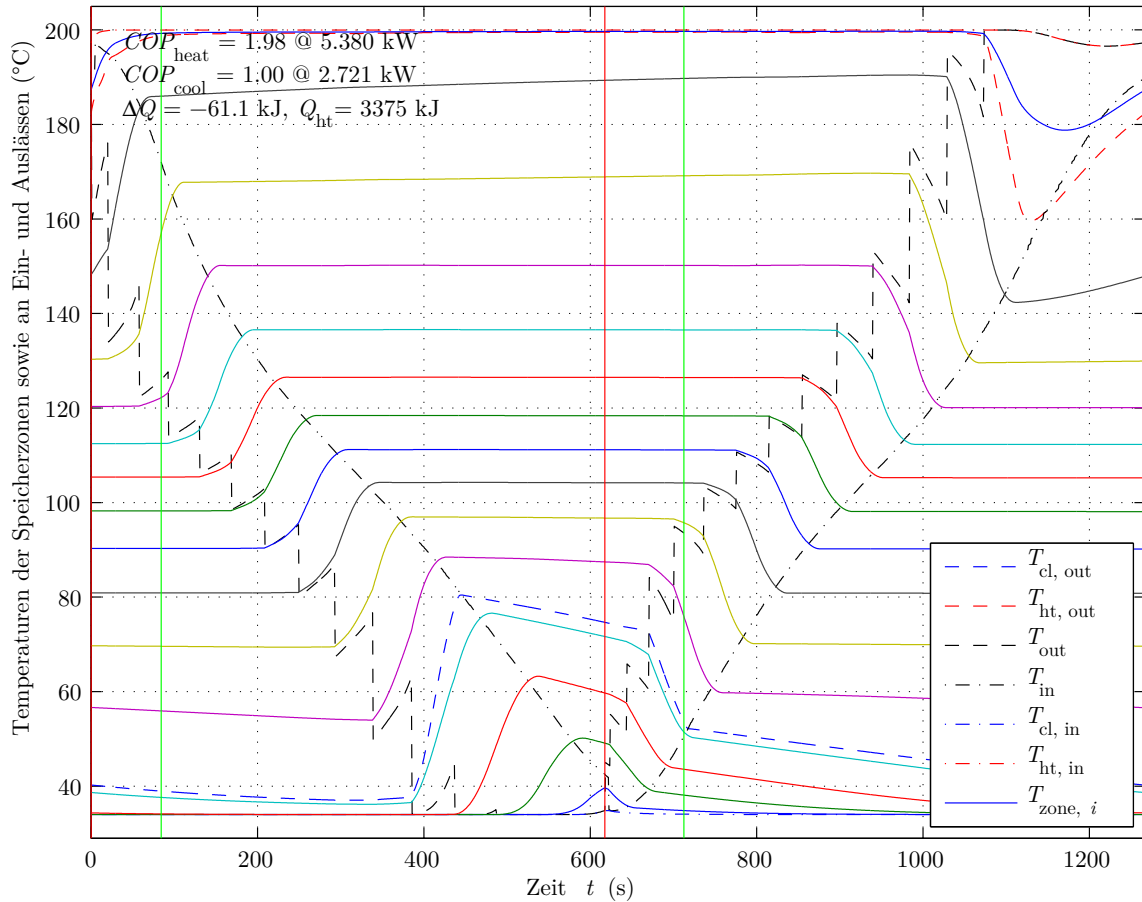


Abbildung 5.8.: Temperaturverläufe im Speicher über einen Zyklus

pieproduktion im Wärmerückgewinnungssystem bzw. im Speicher berücksichtigt werden. In dem hier betrachteten Fall sind die entropischen Verluste im Speicher relativ klein. Auch beim Stratisorp-System hat die externe Kopplung noch den höchsten Anteil, was zumindest im Falle eines Hochtemperatursystems für weiteres thermodynamisches Potential bei der internen Wärmerückgewinnung spricht, etwa durch die Integration weiterer Adsorber mit gleichen oder anderen Adsorptionspaaren in den Stratisorp-Zyklus.

Die verlustbehafteten Prozesse des Arbeitsfluids wie sensible Erwärmung (Überhitzung), Abkühlung und Drosselung haben auch beim Hochtemperaturfall keinen großen Einfluss. Schließlich sind die durch die numerischen Verfahren begründeten Irreversibilitäten relativ gering.

5.3. Numerische Stabilität und Netzunabhängigkeit

Exemplarisch wird im Folgenden für den Li-Y-Zeolithen RUB04 und den Hochtemperaturfall gezeigt, dass die gewählte numerische Auflösung (siehe Tabelle 5.2, $n_{hx} = 100$, $n_{ly} = 1000$ und $dt_{ext} = \text{best}$) ausreichend ist. Für die weiteren vorgestellten Ergebnisse mit abweichenden Konfigurationen wurde dies im Rahmen der Arbeit ebenfalls überprüft.

Räumliche Diskretisierung im Adsorber Mit der Anzahl der Adsorber- und Fluidknoten erhöht sich die berechnete Effizienz bei gleichbleibender Leistung (siehe Abbildung 5.11). Der Rechenauf-

5.3. Numerische Stabilität und Netzunabhängigkeit

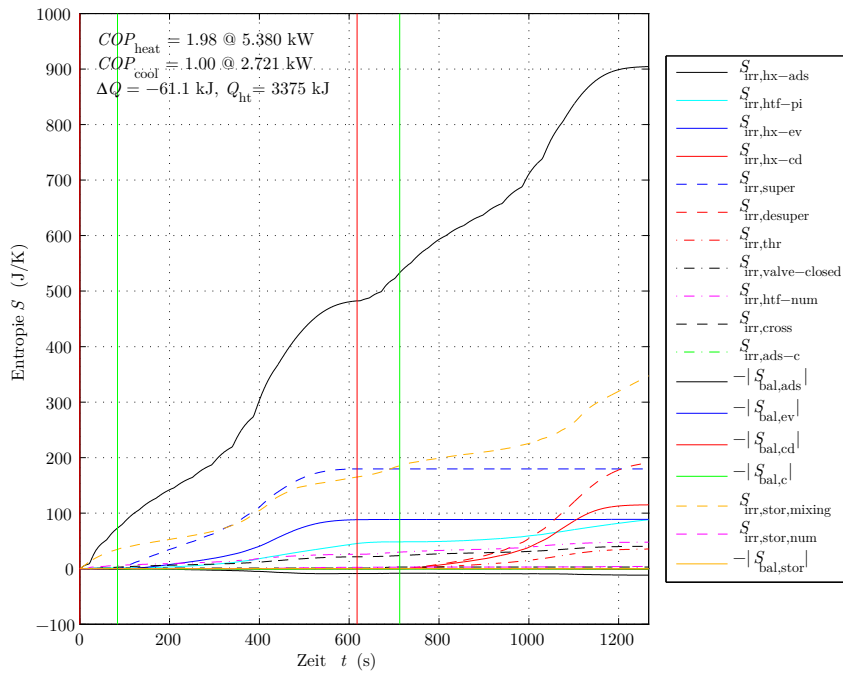


Abbildung 5.9.: Irreversibilitäten und Entropiebilanzen im Stratisorp-Zyklus. Die Fehlerbeträge der Entropiebilanzen der Komponenten (z. B. $|S_{\text{bal,ads}}|$) sind negativ aufgetragen. Die Irreversibilitäten $S_{\text{irr,valve-closed}}$, $S_{\text{irr,ads-c}}$ und $S_{\text{irr,stor,num}}$ sind sehr klein und fallen in der Abbildung mit der x -Achse zusammen.

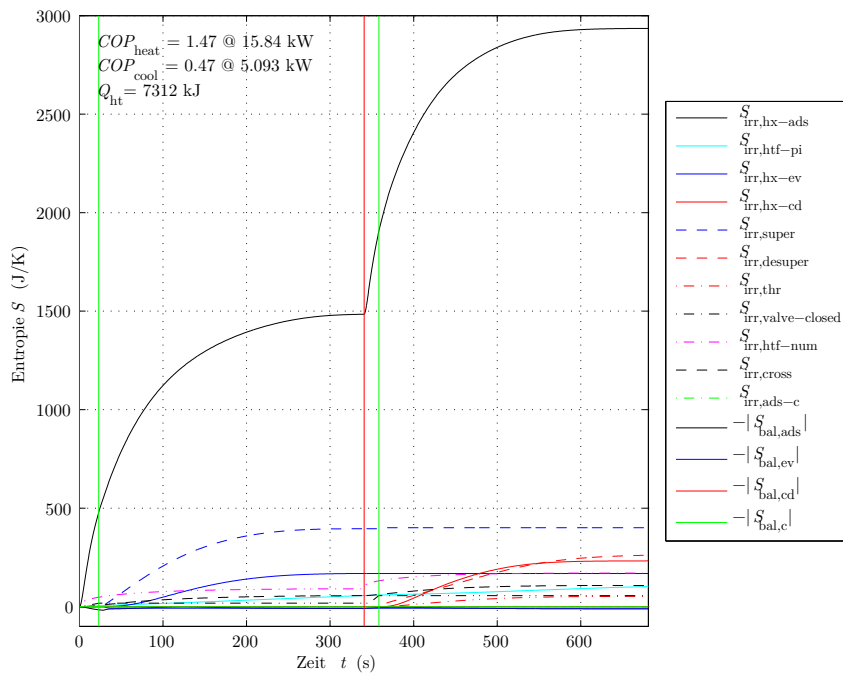


Abbildung 5.10.: Irreversibilitäten und Entropiebilanzen für eine ZweiadSORbermaschine wie in Abbildung 5.9. Die Irreversibilität $S_{\text{irr,ads-c}}$ ist kaum zu erkennen.

5. Simulationsergebnisse des transienten Modells

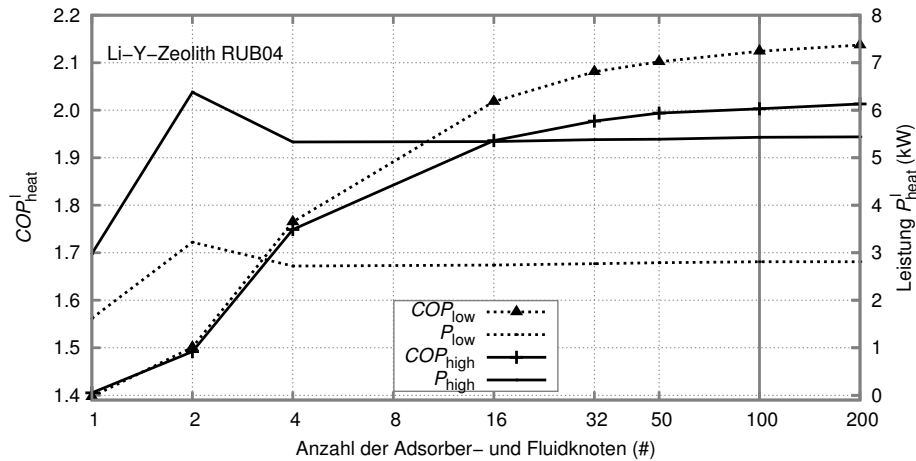


Abbildung 5.11.: Auswirkungen der Anzahl von Adsorber- und Fluidknoten n_{hx} auf Effizienz und Leistung im Nenn- und Teillastfall eines Hochtemperatursystems mit RUB04 für den Stratisorp-Zyklus (Standardwert: 100, vertikale graue Linie)

wand nimmt mit der Zahl der Adsorber- und Fluidknoten jedoch stark und nicht nur linear mit den Knoten zu: Bei einer höheren Knotenanzahl sinkt die Fluidmasse pro Knoten und entsprechend müssen interne und externe Zeitschritte kleiner gewählt werden, sofern der Zeitschritt nicht durch die Fluidmenge in einer Speicherschicht nach oben beschränkt ist. Da die Gesamtfuidmasse im Adsorber ein bis zwei Größenordnungen geringer ist als die Fluidmasse im Speicher, kann im Speicher eine deutlich höhere Anzahl an Schichten bzw. Knoten gewählt werden, ohne dass eine Beschränkung für den externen Zeitschritt auftritt. Für ein System ohne Speicher ist die Knotenzahl im Adsorber alleine entscheidend.

Eine kleine Anzahl von Fluidknoten wirkt sich insbesondere auf die numerische Vermischung aufgrund der fraktionellen Pfropfenströmung aus. Die zugehörige Entropieproduktion hat einen signifikanten Einfluss auf die Effizienz. Zwischen 100 und 200 Knoten betragen die Abweichungen in den hier vorgestellten Standardfällen für COP_{heat} noch rund 0.010 bzw. 0.013. Die Leistung ist annähernd unbeeinflusst. In dieser Arbeit werden als Kompromiss zwischen Rechenzeit und Genauigkeit stets 100 Knoten verwendet.

Räumliche Diskretisierung im Speicher Wie bei der Anzahl der Adsorber- und Fluidknoten hat auch die Anzahl der Schichten über die Speicherhöhe entsprechende Auswirkungen auf den externen Zeitschritt. In den hier dargestellten Standardfällen genügt jedoch schon eine geringe Schichtanzahl von weniger als 500, um ausreichend genaue Ergebnisse zu erzielen (siehe Abbildung 5.12). Dies hängt jedoch von der Fluidmasse und der Parametrisierung der Vermischung im Speicher (Überhöhung der Wärmeleitfähigkeit) und weiterhin auch von Zyklendauer und externen Temperaturen ab. In dieser Arbeit wurden stets 1000 Knoten verwendet. Damit kann die numerische Dissipation bzw. deren Irreversibilität im Vergleich zu anderen Entropieproduktionen im System vernachlässigt werden. Typischerweise wird der externe Zeitschritt dennoch von der Masse der Fluidknoten im Adsorber nach oben beschränkt (siehe vorige Abschnitte zur räumlichen Diskretisierung im Adsorber).

Zeitliche Diskretisierung über den externen Zeitschritt Die internen Zeitschritte in Adsorptions- und Speichermodul werden variabel auf Basis einer Genauigkeitsforderung vom Differentialgleichungslöser gewählt. Die relative Abweichung für alle berechneten Größen durfte im Adsorptionsmodul nicht mehr als 10^{-6} und im Speichermodul ebenfalls nicht mehr als 10^{-6} betragen. Dazu wird die adaptive Schrittweitensteuerung des Löser verwendet.

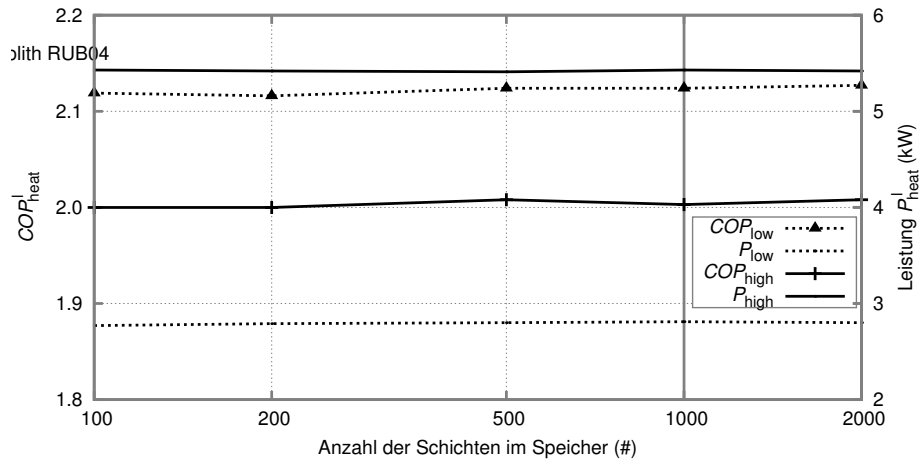


Abbildung 5.12.: Auswirkungen der Anzahl der Schichten im Speicher n_{ly} auf Effizienz und Leistung im Nenn- und Teillastfall eines Hochtemperatursystems mit RUB04 für den Stratisorp-Zyklus (Standardwert: 1000, vertikale graue Linie)

Der externe Zeitschritt wird jedoch für die Simulationen fest vorgegeben. Über die Betriebsführung (Auswahl der Ringe, Halbzyklenumschaltung) und die Vermischung im Speicher, die nur zu den externen Zeitschritten eingreift bzw. durchgeführt wird, kann sich der externe Zeitschritt auf Effizienz und Leistung auswirken. Die Ergebnisse in Abbildung 5.13 zeigen, dass der Einfluss für die beiden Standardfälle gering ist. In den anderen vorgestellten Fällen wurde der Einfluss ebenfalls überprüft und ggf. der Zeitschritt entsprechend verkleinert.

Der externe Zeitschritt hat auch einen Einfluss auf die entropische Analyse und deren Konsistenz. Die Berechnung der Irreversibilitäten (mit Ausnahme der numerischen Dissipation im Adsorber) erfolgt sowohl im Adsorptions- als auch im Speichermodul nicht durch den Differentialgleichungslöser, sondern auf Basis der vom Löser berechneten Temperaturen, Beladungen und Energien sowie nur zu den externen Zeitschritten. Damit nimmt die Genauigkeit und die Konsistenz der berechneten Energie- und Entropiebilanzen ab, je größer die externen Zeitschritte gewählt werden. Mit einer höheren Komplexität der Implementierung des Modells und mit höherem Rechenaufwand ließe sich diese Limitierung umgehen.

Die Verwendung von Zwischenwerten (die der verwendete Differentialgleichungslöser grundsätzlich mit der vorgegebenen Genauigkeit zur Verfügung stellen kann, siehe auch im vorigen Absatz) für die grafische Darstellung erfolgte in dieser Arbeit aus implementierungstechnischen Gründen nicht.

Auch die grafische Auflösung der physikalischen Größen wie Temperatur, Beladung, Energie, Entropie und Druck in den in diesem Kapitel gezeigten Graphen für den transienten Zyklusverlauf nimmt ab, da die Größen nur zu den externen Zeitschritten gespeichert und dargestellt werden.

Wahl des externen Zeitschritts bei einer Parametervariation Bei Parametervariationen bestehen zwei Möglichkeiten zur automatischen Festlegung des externen Zeitschritts:

1. Der Zeitschritt wird individuell, d. h. für jede Simulation einer Parametervariation separat, für die geringstmögliche Rechenzeit maximal und automatisch festgelegt. Dies kann sich auf den Zyklusverlauf auswirken, da insbesondere die Regelung (siehe auch im vorherigen Absatz) nur zu den externen Zeitschritten eingreifen kann.
2. Alternativ kann der Zeitschritt auch global für die gesamte Parametervariation und alle Simulationen konstant gewählt werden. Dies bedeutet beispielsweise bei der Variation des Systemmassenstroms oder der Fluidmasse im Speicher, dass Fälle mit kleinen Massenströmen

5. Simulationsergebnisse des transienten Modells

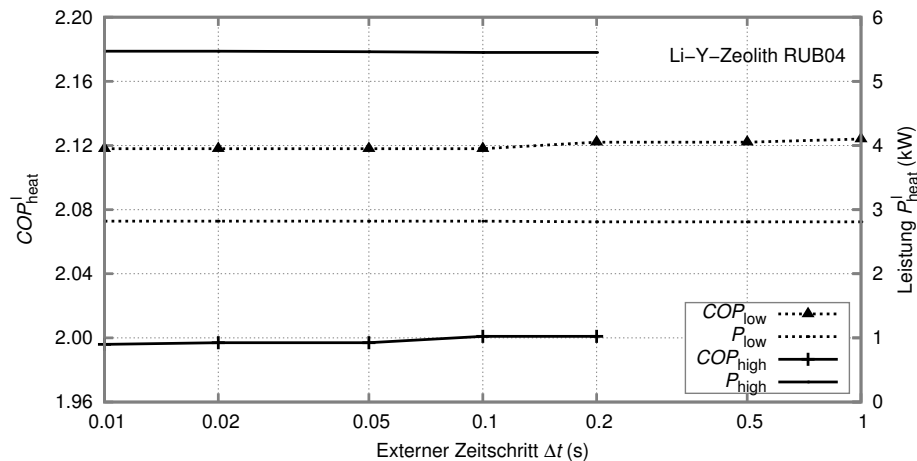


Abbildung 5.13.: Auswirkungen des externen Zeitschritts auf Effizienz und Leistung im Nenn- und Teillastfall eines Hochtemperatursystems mit RUB04 für den Stratisorp-Zyklus

oder großer Fluidmasse, bei denen grundsätzlich größere Zeitschritte verwendet werden könnten, aufgrund des kleinen globalen Zeitschritts eine deutlich höhere Rechenzeit benötigen. Dies trifft insbesondere bei Systemen mit geringer Leistung zu, bei denen die Zyklendauer groß ist. Vorteil ist jedoch, dass durch die globale Festlegung des Zeitschritts zwischen den einzelnen Simulationsläufen ausschließlich der explizit gewählte Parameter und nicht der externe Zeitschritt variiert. Damit sind die Ergebnisse der Simulationen frei von Einflüssen des externen Zeitschritts vergleichbar.

Bei der in Abbildung 5.14 dargestellten Variation des Systemmassenstroms genügt jedoch die individuelle Optimierung der externen Zeitschritte, da die Abweichungen im Bereich der Simulationsgenauigkeit liegen. Damit kann in diesem Fall Rechenzeit eingespart werden.

5.4. Parametervariation und Charakterisierung zyklisch stationärer Betriebspunkte

5.4.1. Vorbemerkungen

Ausgehend von den in Tabelle 5.1 und Tabelle 5.2 angegebenen Parametersätzen werden in diesem Abschnitt jeweils Effizienz und Nutzleistung verschiedener Hoch- und Niedertemperatursysteme untersucht. Dabei werden nur vollständig eingeschwungene Systeme, d. h. solche mit zyklisch weitgehend stationären Temperatur- und Beladungsprofilen, betrachtet.

Für den Heizfall werden die energetischen Speicherverluste, also die Verluste über die Isolationschicht, der Nutzwärme zugeschlagen. Dies wird durch den Superskript „^l“ in den Zielgrößen Effizienz und Leistung angezeigt: COP_{heat}^l und P_{heat}^l .

In den Graphen sind für die Nutzleistung die Datenpunkte der einzelnen Simulationen nicht explizit dargestellt, sondern nur die verbindenden Linien eingezeichnet. Für die Effizienz sind sowohl die einzelnen Datenpunkte als auch die verbindende Linien dargestellt. Auf diese Weise können Effizienz und Leistung identifiziert und der linken bzw. der rechten vertikalen Achse zugeordnet werden.

Primär und mit der größten Anzahl an Variationen wird ein Hochtemperatursystem mit dem Li-Y-Zeolithen RUB04 für den Heizfall untersucht. Für diesen Fall werden alle im Modell zugänglichen relevanten und sensitiven Parameter variiert. In einer klassischen Sensitivitätsanalyse

5.4. Parametervariation und Charakterisierung zyklisch stationärer Betriebspunkte

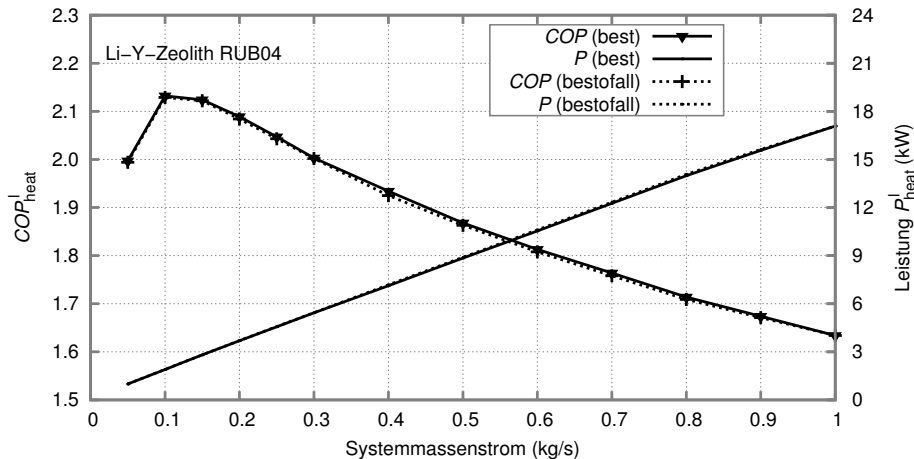


Abbildung 5.14.: Auswirkungen eines global oder individuell optimierten maximalen externen Zeitschritts auf Effizienz und Leistung im Hochtemperaturfall mit RUB04 für den Stratisorp-Zyklus. Die Kurven beider Fälle sind nahezu deckungsgleich.

wird – soweit nicht anders angegeben – jeweils ein Parameter variiert, wobei die anderen Parameter konstant auf ihren Standardwerten gehalten werden. Dabei werden häufig zwei Lastfälle als Ausgangskonfigurationen verwendet, namentlich der Nennlastfall mit 0.3 kg/s („high“) sowie der Teillastfall mit 0.15 kg/s („low“).

Außer dem System mit RUB04 werden für den Heizfall zum Vergleich auch das Hochtemperatursystem mit Zeolith 13X sowie das Niedertemperatursystem mit SAPO-34 betrachtet. Die für die entsprechenden Hochleistungsadsorber spezifischen Parameter sind in Tabelle B.3 aufgeführt.

Für den Kühlfall wird zusätzlich das Niedertemperatursystem mit Silicagel 127B und einem konventionellen Lamellenwärmeübertrager (spezifische Parameter in Tabelle B.4) vorgestellt.

Neben den in Tabelle 5.2 angegebenen Konfigurationsdetails und Parametern sind im Anhang weitere Parameter für Verdampfer und Kondensator (siehe Tabelle B.6) sowie für die Verrohrung (siehe Tabelle B.5) aufgeführt.

5.4.2. Wechselwirkungen zwischen den Parametern

Einige Modellparameter wechselwirken bzw. interagieren in dem Sinne, dass sich der Einfluss bzw. die Sensitivität eines Parameters auf die Eigenschaften des entsprechenden Systems in Abhängigkeit eines zweiten Parameters wesentlich verändert. Charakteristische Eigenschaften oder Zielgrößen des Systems sind hier insbesondere Effizienz und Nutzleistung.

Eine solche Wechselwirkung tritt beispielsweise bei der Variation der Antriebstemperatur eines Hochtemperatursystems mit dem Li-Y-Zeolithen RUB04 auf (Variation zwischen 150°C und 220°C in Abbildung 5.17). Die Nutzleistung P_{heat}^1 nimmt bei einem Massenstrom von 0.3 kg/s („high“, punktiert) bei einer Steigerung der Antriebstemperatur von 150°C auf 220°C um rund 1.5 kW zu. Bei einem niedrigeren Massenstroms von nur 0.15 kg/s („low“, durchgezogen) steigert sich P_{heat}^1 nur um weniger als 1 kW bei der entsprechenden Änderung der Antriebstemperatur. Der höhere Massenstrom führt folglich für diese Systemkonfiguration zu einer höheren Sensitivität der Nutzleistung auf die Antriebstemperatur (zumindest im betrachteten Wertebereich).

Solche Wechselwirkungen können nicht nur bei physikalischen, sondern auch bei numerischen Parametern auftreten. So kann beispielsweise eine bestimmte Diskretisierung in Standardfällen überprüft und geeignet, für eine abweichende Systemkonfiguration jedoch nicht mehr ausreichend sein. Dies muss bei der Durchführung von Simulationen beachtet werden.

5.4.3. Typische Variationen

Mittels der hier vorgestellten Parametervariation sollen die Sensitivitäten aller anwendungs- oder modellrelevanten Parameter untersucht werden. Bei kontinuierlich variierbaren Parametern werden grundsätzlich zur Einsparung von Rechenzeit und für eine kompakte Darstellung wie beschrieben nur zwei typische Lastfälle betrachtet: der Nennlastfall („high“) bei einem Systemmassenstrom von 0.3 kg/s sowie der Teillastfall („low“) bei 0.15 kg/s. Dann werden für die zu variierenden Parameter jeweils Wertebereiche festgelegt, die in Abhängigkeit von dem jeweiligen Parametereinfluss äquidistant oder auch individuell angepasst unterteilt werden. Dabei soll die Anzahl der Unterteilungen und Simulationsläufe das typische Systemverhalten sichtbar machen.

Bei Parametern, die nur wenige diskrete Zustände haben, beispielsweise bei Modellierungsvarianten oder für verschiedene Zyklenkonzepte, kann stattdessen der Massenstrom bei geringem Aufwand über einen großen Bereich beispielsweise zwischen 0.05 kg/s und 1 kg/s variiert werden.

Eine umfassendere Studie für eine größere Anzahl von Betriebspunkten kann für spezielle Fragestellungen oder Systeme mit dem in Kapitel 4 vorgestellten transienten Modell leicht durchgeführt werden, ist jedoch für diese Ausarbeitung zu umfangreich und bietet keine weiteren Einblicke prinzipieller Natur.

5.4.4. Variation des Systemmassenstroms

Heizfall In Abbildung 5.15 sind zunächst Effizienz (linke Achse, verbundene Datenpunkte) und Nutzleistung (rechte Achse, Kurven ohne Datenpunkte) über dem variierten Systemmassenstrom aufgetragen. Für den Hochtemperaturfall mit einer Antriebstemperatur von 200 °C werden der Li-Y-Zeolith RUB04 (türkis durchgezogen) und der Zeolith 13X (rot gepunktet) gezeigt, für den Niedertemperaturfall mit einer Antriebstemperatur von 120 °C des Silico-Aluminophosphaten SAPO-34 (schwarz strichpunktet). Zunächst ist ersichtlich, dass die Effizienz mit ansteigender Leistung für alle Konfigurationen zurückgeht.

Grundsätzlich wird die Überhöhungsfunktion der Wärmeleitfähigkeit zur Berücksichtigung der Konvektion im thermischen Speicher – wie in Unterabschnitt 4.4.5 beschrieben – als eine Superposition mehrerer Gauß-Kurven modelliert. Die Maxima der Gauß-Kurven liegen jeweils auf der Höhe der gegenwärtigen Ein- und Ausschichtung des Wärmeträgerfluids und sind in der Standardkonfiguration unabhängig vom gewählten Systemmassenstrom.

Für RUB04 wird neben diesem Standardfall der Vermischung („std“, türkis durchgezogen) zusätzlich das Verhalten eines idealen Systems mit verschwindender Übermischungsüberhöhung, d. h. nur unter Berücksichtigung der eigentlichen Wärmeleitfähigkeit von Fluid und Wand, gezeigt („ideal“, blau durchgezogen).

Aufgrund der Unsicherheiten bei der Modellierung der Vermischung im Speicher wird für RUB04 neben dem idealen Fall als weiterer einfacher Grenzfall auch die gleichmäßige Vermischung mit konstanter Überhöhung über die gesamte Speicherhöhe untersucht. Als konstanter Überhöhungswert wird der Standardwert der Maxima der Gauß-Kurven $\kappa = 100$ verwendet. Die entsprechenden Effizienzen und Leistungen finden sich auch in Abbildung 5.15 (blau strichpunktet für konstante gleichmäßige Vermischung über die Speicherhöhe; blau doppeltpunktet für die Kombination aus gleichmäßiger Vermischung und Skalierung mit dem Systemmassenstrom, siehe in den folgenden Absätzen).

Die vom Systemmassenstrom unabhängige Modellierung der Vermischung bedeutet, dass die Maxima der Gauß-Kurven bei jedem Systemmassenstrom immer denselben Wert haben. Diese Vereinfachung entspricht nicht den tatsächlichen physikalischen Vorgängen in einem realen thermischen Schichtspeicher. Sie wird im Rahmen dieser Arbeit jedoch verwendet, da der genaue Einfluss des Systemmassenstroms auf die Vermischung bisher nicht ausreichend aus strömungsmechanischen Simulationen oder Experimenten bestimmt werden konnte (Joshi 2015; Taheri 2014). Entsprechend wird die Effizienz für einen niedrigeren Systemmassenstrom und entsprechend eine geringere Nutzleistung gegenüber den Fällen mit größeren Systemmassenströmen systematisch unterschätzt.

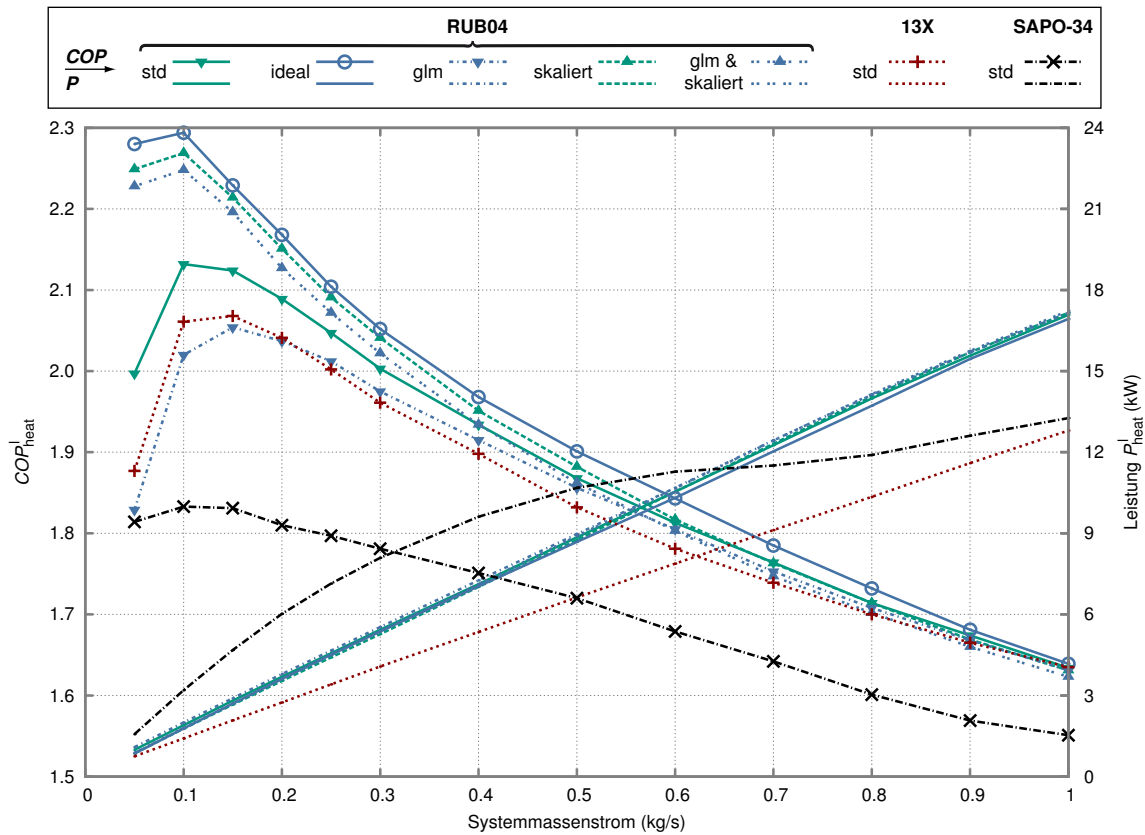


Abbildung 5.15.: Variation des Systemmassenstroms für die Adsorbentien Li-Y-Zeolith RUB04, Zeolith 13X (jeweils Hochtemperaturfall) sowie den Silico-Aluminophosphaten SAPO-34 (Niedertemperaturfall). Wenn nicht anders angegeben wird die Vermischungsüberhöhung im Speicher mit Gauß-Kurven modelliert („std“, „skaliert“). Die Maxima der Gauß-Kurven liegen bei Ein- und Auslässen. Bei den mit „skaliert“ oder „glm skaliert“ bezeichneten Kurven wird die Vermischung als proportional zu Zeit und Massenstrom, in allen anderen Fällen als proportional zu Zeit und unabhängig vom Massenstrom angenommen („std“, „glm“, „ideal“). Die Indikation „ideal“ zeigt an, dass die Vermischung im Speicher nicht gegenüber der tatsächlichen Wärmeleitfähigkeit des Fluids überhöht wird. Eine gleichmäßige Vermischung über die ganze Speicherhöhe wird durch „glm“ angezeigt, wobei die Überhöhung dem Standardwert der Maxima der Gauß-Kurven $\kappa = 100$ entspricht. Durch die längeren Zykluszeiten bei kleineren Nutzleistungen steigen im Speicher sowohl die entropischen Verluste aufgrund der Vermischung sowie die energetischen Verluste nach außen an. Mit zunehmender Leistung sinkt die Effizienz aufgrund zunehmender treibender Temperaturdifferenzen an den Wärmeübertragern.

5. Simulationsergebnisse des transienten Modells

Um diesen systematischen Effekt zu quantifizieren, wurde für RUB04 die maximale Vermischungsüberhöhung in zusätzlichen Simulationsläufen („skaliert“, türkis gestrichelt, sowie „glm & skaliert“, blau doppelpunktig) direkt mit dem Systemmassenstrom skaliert, ausgehend von dem Fall mit 1 kg/s, bei dem derselbe Wert für die Maxima der Gauß-Kurven wie für die massenstromunabhängige Modellierung verwendet wird. Es findet also gegenüber einer Variation des Systemmassenstroms ohne Skalierung der Maximalwerte der Gauß-Kurven für die Vermischungsüberhöhung κ in allen Fällen mit $\dot{m} < 1$ kg/s eine geringere Vermischung im Speicher statt. Entsprechend steigt die Effizienz gegenüber dem Standardfall („std“) und strebt gegen die Effizienz für den idealen Fall („ideal“), was in Abbildung 5.15 zu sehen ist.

Die Vermischungsüberhöhung im Speicher wird für Extraktionsringe und ggf. Einschichtringe sowie für Heizer- und Kühlerentnahme und -einschichtung gleich angenommen, also im Fall der skalierten Vermischungsüberhöhung jeweils proportional zum Systemmassenstrom. Die gegenüber dem Systemmassenstrom verringerten Massenströme zwischen Heizer- bzw. Kühlerentnahme und der jeweiligen Wiedereinspeisung bleiben sowohl im Standardfall als auch im skalierten Fall im Hinblick auf die Vermischung unberücksichtigt, d. h. die Vermischungsüberhöhung ist genauso groß wie beim Systemmassenstrom.

Die Massenströme bzw. die Massenstromanteile durch Heizer und Kühler wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht variiert, da sie für den primär betrachteten Fall einer Gaswärmepumpe weniger relevant sind. Die entsprechenden Sensitivitäten wurden in früheren Arbeiten ausführlich untersucht (Schwamberger, Joshi, Taheri et al. 2010).

Für große Leistungen nimmt die Effizienz aufgrund ansteigender treibender Temperaturdifferenzen an den Wärmeübertragern, insbesondere am Adsorber, ab. Obwohl mit Ausnahme von den Fällen einer skalierten Vermischungsüberhöhung („skaliert“) die Vermischungsüberhöhung unabhängig vom Massenstrom modelliert wird, tritt der Effizienzverlust aufgrund der Vermischung bei geringeren Massenströmen und Leistungen aufgrund der dann immer längeren Zykluszeiten und der mit der Zeit zunehmenden Vermischung in den Vordergrund. Auch die energetischen Verluste des Speichers steigen dann pro Zyklus immer weiter an.

Entsprechend erreicht die Effizienz je nach Konfiguration bei 0.1 kg/s oder 0.15 kg/s ihr jeweiliges Maximum und geht darunter wieder zurück. Das Maximum der Effizienz ist umso stärker ausgeprägt, je größer die Überhöhung der Vermischung im Speicher ist und falls die Überhöhung nicht mit dem Systemmassenstrom skaliert wird. Es ist jedoch auch bei der Skalierung der Vermischungsüberhöhung mit dem Systemmassenstrom ersichtlich.

Obwohl Zeolith 13X bei idealer Wärmerückgewinnung dem Li-Y-Zeolithen RUB04 aus thermodynamischen Gründen überlegen ist und theoretisch höhere Effizienzen erreicht werden können (siehe Abbildung 3.3 und Abbildung A.3a), wird mit Zeolith 13X durch seinen kleineren Beladungsumsatz und folglich das schlechtere Verhältnis zwischen sorptiver und sensibler umgesetzter Wärme bei einer nicht-idealen Wärmerückgewinnung eine geringere Effizienz erreicht (rot punktiert in Abbildung 5.15).

Für SAPO-34 zeigt sich, dass aufgrund des sehr geringen Anteils an sorptiver Wärme, der maximal zurückgewonnen werden kann (siehe Abbildung 3.4), die Effizienz im Vergleich zu den Zeolithsystemen geringer ist. Aufgrund des sehr hohen Beladungsumsatzes wird mit SAPO-34 bei der geringen Antriebstemperatur von 120 °C (schwarz strichpunktiert in Abbildung 5.15) jedoch ein höherer Carnot-Gütegrad erreicht als mit den beiden Zeolithen.

Vorteil des Niedertemperatursystems ist die höhere Nutzleistung bei gleichen Massenströmen in Folge der größeren Wärmekapazität und der besseren Wärmeübertragungseigenschaften von Wasser als Wärmeträgerfluid im Vergleich zu Thermoöl. Auch die geringere sensible thermische Masse durch die Skalierung des Adsorbers (siehe Unterabschnitt B.1.3) sowie der größere Beladungsumsatz spricht für die Verwendung von SAPO-34. Zusätzlich muss bei Thermoöl aufgrund größerer Massenströme und Viskositäten grundsätzlich mehr Hilfsenergie aufgewendet werden.

Andererseits ist die Nutzleistung in allen Stratisorp-Systemen noch nicht vollständig optimiert, sodass für die (kurzen) Zeiten mit hohem Nutzleistungsbedarf noch Reserven vorhanden sind.

5.4. Parametervariation und Charakterisierung zyklisch stationärer Betriebspunkte

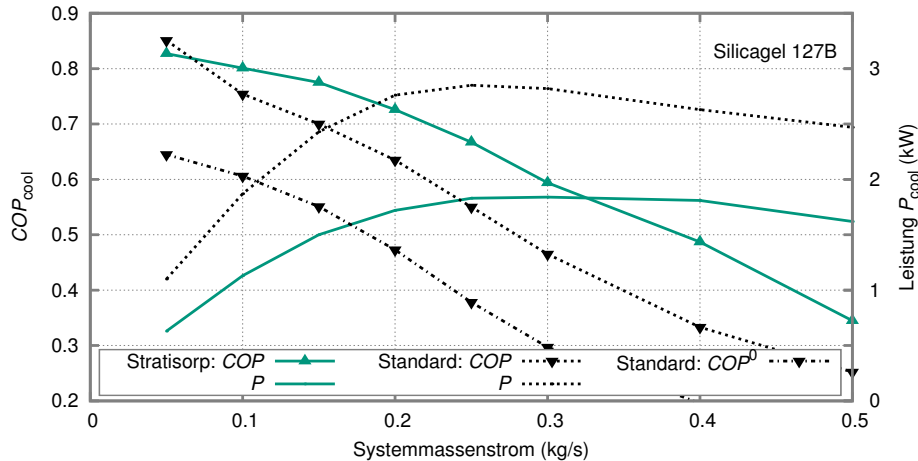


Abbildung 5.16.: Variation des Systemmassenstromes im Kühlfall für ein Niedertemperatursystem mit konventionellem Lamellenwärmeübertrager und verklebter Adsorbensschüttung (Silicagel 127B) und einer maximalen Antriebstemperatur von $T_{\text{reg}} = 75^\circ\text{C}$

Außerdem ist der Heizbedarf eines Gebäudes für den weit überwiegenden Zeitanteil einer Saison relativ gering. Daher befinden sich Wärmeerzeuger meist im Teillastbetrieb (siehe Abschnitt 5.5). Hier bietet ein Hochtemperatursystem Effizienzvorteile im $COP_{\text{heat}}^{\text{l}}$ von bis zu 0,3.

Kühlfall Für ein Niedertemperatursystem mit Silicagel 127B, einem konventionellen Lamellenwärmeübertrager mit verklebter Adsorbensschüttung und einer maximalen Antriebstemperatur von 75°C wurde die Effizienz als Kältemaschine untersucht. Für die Regenerierung von Silicagel genügt diese geringere Antriebstemperatur.

Der Massenstrom im Verdampfer ist gegenüber dem Heizfall deutlich kleiner, um bei einer vorausgesetzten Kaltwassertemperatur von 18°C am Verdampfereinlass (Kaltwasserrücklauf­temperatur) und einer angenommenen Nennleistung von 5 kW Kälte nutzseitig eine Kaltwasservorlauf­temperatur (bzw. einer Verdampferaustrittstemperatur) von rund 15°C zu erreichen. Beim Einsatz eines Flächenkühl­systems wie Kühldecken stellt dies ein typisches Auslegungstemperaturpaar dar.

Bei der Verwendung von Wasser als Wärmeträgerfluid ergibt sich für den Massenstrom im Verdampfer für den Kühlfall folglich

$$\dot{m}_{\text{htf}}^{\text{ev}} = \frac{\dot{Q}_{\text{max}}^{\text{cool}}}{c_{\text{htf}}^{\text{ev}}(18 - 15)\text{K}} \approx 0,4 \frac{\text{kg}}{\text{s}}. \quad (5.3)$$

Effizienz COP_{cool} und Nutzkälte P_{cool} sind in Abbildung 5.16 für den Stratisorp- („Stratisorp: COP “) sowie für den Standardzyklus mit („Standard: COP “) und ohne Rücklaufumschaltung („Standard: COP^0 “, Leistung unverändert) über dem variierten Systemmassenstrom aufgetragen.

5.4.5. Variation der externen Temperaturen

Heizfall Für jeweils zwei Systemmassenströme (Nenn- („high“) und Teillastmassenstrom („low“), $0,3 \text{ kg/s}$ und $0,15 \text{ kg/s}$) wurden die externen Temperaturen (Antriebstemperatur, Mittel- bzw. Heizungsrücklauf­temperatur, Umweltwärme) für zwei Hoch- (RUB04, Zeolith 13X) und ein Niedertemperatursystem (SAPO-34) variiert, ausgehend vom Standardtemperaturtripel aus Tabelle 5.1 mit einem Temperaturhub zwischen Verdampfer und Kondensator von $T_{\text{ev}} = 8^\circ\text{C}$ auf $T_{\text{cd}} = 34^\circ\text{C}$.

5. Simulationsergebnisse des transienten Modells

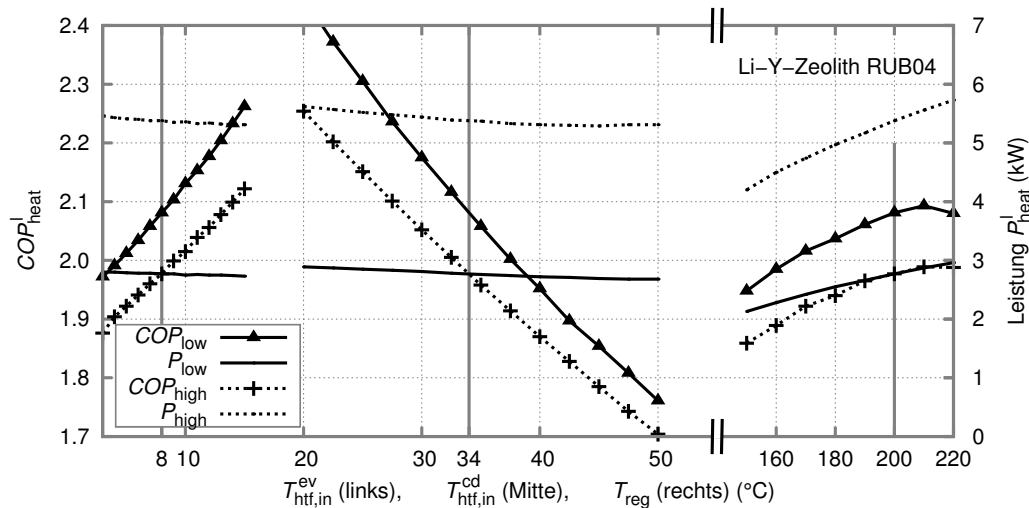


Abbildung 5.17.: Variation der drei externen Temperaturen für ein Hochtemperatursystem mit RUB04 im Heizfall. Die vertikalen grauen Linien zeigen die jeweiligen Standardtemperaturen.

Temperaturhub Für die Hochtemperatursysteme mit RUB04 (siehe Abbildung 5.17) und Zeolith 13X (siehe Abbildung 5.18) zeigt sich, dass die Variation des Temperaturhubs, also der Temperaturdifferenz zwischen Verdampfer und Kondensator, einen geringen Einfluss auf die Nutzleistung hat. Dies ist ein Vorteil beim Einsatz in Bestandsgebäuden, wo insbesondere bei niedrigen Außentemperaturen ein großer Wärmebedarf besteht und zusätzlich

1. relativ hohe Vor- und Rücklauftemperaturen benötigt werden, um über die auf hohe Temperaturen ausgelegten vorhandenen kleinen Raumwärmeübergabesysteme (z. B. Konvektoren) genügend Wärme in den Räumen abzugeben, und
2. meist nur (nachgerüstete) Umweltwärmequellen geringer Güte (im typischen Fall Luftwärmeübertrager oder auch Erdwärmekollektoren) zur Verfügung stehen, die Wärme bei hoher Belastung und geringen Außentemperaturen nur bei relativ niedriger Temperatur bereitstellen können. Die Installation tiefliegender Erdsonden als eine Umweltwärmequelle mit besonders hohem Temperaturniveau ist im Bestand meist schwierig, da der Aufwand für eine Nachrüstung tendenziell (noch) höher ist als im Neubau oder auch genehmigungsrechtliche Gründe entgegen stehen.

In der Konsequenz erhöht sich der Hub gegenüber Neubauten mit Niedertemperaturheizsystemen (Flächenheizungen wie Fußbodenheizungssystemen) und mit einer effizienten Umweltwärmequelle deutlich.

Der starke Rückgang der Nutzleistung bei zunehmendem Temperaturhub zwischen Kondensator und Verdampfer stellt für die typischen Bedingungen in Bestandsgebäuden mit großen Spreizungen zwischen Heizungsvor- und Rücklauftemperatur einen Nachteil der Niedertemperatursysteme mit SAPO-34 dar (siehe Abbildung 5.19, und ähnlich im Kühlfall mit Silicagel 127B in Abbildung 5.20): Für gleiche Systemmassenströme können mit SAPO-34 im Vergleich zu RUB04 zwar bis zu 50 % größere Nutzleistungen erreicht werden. Dies entspricht den Ergebnissen aus Abbildung 5.15. Allerdings verändert sich die Nutzleistung bei den Zeolithen in Abhängigkeit von den externen Temperaturen nur wenig, wohingegen sie für das Niedertemperatursystem stark variiert.

Die Effizienzen der Maschinen nehmen mit steigenden Antriebtemperaturen sowohl für Niedertemperatursysteme als auch für Hochtemperatursysteme langsamer zu als die idealen Wirkungsgrade $COP_{heat}^{3T} =$

5.4. Parametervariation und Charakterisierung zyklisch stationärer Betriebspunkte

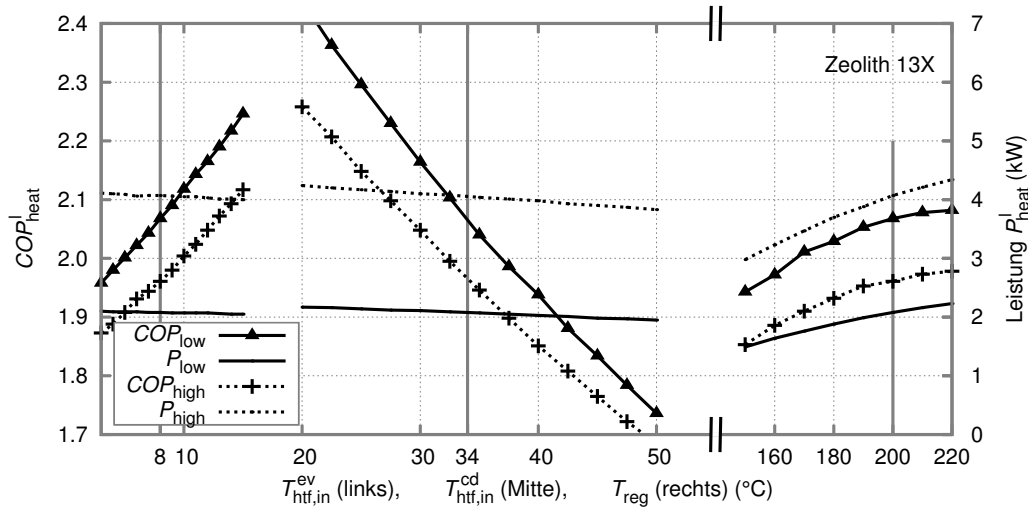


Abbildung 5.18.: Variation der drei externen Temperaturen für ein Hochtemperatursystem mit Zeolith 13X im Heizfall. Die vertikalen grauen Linien zeigen die jeweiligen Standardtemperaturen.

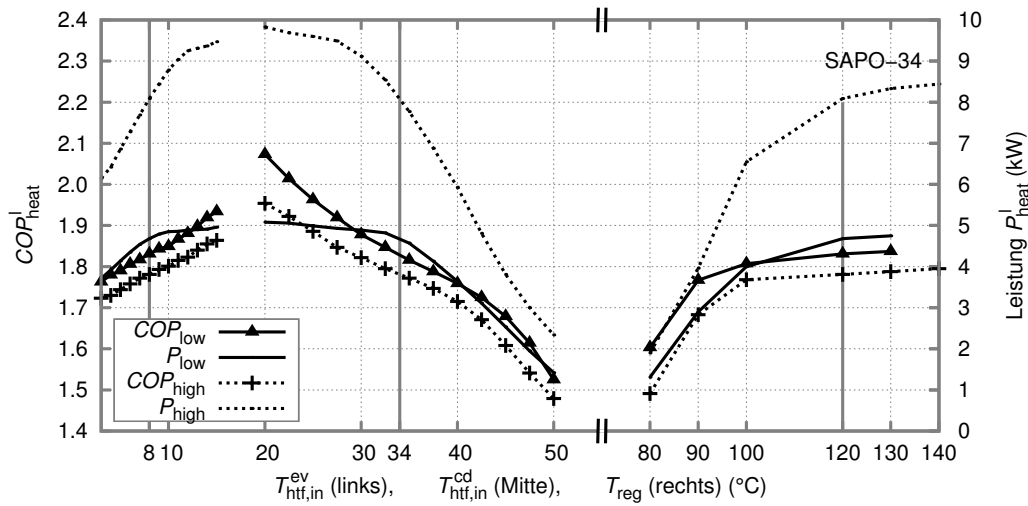


Abbildung 5.19.: Variation der drei externen Temperaturen für ein Niedertemperatursystem mit SAPO-34 im Heizfall. Die vertikalen grauen Linien zeigen die jeweiligen Standardtemperaturen.

5. Simulationsergebnisse des transienten Modells

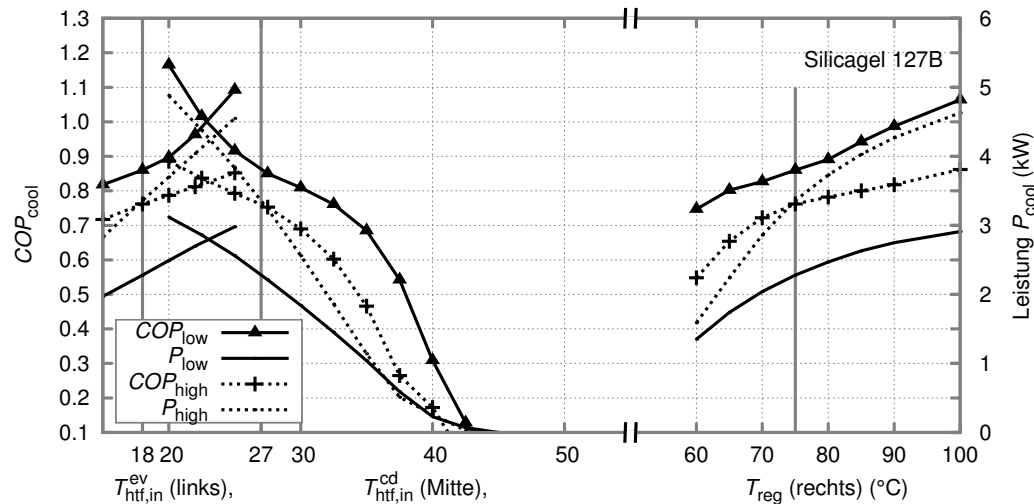


Abbildung 5.20.: Variation der drei externen Temperaturen für ein Niedertemperatursystem mit Silicagel 127B im Kühlfall

$COP_{cool}^{3T} + 1$ aus (3.6) für das jeweilige Temperaturtriolett. Dies bedeutet, dass die steigenden Antriebstemperaturen nur teilweise zur Effizienzerhöhung genutzt werden können und die Carnot-Gütegrade nach (3.14) zurückgehen.

Sie betragen beispielsweise für das Hochtemperatursystem mit RUB04 zwischen 0.38 (220 °C) und 0.48 (140 °C) sowie für das Niedertemperatursystem mit SAPO-34 zwischen 0.50 (130 °C) und 0.63 (90 °C), wobei die höchsten Gütegrade für die niedrigste (RUB04) oder zweitniedrigste (SAPO-34) Antriebstemperatur der Variation erreicht werden.

Kühlfall Ergebnisse eines Niedertemperatursystems mit konventionellem Lamellenwärmeübertrager sind in Abbildung 5.20 dargestellt. Silicagel 127B eignet sich für den Kühlfall, bei dem geringere Temperaturhübe als im Heizfall auftreten (Standardfall $T_{ev} = 18^\circ\text{C}$ und $T_{cd} = 27^\circ\text{C}$). Es genügen bereits Antriebstemperaturen zwischen 70 °C und 80 °C (geringer Temperaturschub). Größere Temperaturhübe können jedoch nicht bedient werden, da in diesem Fall die Leistung des Niedertemperatursystems rasch zusammenbricht. Höhere Antriebstemperaturen führen zu einer Effizienzsteigerung. Es ist zu beachten, dass sich bei der Darstellung der Ergebnisse in Abbildung 5.20 der Parametervariation Kondensator- und Verdampfertemperatur überschneiden (siehe $T_{htf,in}^{ev}$ und $T_{htf,in}^{cd}$).

5.4.6. Parameter der Betriebsführung

Die Parameter für die Festlegung der Solltemperatur T_{set} und für den Abbruch der Halbzyklen, ΔT bzw. ΔT_{min} , werden in Abbildung 5.21 bei vier Systemmassenströmen von 0.15 kg/s, 0.2 kg/s, 0.25 kg/s und 0.3 kg/s variiert. Die Temperaturdifferenzen werden wie in Abschnitt 4.6 beschrieben an unterschiedlichen Messstellen bestimmt. Um den nahezu pareto-optimalen Punkt bei $\Delta T = 3\text{K}$ und $\Delta T_{min} = 7\text{K}$ ist die Sensitivität von Effizienz und Leistung bei festgehaltenem Massenstrom zunächst gering. Eine leichte Steigerung der Leistung lässt sich jedoch ohne signifikante Beeinträchtigung der Effizienz erreichen. Eine größere Steigerung der Leistung bei immer noch festgehaltenem Massenstrom lässt dann zwar die (thermische) Effizienz abfallen, doch bei Berücksichtigung der für die Zirkulation des Systemmassenstroms aufzuwendenden Pumpenergie kann es dennoch sinnvoll sein, die Leistungsveränderung nicht über den Massenstrom, sondern über die beiden Temperatur-

5.4. Parametervariation und Charakterisierung zyklisch stationärer Betriebspunkte

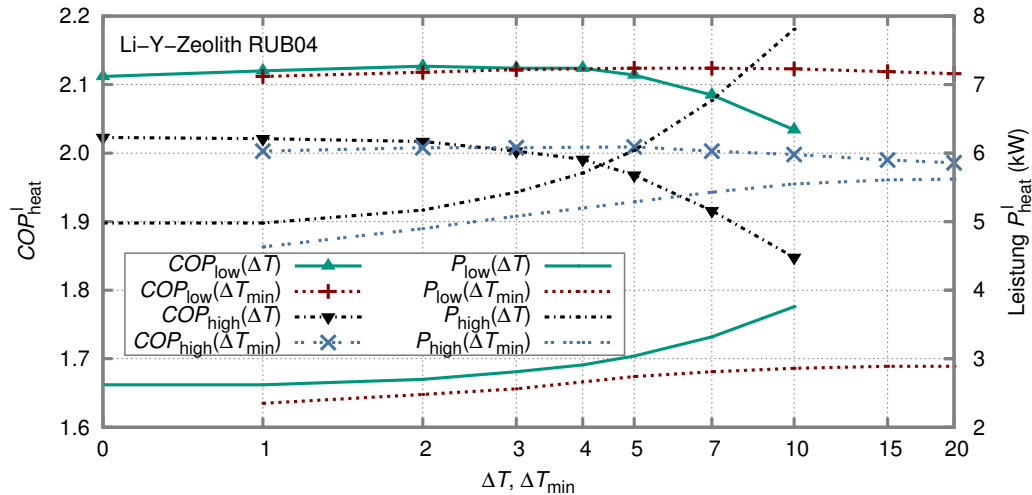


Abbildung 5.21.: Variation der Sollwerte für die minimale treibende Temperaturdifferenz am Adsorber ΔT zwischen 0 K und 10 K und die minimale Temperatur zwischen Adsorbervor- und -rücklauf ΔT_{\min} bei Halbzyklenumschaltung zwischen 1 K und 20 K. Die Standardwerte sind $\Delta T = 3$ K und $\Delta T_{\min} = 7$ K.

differenzen vorzunehmen. Die Hilfsenergie wurde im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht quantitativ untersucht.

Durch Verbindung pareto-optimaler Konfigurationen kann eine Pareto-Front abgeschätzt werden, auf der alle pareto-optimalen Konfigurationen liegen (siehe Abbildung 5.22).

Es ist zu beachten, dass hier die Vermischung nicht mit dem Massenstrom skaliert wird. Damit wird die Effizienz bei kleineren Leistungen tendenziell gegenüber der bei größeren Leistungen unterschätzt.

5.4.7. Variation der Parameter des Speichermoduls

Das Speichermodell ist mangels passender experimenteller oder simulierter Daten gegenwärtig nur unzureichend validiert (siehe Unterabschnitt 4.4.4). Damit ist die genaue Abschätzung der Effizienz eines zu realisierten Stratisorp-Systems kaum möglich. Ebenso können die Auswirkungen verschiedener Speicherkonfigurationen auf die Effizienz nur abgeschätzt und nicht exakt quantifiziert werden, wohl aber untereinander verglichen werden. Interessant ist hier beispielsweise die Prognose der Effizienzeinbußen, die der Einsatz des konstruktiv einfacheren Beladungssystems mit wenigen Ringen gegenüber der Verwendung einer passiven Schichtladelanze verursacht.

Über Parametervariationen können die Sensitivitäten der verschiedenen Modellparameter im Hinblick auf Effizienz und Leistung ausgewertet werden. Damit können zunächst Minimalanforderungen für einen Speicher abgeleitet werden, die für eine effiziente Wärmerückgewinnung im Stratisorp-System zu erfüllen sind, um attraktive Effizienzen erreichen zu können. Daran anschließend lassen sich auch sinnvolle Annahmen über die Modellparameter treffen. Weiterhin lassen sich für zukünftige experimentelle und simulatorische Untersuchungen typische Betriebsbedingungen bestimmen, bei denen dann weitere Experimente durchgeführt werden können. Deren Ergebnisse können dann wiederum zur weiteren Validierung des Speichermodells herangezogen werden.

Neben den anwendungsnahen Fällen mit Ringen zur Extraktion sowie Lanze oder Ringen zur Einschtung und mit einer gaußförmigen Vermischungsüberhöhung werden auch zwei thermodynamische Grenzfälle betrachtet: gleichmäßige Vermischung über die gesamte Speicherhöhe sowie ein idealer Speicher ohne unerwünschte Konvektionseffekte im Fluid.

5. Simulationsergebnisse des transienten Modells

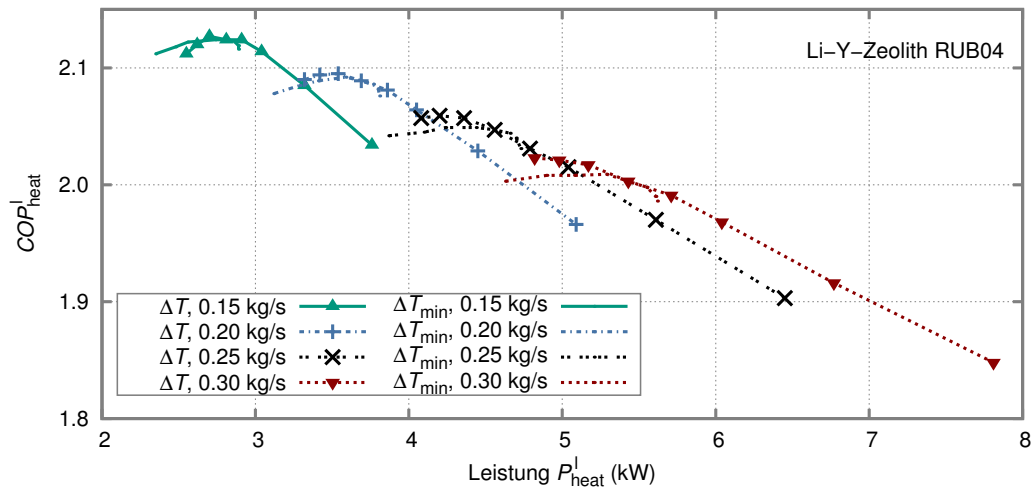


Abbildung 5.22.: Heiz-COP aufgetragen über Leistung bei variiertem Systemmassenstrom ($\dot{m} = \{0.15, 0.2, 0.25, 0.3\}$ kg/s), variiertes minimaler treibender Temperaturdifferenz am Adsorber ($\Delta T = \{0, 1, 2, 3, 4, 5, 7, 10\}$ K) und variiertes minimaler Temperatur zwischen Adsorbervor- und -rücklauf ($\Delta T_{\min} = \{1, 2, 3, 5, 7, 10, 15, 20\}$ K) bei Halbzyklenumschaltung. Die Standardwerte der Parameter sind jeweils fett hervorgehoben.

Von den Modellparametern wurden die Anzahl der Ringe zur Extraktion (und ggf. auch zur Beladung), das Maximum der Vermischungsüberhöhung κ sowie die Speicherkapazität, d. h. die Fluidmasse im Speicher, variiert.

Ringanzahl und Einschichtungsmodi In Abbildung 5.23 sind Effizienz und Nutzleistung bei Variation der Anzahl äquidistanter Ringe im Speicher zwischen 3 und 15 gezeigt.

Bei dem niedrigen Massenstrom von 0.15 kg/s (siehe Abbildung 5.23a, „low“) werden vier Konfigurationen betrachtet, wobei die Extraktion in jedem Fall über Extraktionsringe erfolgt:

1. Einschichtung über eine passive Ladelanze auf idealer Höhe, wobei die Vermischungsüberhöhung (siehe Unterabschnitt 4.4.5) im Einschichtungsbereich nur halb so hoch und doppelt so breit ist wie bei der Entnahme für den Adsorber und auch bei Entnahme und Einschichtung durch Heizer und Kühler,
2. Nutzung der Extraktionsringe auch für die Einschichtung, d. h. die Extraktionsringe dienen in diesem Fall auch als Laderinge, wobei Extraktion und Einschichtung zeitgleich nur durch verschiedene Ringe erfolgen können,

Extraktion über Extraktionsringe und Einschichtung über Ladelanze, jedoch

- 3a. mit über die Höhe konstanter bzw. gleichmäßiger, nicht im Bereich ein- und auslaufenden Fluids erhöhter Vermischungsüberhöhung („glm“), und
- 3b. ohne jegliche zusätzliche Vermischungserhöhung („ideal“), nur die tatsächliche Wärmeleitfähigkeit des Wärmeträgerfluids sorgt für Konduktion. Neben der erzwungenen Konvektion (bzw. Advektion) in Folge der Massenströme durch die drei Fluidkreise (d. h. in Form einer idealen Pfropfenströmung) gibt es in diesem Fall keine weitere und unerwünschte Konvektion, die einer Temperaturstratifizierung im Speicher entgegen wirken könnte.

5.4. Parametervariation und Charakterisierung zyklisch stationärer Betriebspunkte

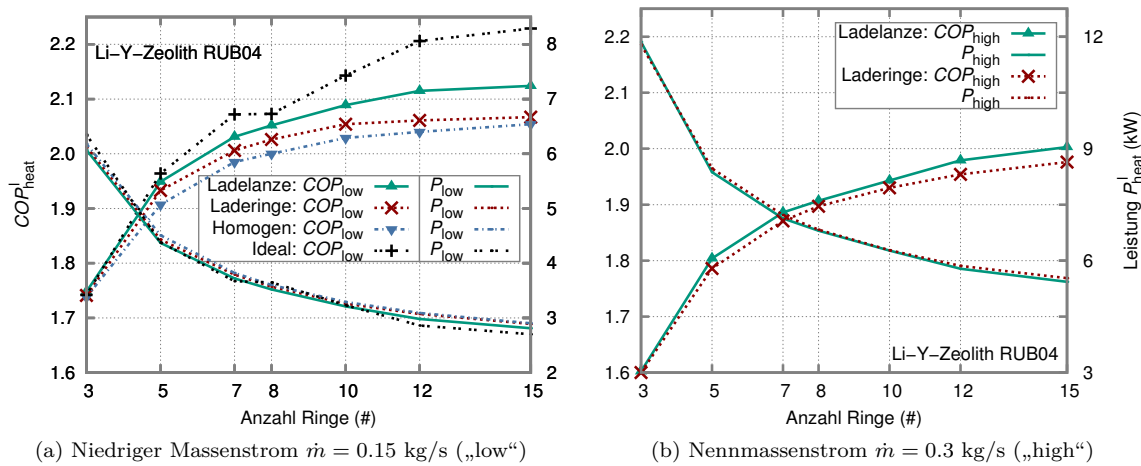


Abbildung 5.23.: Variation der Ringanzahl im Speicher für verschiedene Speicherkonfigurationen und -parameter: Einschichtung durch eine passive Ladelanze oder durch Ringe, gleichmäßige Vermischungsüberhöhung über die gesamte Höhe oder mit verschwindender Vermischungsüberhöhung (Standardfall: Ladelanze und 15 Entnahmeringe)

Da sich die Modellierung der Einschichtung über die Lanze oder über Ringe nur in Bezug auf die Vermischungsüberhöhung unterscheidet, gibt es keine Unterschiede zwischen Lanzen- und Ringeinschichtung für die Fälle gleichmäßiger oder verschwindender Vermischungsüberhöhung.

Im Falle des Nennmassenstroms von 0.3 kg/s (siehe Abbildung 5.23b) sind nur die im letzten Absatz genannten Fälle 1 und 2 aufgetragen.

Es zeigt sich, dass die Systemeffizienz mit der Ringanzahl zu- und die Nutzleistung gleichzeitig abnimmt. Ohne eine System- oder Regelungsanpassung flacht der Effizienzanstieg im Falle des niedrigen Massenstroms im Bereich oberhalb von 10 Ringen ab. Die Effizienz nimmt durch den Einbau weiterer äquidistanter Ringe zumindest in den Fällen mit nicht-verschwindender Vermischungsüberhöhung kaum mehr zu. Ein Grund könnte sein, dass die Vermischung im Bereich um Beladungs- und Extraktionsschicht im Zyklusverlauf für so stark geglättete Temperaturprofile sorgt, dass die feinere Extraktionsauflösung nur für einen Kleinleistungsfall mit klein gewählten minimalen treibenden Temperaturdifferenzen nützlich ist. Bei dieser Variation beträgt die minimale treibende Temperaturdifferenz ΔT jedoch invariant für jeden Fall 3 K . Eine Optimierung für geringere Leistungen wurde nicht durchgeführt.

Im Nennlastfall steigt die Effizienz auch für eine Ringanzahl größer als 10 noch signifikant an. Andererseits ist der starke Leistungsabfall zu berücksichtigen. Möglicherweise ist es vorteilhaft, den Massenstrom abzusenken und eine größere treibende Temperaturdifferenz zu wählen. Dann würde sich eine weitere Erhöhung der Ringanzahl wie zuvor beschrieben (siehe im letzten Abschnitt) jedoch weniger stark auswirken.

In Anbetracht des hydraulischen Aufwands in Bezug auf Verrohrung und Ventile werden im Folgenden alle Rechnungen mit 15 Ringen durchgeführt. Damit lassen sich auch geringe Nutzleistungen mit einer akzeptablen Effizienz darstellen. Die Erhöhung der Ringanzahl bietet jedoch insbesondere im Kleinleistungsbereich ein Potential für eine weitere Effizienzverbesserung.

Maximum der Vermischungsüberhöhung κ In Abbildung 5.24 ist der Einfluss des Maximums der Vermischungsüberhöhung für die zwei Lastfälle („low“, „high“) mit Ladelanze gezeigt. Neben der üblichen Überhöhungsfunktion mit Gauß-Kurven wird auch eine konstante und gleichmäßige (maximale) Vermischungsüberhöhung über die gesamte Höhe verwendet („glm“).

5. Simulationsergebnisse des transienten Modells

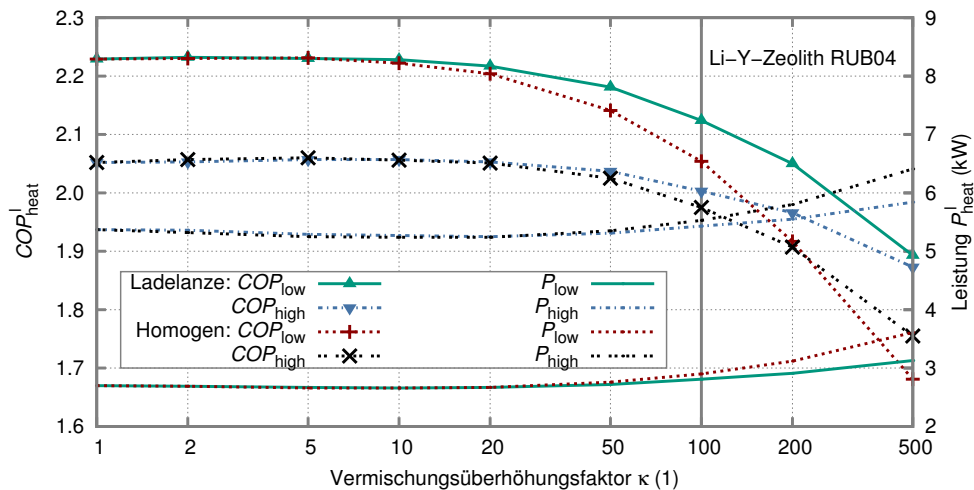


Abbildung 5.24.: Variation des Maximums der Vermischungsüberhöhung κ (Standardwert: 100, vertikale graue Linie)

Es zeigt sich, dass bis zu einer Überhöhung von rund 20 die Effizienz in den Standardfällen kaum abfällt. Bis auf den aus den strömungsmechanischen Simulationen vorerst abgeschätzten Wert von 100 sinkt die Effizienz zwar signifikant, aber tragbar ab. Eine höhere Vermischungsüberhöhung von 200 oder 500 (Effizienzverluste mehr als 0.15 bzw. 0.3) ist zu vermeiden, da der Nutzen des Speichers für die Wärmerückgewinnung bei solchen Werten deutlich zurückgeht, insbesondere im Teillastbereich.

Für weitere experimentelle oder simulatorische strömungsmechanische Untersuchungen des Speichers ist es besonders wichtig, die maximale Überhöhung nach oben hin abzuschätzen. Der tatsächliche Verlauf der Überhöhungsfunktion oder auch genaue Werte der Überhöhung sind weniger relevant. Es genügt zu zeigen, dass die Maximalwerte für eine spezielle Speicheranordnung in allen relevanten Betriebspunkten weder deutlich noch häufig über die 100fache Vermischung hinausgehen.

Speichermasse In Abbildung 5.25 sind Effizienz und Leistung für die Variation der Masse des Wärmeträgerfluids im Speicher aufgetragen. Wieder werden beide Lastfälle („low“, „high“) betrachtet.

Die höchste Effizienz bei kleinem Massenstrom ist besonders relevant für das System. Daher wird dieser Fall bei der Auslegung der Speichergröße herangezogen. Oberhalb von 300 kg gespeichertem Fluid ändert sich in den gezeigten Fällen die Effizienz nicht mehr, bei 250 kg liegt sie nur geringfügig (0.03) darunter. Daher werden 250 kg für die Standardkonfiguration festgelegt. Die Leistungsabsenkung durch größere gespeicherte Massen kann durch erhöhte treibende Temperaturdifferenzen und Massenströme ausgeglichen werden.

Für Niedertemperatursysteme mit Wasser als Wärmeträgerfluid wird ebenfalls eine Speichermasse von 250 kg festgelegt, die aber aufgrund der rund doppelt so großen Wärmekapazität von Wasser eine entsprechend rund doppelt so große Speicherkapazität darstellt. Damit haben die Wassersysteme hier einen Vorteil, der jedoch keine Mehrkosten verursacht.

5.4.8. Variation der Parameter des Adsorptionsmoduls

Für die in dieser Arbeit vorgestellten Hochleistungsadsorber sind zwar experimentelle Daten von verschiedenen Proben vorhanden, es existieren jedoch noch keine vollständigen Prototypen. Entsprechend sind die Eigenschaften der Adsorber noch nicht vollständig bekannt. Andererseits hat

5.4. Parametervariation und Charakterisierung zyklisch stationärer Betriebspunkte

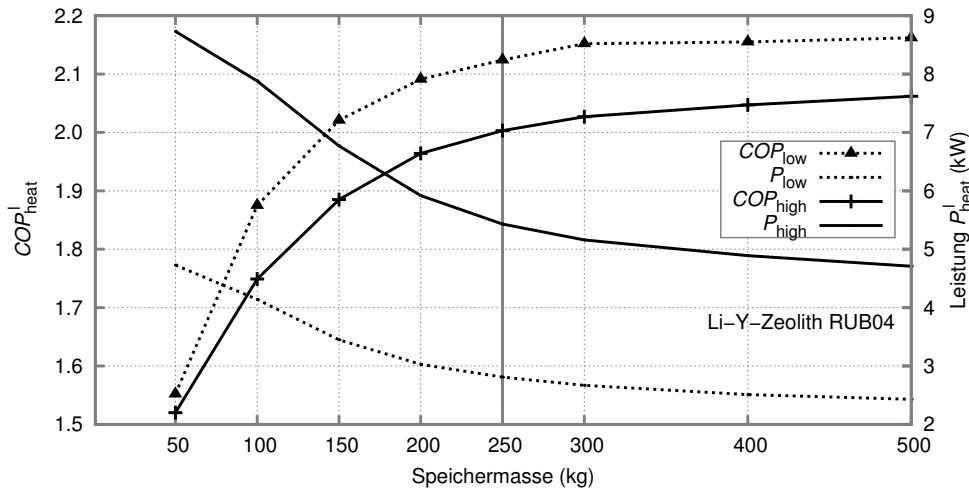


Abbildung 5.25.: Variation der Masse des Wärmeträgerfluids im Speicher (Standardwert: 250 kg, vertikale graue Linie)

der konventionelle Lamellenwärmeübertrager für den Stratisorp-Zyklus mit den systemimmanent kleinen treibenden Temperaturdifferenzen aufgrund seiner geringen Wärmeübertragungskapazität große Nachteile.

Insofern ist die Präferenz für die Hochleistungsadsorber in der Simulation sinnvoll, allerdings müssen die in Tabelle B.2 aufgeführten abgeschätzten Parameter in einem weiten Bereich variiert werden. Damit kann der Unsicherheit im Bezug auf das Adsorberdesign, das zugehörige Modell und die entsprechenden Modellparameter Rechnung getragen werden und die Sensitivitäten bezüglich Effizienz und Leistung dargestellt werden. Darüber hinaus kann das Potential des Stratisorp-Systems im Bezug auf weiter optimierte Adsorber untersucht und quantifiziert werden.

Bei der Skalierung der Adsorber wird wie in Unterabschnitt B.1.3 beschrieben auf dieselbe Adsorbensmasse skaliert. Dabei ändert sich auch die Wärmeübertragungsfläche. Insofern sind Adsorber mit einer dickeren Adsorbensbeschichtung (SAPO-34) in Bezug auf die Wärmeübertragungsfähigkeiten benachteiligt. Andererseits bieten sie ein besseres Verhältnis zwischen sorptivem und sensiblem Wärmeumsatz.

Wärmetransport im Adsorber Der Wärmetransport zwischen Wärmeträgerfluid und Rohroberfläche und weiter vom Rohr bis zum Adsorptionsplatz ist im Fall des Stratisorp-Systems typischerweise der primär limitierende Faktor. Der Wärmeübergang vom Fluid auf das Metall ist insbesondere bei der Verwendung von Thermoöl als Wärmeträgerfluid und bei den relativ kleinen treibenden Temperaturdifferenzen im Stratisorp-Zyklus limitierend.

Die Effizienzsteigerungen (siehe Abbildung 5.26) betragen für das betrachtete Hochtemperatursystem mit Thermoöl und RUB04 bei einer Verdopplung des Wärmedurchgangs knapp 0.1 für den Teillastfall (0.15 kg/s) oder etwas über 0.1 für den Nennlastfall (0.30 kg/s). Gleichzeitig bleibt die Leistung nahezu invariant bzw. steigt geringfügig an. Bei einer Halbierung des Wärmedurchgangs fällt der Rückgang der Effizienz mit knapp 0.15 in beiden Lastfällen sogar etwas größer aus.

Die Variationsergebnisse verdeutlichen, wie groß die Potentiale für eine Effizienzerhöhung sind, wenn die prognostizierten Wärmeübertragungseigenschaften der Hochleistungsadsorber erreicht oder sogar weiter verbessert werden können. Andererseits ergibt sich, dass die Verwendung konventioneller Adsorber in einem Stratisorp-System nicht immer sinnvoll ist, da die erreichbaren Effizienzen geringer sind als bei Hochleistungsadsorbieren und der Zusatzaufwand für Speicher und Hydraulik dennoch besteht.

5. Simulationsergebnisse des transienten Modells

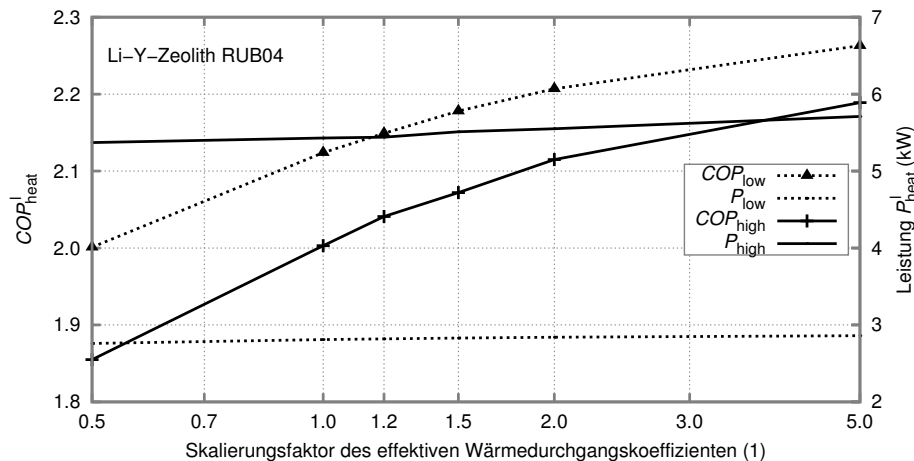


Abbildung 5.26.: Variation des Wärmetransports bzw. der zugehörigen Koeffizienten zwischen Fluid und Adsorptionsplatz im Adsorber

Stofftransport zwischen Adsorptionsplatz und Verdampfer bzw. Kondensator Neben dem Wärmetransport begrenzt auch der Stofftransport die Adsorptionsvorgänge. Der effektive Stofftransportwiderstand umfasst sowohl den Weg zwischen Adsorptionsplatz und Dampfkammer sowie zwischen Dampfkammer und Verdampfer oder Kondensator. Dominierend ist dabei der Widerstand im Adsorbens.

Der Stofftransport wird ausgehend von den an das bidisperse Modell (siehe Unterabschnitt 4.3.3) angepassten Werten variiert, da für andere Adsorbentien keine entsprechenden experimentellen oder simulierten Daten vorliegen. Es ist anzunehmen, dass die für SAPO-34 identifizierten effektiven Stofftransportkoeffizienten bei einem Austausch des Adsorbens angepasst werden müssen (Zeolith statt Silico-Aluminophosphat). Neben einer anderen Materialstruktur (Porosität, Tortuosität) ist bei dem Li-Y-Zeolithen RUB04 und bei Zeolith 13X die angenommene aufkristallisierte Schichtdicke deutlich geringer als bei SAPO-34 (siehe Tabelle B.1).

Der Stofftransport ist bei den in dieser Arbeit standardmäßig betrachteten Fällen wenig limitierend (siehe Abbildung 5.27). Allerdings wurde nicht überprüft, wie stark die Stofftransportwiderstände für die Zeolithe von den Werten für den Silico-Aluminophosphaten SAPO-34 abweichen und wie genau das bidisperse Modell die Realität für alle Betriebsbedingungen abbildet, z. B. auch für die im Stratisorp-Zyklus auftretenden hohen Temperaturen.

Bei der Variation zeigt sich in Abbildung 5.27, dass eine Verdopplung der effektiven Stofftransportkoeffizienten eine leichte Verbesserung der Effizienz um rund 0.02 (Teillastfall, 0.15 kg/s) bzw. um rund 0.03 (Nennlastfall, 0.3 kg/s) zur Folge hat, während die Leistung in beiden Fällen gleich bleibt. Eine Halbierung der effektiven Stofftransportkoeffizienten verursacht einen Rückgang des Heiz-COP um rund 0.03 bzw. 0.04 in Teil- bzw. Nennlastfall. Wieder bleibt die Leistung in beiden Fällen nahezu invariant, sofern man von der Skalierung des Stofftransportkoeffizienten auf 10 % des Standardwerts im Nennlastfall („high“) absieht. Hier geht die Leistung um rund 10 % zurück.

Sensible thermische Masse Das Verhältnis zwischen sorptivem und sensiblem Wärmeumsatz am Adsorber ist entscheidend für die Effizienz des entsprechenden Systems. Durch die Wärmerückgewinnung wird diese Wirkung abgemildert und im Falle einer idealen Wärmerückgewinnung verschwindet sie ganz. Dennoch ist der Einfluss auch im Falle des Stratisorp-Zyklus beträchtlich, da insbesondere für die Hochtemperatursysteme die Temperaturwechsel und damit der sensible Wärmeumsatz groß sind.

5.4. Parametervariation und Charakterisierung zyklisch stationärer Betriebspunkte

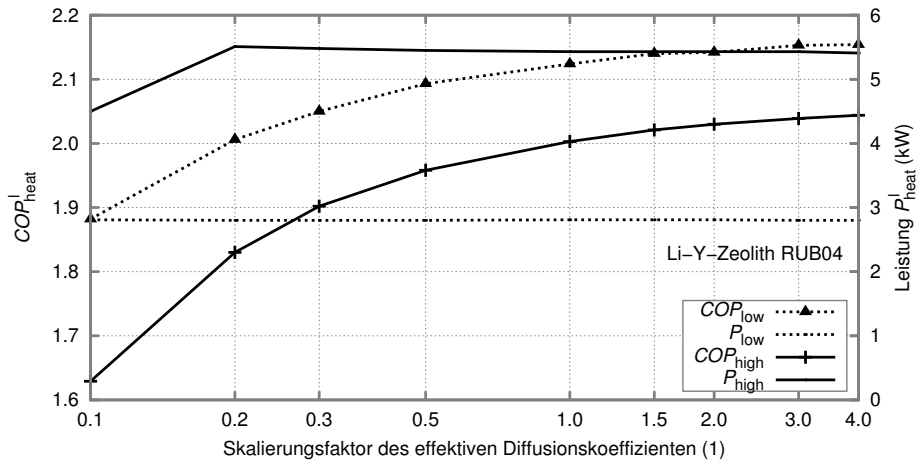


Abbildung 5.27.: Variation des Stofftransports zwischen Adsorptionsplatz und Verdampfer bzw. Kondensator

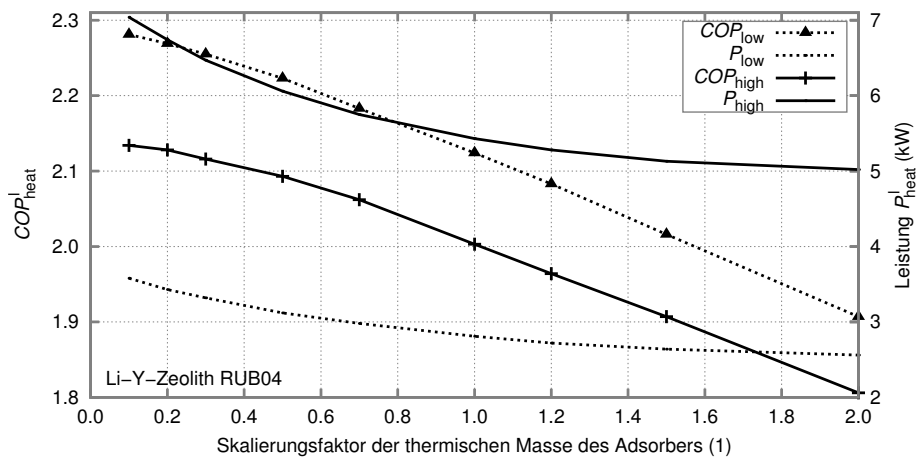


Abbildung 5.28.: Variation der sensiblen thermischen Masse des Adsorbers

Das Wärmeverhältnis ist eine charakteristische Größe eines Adsorberdesigns. Sowohl Design und Fertigung des Wärmeübertragers als auch die Eigenschaften des Komposits und insbesondere der aufkristallisierten Schichtdicke haben einen sehr großen Einfluss. Die Unsicherheiten sind bei den neuen, bisher nicht prototypisch realisierten Hochleistungsadsorbentien hoch, insbesondere bei der Verwendung von Zeolith 13X und des Li-Y-Zeolithen RUB04, weil hier die Schichtdicken nur abgeschätzt werden können.

Da die verwendeten Adsorber gegenwärtig noch nicht experimentell realisiert vorliegen, soll die Sensitivität dieser charakteristischen Größe eines Adsorberdesigns untersucht werden. In Abbildung 5.28 erkennt man, dass eine Verdopplung der (sensiblen) thermischen Masse in beiden Lastzuständen zu einem Rückgang des Heiz- COP um 0.2 führt. Gleichzeitig geht die Leistung jeweils um rund 10 % zurück. Andererseits ermöglicht ein verbessertes Adsorberdesign mit einer halbierten thermischen Masse bei ansonsten identischen Eigenschaften eine Verbesserung des Heiz- COP um etwas mehr als 0.1. Hier nimmt die Leistung gleichzeitig leicht zu, in beiden Lastfällen um rund 10 %. Diese Leistungszunahme könnte durch veränderte Kontrollparameter in eine weiter verbesserte Effizienz überführt werden.

5. Simulationsergebnisse des transienten Modells

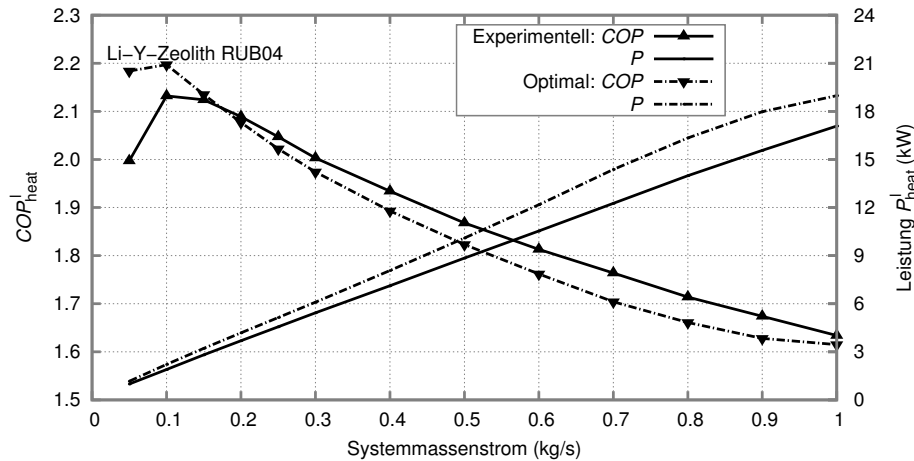


Abbildung 5.29.: Vergleich zweier Beschichtungsvarianten für den Li-Y-Zeolithen RUB04: experimentell und optimal

Einfluss der Beschichtung In Tabelle B.1 sind zwei Annahmen für die Beschichtung mit Zeolithen vorgestellt. Ergebnisse für die optimierte Variante („optimal“) im Vergleich zur Standardbeschichtung („experimentell“⁵) werden in Abbildung 5.29 vorgestellt. Trotz der großen Unterschiede bei der Beschichtung liegen die Ergebnisse sowohl für die Effizienz als auch für die Leistung überraschend nahe beieinander. Dies begründet sich in der Skalierung der Adsorber, deren Auswirkung in Tabelle B.3 dargestellt ist. Das bessere Verhältnis zwischen sorptiver und sensibler Masse bei der optimierten Beschichtung wird nahezu vollständig durch die Skalierung auf die dieselbe Adsorbensmasse (siehe Unterabschnitt B.1.3) kompensiert, da sich gegenüber der Standardbeschichtung ein Adsorber verringerten Volumens ergibt. Ist der Adsorber kleiner, so verschlechtern sich die Wärmeübertragerflächen und entsprechend die Wärmeübertragungsfähigkeiten des Adsorbers, die im Falle des Hochtemperatursystems limitierend sind.

Die optimierte Beschichtung hat Vorteile im Niederlastbereich, da hier die treibenden Temperaturdifferenzen nicht limitierend sind und sich zweitens die reduzierten Verluste im Speicher aufgrund des geringeren sensiblen Wärmeumsatzes auswirken. Bereits im mittleren Leistungsbereich sind die treibenden Temperaturdifferenzen und die Größe des Wärmeübertragers bestimmend. Gleichzeitig gehen die Einflüsse der Speicherverluste und des größeren sensiblen Wärmeumsatzes zurück.

Einsatz einer kombinierten Komponente statt zweier getrennter Komponenten Der Einsatz einer kombinierten Komponente, in der abwechselnd verdampft und kondensiert wird, vereinfacht die Hydraulik und eignet sich zur Kostenreduktion. Für ein Stratisorp-System mit nur einem Adsorber kann auf diese Weise außerdem ein Wärmeübertrager eingespart werden, da zu jedem Zeitpunkt im Zyklus entweder der Verdampfer (Desorption) oder der Kondensator (Adsorption) unbenutzt ist und entsprechend eine einzige kombinierte Komponente genügt.

Allerdings bricht die Effizienz bei dem für den Heizfall typischen relativ großen Temperaturhub zwischen Verdampfer und Kondensator stark ein, da die Temperaturwechsel der kombinierten Komponente entsprechend groß sind. Auch die Leistungen der Systeme gehen zurück. Dabei hat die thermodynamisch effizientere Umschaltung beim Überkreuzen der Temperaturen (siehe

⁵Wie in Unterabschnitt B.1.1 beschrieben bezieht sich die Bezeichnung „experimentell“ auf die gemessenen Beschichtungseigenschaften einer Probe mit SAPO-34. Daraus wurden Eigenschaften der Beschichtung mit Zeolithen abgeleitet. Die Beschichtung mit Zeolithen wurde entgegen der Bezeichnung nicht experimentell untersucht.

5.4. Parametervariation und Charakterisierung zyklisch stationärer Betriebspunkte

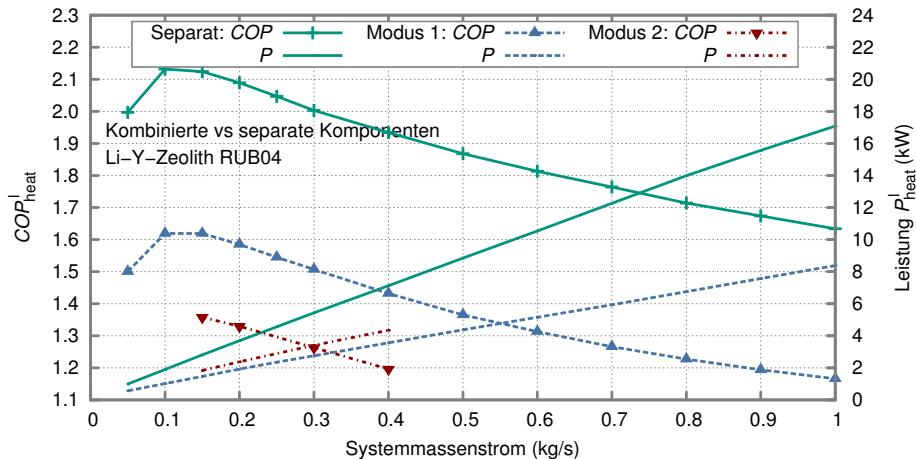


Abbildung 5.30.: Vergleich zwischen separatem Verdampfer und Kondensator (Standardfall) sowie einer kombinierten Komponente mit zwei Umschaltungsmodi

Unterabschnitt 4.7.2) mehr Potential (Effizienzreduktion um rund 0.5) als die einfache Umschaltung zum Halbzyklenstart (Effizienzreduktion um mehr als 0.7).

5.4.9. Zweiadsorbermaschine mit klassischem Adsorptionszyklus und thermodynamisch optimaler Rücklaufumschaltung

In Abbildung 5.31 wird der Stratisorp-Zyklus („Stratisorp“) mit einem klassischen Adsorptionszyklus einer Zweiadsorbermaschine mit thermodynamisch optimaler Rücklaufumschaltung (hier auch als „Standard“-Zyklus bezeichnet) verglichen. Dabei wird der Systemmassenstrom \dot{m} zwischen dem Speicher (Stratisorp-Zyklus) bzw. zwischen den externen Wärmequellen und -senken (Standard-Zyklus) sowie dem Adsorber variiert.

Bei den Stratisorp-Systemen sind im Speichermodul sowohl entropische als auch energetische Verluste über die isolierte Speicherhülle modelliert, wohingegen bei den Zweiadsorbermaschinen zwar entropische Verluste im Adsorptionsmodul, aber keinerlei energetische Verluste an die Umgebung berücksichtigt sind. Die energetischen Verluste werden in diesem Kapitel zwar meist der Heizleistung zugeschlagen (siehe P_{heat}^l , COP_{heat}^l), doch reduziert sich die Effizienz des Systems dennoch, da die hohe Temperatur der Verlustwärme nicht für den Wärmepumpenzyklus verwendet wird. Weiterhin ist auch die Rücklaufumschaltung bei den Zweiadsorbermaschinen optimal und verlustfrei modelliert.

Die Nutzleistung ist für einen sinnvollen Vergleich im Fall der Zweiadsorbermaschine ebenfalls für nur einen Adsorber angegeben. Die Stratisorp-Systeme sind im Bezug auf die Leistung noch wenig optimiert. Durch eine material- und zyklenablaufangepasste Regelung ließe sich die Nutzleistung bei kaum veränderten Effizienzen steigern. Die Effizienzen werden bei den Zweiadsorbermaschinen sowohl für eine thermodynamisch optimale als auch ohne Rücklaufumschaltung angegeben. Die Nutzleistung wird durch die Rücklaufumschaltung nicht beeinflusst. Für den Nennmassenstrom von 0.3 kg/s und den Niedertemperaturfall mit dem Silico-Aluminophosphaten SAPO-34 sinkt die Effizienz der Zweiadsorbermaschine ohne Rücklaufumschaltung von 1.62 auf 1.48 (siehe Superskript „⁰“ für die Werte ohne Rücklaufumschaltung, Zahlenwerte in Tabelle 5.3).

Betrachtet wird nun der Hochtemperaturfall mit dem Li-Y-Zeolithen RUB04 und Thermoöl als Wärmeträgerfluid. Dies ist eine übliche Konfiguration für den Stratisorp-Zyklus („Stratisorp RUB04“, türkis durchgezogen), stellt jedoch keinen typischen Anwendungsfall für eine Zweiadsorbermaschine („Standard RUB04“, schwarz punktiert) dar. Die Heiz-COP unterscheiden sich bei kleinen Leistungen und Massenströmen um mehr als 0.5. Bei hohen Massenströmen fällt der Unterschied bis auf rund

5. Simulationsergebnisse des transienten Modells

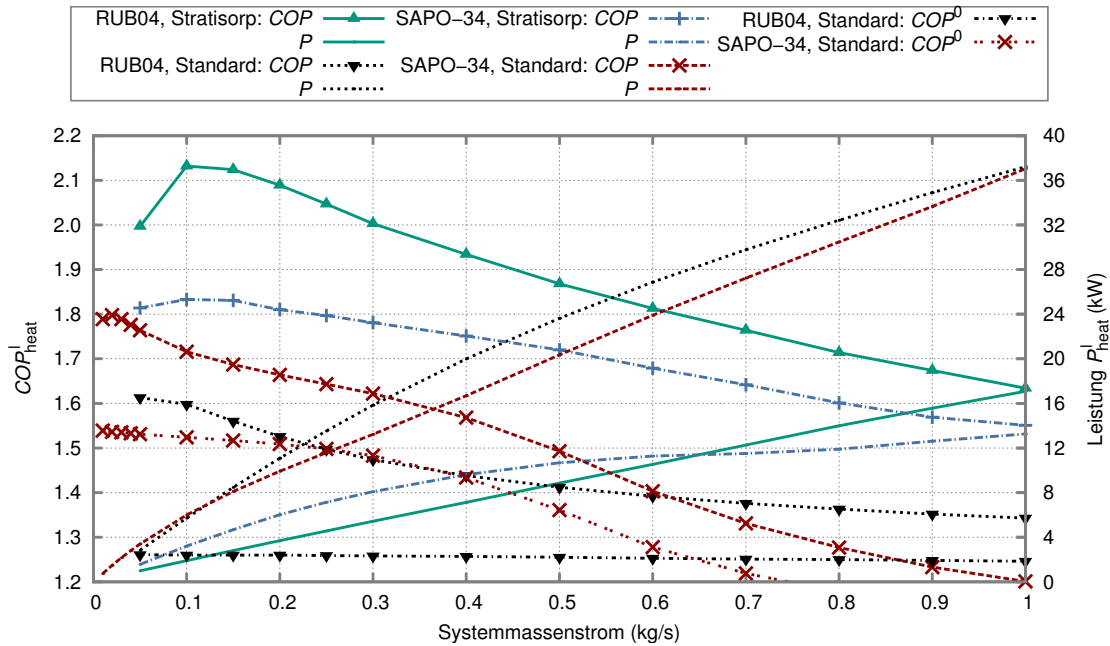


Abbildung 5.31.: Vergleich von Heiz-COP und Leistung für Stratisorp- und Standard-Zyklus einer Zweiadsorbermaschine mit Rücklaufumschaltung im Hochtemperaturfall mit dem Li-Y-Zeolithen RUB04 sowie im Niedertemperaturfall mit dem Silico-Aluminophosphaten SAPO-34. Der Superskript „⁰“ zeigt die Effizienz COP_{heat}^0 einer Zweiadsorbermaschine ohne Rücklaufumschaltung an.

0.3 ab. Allerdings sind die Nutzleistungen der Zweiadsorbermaschine bei gleichem Massenstrom bis zu dreimal so hoch wie jene des Stratisorp-Systems, was hauptsächlich durch die unterschiedlich großen treibenden Temperaturdifferenzen begründet ist.

Betrachtet man die Effizienzabweichungen bei derselben Leistung (siehe Abbildung 5.32), so betragen die Unterschiede des Heiz-COP ebenfalls über 0.5 bei kleinen Leistungen und gehen bei einer Nutzleistung von 10 kW auf knapp unter 0.3 zurück.

Für eine Zweiadsorbermaschine ergibt sich im Niedertemperaturfall mit dem Silico-Aluminophosphaten SAPO-34 (rot gestrichelt, „Standard, SAPO-34“, siehe Abbildung 5.32) ein Heiz-COP, der zwischen 0.15 (kleine Leistungen) und 0.1 (hohe Leistungen) größer ist als für den Hochtemperaturfall mit RUB04 (schwarz punktiert, „Standard, RUB04“). Da nur über die Rücklaufumschaltung Wärme zurückgewonnen werden kann, ist der höhere sorptive Umsatz von SAPO-34 gegenüber RUB04 bei gleichzeitig geringerer sensibler thermischer Masse des zugehörigen Adsorbers und kleinerem Temperaturwechsel über den Zyklus ursächlich für die höheren Effizienzen.

Kann jedoch wie beim Stratisorp-Zyklus ein großer Anteil der umgesetzten Wärme intern zurückgewonnen werden, so überwiegen die positiven Aspekte des Hochtemperatursystems. Weiterhin ist bei SAPO-34 der sorptive Überlapp zwischen Ad- und Desorption klein (siehe Abbildung 3.4), sodass trotz hochentwickeltem Wärmerückgewinnungssystem zwar sensible, aber kaum sorptive Wärme zurückgewonnen werden kann. Entsprechend ist der Heiz-COP für ein Niedertemperatursystem im Stratisorp-Zyklus (blau strichpunktiert, „Stratisorp, SAPO-34“) bei kleinen Leistungen um rund 0.3, für mittlere Leistungen bei rund 5 kW immer noch um rund 0.2 kleiner als für ein Hochtemperatursystem im Stratisorp-Zyklus (türkis durchgezogen, „Stratisorp, RUB04“). Andererseits beträgt der Effizienzunterschied zwischen Stratisorp-Niedertemperatursystem (blau strichpunktiert, „Stratisorp, SAPO-34“) und Zweiadsorber-Niedertemperatursystem (rot gestrichelt, „Standard, SAPO-34“) für

5.4. Parametervariation und Charakterisierung zyklisch stationärer Betriebspunkte

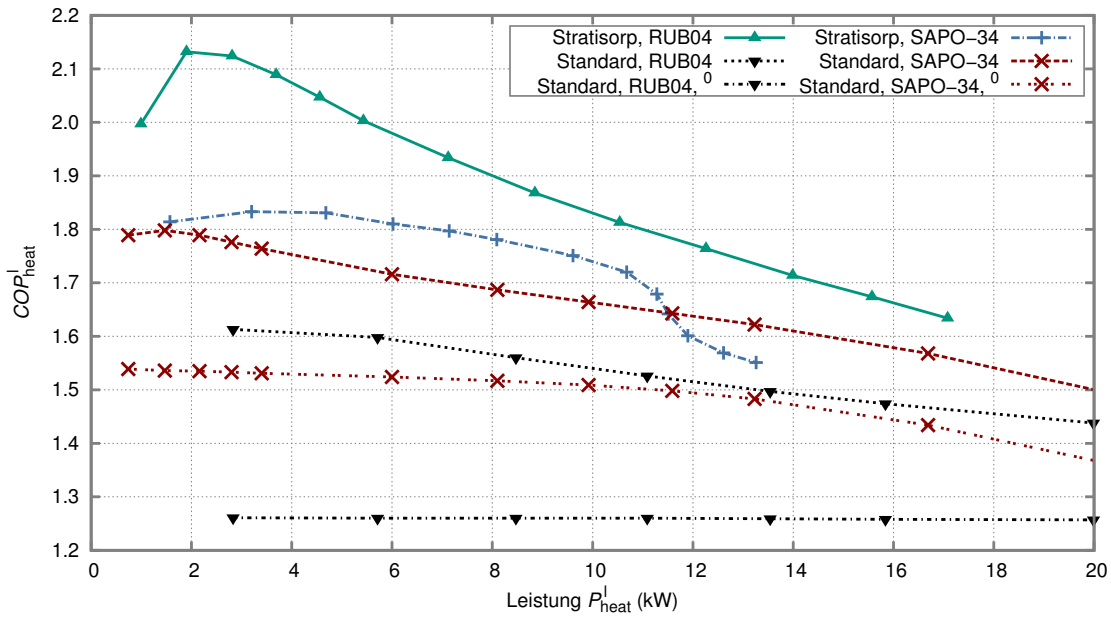


Abbildung 5.32.: Heiz- COP aufgetragen über Leistung für Stratisorp- und Standard-Zyklus einer Zweiadsorbermaschine mit Rücklaufumschaltung im Hochtemperaturfall mit dem Li-Y-Zeolithen RUB04 sowie im Niedertemperaturfall mit dem Silico-Aluminophosphaten SAPO-34. Der Superskript „⁰“ zeigt die Effizienz COP_{heat}^0 einer Zweiadsorbermaschine ohne Rücklaufumschaltung an.

die betrachteten System- und Randbedingungen nur rund 0.1. Oberhalb von 10 kW Leistung fällt das Stratisorp-System hier gar hinter die Zweiadsorbermaschine zurück, wobei eine verbesserte Zyklensteuerung den Effizienzrückgang vermindern kann. Eine solche Zyklensteuerung wurde im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht untersucht.

Wägt man Systemaufwand sowie Leistung und Effizienz gegeneinander ab, so ergibt sich, dass für den Standard-Zyklus einer Zweiadsorbermaschine mit Rücklaufumschaltung ein Niedertemperatursystem (rot gestrichelt) genügt. Der Stratisorp-Zyklus eignet sich besonders für ein Hochtemperatursystem (türkis durchgezogen), da hier die Wärmerückgewinnung einen besonders großen Effekt hat und somit eine große Effizienzsteigerung erreicht werden kann. Vergleicht man nun die entsprechenden Systeme, so ergibt sich für kleine Leistungen, dass die Effizienz des Stratisorp-Hochtemperatursystems um mehr als 0.3 größer ist als für die Zweiadsorber-Niedertemperaturmaschine. Bei einer Leistung von 8 kW beträgt der Effizienzunterschied noch rund 0.2.

Betrachtet man schließlich eine Zweiadsorbermaschine ohne Rücklaufumschaltung (COP_{heat}^0 , Superskript „⁰“), so zeigt sich, dass beim Hochtemperatursystem mit RUB04 der Heiz- COP deutlich stärker (bei typischen Leistungen um mehr als 0.3, schwarz punktiert bzw. strichpunktiert) zurückgeht als beim Niedertemperatursystem mit SAPO-34 (bei typischen Leistungen um mehr als 0.2, rot gestrichelt bzw. doppelpunktiert), da bei RUB04 die Rücklaufumschaltung durch die größere Temperaturamplitude immer noch für eine deutliche Wärmerückgewinnung sorgt. Bei SAPO-34 ergibt sich aus dem besseren Verhältnis zwischen sorptivem und sensiblem Wärmeumsatz ohne Rücklaufumschaltung ein kaum reduzierter Heiz- COP .

5.4.10. Vergleich der Irreversibilitäten für verschiedene Systeme

In Abbildung 5.33 sind die Entropieproduktion bzw. die Irreversibilitäten eines Hochtemperatursystems mit RUB04 und eines Niedertemperatursystems mit SAPO-34 jeweils für beide Zyklen-

5. Simulationsergebnisse des transienten Modells

konzepte aufgetragen: für eine klassische Zweiadsorbermaschine mit thermodynamisch optimaler Rücklaufumschaltung („Standard“) und für den Stratisorp-Zyklus. Die Bezeichner für die jeweiligen Irreversibilitäten sind in Abschnitt 4.5 erläutert.

Da sich Zykluslänge, Beladungsumsatz und damit auch die pro Zyklus umgesetzten Wärmemengen in Abhängigkeit von der Nutzleistung stark ändern, eignen sich die spezifischen Irreversibilitäten pro Zyklus aus Abbildung 5.33 nicht für den Vergleich von Konfigurationen mit unterschiedlichen Nutzleistungen. Direkt ersichtlich ist dies im Fall von SAPO-34: Hier ist die über einen Zyklus insgesamt aufgelaufene spezifische Irreversibilität für den Nennlastfall im Stratisorp-Zyklus größer als jene für den Teillastfall, obwohl im Teillastfall die Effizienz um rund 0.05 größer ist (siehe Tabelle 5.3 oder Abbildung 5.31, blau strichpunktierte Linie mit Datenpunkten für 0.15 kg/s und 0.3 kg/s).

Für eine sinnvolle Analyse verschiedener Zyklen müssen die Irreversibilitäten spezifisch zur jeweiligen Nutzwärme angegeben werden (siehe Abbildung 5.34). Damit können Konfigurationen und Zyklen tatsächlich untereinander verglichen werden. Beim stationären Modell unterscheiden sich die Nutzwärmen pro Zyklus aufgrund der unterschiedlichen treibenden Temperaturdifferenzen und damit unterschiedlicher Beladungsumsätze ebenfalls, doch ist der Effekt deutlich geringer ausgeprägt. Entsprechend wurde in Abbildung 3.6 auf die Skalierung der Irreversibilitäten verzichtet.

Im Vergleich mit dem stationären Modell zeigt sich, dass die dort (angepasst an die Ergebnisse des transienten Modells) gewählten treibenden Temperaturdifferenzen zwar zu ähnlichen Effizienzen führen (siehe Tabelle 3.1 und Tabelle 5.3), die einzelnen Anteile der Gesamtirreversibilität jedoch deutlich abweichen und wenig zu Identifikation und Interpretation der einzelnen Verlustfaktoren beitragen können (siehe Abbildung 3.6). Die stationäre Modellierung eignet sich mit ihrer deutlich geringeren Rechenzeit beispielsweise für die Selektion oder die Anpassung eines Adsorbens für ein thermodynamisches Zyklenkonzept, da dabei von Betriebsweise und Zyklusablauf abstrahiert werden kann. Mittels der transienten Modellierung ist dagegen eine detaillierte und anwendungsnahe Aufteilung der Gesamtirreversibilität auf Komponenten und/oder Zyklusabschnitte möglich. Damit können beispielsweise Zyklenverlauf, Systemauslegung und Regelung systematisch optimiert werden.

Wichtige Interpretationen Die Irreversibilitäten sind bei den betrachteten Hochtemperaturfällen deutlich größer als jene bei den Niedertemperaturfällen. Damit erklären sich die geringeren Carnot-Gütegrade der Hochtemperatursysteme. Auffällig sind weiterhin die Anteile der treibenden Temperaturdifferenzen, insbesondere jener am Adsorber. Sie stellen im Hochtemperaturfall für beide Zyklen und im Niedertemperaturfall für den Standard-Zyklus jeweils den größten entropischen Verlustterm dar. Im Stratisorp-Zyklus verringern sich die entsprechenden Verlustterme deutlich, verursachen jedoch im Nennlastfall mit RUB04 noch immer rund die Hälfte der insgesamt aufgelaufenen Irreversibilität. Verbesserte Wärmeübertragungseigenschaften der Adsorber stellen für das Hochtemperatursystem mit Thermoöl entsprechend einen großen Hebel dar und verbessern gleichzeitig die Maximalleistung. Auch eine Vergleichmäßigung der treibenden Temperaturdifferenzen kann diese Verlustanteile verringern. Dazu werden Entladevorrichtungen benötigt, die Fluid mit weiter verringerten Abweichungen von den am Adsorber benötigten Temperaturen aus dem Speicher extrahieren können (siehe auch Abbildung 5.23b).

Im Stratisorp-Zyklus verringern sich gegenüber der Zweiadsorbermaschine mit den treibenden Temperaturdifferenzen auch die entropischen Verluste aufgrund von sensibler Überhitzung und Abkühlung des Arbeitsfluids („super“, „desuper“). Im Falle des Standard-Zyklus sind die entsprechenden Irreversibilitäten sowohl im Hoch- als auch im Niedertemperaturfall deutlich größer, da der Adsorber im Adsorptionshalbzyklus rascher auf die minimale Temperatur abgekühlt und im Desorptionshalbzyklus schneller zurück auf die maximale Temperatur erwärmt wird. Damit sind die Temperaturdifferenzen zwischen Verdampfer und Adsorber im Adsorptionshalbzyklus sowie zwischen Adsorber und Kondensator im Desorptionshalbzyklus über lange Zyklusabschnitte deutlich größer als im Stratisorp-Zyklus.

Tabelle 5.3.: Vergleich von Effizienz und Nutzleistung verschiedener Systeme im Standard-Zyklus („Standard“) einer Zweiadsorbermaschine mit Rücklaufumschaltung und im Stratisorp-Zyklus („Stratisorp“), jeweils für den Nenn- und den Teillastfall „low“ und „high“ mit 0.15 kg/s bzw. 0.3 kg/s für ein Hochtemperatursystem mit RUB04 („RUB04“) und ein Niedertemperatursystem mit SAPO-34 („SAPO“). Da für die Zweiadsorbermaschine keine energetischen Verluste abgebildet werden, gilt in diesem Fall $COP_{\text{heat}} = COP_{\text{heat}}^1$. Ohne thermodynamische Rücklaufumschaltung ergibt sich für die Zweiadsorbermaschine die Effizienz COP_{heat}^0 .

Adsorbens	Lastfall	\dot{m} kg/s	Stratisorp		Standard		
			COP_{heat}^1 1	P_{heat}^1 kW	COP_{heat} 1	COP_{heat}^0 1	P_{heat} kW
RUB04	low	0.15	2.12	2.8	1.56	1.26	8.5
RUB04	high	0.30	2.00	5.4	1.47	1.26	15.8
SAPO-34	low	0.15	1.83	4.7	1.69	1.52	8.1
SAPO-34	high	0.30	1.78	8.1	1.62	1.48	13.2

Ersichtlich ist weiterhin, dass die Verringerung der Irreversibilitäten aufgrund treibender Temperaturdifferenzen am Adsorber durch die interne Wärmerückgewinnung teilweise – insbesondere im Niedertemperaturfall mit SAPO-34 – durch die zusätzliche Entropieproduktion im Speicher wieder aufgehoben wird. Beim Niedertemperatursystem stellen die Speicherverluste einen größeren Anteil der gesamten entropischen Verluste dar als beim Hochtemperatursystem, was sich auf die besseren Wärmeübertragungseigenschaften von Wasser und die entsprechend geringeren Verluste beim Wärmeübergang am Adsorber zurückführen lässt. Folglich wäre für SAPO-34 eine geringere Vermischung im Speicher zur Effizienzsteigerung besonders wertvoll.

5.5. Saisonale Effizienz und Jahresheizzahlen

Die bisher in diesem Kapitel vorgestellten Heiz- und Kühl- COP entsprechen der Effizienz einer Maschine unter festen, stationären Betriebsbedingungen. Beim tatsächlichen Einsatz in einem Gebäude ändern sich die Betriebsbedingungen jedoch im Jahresverlauf fortwährend. Im Heizfall besonders relevant für die Effizienz sind die lastabhängige Vorlauftemperatur eines fest gewählten Heizungssystems sowie die ebenfalls lastabhängige Temperatur der Umweltwärmequelle.

Beim Stratisorp-System verändert sich die Effizienz außerdem in Abhängigkeit des Ladezustands des Speichers. Im Mittel über eine Saison hat der Ladezustand jedoch einen geringen Einfluss. Daher werden auch in diesem Abschnitt nur zyklisch stationäre Betriebspunkte ausgewertet, bei denen sich nach einem Zyklus im Speicher wieder das annähernd gleiche Temperaturprofil wie zu Beginn einstellt.

Um eine saisonale Effizienz zu ermitteln, wird in der VDI-Richtlinie 4650 Blatt 2 (2013) ein einfaches Verfahren zur Bestimmung einer *Jahresheizzahl*⁶ vorgeschlagen. Eine ähnliche Analyse wurde bereits von Gasper (2008) zur Bewertung einer prototypischen Adsorptionswärmepumpe auf Basis der DIN-Norm 4702 Blatt 8 (1990) durchgeführt.

Für die DIN 4702-8 *ibid.* werden die Außentemperaturen eines Jahres für die Klimazonen von zehn größeren westdeutschen Städte herangezogen (siehe die detaillierte Beschreibung in

⁶In dieser Arbeit wird bei der *Jahresheizzahl* auf die Berücksichtigung der elektrischen Hilfsenergie und der Feuerungsverluste verzichtet, andererseits aber auch nur der Heizwert und nicht der Brennwert berücksichtigt, vergleiche Fußnote 3 auf Seite 50. In der VDI-Richtlinie 4650 Blatt 2 (2013) bleibt beim *Jahresnutzungsgrad* die elektrische Hilfsenergie unberücksichtigt.

5. Simulationsergebnisse des transienten Modells

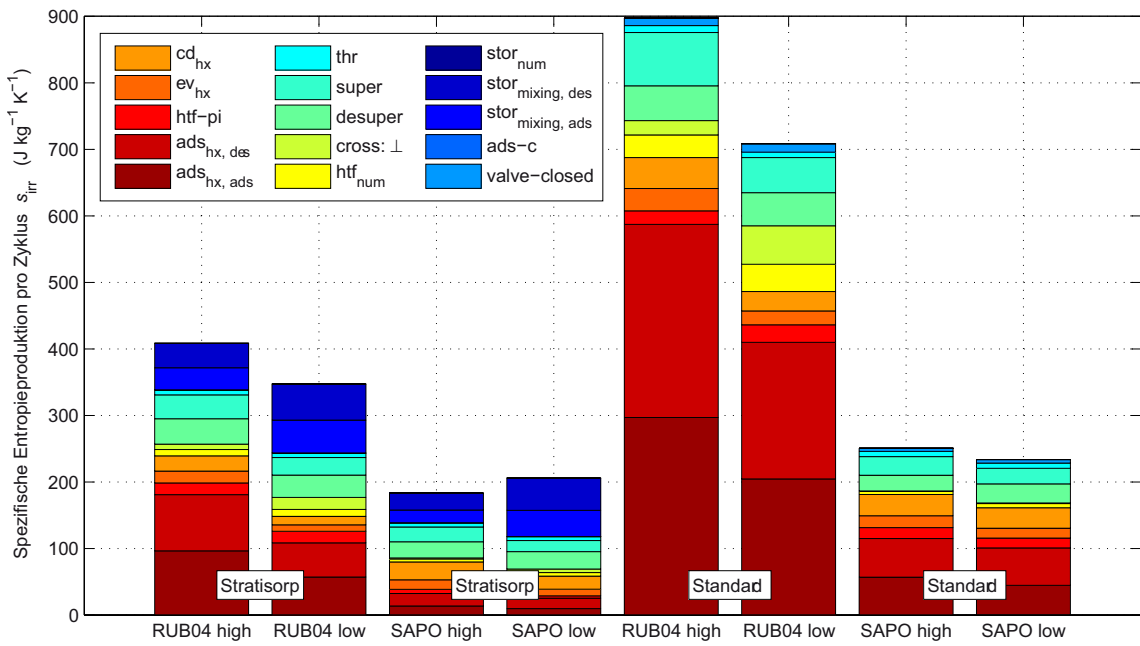


Abbildung 5.33.: Irreversibilitäten verschiedener Systeme im Standard-Zyklus („Standard“) einer Zweiadsorbermaschine und im Stratisorp-Zyklus („Stratisorp“) pro Zyklus und Adsorber, jeweils für den Nenn- und den Teillastfall („low“ bzw. „high“) für ein Hochtemperatursystem mit RUB04 („RUB04“) und ein Niedertemperatursystem mit SAPO-34 („SAPO“)

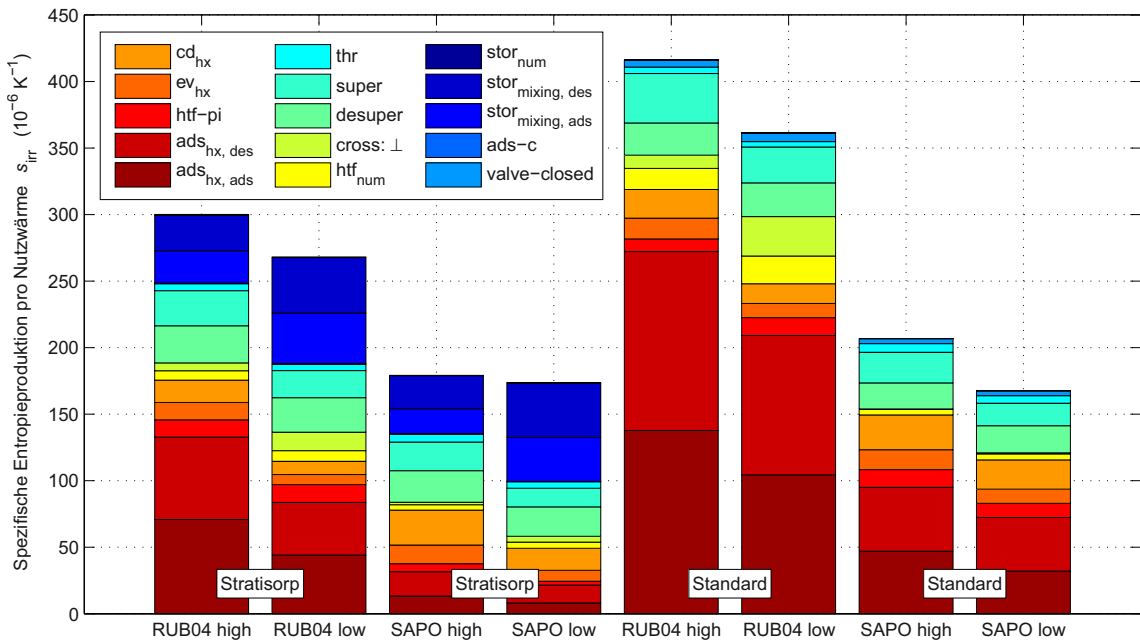


Abbildung 5.34.: Irreversibilitäten wie in Abbildung 5.33, jedoch spezifisch pro Nutzwärme über einen Zyklus $Q_{rj} = Q_{cl} + Q_{cd}$ (ohne Einbeziehung der Verluste Q_1)

Höbel, Oehler und Schlapmann 1988). Zur Vereinfachung wird eine einzige geordnete Kurve der Außentemperaturen über die Stunden eines Jahres durch Mittelung über die zehn Städte generiert. Bei der niedrigsten auftretenden Außentemperatur von rund -15°C wird Volllastbetrieb (100 %) des Wärmereizers angenommen (Auslegungsbetriebspunkt). Die Heizgrenztemperatur wird zunächst auf 15°C festgelegt. Zur Anpassung an typischerweise tatsächlich auftretende Vollbenutzungszahlen werden weiterhin interne Lasten (pauschale Reduktion der zuvor festgelegten Stundenlastwerte um konstant 10 % der Maximallast, d. h. maximal wird der Wärmereizer für eine Stunde mit 90 % belastet) sowie eine lineare Nachtabsenkung berücksichtigt (keine Nachtabsenkung bei einer Außentemperatur von -15°C , Nachtabsenkung um rund 7 % bei der Heizgrenztemperatur von 15°C). Durch die Nachtabsenkung wird mit diesen Annahmen schon bei Temperaturen unter 15°C keine Heizwärme mehr benötigt, und die Heizgrenztemperatur wird entsprechend auf rund 13.8°C korrigiert. Die Heizleistung hängt folglich nur von der Außentemperatur ab. Spezielle Gebäudeeigenschaften oder Nutzungsverhalten werden in dieser Kenngröße nicht abgebildet. Dies ermöglicht eine gute Vergleichbarkeit verschiedener bewerteter Wärmereizer.

Mit der resultierenden Jahresdauerlinie kann ein gemittelter Nutzungsgrad SPF_{heat}^7 berechnet werden, der sich ohne Berücksichtigung der elektrischen Hilfsenergie aus dem gemittelten Verhältnis von Nutzwärme Q_{rj} und Antriebswärme Q_{reg} ergibt:

$$SPF_{\text{heat}} = \left(\frac{Q_{\text{rj}}}{Q_{\text{ht}}} \right) = \frac{\sum_i \dot{Q}_i \Delta t_i}{\sum_i \frac{\dot{Q}_i \Delta t_i}{COP_{\text{heat},i}}}. \quad (5.4)$$

Um die Berechnung oder die experimentelle Ermittlung des saisonalen Nutzungsgrads zu vereinfachen, wird die Auswertung mit nur fünf repräsentativen Punkten durchgeführt. Dazu wird die Fläche unter der Dauerlinie in fünf flächengleiche Anteile aufgeteilt, in denen folglich jeweils der gleiche Nutzwärmebedarf $\dot{Q}_i \Delta t_i$ besteht. Gemittelt ergeben sich für die fünf repräsentativen Lastzustände die relativen Heizleistungen 0.63, 0.48, 0.39, 0.30 und 0.13:

$$SPF_{\text{heat}}^N = \frac{\sum_{i=1}^5 \dot{Q}_i \Delta t_i}{\sum_{i=1}^5 \frac{\dot{Q}_i \Delta t_i}{COP_{\text{heat},i}}} = \frac{\sum_{i=1}^5 1}{\sum_{i=1}^5 \frac{1}{COP_{\text{heat},i}}} = \frac{5}{\sum_{i=1}^5 \frac{1}{COP_{\text{heat},i}}}. \quad (5.5)$$

Die Heiz-COP $COP_{\text{heat},i}$ werden für jeden der Betriebspunkte bzw. Teillastzustände bei den entsprechenden mittleren Betriebsbedingungen bestimmt.

Aus den relativen Nutzleistungen werden Vor- und Rücklauftemperaturen für verschiedene Heizsysteme abgeleitet. Die Temperaturdifferenz zwischen Vor- und Rücklauf für einen Teillastzustand ist direkt proportional zur maximalen Temperaturdifferenz bei Volllast. In dieser Arbeit wird ein Heizsystem mit den Auslegungstemperaturen $55/45^\circ\text{C}$ betrachtet. Diese Auslegungstemperaturen können mit modernen Konvektoren (bzw. Radiatoren) erreicht werden. Aus der zweiten Heizkörpergleichung (siehe z. B. Recknagel, Sprenger und Schramek 2007, S. 1008) ergibt sich dann für einen Betriebspunkt mit der (Teil-)Leistung \dot{Q}_i , mit der Auslegungsleistung \dot{Q}_N bei einem festen Heizungssystem ($A_1 = A_2$) mit den Auslegungstemperaturen $55/45^\circ\text{C}$ und dem Heizkörperexponenten n und einer festen Raumtemperatur von $T_{\text{air}} = 20^\circ\text{C}$

$$\begin{aligned} \frac{\dot{Q}_i}{\dot{Q}_N} &= \left(\frac{T_{\text{htf,out}}^{\text{rj}} - T_{\text{htf,in}}^{\text{rj}}}{\log \frac{T_{\text{htf,out}}^{\text{rj}} - T_{\text{air}}}{T_{\text{htf,in}}^{\text{rj}} - T_{\text{air}}}} \cdot \left[\frac{T_{\text{htf,out}}^{\text{rj,N}} - T_{\text{htf,in}}^{\text{rj,N}}}{\log \frac{T_{\text{htf,out}}^{\text{rj,N}} - T_{\text{air}}}{T_{\text{htf,in}}^{\text{rj,N}} - T_{\text{air}}}} \right]^{-1} \right)^n \stackrel{55/45^\circ\text{C}}{\downarrow} \left(\frac{\frac{\dot{Q}_i}{\dot{Q}_N} 10 \text{ K}}{\log \frac{T_{\text{htf,out}}^{\text{rj}} - T_{\text{air}}}{T_{\text{htf,in}}^{\text{rj}} - T_{\text{air}}}} \left[\log \frac{35}{25} \right]^{-1} \right)^n \\ \Rightarrow T_{\text{htf,in}}^{\text{rj}} &= T_{\text{air}} + \frac{10 \text{ K} \cdot \dot{Q}_i / \dot{Q}_N}{\exp \left((\dot{Q}_i / \dot{Q}_N)^{(n-1)/n} \log(35/25) \right) - 1}. \end{aligned} \quad (5.6)$$

⁷Der mittlere Nutzungsgrad wird in dieser Arbeit – abweichend von der Norm – auch synonym als Jahresheizzahl oder als SPF (Seasonal Performance Factor) bezeichnet.

5. Simulationsergebnisse des transienten Modells

Die Heizungsvor- und rücklaufftemperaturen entsprechen in der Nomenklatur der Wärmepumpe $T_{\text{htf,out}}^{\text{rj}}$ bzw. $T_{\text{htf,in}}^{\text{rj}}$. Dabei wurde $T_{\text{htf,out}}^{\text{rj}} - T_{\text{htf,in}}^{\text{rj}} = (T_{\text{htf,out}}^{\text{rj,N}} - T_{\text{htf,in}}^{\text{rj,N}}) \dot{Q}_i / \dot{Q}_N$ verwendet. Mit Gleichung (5.6) können auch die zugehörigen Vorlauftemperaturen für die Teillastzustände bestimmt werden. Wie in der VDI-Richtlinie 4650-2 2013, S. 11 wird der Heizkörperexponent auf $n = 1.2$ eingestellt. Die damit errechneten Vorlauftemperaturen betragen (26.0, 32.6, 35.6, 38.5, 43.4) °C. Die sich tatsächlich in den transienten Simulationen einstellenden Temperaturen für die Vorlauftemperaturen $T_{\text{htf,out}}^{\text{rj}}$ können in den Ergebnistabellen abgelesen werden (siehe z. B. Tabelle 5.4). Die dort aufgeführten Rücklaufftemperaturen $T_{\text{htf,in}}^{\text{rj}}$ sind die in der Richtlinie vorgegebenen Temperaturen. Aufgrund minimaler Leistungsabweichungen von den geforderten Lastzuständen ergeben sich in den Ergebnistabellen (siehe wieder z. B. Tabelle 5.4) geringfügig abweichende Rücklaufftemperaturen (ca. ± 0.1 K).

In dieser Arbeit werden die Jahresheizzahlen bei Einsatz einer Erdwärmesonde bestimmt. Erdwärmesonden stellen Umweltwärmequellen mit relativ geringen Temperaturschwankungen dar. In der VDI 4650-2 ibid. werden dazu von VDI-Richtlinie 4640 Blatt 2 (2001) abweichende, last- bzw. betriebspunktabhängige Verdampfeintrittstemperaturen für eine auf 4 °C ausgelegte Erdwärmequelle angegeben. Dies ist beim Einsatz von Wasser als Arbeitsfluid erforderlich, um das Einfrieren des Verdampfers zu vermeiden. Die entsprechenden Temperaturen befinden sich in den Ergebnistabellen (siehe z. B. Tabelle 5.4).

In der Simulation müssen nun die entsprechenden Leistungen und gleichzeitig die Temperaturen an der Seite der Nutzwärmeabführung eingehalten werden. Dies ist für das Stratisorp-System mit zyklisch stationären Betriebspunkten näherungsweise erfolgt, kleinste Abweichungen in den geforderten Nutzleistungen wurden durch Interpolation zwischen verschiedenen Simulationsläufen bzw. Betriebspunkten ausgeglichen. Die maximalen Abweichungen waren jedoch kleiner als die typischerweise zu erwartenden Unsicherheiten und lagen im Bereich von ca. 0.1 kW bis 0.2 kW. Die Nutzleistung wurden in den Simulationen über eine Variation des Systemmassenstroms \dot{m} sowie teilweise der minimalen treibenden Temperaturdifferenz ΔT und der Abbruchtemperatur ΔT_{min} angepasst. Um die Heizungsvor- und -rücklaufftemperaturen exakt einhalten zu können, müssen – wenn aus Vereinfachungsgründen wie in der vorliegenden Implementierung auf eine Temperaturregelung verzichtet wird – beide Halbzyklen gleich lang sein (siehe Unterabschnitt 4.7.1). Dadurch sinkt jedoch die Effizienz des Stratisorp-Systems geringfügig.

Für den Kühlfall wurde eine an die VDI-Richtlinie 4650 Blatt 2 2013 angelehnte Vorgehensweise zur Bestimmung einer saisonal gemittelten Effizienz bzw. einer Jahreskältezah SPF_{cool} von Schwamberger, Glück, Joshi et al. (2011) vorgestellt und für ein Stratisorp-System mit Thermoöl, dem Adsorbens RUB04 und einer Antriebstemperatur von 220 °C ausgewertet. Für den Kühlfall spielt die Außentemperatur nicht nur für die Kühlleistung, sondern auch für die Rückkühlung über den Kühlturm eine große Rolle. Die Kaltwasservorlauftemperaturen wurden im Rahmen dieser Arbeit aus Vereinfachungsgründen konstant angenommen. Eine Mittelung über verschiedene Städte ist nicht erfolgt. Stattdessen wurde die Effizienz an drei europäischen Standorten bestimmt.

Ergebnisse Für eine Nennleistung von 10 kW finden sich für die Hochtemperatursysteme mit RUB04 und Zeolith 13X die Teillasteffizienzen und die zugehörigen Jahresheizzahlen in Tabelle 5.4 sowie in Tabelle 5.6, für das Niedertemperatursystem mit SAPO-34 in Tabelle 5.5. Die Unterschiede in den saisonalen Heizzahlen SPF_{heat} betragen zwischen SAPO-34 und RUB04 knapp 0.3, zwischen Zeolith 13X und RUB04 rund 0.1. Der Unterschied zwischen Zeolith 13X und RUB04 erklärt sich durch den größeren Beladungsumsatz von RUB04 und das entsprechend bessere Verhältnis zwischen sorptiver und sensibler Wärme.

Gegenüber SAPO-34 werden bei RUB04 zwei Effekte sichtbar: Die Leistung fällt bei ansteigenden Vorlauftemperaturen und konstantem Systemmassenstrom weniger stark ab als bei SAPO-34. Insofern muss der Massenstrom bei RUB04 zwar ähnlich stark erhöht werden wie bei SAPO-34, für SAPO-34 wird jedoch auch die treibende Temperaturdifferenz von 2 K auf 5 K erhöht, bei RUB04 bleibt sie konstant. Zusätzlich steigt der COP in den Teillastbetriebspunkten für RUB04

Tabelle 5.4.: Jahresheizzahl für den Li-Y-Zeolithen RUB04: Hochtemperatur-Standardfall im Stratisorp-Zyklus, $\Delta T = 3 \text{ K}$

$P_{\text{heat}}^{\text{l}}$ kW	P_{heat} kW	\dot{m} kg/s	$COP_{\text{heat}}^{\text{l}}$ 1	COP_{heat} 1	$T_{\text{htf,in}}^{\text{rj}}$ °C	$T_{\text{htf,out}}^{\text{rj}}$ °C	$T_{\text{htf,in}}^{\text{ev}}$ °C
1.30	1.25	0.07	2.28	2.18	24.8	26.0	9.0
3.00	2.95	0.16	2.24	2.20	29.6	32.5	8.0
3.90	3.85	0.21	2.12	2.09	31.7	35.5	7.0
4.80	4.75	0.26	2.01	1.98	33.8	38.5	6.0
6.30	6.25	0.34	1.86	1.84	37.2	43.4	5.0
$SPF = 2.09$							

(Differenz der Effizienzen maximal 0.42) stärker an als bei SAPO-34 (0.28), da die treibenden Temperaturdifferenzen bei den Hochtemperatursystemen aufgrund der Verwendung von Thermoöl immer größer sein müssen und damit mehr Einfluss auf die Effizienz haben, bei geringeren Leistungen jedoch reduziert werden können.

In Tabelle 5.7 werden Effizienzen der Teillastbetriebspunkte sowie die Jahresheizzahl einer Niedertemperatur-Zweiadsorbermaschine mit SAPO-34 gezeigt. Die saisonale Heizzahl sinkt im Vergleich zu dem Stratisorp-Niedertemperatursystem mit SAPO-34 von 1.83 auf 1.75, sodass für die betrachtete Systemkonfiguration insbesondere im Hinblick auf Adsorptionspaar sowie Adsorber- und Speicherauslegung das einfachere Zweiadsorbersystem mit dem geringeren hydraulischen Aufwand die sinnvollere Alternative darstellt. Die geringe Auswirkung der internen Wärmerückgewinnung begründet sich wie oben in diesem Abschnitt durch den geringen Anteil an sorptiver rückgewinnbarer Wärme und den relativ großen Beladungsumsatz von SAPO-34.

Im Falle von RUB04 ist die Effizienzerhöhung durch den Stratisorp-Zyklus deutlich größer. Zwischen dem betrachteten Stratisorp-Hochtemperatursystem mit RUB04 und der Zweiadsorbermaschine mit SAPO-34 stellt sich ein Effizienzvorteil von rund 0.35 ein.

Die hier betrachteten Auslegungstemperaturen des Heizsystems von 55/45 °C genügen in sanierten Altbauten – beispielsweise in Folge von Größenbeschränkungen der Heizkörper – nicht immer. Entsprechend müssen dann höhere Auslegungstemperaturen vorgesehen werden. Bei den folglich ebenfalls vergrößerten Temperaturhüben sinkt die Nutzleistung bei den Hochtemperatursystemen weniger stark ab als bei den Niedertemperatursystemen. Ähnlich werden in Bestandsgebäuden aus Kosten- und Genehmigungsgründen häufig keine Erdsonden, sondern Erdkollektoren oder Luftwärmetauscher als Umweltwärmequellen installiert. Auch dies vergrößert die auftretenden Temperaturhübe. Die Konsequenzen für die Gesamteffizienz der Systeme wurden im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht weiter untersucht.

5. Simulationsergebnisse des transienten Modells

Tabelle 5.5.: Jahresheizzahl für den Silico-Aluminophosphaten SAPO-34: Niedertemperatur-Standardfall im Stratisorp-Zyklus, $\Delta T = 3\text{ K}$ für 1.3 bis 3.9 kW und $\Delta T = 5\text{ K}$ für 4.8 und 6.3 kW.

P_{heat}^1 kW	P_{heat} kW	\dot{m} kg/s	COP_{heat}^1 1	COP_{heat} 1	$T_{\text{htf,in}}^{\text{rj}}$ °C	$T_{\text{htf,out}}^{\text{rj}}$ °C	$T_{\text{htf,in}}^{\text{ev}}$ °C	ΔT °C
1.30	1.27	0.05	1.96	1.92	24.8	26.1	9.0	2
3.00	2.97	0.10	1.90	1.88	29.6	32.6	8.0	3
3.90	3.87	0.14	1.85	1.83	31.7	35.6	7.0	3
4.80	4.77	0.19	1.80	1.79	33.8	38.6	6.0	3
6.30	6.27	0.31	1.68	1.68	37.2	43.5	5.0	5
$SPF = 1.83$								

Tabelle 5.6.: Jahresheizzahl für Zeolith 13X: Hochtemperatur-Standardfall im Stratisorp-Zyklus

P_{heat}^1 kW	P_{heat} kW	\dot{m} kg/s	COP_{heat}^1 1	COP_{heat} 1	$T_{\text{htf,in}}^{\text{rj}}$ °C	$T_{\text{htf,out}}^{\text{rj}}$ °C	$T_{\text{htf,in}}^{\text{ev}}$ °C
1.30	1.25	0.09	2.27	2.18	24.8	26.0	9.0
3.00	2.95	0.21	2.14	2.10	29.6	32.5	8.0
3.90	3.85	0.28	2.01	1.98	31.7	35.5	7.0
4.80	4.75	0.35	1.89	1.87	33.8	38.5	6.0
6.30	6.24	0.47	1.75	1.73	37.2	43.4	5.0
$SPF = 1.99$							

Tabelle 5.7.: Jahresheizzahl für SAPO-34: Niedertemperatur-Standardfall für eine ZweiadSORbermaschine mit Rücklaufumschaltung

P_{heat} kW	\dot{m} kg/s	COP_{heat} 1	$T_{\text{htf,in}}^{\text{rj}}$ °C	$T_{\text{htf,out}}^{\text{rj}}$ °C	$T_{\text{htf,in}}^{\text{ev}}$ °C	ΔT °C
1.30	0.014	1.89	24.8	26.0	9.0	0
3.00	0.036	1.81	29.6	32.6	8.0	3
3.90	0.056	1.76	31.7	35.6	7.0	3
4.80	0.085	1.71	33.8	38.5	6.0	3
6.30	0.132	1.61	37.2	43.4	5.0	3
$SPF = 1.75$						

6. Zusammenfassung und Ausblick

6.1. Zusammenfassung

Diese Arbeit befasst sich mit einem neuartigen thermodynamischen Zyklus für Adsorptionswärmepumpen. Beim *Stratisorp-Zyklus* kann durch die Integration eines thermischen Schichtspeichers in den Zyklus eine gegenüber konventionellen Adsorptionszyklen verbesserte interne Rückgewinnung von sensibler und sorptiver Wärme erreicht werden. Dies verringert die notwendige Antriebswärme und erhöht somit die Effizienz, beispielsweise bei der Anwendung in einer Gaswärmepumpe zur Beheizung von Wohngebäuden.

Zur thermodynamischen Analyse von Adsorptionszyklen wurden zwei Modelle entwickelt. Das stationäre Modell erlaubt die Abschätzung der Potentiale verschiedener Adsorptionspaare bei vorgegebenen externen Temperaturen, sowohl für den Stratisorp-Zyklus als auch für verschiedene klassische Zyklen. Im transienten Modell wird zusätzlich der instationäre Wärme- und Stofftransport in Speicher, Adsorber und Komponenten detailliert abgebildet und zeitlich aufgelöst. Insbesondere werden Adsorber und Speicher jeweils eindimensional in der Hauptströmungsrichtung des Wärmeträgerfluids aufgelöst.

In beiden Modellen können umfangreiche energetische und entropische Auswertungen durchgeführt werden, wobei alle modellierten entropischen Verluste berücksichtigt und konsistent abgebildet sind. Dazu wurden im Interesse einer akkuraten Modellierung auch theoretische Arbeiten zu den thermodynamischen Grundlagen des Stoffsystems aus Adsorbens, Adsorptiv und Adsorbat durchgeführt: Die konsistente Bestimmung der Wärmekapazität dieses Stoffsystems und der energetischen und entropischen Bilanzen bei Adsorptionsvorgängen sowie der Zusammenhang mit der Dubinin-Theorie sind wesentliche Bestandteile dieser Arbeit.

Im transienten Modell lassen sich aufgrund der detaillierten Abbildung aller anwendungsrelevanten Irreversibilitäten die Hauptverlustfaktoren identifizieren sowie einzelnen Prozessabschnitten und Komponenten zuordnen. Damit können Zyklenkonzepte, Konfigurationen und Systeme verglichen und optimiert werden.

Wichtigste Komponente einer Adsorptionswärmepumpe ist der (oder sind die) Adsorber. Neuartige Hochleistungsadsorber, aufgebaut aus extrudierten Kanalstrukturen und Metallfaserkompositen mit aufkristallisiertem Adsorbens, eignen sich besonders für den Stratisorp-Zyklus, da sie auch bei den im Vergleich zu konventionellen Zyklen deutlich geringeren Temperaturdifferenzen einen ausreichend schnellen Wärmetransport zwischen Wärmeträgerfluid und Adsorptionsplatz erlauben. Diese Adsorber wurden bis heute prototypisch noch nicht realisiert. Daher liegen in der Literatur bisher nur wenige charakteristische Parameter und Daten vor. Entsprechend wurden in dieser Arbeit die effektiven Stofftransportkoeffizienten durch Anpassung an detailliertere Modelle und experimentelle Daten bestimmt. Die effektiven Wärmetransportkoeffizienten wurden durch Ableitung einer effektiven mittleren Dicke, aus der Geometrie eines prototypischen Adsorberelements und mit den zugehörigen Materialwärmeleitfähigkeiten abgeschätzt.

Für den Stratisorp-Zyklus ist außerdem der thermische Schichtspeicher entscheidend. Solche Speicher mit temperaturabhängigen Be- und Entladeeinrichtungen befinden sich noch in der Entwicklung, zumindest für die in Stratisorp-Systemen benötigten Kapazitäten und Massenströme. Zur Abbildung der unerwünschten konvektiven Vermischung im Speicher wurde ein eindimensionales Modell erstellt und die maximale Vermischung an Ergebnisse aus numerischen Strömungssimulationen angepasst. Dieses Modell und einige thermodynamische Grenzfälle der Vermischung wurden für die Systemsimulationen verwendet.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Eine umfassende Parametervariation zeigt die Sensitivitäten aller relevanten Modellparameter für verschiedene Lastfälle und Konfigurationen, insbesondere im Hinblick auf die Parameter des Adsorbers und des Schichtspeichers. Vornehmlich wird ein Hochtemperatursystem mit Thermoöl als Wärmeträgerfluid und einem Li-Y-Zeolithen als Adsorbens für den Heizfall untersucht. Dabei wird sowohl der Stratisorp-Zyklus betrachtet als auch eine Zweiadsorbermaschine (Standard-Zyklus) mit thermodynamisch optimierter Rücklaufumschaltung, über die mit relativ geringem Aufwand zumindest ein gewisser Teil der aufgewendeten Antriebswärme zurückgewonnen werden kann.

Ergebnisse für Hoch- und Niedertemperatursysteme mit Hochleistungsadsorbentien in Stratisorp- und Standard-Zyklus werden vorgestellt. Dabei zeigen Hochtemperatursysteme mit einer Antriebs-temperatur von rund 200 °C im Stratisorp-Zyklus ein großes Potential. Für solche Systeme führt die interne Wärmerückgewinnung über den Schichtspeicher zu relativ großen Effizienzsteigerungen. Der Heiz-*COP* erreicht hier unter Vernachlässigung von elektrischer Hilfsenergie und Feuerungsverlusten Werte von bis zu 2.13 für einen Temperaturhub von 26 °C zwischen Verdampfer und Kondensator. Niedertemperatursysteme mit Antriebstemperaturen von rund 120 °C erreichen im Stratisorp-Zyklus Heiz-*COP* von bis zu 1.83, im Standard-Zyklus mit Rücklaufumschaltung von bis zu 1.80. Diese Niedertemperatursysteme eignen sich besonders für den Standard-Zyklus mit Rücklaufumschaltung, da die Heiz-*COP* im relevanten Bereich auch im Mittel nur um rund 0.1 kleiner sind als die im Stratisorp-Zyklus. Bei kleinen Leistungen unter 2 kW und großen Leistungen über 10 kW sind die Unterschiede sogar noch geringer. Damit lohnt sich der Mehraufwand für ein Stratisorp-System für den betrachteten Niedertemperaturfall nicht. Für die Rücklaufumschaltung sind allerdings zwei Adsorber notwendig (die dann auch die Nutzleistung verdoppeln), wohingegen beim Stratisorp-System nur ein Adsorber benötigt wird. Mit einem Adsorber verringert sich auch der Aufwand für die hydraulische Anbindung von Verdampfer und Kondensator. Verzichtet man auf die optimale Rücklaufumschaltung, so sinken die Effizienzen beim Niedertemperatursystem im Standard-Zyklus um weitere 0.15 bis 0.25.

Gemittelt über die in einem typischen Jahr auftretenden Heizlasten und Temperaturhübe zwischen Kondensator und Verdampfer ergibt sich nach der VDI-Richtlinie 4650-2 (2013) für das Hochtemperatursystem im Stratisorp-Zyklus eine Jahresheizzahl von 2.09, was deutlich über den Effizienzen konventioneller Systeme liegt. Für das Niedertemperatursystem mit dem Silico-Aluminophosphaten SAPO-34 ergibt sich im Stratisorp-Zyklus eine Jahresheizzahl von 1.83. Für eine Zweiadsorbermaschine mit thermodynamisch optimaler Rücklaufumschaltung geht sie auf 1.75 zurück.

6.2. Ausblick

Im Gegensatz zu den im Adsorber eingesetzten Modellen wurde das Modell für die Vermischungsüberhöhung im Speicher bisher nicht vollständig an experimentelle oder simulierte Daten angepasst. Stattdessen wurde die Form der Überhöhungsfunktion fest vorgegeben und nur die Maxima mittels unvalidierter Strömungssimulationen abgeschätzt. Bisherige experimentelle Ergebnisse erlauben noch keine weitere Validierung des Modells. Für den speziell auf die Bedürfnisse eines Stratisorp-Systems ausgelegten Speicher mit temperaturabhängiger Be- und Entladung sowie den im Verhältnis zum Volumen relativ hohen Massenströmen und der großen Temperaturspreizung über die Speicherhöhe liegen auch in der Literatur keine geeigneten experimentellen oder simulierten Daten vor.

Daher sind weitere Arbeiten zur experimentellen Untersuchung und zur validierten strömungsmechanischen Simulation des Speichers notwendig. Darauf aufbauend kann dann ein einfaches und schnelles sowie ggf. erweitertes Speichermodell für das transiente Modell erstellt und anhand der gefundenen Daten validiert werden. Solange kein validiertes Vermischungsmodell im transienten Modell vorliegt, sind auch gekoppelte Simulationen zwischen Adsorptionsmodul auf der einen und einem validierten CFD-Modell des Speichers auf der anderen Seite eine Alternative. Die Kosimulation von Franke (2014) stellt dabei einen Ausgangspunkt dar.

Im Adsorptionsmodul ist die physikalische Vermischung des Wärmeträgerfluids im Adsorber nicht abgebildet. Durch die fraktionelle Pfropfenströmung ergibt sich andererseits implizit eine numerische Vermischung im Wärmeträgerfluid, die jedoch nicht explizit gesteuert oder parametrisiert werden kann. Die physikalische Vermischung kann im Modell relativ einfach zusätzlich abgebildet werden. Die numerische Vermischung sollte möglichst weit reduziert werden, sodass sie gegenüber der tatsächlichen physikalischen Vermischung vernachlässigbar ist. Durch die Erhöhung der Anzahl der Fluidpfropfen im Adsorber kann dies erreicht werden. Im derzeitigen Modell ohne Abbildung der physikalischen Vermischung sind mehr als 100 Fluidpfropfen erforderlich, um in typischen Betriebspunkten die numerische Vermischung im Wärmeträgerfluid gegenüber den derzeit modellierten entropischen Verlusten vernachlässigen zu können. Diese feine Diskretisierung benötigt jedoch zusätzliche Rechenzeit.

Eine weitere Möglichkeit zur Einordnung der numerischen Dissipation im Adsorber wäre die Simulation der physikalischen Vermischung in Strömungsrichtung für laminare oder turbulente Strömungen mit Temperaturrampen und der Vergleich der tatsächlichen mit den numerisch auftretenden Irreversibilitäten. Entsprechend der Ergebnisse können dann im Bedarfsfall die obenstehenden Maßnahmen eingeleitet werden, etwa zur Berücksichtigung der physikalischen Vermischung oder zur Verringerung der numerischen Dissipation.

Die Einbindung des stationären Modells nebst der enthaltenen energetischen und entropischen Analysen in die Simulationsläufe des transienten Modells würde eine einfache erweiterte thermodynamische Bewertung und eine verbesserte Analyse des Simulationslaufs im transienten Modell zulassen. Damit ließen sich beispielsweise Kenngrößen für die Wärmerückgewinnung (realer Anteil der Wärmerückgewinnung im Vergleich zum idealen Fall aus dem stationären Modell) und der Carnot-Gütegrad (gemessene Effizienz des Simulationslaufs gegenüber dem Carnot-Wirkungsgrad zu den entsprechenden vorgegebenen Temperaturen) automatisiert bestimmen. Mittels einer solchen Analyse können Leistung und Effizienz durch eine intelligentere Regelung erhöht werden oder Systempotentiale bewertet werden.

Die Auswertung der Parametervariationen ist wegen der zwei Zielgrößen Effizienz und Leistung nicht trivial. Ändern sich bei einer Parametervariation oder -optimierung gleichzeitig und gegenläufig Effizienz und Leistung, so ist im Allgemeinen unklar, ob der betrachtete Betriebspunkt eine Verbesserung oder eine Verschlechterung darstellt. In dieser multikriteriellen Optimierung kann das Ergebnis jedoch auf eine bereits vorhandene Pareto-Kurve aus zuvor berechneten Ergebnissen bezogen werden und so die tatsächliche Güte einer Konfiguration quantifiziert und bewertet werden. Dies wurde bisher nicht systematisch, sondern nur in ausgewählten Fällen durchgeführt.

Die weitere Untersuchung des Stratisorp-Zyklus oder entsprechender Maschinen sollte in Folgearbeiten fokussiert auf tatsächlich zu realisierende Systeme erfolgen. Ist eine solche Einschränkung weiterhin nicht möglich, so kann durch eine umfassende, erweiterte System- und Parametervariation eine weitere Optimierung erfolgen. Durch die große Anzahl an Konfigurationen kann der Parameterraum jedoch nicht vollständig abgesucht werden. Stattdessen können beispielsweise auf Methoden der statistischen Versuchsplanung zur Auswahl relevanter Konfigurationen und auf Regressionsverfahren zur Auswertung zurückgegriffen werden. Ist dann eine optimierte Systemkonfiguration gefunden, so kann anschließend die Nutzleistung durch eine verbesserte, material- und anwendungsangepasste Regelung erhöht werden. Dabei stellen nicht-äquidistante Ringe zur Beladung und zur Entnahme von Fluid, temperaturabhängig gesteuerte treibende Temperaturdifferenzen sowie variable Massenströme interessante Optionen dar. Andere Ladeeinrichtungen am Speicher, etwa mit höhenverstellbaren Lade- und Entnahmevorrichtungen, bieten noch mehr Flexibilität.

Zusätzlich ist durch die Hilfe von Simulationen ein Systemaufbau anzustreben, der eine zusätzliche Kostenreduktion erlaubt und prototypisch möglichst unkompliziert umgesetzt werden kann. Dies gilt besonders in Bezug auf den hydraulischen Aufwand für Ventile, Pumpen und Verrohrung. Sobald Hochleistungsadsorber tatsächlich prototypisch vorliegen, können auch die Gesamtergebnisse der Systemsimulationen experimentell validiert werden. Die Simulationen dienen in diesem Fall zur schnellen Optimierung und zur Abschätzung von Auswirkungen von Konfigurationsanpassungen.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Dazu sind Anpassungen im Modell sinnvoll, die eine bessere Nachstellung von Experimenten mit prototypischen Systemen erlauben.

Da sich Systeme mit Wasser und geringen Antriebstemperaturen zunächst einfacher realisieren lassen als solche mit Thermoöl und hohen Antriebstemperaturen, ist die Überprüfung auf solche Anwendungsbedingungen sinnvoll, bei denen ein Stratisorp-System gegenüber einer Zweiadsorbermaschine mit Rücklaufumschaltung auch im Niedertemperaturfall deutliche Effizienzvorteile hat. Dabei kommen beispielsweise nutzseitig große Temperaturspreizungen mit höheren Vorlauftemperaturen als bei dem in dieser Arbeit betrachteten Heizsystem, geringere Umweltwärmequelltemperaturen beim Betrieb als Luftwärmepumpe, Warmwasserbereitstellung durch Auskopplung aus dem Stratisorp-Speicher, der Kühlfall, Adsorber mit größerer thermischer Masse sowie bisher nicht abgebildete Verlustfaktoren in Betracht.

Im transienten Modell ist es möglich, dass die Beladung des Speichers durch die Antriebswärmequelle nicht kontinuierlich, sondern zeitweise oder variierend erfolgt. Dabei kann der Heizer entweder zeitweise völlig deaktiviert werden oder variierend Wärme in den Speicher einbringen. Weiterhin kann der Speicher zunächst be- und später entladen werden, wenn zusätzlich die Last variiert. Dies ist insbesondere für den Anwendungsfall der solaren Kühlung oder bei Nutzung der Abwärme eines stromgeführten Blockheizkraftwerks sinnvoll: In beiden Fällen fällt die Antriebswärme nicht oder nur teilweise synchron zu Kühl- oder Wärmebedarf an, und eine zeitweise Pufferung ist notwendig. Voruntersuchungen zu einem schwankenden Speicherladezustand aufgrund einer variierenden Kältebelastung wurde von Schwamberger, Glück und Schmidt (2011) durchgeführt. Schwamberger und Schmidt (2013b) beschreiben auch den Fall, dass der Heizer zeitweise – wenn etwa keine solare Einstrahlung vorhanden ist – deaktiviert wird und der Speicher gleichzeitig zur Kältebereitstellung entladen wird. Detaillierte Untersuchungen und eine Optimierung der entsprechenden Betriebsführung sind bisher nicht erfolgt.

Zusätzliche Potentiale ergeben sich durch die Anpassung bzw. Maßschneidung von Adsorbentien mit großem sorptiven Überlapp bei geringeren Antriebstemperaturen, die sich für den Stratisorp-Zyklus besonders eignen, oder durch die Untersuchung von Double-Effect-Zyklen mit mehreren Adsorbern und der zusätzlichen Einbindung eines thermischen Schichtspeichers in Bezug auf die weitere Steigerung der Effizienz.

A. Numerische Methoden und Materialdaten

A.1. Vorberechnung wichtiger Stoffdaten und charakteristischer Kurven

Zur Verringerung der Rechenzeit werden wichtige Stoffdaten, die nur von einer variierten Größe abhängen, zu Beginn einer transienten Simulation für ein festes Gitter – d. h. für einen vorgegebenen, gleichmäßig unterteilten Wertebereich – vorberechnet. Im weiteren Simulationsverlauf wird nur noch zwischen den vorberechneten Werten (eindimensional) linear interpoliert. Dazu gehören etwas Enthalpien oder Drücke von gesättigtem Dampf vorgegebener Temperatur für Verdampfer und Kondensator.

Hängen Größen jedoch von zwei Variablen ab, etwa von Druck und Temperatur, so wird auf eine (bilineare) Interpolation verzichtet, da die Vorberechnung auf einem feinen Raster sehr lange dauern würde und der Speicherbedarf entsprechend groß wäre.

Die Berechnung von Druck und Temperatur aus Dichte und innerer Energie für ungesättigten Dampf in der Adsorberkammer erfolgt numerisch mittels Regula Falsi auf Basis der invertierten Zusammenhänge aus IAPWS 2007.

Auch die charakteristischen Kurven werden für eine Reihe von Werten vorberechnet, da die Auswertung der Gaußschen Prozesse einen deutlich höheren Rechenaufwand darstellt. Dies geschieht regelmäßig durch die Berechnung des spezifischen adsorbierten Volumens $W(A)$ in Abhängigkeit des Adsorptionspotentials A , optional auch umgekehrt als Adsorptionspotential $A(W)$. Wichtig ist jedoch die konsistente Verwendung in einer Simulation: Wird wie üblich $W(A)$ berechnet und während der Simulation auch $A(W)$ benötigt, so muss $W(A)$ als Inverse von $A(W)$ berechnet werden. Andernfalls ergeben sich Inkonsistenzen durch die unterschiedliche Funktionsdarstellung.

A.2. Numerische Auswertung der isotheren Wärmekapazität des Adsorbats

Führt man $f(x, T) \equiv h_g(p(x, T), T) - q_{st}(x, T)$ ein, so kann ein einfacher Ausdruck für die isothere Wärmekapazität des Adsorbats $c_{x,a}(T)$ aus (2.67) bestimmt werden. Mit finiten Differenzen erster Ordnung für die partielle Ableitung und der Trapezregel für die Integration ergibt sich für die numerische Approximation

$$\begin{aligned} c_{x,a}(T) &= \frac{1}{x} \int_0^x dx' \left(\frac{\partial f(x', T)}{\partial T} \right)_{x'} \approx \frac{1}{x \Delta T} \int_0^x dx' [f(x', T + \Delta T) - f(x', T)] \\ &\approx \frac{1}{2N \Delta T} \sum_{k=0}^{N-1} \left[f\left(\frac{kx}{N}, T + \Delta T\right) - f\left(\frac{kx}{N}, T\right) + f\left(\frac{(k+1)x}{N}, T + \Delta T\right) - f\left(\frac{(k+1)x}{N}, T\right) \right]. \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

Um die Berechnungszeit zu verringern werden die Funktionswerte vor Start einer Simulation für äquidistante Gitterpunkte (x_j, T_k) , $j = 1, \dots, n_j$ und $k = 1, \dots, n_k$ vorberechnet. Dazu muss das Integral (A.1) nicht $n_j \cdot n_k$ -mal bestimmt werden, sondern es genügt, n_k Integrale abschnittsweise für alle (Zwischen-)Beladungen x_j gemeinsam und folglich die Wärmekapazität $c_{x,a}(T_k)$ zu berechnen.

Während der Simulation erfolgt dann nur noch eine bilineare Interpolation zwischen diesen Werten, die gegenüber der vollständigen Berechnung nach (A.1) deutlich schneller ist.

A.3. Charakteristische Kurven der verwendeten Adsorbentien

Für die im Rahmen dieser Arbeit erstellten Fits wurde die in Abschnitt 2.4.4) beschriebene Methode mit einer Kovarianzfunktion von Matérn der Ordnung $\nu = 5/2$ verwendet:

$$k_{\nu=5/2}(r) = \left(1 + \frac{\sqrt{5}r}{\ell} + \frac{5r^2}{3\ell^2}\right) \exp\left(-\frac{\sqrt{5}r}{\ell}\right), \quad (\text{A.2})$$

wobei r den Abstand zwischen den Eingaben und ℓ einen anzupassenden Hyperparameter darstellt¹ (Rasmussen und Williams 2006, siehe Abschnitt 4.2, Seite 85). Zusätzlich muss jeweils die Amplitude des additiven diagonalen (d. h. unabhängig verteilten) Rauschens im Trainingsprozess angepasst werden. Für die Anpassung der Hyperparameter wurde die marginalisierte Wahrscheinlichkeit² herangezogen.

A.3.1. Zeolith 13X und Lithium-Y-Zeolith RUB04

Für Zeolith 13X und den Lithium-Y-Zeolithen RUB04 ist die Annahme der Temperaturinvarianz des Adsorptionspotentials bei festgehaltenem Füllungsgrad aus der Dubinin-Theorie (2.79) sehr gut erfüllt (siehe Abbildung A.1 und Abbildung A.2, so dass die Messungen verschiedener Isothermen nahezu perfekt aufeinander fallen. Entsprechend gering sind die Unsicherheiten in den verallgemeinerten charakteristischen Kurven.

Für Zeolith 13X wurden am Fraunhofer ISE im Rahmen der Arbeit von Núñez (2001) drei Desorptionsisobaren gemessen, im Bereich von 56 bis 57 mbar (Heizen von 37°C auf 245°C), bei 23 mbar (Heizen von 26°C auf 246°C) und bei 8.7 mbar (Heizen von 8°C auf 246°C), jeweils mit rund 10 Messpunkten, wobei die Auflösung in allen Fällen mit zunehmenden Temperaturen abnimmt.

Für den Li-Y-Zeolithen RUB04³ wurden am Fraunhofer ISE im Rahmen der Arbeiten von S. K. Henninger, Schmidt und Henning (2010) zwei Adsorptionsisobaren gemessen, bei 12.3 mbar (Abkühlung von 150°C auf 21°C) und bei 56.3 mbar (Abkühlung von 140 textcelsius auf 21°C), jeweils rund 10 Messpunkte, wobei die Auflösung mit abnehmender Temperatur zunimmt (von rund 20 K auf rund 10 K). Bei 56.3 mbar wurde zusätzlich eine Desorptionsisobare aufgenommen (Heizen von 70°C auf 140°C), hier allerdings mit nur vier Messpunkten.

Der Li-Y-Zeolith RUB04 bietet gegenüber Zeolith 13X bei gleichen Zyklenbedingungen einen erhöhten Beladungsumsatz. Daher dient RUB04 als Standardadsorbens für die Untersuchung des Stratisorp-Zyklus mit dem transienten Modell. Im Abschnitt Unterabschnitt 3.3.1 sind nur Wärmekurven für Zeolith 13X, SAPO-34 und Silicagel 127B dargestellt. Zur Vollständigkeit werden nun in Abbildung A.3 zusätzlich die (qualitativ ähnlichen) Wärmekurven für RUB04 dargestellt, die bei einer idealen Wärmerückgewinnung einen leichten thermodynamischen Nachteil gegenüber den Wärmekurven für Zeolith 13X zeigen. In einer realen Maschine ist jedoch aufgrund des höheren Beladungsumsatzes ein besseres Verhältnis zwischen sorptivem und sensiblem Wärmeumsatz möglich, was bei einem für den Stratisorp-Zyklus besonders geeigneten Hochtemperatursystem eine höhere Effizienz bei gleichzeitig höherer Nutzleistung ermöglicht.

¹Der Parameter ℓ stellt die Reichweite bzw. Längenskala der Kovarianzfunktion dar.

²Englisch: *Marginal Likelihood*

³Dieses interne Kürzel bezeichnet eine Probe, die von Bernd Marler im Rahmen eines BMBF-Netzwerkprojekts (Schmidt et al. 2007, S. 117 ff) am Lehrstuhl für Kristallchemie des Instituts für Geologie, Mineralogie und Geophysik der Ruhr-Universität Bochum synthetisiert bzw. hergestellt wurde.

A.3. Charakteristische Kurven der verwendeten Adsorbentien

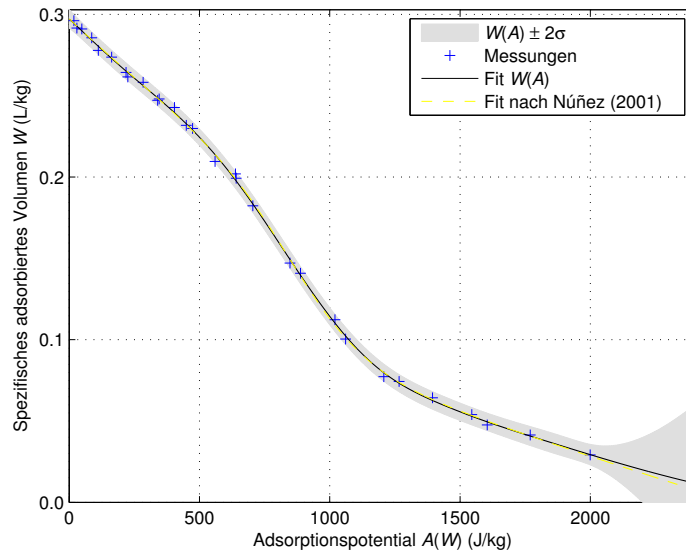


Abbildung A.1.: Charakteristische Kurve für Z13X nach Abschnitt 2.4.4. Die gestrichelte helle Linie stellt einen Fit nach Núñez 2001 dar, der an denselben Messungen interaktiv durchgeführt wurde.

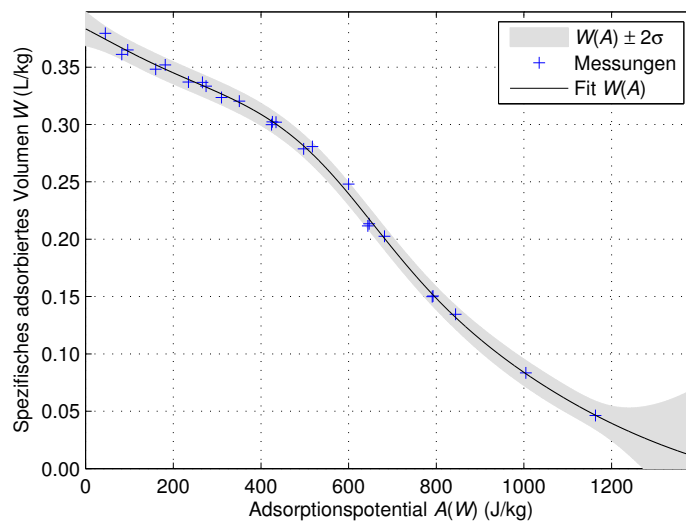


Abbildung A.2.: Charakteristische Kurve für RUB04 nach Abschnitt 2.4.4

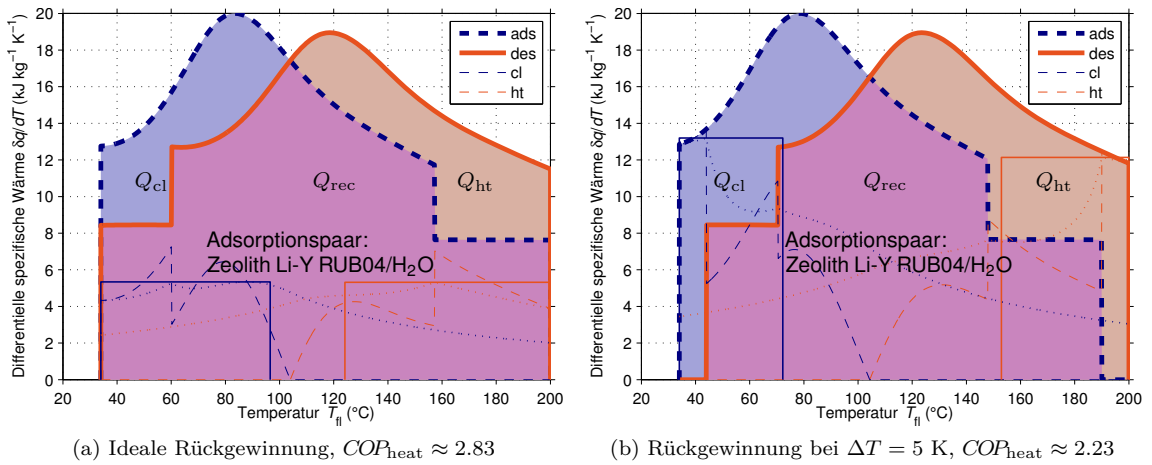


Abbildung A.3.: Wärmekurven und ideale Wärmerückgewinnung (a) sowie Wärmerückgewinnung mit Verlusten aufgrund einer treibenden Temperaturdifferenz von $\Delta T = 5 \text{ K}$ zwischen Wärmeträgerfluid und Adsorber (b) für den Y-Zeolithen RUB04 als Adsorbens. Die orange eingefärbte Fläche stellt die zuzuführende Antriebswärme Q_{ht} dar (z. B. durch einen Gasbrenner), die hellblaue Fläche die abzuführende Wärme Q_{cl} (zur Heizung), und die violette stellt die rückgewinnbare Wärme Q_{rec} dar. Die Antriebswärme und die Umweltwärme werden hier bei 200°C bzw. 8°C bereitgestellt und die Heizungsrücklauftemperatur beträgt 34°C . Die Adsorptionsgleichgewichte, -enthalpien und Adsorbateigenschaften wurden entsprechend der Methoden in Kapitel 2 bestimmt.

A.3.2. Silico-Aluminophosphat SAPO-34

Für das Silico-Aluminophosphat SAPO-34 (siehe z. B. Jänchen et al. 2005) wurden am Fraunhofer ISE im Rahmen der Arbeit von Földner (2015) Adsorptionsisothermen bei $25, 30, 40, 50$ und 60°C über einem fein aufgelösten Druckbereich von 0.4 mbar bis 170 mbar thermogravimetrisch gemessen und in dieser Arbeit für die Anpassung der charakteristischen Kurve verwendet.

Bei Verwendung einer Isotherme bei 95°C ergeben sich Abweichungen, da die Annahme der Temperaturinvarianz des Adsorptionspotentials bei festgehaltenem Füllungsgrad aus der Dubinin-Theorie (2.79) für SAPO-34 nicht mehr erfüllt ist (siehe Abbildung A.4).

A.3.3. Silicagel 127B

Für Silicagel 127B wird eine charakteristische Kurve für Silicagel gemäß Núñez, Henning und Mittelbach 1999 und S. K. Henninger, Schmidt und Henning 2010 verwendet:

$$W(A) = \frac{c_1 + c_3 A^2}{1 + c_2 A^2}. \quad (\text{A.3})$$

Nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit den Daten von Núñez, Henning und Mittelbach 1999 ergeben sich die Koeffizienten für den Bereich $0 \lesssim A \lesssim 1100 \text{ J/kg}$ zu

$$c_1 = 0.3312 \text{ L/kg}, \quad c_2 = 4.592 \times 10^{-11} \text{ kg}^2/\text{J}^2 \quad \text{und} \quad c_3 = -9.947 \times 10^{-14} \text{ L} \cdot \text{kg}/\text{J}^2. \quad (\text{A.4})$$

Für die Vergleichbarkeit mit der Arbeit von Schicktanz 2013 werden hier dieselben Koeffizienten verwendet, und es ergibt sich die charakteristische Kurve in Abbildung A.5.

A.3. Charakteristische Kurven der verwendeten Adsorbentien

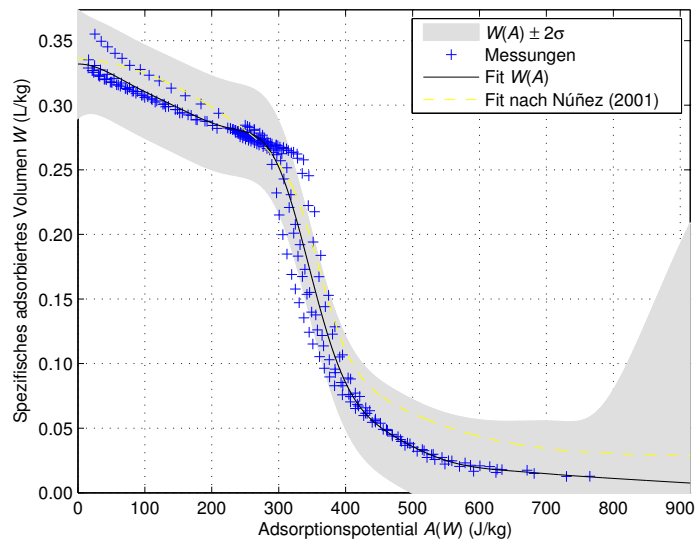


Abbildung A.4.: Charakteristische Kurve für SAPO-34 nach Abschnitt 2.4.4. Die gestrichelte helle Linie stellt einen Fit nach Núñez 2001 dar, der allerdings an Messungen von FAM-Z02 angepasst wurde.

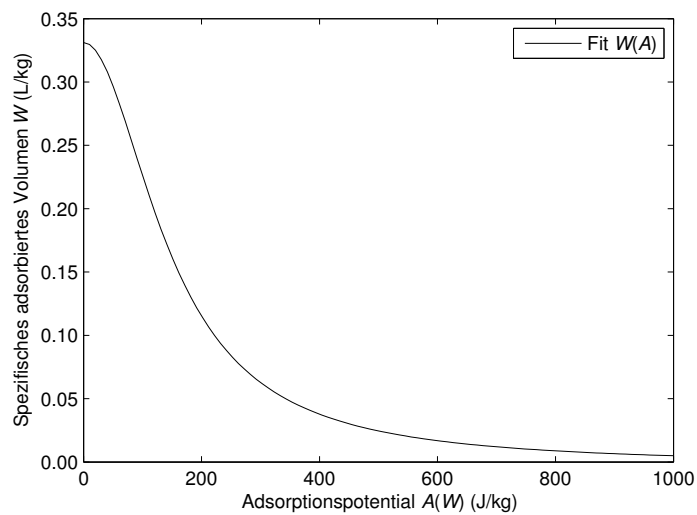


Abbildung A.5.: Charakteristische Kurve für Silicagel 127B nach Schicktanz 2013

A.3.4. Vergleich der beschriebenen Adsorbentien

Aus den charakteristischen Kurven ist ersichtlich, dass die die Affinität zu Wasser ausgehend von Zeolith 13X über RUB04 und SAPO-34 bis zu Silicagel 127B hin abnimmt. Der Silico-Aluminophosphat SAPO-34 stellt damit eine wichtige Ergänzung für Adsorptionswärmepumpen mit mittleren Antriebstemperaturen dar. Bis in die 90er Jahre waren nur die Zeolithe als sehr hydrophile Adsorbentien verfügbar, die relativ hohe Regeneriertemperaturen zur Austreibung des Arbeitsmittels benötigen, und andererseits Silicagele, die zwar bei niedrigen Temperaturen regeneriert werden können, aber nur für kleine Temperaturhübe bzw. Druckunterschiede zwischen Verdampfer und Kondensator geeignet sind. Für eine ausführlichere Diskussion der Adsorbentien sei beispielsweise auf S. K. Henninger, Schmidt und Henning (2010) verwiesen. Heute gibt es eine Vielzahl weiterer und für bestimmte Anwendungsfälle maßgeschneiderter Materialien, die sich prinzipiell für die Verwendung in Adsorptionswärmepumpen eignen und sehr große Beladungshübe erlauben, deren Eigenschaften und Langzeitstabilität jedoch noch Gegenstand der Forschung sind (S. K. Henninger, Jeremias et al. 2012).

B. Adsorber, Kondensator und Verdampfer: Geometrien, Aufbau und Modelldaten

B.1. Daten für Adsorber, Verdampfer und Kondensator

B.1.1. Eigenschaften der Adsorbens-Metallfaser-Komposite für die Hochleistungsadsorber

Die Aufkristallisation von Zeolithen und die Eigenschaften der entsprechenden Schichten sind Gegenstand aktueller Forschung (Atakan et al. 2013; Bonaccorsi, Calabrese et al. 2013; Bonaccorsi, Proverbio et al. 2007; Tatlier et al. 2014). Die hier aufgeführten Schichtdicken sind gemessen (SAPO-34) bzw. konservativ (Zeolith 13X, RUB04) abgeschätzt. Die Volumenfüllungsanteile wurden im Fall von SAPO-34 mittels computertomographischen Daten und Gewichtsbestimmung vor und nach der Aufkristallisation an einer Kinetikprobe bestimmt (Wittstadt, Földner et al. 2015). Die Beschichtung wurde dabei mittels eines patentierten Verfahrens durchgeführt (Herrmann, Schwieger und J. Bauer 2010). Adsorber und Proben mit aufkristallisierten Zeolithschichten liegen derzeit jedoch nicht vor. Eine allgemeinere, vertiefende Darstellung über Beschichtungsverfahren, aber auch über Auslegung und Design von Adsorbentien findet sich bei Freni et al. (2015).

B.1.2. Wesentliche Parameter der Hochleistungsadsorber für die Simulation

Mit den Geometriedaten und den Struktureigenschaften aus Abschnitt B.2 und aus Tabelle B.1 können die für die Simulationen wichtigen Adsorbereigenschaften berechnet werden. Dazu gehören der effektive Wärmedurchgangskoeffizient U_{hx} , der sich bei der Wahl der gleichen Bezugsfläche A_{hx} auf einfache Weise aus dem Wärmeübergangskoeffizienten zwischen Fluid und Kanalwänden h_{hx} und dem Wärmedurchgangskoeffizienten von den Kanalwänden zum Adsorptionsplatz U_{hx}^{ads} bei mittlerer effektiver Entfernung $D/3$ (siehe Unterabschnitt 4.3.2) ergibt,

$$U_{hx}^{-1} = h_{ch}^{-1} + (U_{hx}^{ads})^{-1}, \quad (B.1)$$

die Gesamtfläche des Wärmeübertragers A_{hx} , die thermische Masse des Adsorbers m_{hx} und des enthaltenen Fluids $c_{htf} m_{htf,tot}^{ads}$ sowie der effektive Wärmeleitungskoeffizient κ_{\perp} entlang der Gesamtlänge des Adsorbers in Fluidrichtung:

$$\kappa_{\perp} = \frac{\lambda_{eff}^{\perp} A_{hx}^{\perp}}{l_{hx}^{\perp}}.$$

Tabelle B.1.: Übersicht über die Parameter der Faserstrukturen und der Zeolithschicht

Größe	Einheit	Experimentell	Optimal
Porosität der Faserstruktur ψ (ohne Adsorbens)	1	0.81	0.81
Volumenfüllungsanteil r (nur Adsorbens): Zeolith	1	0.10	0.24
Volumenfüllungsanteil r (nur Adsorbens): SAPO-34	1	0.38	0.57
Wärmeleitfähigkeit λ	W/(m · K)	6	12

Tabelle B.2.: Übersicht über charakteristische Parameter für drei Adsorberkonfigurationen. Die Parameter wurden für ein Adsorbervolumen $V_{\text{ads}} = 108 \text{ L}$ bestimmt. Die Eigenschaften der Adsorbensbeschichtung (siehe Tabelle B.1) wurden für Zeolith 13X und den Li-Y-Zeolithen RUB04 abgeschätzt, für SAPO-34 aus Proben bestimmt. Für SAPO-34 werden deutlich höhere Schichtdicken angesetzt. Damit können bei SAPO-34 bei gleicher Wärmeübertrager- bzw. Adsorbergröße größere Mengen an Adsorbens ins Komposit eingebracht werden, was zu einem deutlich verbesserten Verhältnis zwischen sorptivem und sensiblem Wärmeumsatz führt. Die Mittelung der Wärmedurchgangskoeffizienten erfolgt über alle am Adsorber auftretenden Temperaturen.

Parameter	Einheit	Extrudierte Elemente		
		SAPO-34	13X, RUB04	
Kanäle		Wasser	Thermoöl	
Adsorbens				
Wärmeträgerfluid				
Beschichtung		Experimentell	Optimal	
Gesamtvolumen des Adsorbers V_{ads}	L	108	108	108
Adsorbensmasse m_s (aktiv)	kg	38.3	10.1	24.2
Spezifische Wärmekapazität Adsorbens	J/(kg · K)	882	882	882
Adsorbermasse m_{hx} (inaktiv)	kg	72.3	72.3	72.3
Spezifische effektive Adsorberwärmekapazität c_{hx} (inaktiv)	J/(kg · K)	879	879	879
Fluidmasse im Adsorber m_{fl}	kg	14.7	14.4	14.4
Wärmeübertragerfläche A_{hx}	m ²	19.2	19.2	19.2
Effektiver Wärmedurchgangskoeffizient Adsorptionsplatz–Kanal $U_{\text{hx}}^{\text{ads}}$	W/(m ² · K)	5112	5112	10 006
Mittlerer Wärmeübergangskoeffizient Kanal–Fluid h_{hx}	W/(m ² · K)	2210	401	401
Mittlerer effektiver Wärmedurchgangskoeffizient Adsorptionsplatz–Fluid U_{hx}	W/(m ² · K)	1543	372	385
$\kappa_{\text{hx}}^{\perp} = \lambda_{\text{eff}}^{\perp} A_{\text{hx}}^{\perp} / l_{\text{hx}}^{\perp}$	W/K	7.4	7.4	8.6

Die für die verschiedenen Konfigurationen berechneten Adsorberparameter sind in Tabelle B.2 aufgeführt. Für den konventionellen Lamellenwärmeübertrager mit einer verklebten Schüttung (Silicagel 127B) sind die Daten in Tabelle B.4 aufgeführt. Die Wärmedurchgangskoeffizienten werden hier über die typischen vorgegebenen Temperaturen zwischen 34 °C und 200 °C gemittelt, da die Wärmeleitfähigkeit des Fluids temperaturabhängig ist. In der Simulation werden sie temperaturabhängig berechnet und verwendet.

B.1.3. Skalierung der Parameter der Hochleistungsadsorber

Die hier vorgestellten Parameter der Adsorber in Tabelle B.2 werden auf Basis der Geometrie eines Sandwichelements berechnet. Die Anzahl der Sandwiches liegt fest, da das Adsorbervolumen V_{ads} als maximaler Bauraum vorgegeben wird.

Um nun vergleichbare Simulationen mit unterschiedlichen Adsorberdesigns zu ermöglichen, ist es jedoch sinnvoll, eine feste Adsorbensmasse m_{set}^s zu verwenden. Damit bleibt der Beladungs- bzw. Dampfumsatz pro Zyklus oder die Menge des zyklerten Arbeitsfluids $m_s \Delta x$ – hierbei ist Δx der Beladungsumsatz pro Zyklus – und damit auch die sorptive Wärme für alle Simulationen

Tabelle B.3.: Übersicht über die gegenüber Tabelle B.2 skalierten extensiven Parameter für drei Adsorberkonfigurationen. Die Adsorberparameter wurden auf eine Adsorbensmasse von $m_{\text{set}}^s = 5$ kg skaliert. Durch die Skalierung ergeben sich mit den größeren Schichtdicken bei SAPO-34 bei gleicher Adsorbensmasse deutlich kleinere Adsorber mit deutlich geringerer sensibler Masse. Wegen der entsprechend bei SAPO-34 verkleinerten Wärmeübertrager verschlechtert sich andererseits die Wärmeübertragung durch eine kleinere Übertragungsfläche A_{hx} , was durch die Verwendung von Wasser als Wärmeträgerfluid jedoch überkompensiert wird. Die Mittelung der Wärmedurchgangskoeffizienten erfolgt über alle am Adsorber auftretenden Temperaturen.

Parameter	Einheit	Extrudierte Elemente		
		SAPO-34	13X, RUB04	
Kanäle				
Adsorbens				
Wärmeträgerfluid		Wasser	Thermoöl	
Beschichtung		Experimentell	Optimal	
Skalierungsfaktor ϱ	1	7.7	2.0	4.8
Gesamtvolumen des Adsorbers V_{ads}	L	14.1	53.5	22.3
Adsorbensmasse m_s	kg	5.0	5.0	5.0
Adsorbermasse m_{hx}	kg	9.4	35.8	14.9
Fluidmasse im Adsorber m_{fl}	kg	1.9	7.2	3.0
Wärmeübertragerfläche A_{hx}	m ²	2.5	9.5	4.0
$\kappa_{\text{hx}}^\perp = \lambda_{\text{eff}}^\perp A_{\text{hx}}^\perp / l_{\text{hx}}^\perp$	W/K	0.96	3.65	1.77

ungefähr gleich. Dies gilt allerdings nicht für die sensible Wärme, die bei einer höheren Schichtdicke des Adsorbens deutlich abnimmt. Das Verhältnis von sensibler zu sorptiver Wärme ist ein weiterer charakteristischer Parameter eines Adsorberdesigns. Es ist einerseits verknüpft mit der Adsorbensmasse m_s , mit der der sorptive Wärmeumsatz skaliert, und andererseits mit der effektiven thermischen Masse des Adsorbers $C_{\text{ads}} = m_{\text{hx}}c_{\text{hx}} + m_s + c_s$; wobei hier die Wärmekapazität des Adsorbats vernachlässigt wurde.

Bei der Skalierung auf eine feste Adsorbensmasse verändert sich also der sensible Wärmeumsatz, auch wenn den drei Varianten gleiche Wärmeübertrager zugrunde liegen. Dies begründet sich dadurch, dass durch die unterschiedlichen Schichtdicken (zurückhaltend bzw. experimentell und optimal abgeschätzt für RUB04, experimentell erreichte für SAPO-34) unterschiedlich große Wärmeübertrager bzw. Adsorber auf dieselbe Adsorbensmasse m_s führen.

Um nun vergleichbare Adsorber zu erhalten, werden zunächst alle Adsorberparameter wie oben aus den Geometriedaten für das vorgegebene Adsorbervolumen $V_{\text{ads}} = 108$ L berechnet. Anschließend erfolgt eine Skalierung der Adsorbensmasse m_s auf die zuvor festgelegte Adsorbensmasse $m_{\text{set}}^s = 5$ kg. Dabei muss zwischen Parametern unterschieden werden, die sich bezüglich solch einer Skalierung invariant verhalten (etwa $U_{\text{hx}}^{\text{ads}}$, intensive Parameter) und solchen, die linear mit der Adsorbensmasse skalieren (etwa A_{ads} , extensive Parameter). Der Skalierungsfaktor berechnet sich zu

$$\varrho = \frac{m_s^{\text{set}}}{m_s} .$$

Alle nicht-invarianten Parameter skalieren mit ϱ , d. h. sie sind ebenfalls linear in einer Volumenänderung des Adsorbers. Die durch die Skalierung veränderten Parameter der Adsorber sind in Tabelle B.3 aufgeführt.

Folglich ändert sich durch die Skalierung auch die Wärmeübertragerfläche des Adsorbers: Adsorber, die aufgrund hoher Schichtdicken (optimal, oder noch stärker für den Silico-Aluminophosphaten SAPO-34) in der Grundkonfiguration bei $V_{\text{ads}} = 108$ L viel Adsorbens beinhalten, werden stark skaliert (verkleinert) und haben dann entsprechend geringere Wärmeübertragungsflächen und folglich einen geringeren Wärmeübergang vom Adsorptionsplatz auf das Fluid, was der beschränkende Transportvorgang ist.

Im Gegensatz dazu wird der Stofftransport im Adsorber nicht explizit skaliert – weder bei Flächenänderung oder veränderten Schichtdicken, noch bei Verwendung anderer Materialien (Adsorbentien) –, da keine entsprechenden experimentellen Daten vorlagen. Da gemeinhin der Wärmetransport insbesondere im Stratisorp-Zyklus limitierend ist, sind die Auswirkungen meist akzeptabel. Skaliert wird der Stoffübergang lediglich implizit entsprechend der Adsorbensmasse.

B.1.4. Parameter des Adsorbers mit konventionellem Lamellenwärmeübertrager

Für den Vergleich mit der Arbeit von Schicktanz (2013) wird für den Kältefall mit einer Niedertemperaturantriebsquelle eine Adsorptionsmaschine mit einem konventionellen Lamellenwärmeübertrager und einer verklebten Adsorbensschüttung (Silicagel 127B) betrachtet. Die Wärme- und Stofftransporteigenschaften des Adsorbers sind an die Adsorptionsmaschine ACS 05 der Firma SorTech angepasst worden. Die Nennkälteleistung dieser Maschine beträgt 5 kW. Die entsprechenden effektiven Daten des Adsorbers werden in Tabelle B.4 aufgeführt.

Dieser konventionelle Adsorber wird nicht skaliert, da aufgrund der Schüttung die Wärmeankopplung, aber auch Platzbedarf und Kosten deutlich geringer sind. Daher kann und muss deutlich mehr Adsorbens für eine vergleichbare Nutzleistung verwendet werden. Die Mittelung der Wärmedurchgangskoeffizienten erfolgt über alle am Adsorber auftretenden Temperaturen.

B.1.5. Parameter für die Verrohrung zwischen Adsorber und Speicher

Die Verrohrung zwischen Adsorber und Speicher und die die Temperaturänderungen mitgehenden Massenanteile der verwendeten Ventile und Pumpen, insbesondere das Ventil zur Auswahl der Entnahmeringe, wurden mit 5 kg Kupfer abgeschätzt (siehe Tabelle B.5). Alternativ wären auch Kunststoffe mit einer Eignung für Temperaturen bis 200 °C wie BASF Ultramid möglich. Hier ist die Dichte zwar deutlich geringer und es genügt eine geringere Materialmasse als bei Kupfer, die höhere spezifische Wärmekapazität der Kunststoffe gleicht dies jedoch wieder aus. In den Simulationen wird mit einem festen Wert von 5 kg gerechnet, der auch nicht auf die unterschiedlichen Adsorber, Materialien oder Zyklen skaliert wird.

B.1.6. Parameter für Verdampfer und Kondensator

Verdampfer und Kondensator werden als Lamellenwärmeübertrager angenommen. Im transienten Modell werden sie jedoch nur als Einknotenmodell mit einer einzigen variablen Temperatur und einem einzigen variablen Druck abgebildet. Der entsprechende Knoten umfasst sowohl den gesamten Wärmeübertrager als auch das enthaltene Arbeitsfluid (gasförmig in Kondensator und Verdampfer, zusätzlich flüssig im teilgefluteten Verdampferpool). Ein weiterer Knoten umfasst das im Wärmeübertrager vorhandene Wärmeträgerfluid, ebenfalls mit nur einer Temperatur. Dazwischen bildet ein NTU-Modell den Wärmeübergang zwischen Wärmeübertragungsfluid und Wärmeübertrager ab. Die integralen Werte für die Systemsimulationen sind in Tabelle B.6 aufgeführt. Der Massenstrom im Verdampfer wird ausgerichtet auf den Heizbetrieb sehr hoch gewählt, so dass auch bei geringen Verdampfervorlauftemperaturen unter 5 °C der Verdampfer nicht dauerhaft einfrieren kann, da dies sonst zu einem langwierigen Einschwingverhalten bis zum stationären Zustand führen kann. In Untersuchungen zeigt sich, dass der Einfluss auf die Jahresheizzahlen gering ist. Andererseits erlaubt der erhöhte Massenstrom stabile und beschleunigte Simulationen sowie zuverlässige Auswertungen.

Tabelle B.4.: Übersicht über charakteristische Parameter des konventionellen Lamellenwärmeübertragers mit verklebter Schüttung (Silicagel 127B).

Parameter Kanäle	Einheit	Lamellenwärmeübertrager	
		Silicagel 127 B	Wasser
Adsorbens Wärmeträgerfluid			
Adsorbensmasse m_s (aktiv)	kg		18
Spezifische Wärmekapazität Adsorbens	J/(kg · K)		960
Adsorbermasse m_{hx} (inaktiv)	kg		23.1
Spezifische effektive Adsorberwärmekapazität c_{hx} (inaktiv)	J/(kg · K)		687
Fluidmasse im Adsorber m_f	kg		6.5
Wärmeübertragerfläche A_{hx}	m ²		27.0
Kanaloberfläche A_{ch}	m ²		1.4
Effektiver Wärmedurchgangs- koeffizient Adsorptionsplatz–Kanal U_{hx}^{ads}	W/(m ² · K)		132
Mittlerer Wärmeübergangs- koeffizient Kanal–Fluid h_{hx}	W/(m ² · K)		4979
Mittlerer effektiver Wärmedurchgangs- koeffizient Adsorptionsplatz–Fluid U_{hx} (bezogen auf A_{hx})	W/(m ² · K)		84.2
$\kappa_{hx}^\perp = \lambda_{eff}^\perp A_{hx}^\perp / l_{hx}^\perp$	W/K		—

Tabelle B.5.: Parameter der Verrohrung zwischen Adsorber und Speicher. Dabei sind alle Rohranteile und Ventile zu berücksichtigen, die nicht mit dem Adsorbens in Verbindung stehen, nicht im Speicher enthalten und thermisch an das Wärmeträgerfluid angekopelt sind.

Parameter	Einheit	Wert
Gesamtmasse Verrohrung m_{pi}	kg	5
Spezifische Wärmekapazität Verrohrung c_{pi}	J/(kg · K)	385

Tabelle B.6.: Simulationsparameter für Verdampfer und Kondensator

Parameter	Einheit	Kondensator	Verdampfer
Massenströme Wärmeträgerfluid $\dot{m}_{htf}^{cd}, \dot{m}_{htf}^{ev}$	kg/s	0.4	4 (Kühlfall: 0.4)
Masse des Arbeitsfluids im Verdampferpool m_{pool}	kg	—	20
Effektive Wärmedurchgangskoeffizienten der Wärmeübertrager U_{hx}^{ev}, U_{hx}^{cd}	W/(m ² · K)	400	400
Wärmeübertragerflächen A_{hx}^{ev}, A_{hx}^{cd}	m ²	10	10

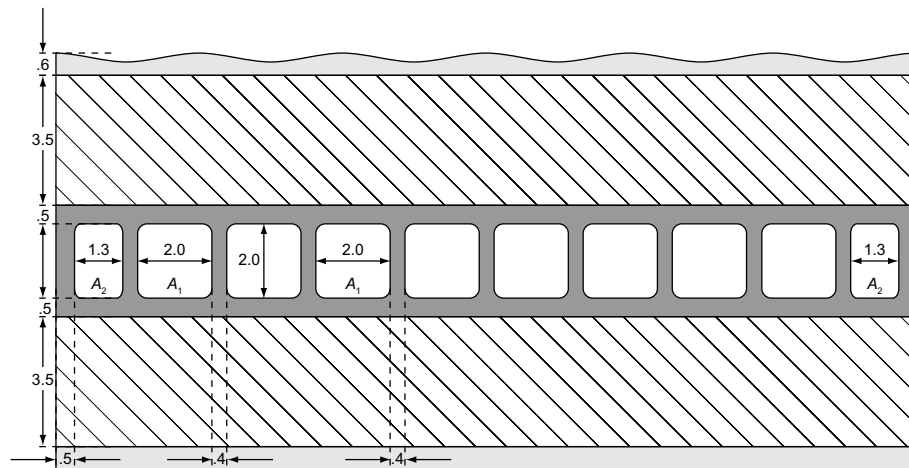


Abbildung B.1.: Geometrie eines extrudierten Adsorberelements (Datenquelle: Fraunhofer ISE). Schraffiert: Komposit aus Aluminiumfaser-Matrix-Strukturen und mittels in-situ Aufkristallisation aufgebracht mikroporöser Adsorbens-Beschichtung. Hellgrau: Dampfspalt (formal 0.6 mm pro Element, der obere Dampfspalt wird bereits zum nächsten Element gerechnet). Dunkelgrau: extrudierte Kanalstrukturen. Alle Bemaßungsangaben in Millimetern (mm).

B.2. Geometrie des Adsorberstacks

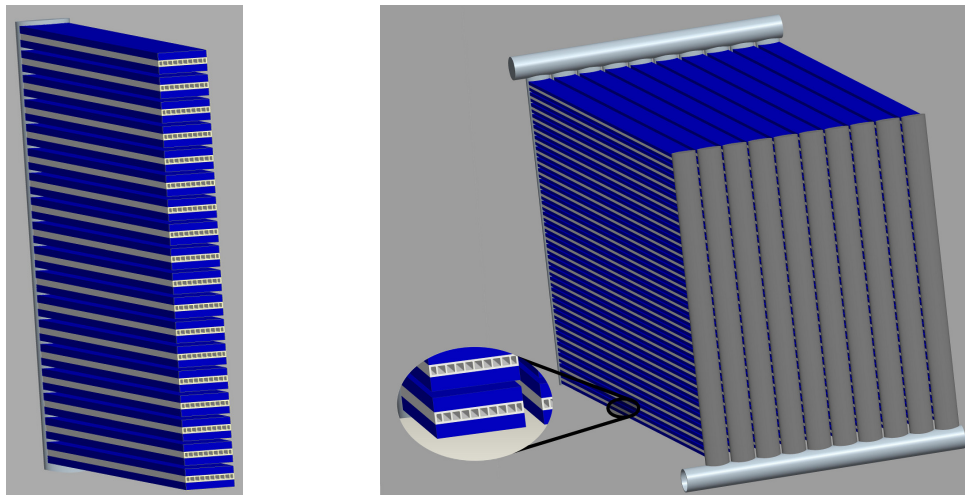
Angelehnt an einen Demonstrator eines Adsorberstack-Elements, der am Fraunhofer ISE prototypisch realisiert wurde (siehe Abbildung B.3), wurden von Thomsen (2012) ein dreidimensionales geometrische CAD-Modell eines Adsorberstacks mit Sammlern und weiterer Verrohrung konstruiert (siehe Abbildung B.2a). Daraus wurden im Rahmen der Arbeit aus dem CAD-Modell die Adsorbensmassen, die übrigen thermischen Massen sowie die Fluidmassen in den einzelnen Kanälen abgeleitet. Anschließend wurden die Wärmeleitfähigkeiten entlang der Kanäle und entlang der Hauptströmungsrichtung des Arbeitsfluids mit den zugehörigen effektiven Übertragungsflächen bestimmt (siehe Tabelle B.2). Schließlich wurde auch die Gleichmäßigkeit der Durchströmung des Wärmeträgerfluids in den Kanälen untersucht sowie Druckverluste und Festigkeit der Adsorberelemente abgeschätzt und optimiert. (ibid.)

Aus dem dreidimensionalen Modell abgeleitet ergibt sich der in Abbildung B.1 dargestellte Querschnitt durch ein Adsorberelement parallel zur Hauptströmungsrichtung des Arbeitsfluids.

B.3. Angepasste Betriebspunkte zur Abbildung der Kinetik im LDF-Modell

Neben des in Abbildung 4.6 vorgestellten Betriebspunkts wurde die Stofftransportkoeffizienten auch für sechs weitere in Tabelle 4.3 vorgestellte Betriebspunkte die Stofftransportkoeffizienten für Adsorption und Desorption angepasst. In selbiger Tabelle sind auch die Mittelwerte der Stofftransportkoeffizienten aller Betriebspunkte angegeben, die in den Simulationen verwendet werden. Eine Korrektur des Stofftransportkoeffizienten in Anbetracht abweichender Schichtdicken für die Zeolithen oder aufgrund skaliertes Flächen wurde nicht vorgenommen, da dazu keine weiteren experimentellen Daten zur Validierung vorlagen.

Die Betriebspunkte sind in den Abbildungen B.4, B.5, B.6, B.7, B.8 und B.9 dargestellt. Sie unterscheiden sich in Druck- und Temperaturrandbedingungen sowie in der Zykluslänge. Für eine



(a) Querschnitt eines Adsorberstacks, aufgebaut aus gestapelten Adsorberelementen (b) Adsorberstack, bestehend aus mehreren konnektierten Stacks. Die Verbindung erfolgt über Sammler zweiter Art.

Abbildung B.2.: Dreidimensionale CAD-Zeichnungen eines Adsorberstacks und eines vollständigen Adsorbers. Die einzelnen Adsorberelemente werden mechanisch und hydraulisch über die ovalen Sammler zu einem Stack verbunden. Mehrere Stacks werden wiederum über runde Sammler zweiter Art zum Gesamtadsorber verbunden. Blau: Komposit aus Aluminiumfaser-Matrix-Strukturen und mittels in-situ Aufkristallisation aufgebracht mikroporöser Adsorbens-Beschichtung. (Bildquelle: Thomsen 2012)

Darstellung der Sensitivität der Stofftransportkoeffizienten sind auch Beladungs- und Temperaturverläufe für idealen Wärme- ($Wärme_{\infty}$) oder Stofftransport ($Stoff_{\infty}$) sowie für einen erhöhten ($3\beta/2$) und erniedrigten ($\beta/2$) Stofftransport für alle Betriebspunkte eingezeichnet.

B.4. Weitere Ergebnisse

In Abbildung B.10 befindet sich eine andere Darstellung der Ergebnisse aus Abbildung 5.15, bei denen der Heiz-*COP* über der Nutzleistung und nicht über dem Systemmassenstrom aufgetragen ist.



Abbildung B.3.: Am Fraunhofer ISE entwickelter Demonstrator eines einzelnen fluiddurchströmten Adsorberelements (Bildquelle: Fraunhofer ISE)

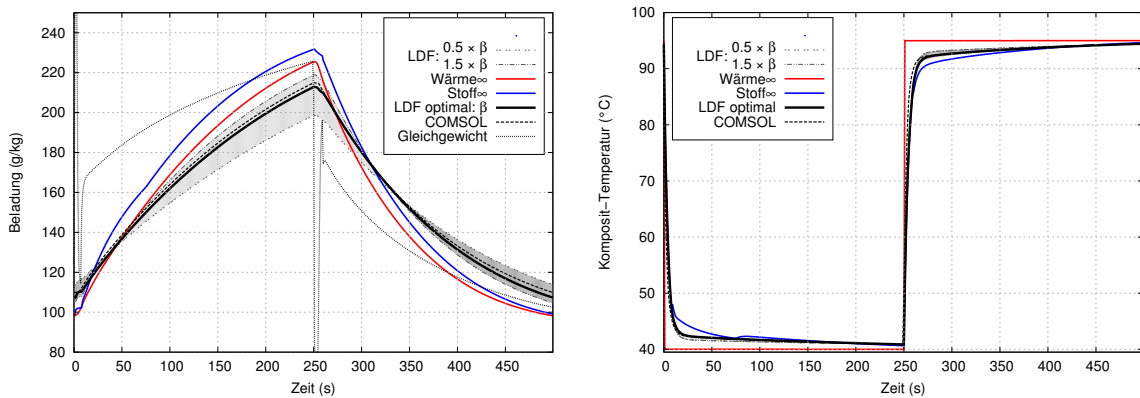


Abbildung B.4.: Verlauf von Beladung und Komposit-Temperatur für den zweiten Betriebspunkt aus Tabelle 4.3 mit dem Temperaturtripler (5, 40, 95) °C und einer Zykluszeit von $t_{\text{cycle}} = 500$ s. Vergleich zwischen COMSOL-Modell und verschieden parametrisierten LDF-Modellen sowie Gleichgewichtsbeladungen. Dargestellt sind Ergebnisse für variierte Diffusionskoeffizienten ($\beta/2$, $3\beta/2$) sowie für nicht-limitierenden Stoff- (Stoff ∞) und Wärmetransport (Wärme ∞). Diese Varianten sind mittels des transienten Modells und für unabhängig bestimmte stationäre Startwerte und Umschaltzeitpunkte bestimmt.

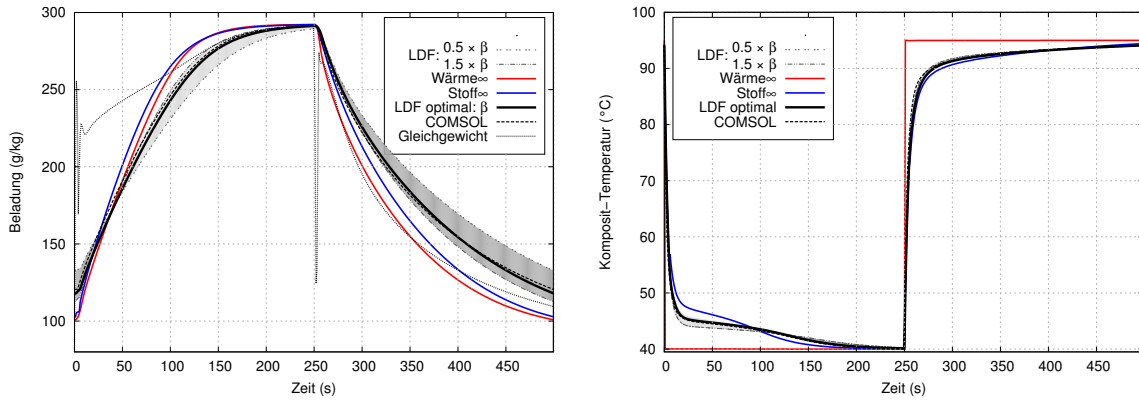


Abbildung B.5.: Verlauf von Beladung und Komposit-Temperatur für den dritten Betriebspunkt aus Tabelle 4.3 mit dem Temperaturtripel (15, 40, 95) °C und einer Zykluszeit von $t_{\text{cycle}} = 500$ s.

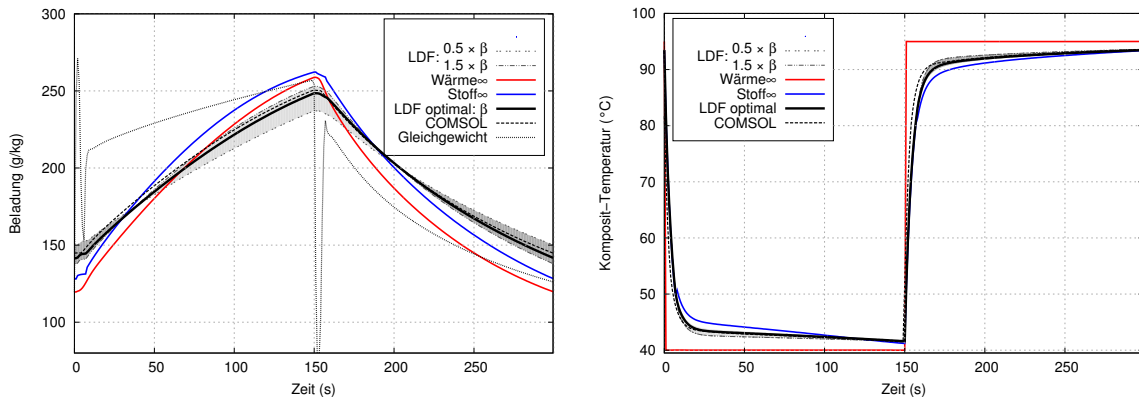


Abbildung B.6.: Verlauf von Beladung und Komposit-Temperatur für den vierten Betriebspunkt aus Tabelle 4.3 mit dem Temperaturtripel (10, 40, 95) °C und einer Zykluszeit von $t_{\text{cycle}} = 300$ s.

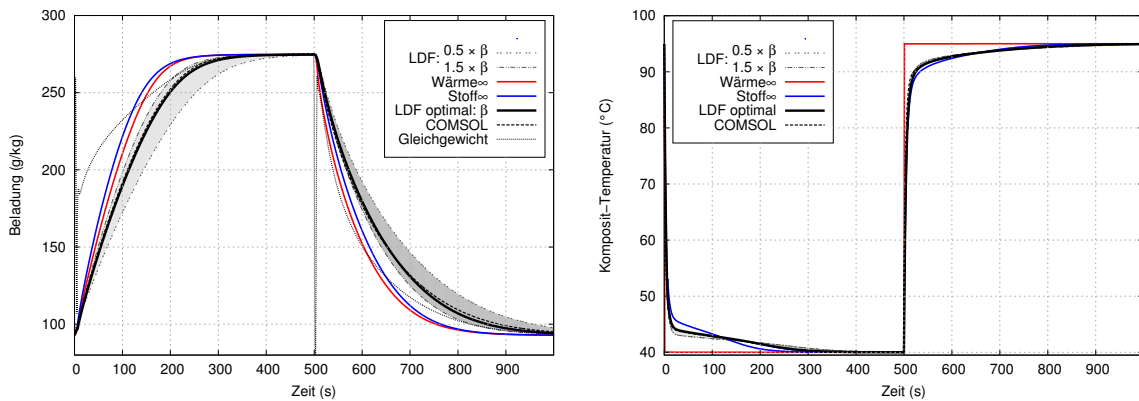


Abbildung B.7.: Verlauf von Beladung und Komposit-Temperatur für den fünften Betriebspunkt aus Tabelle 4.3 mit dem Temperaturtripel (10, 40, 95) °C und einer Zykluszeit von $t_{\text{cycle}} = 1000$ s.

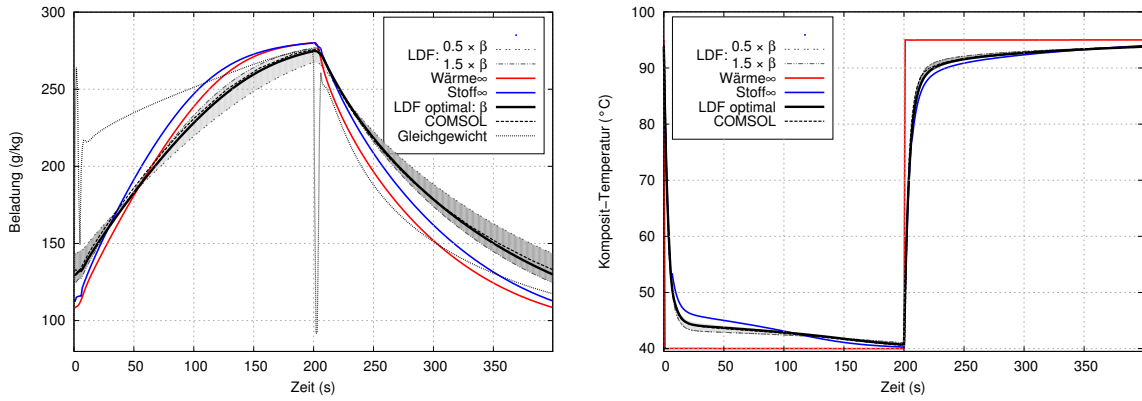


Abbildung B.8.: Verlauf von Beladung und Komposit-Temperatur für den sechsten Betriebspunkt aus Tabelle 4.3 mit dem Temperaturtripel $(12, 40, 95)^\circ\text{C}$ und einer Zykluszeit von $t_{\text{cycle}} = 400\text{ s}$.

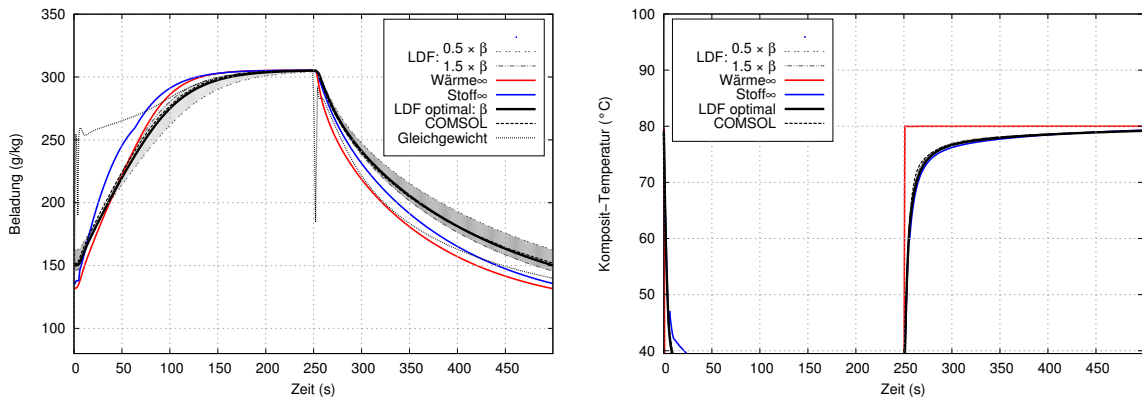


Abbildung B.9.: Verlauf von Beladung und Komposit-Temperatur für den siebten Betriebspunkt aus Tabelle 4.3 mit dem Temperaturtripel $(10, 30, 80)^\circ\text{C}$ und einer Zykluszeit von $t_{\text{cycle}} = 500\text{ s}$.

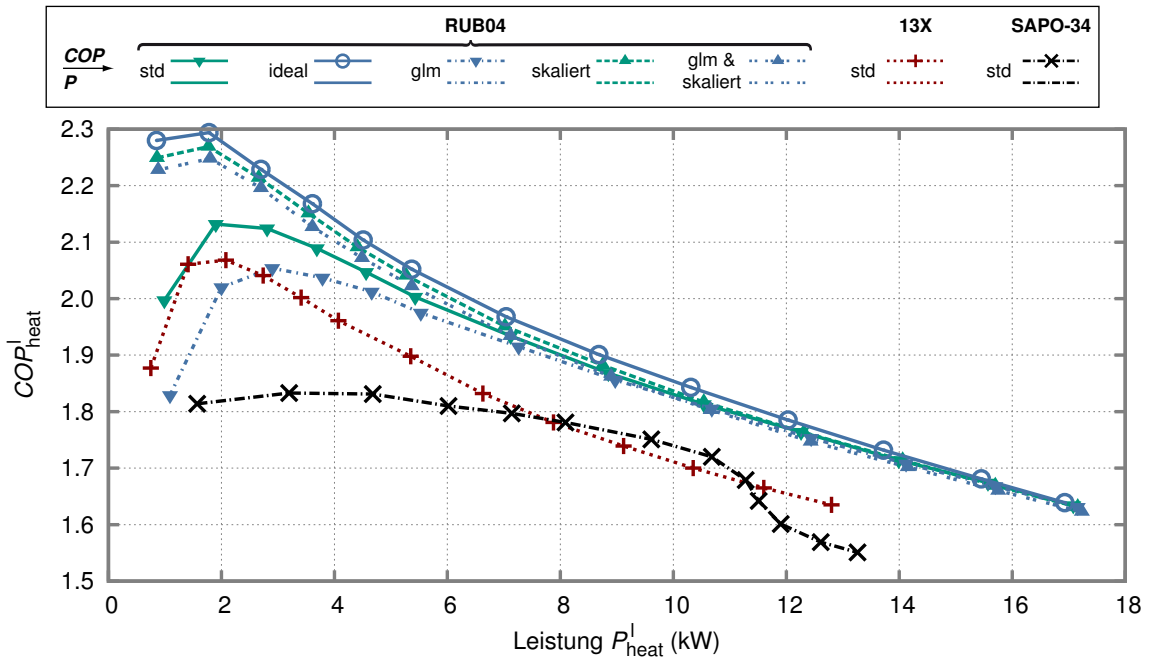


Abbildung B.10.: Heiz-COP über Nutzleistung bei Variation des Systemmassenstroms für die Adsorbentien RUB04, Zeolith 13X (jeweils Hochtemperaturfall) sowie SAPO-34 (Niedertemperaturfall) entsprechend zu Abbildung 5.15. Wenn nicht anders angegeben wird die Vermischungsüberhöhung im Speicher mit Gaußkurven modelliert („std“, „skaliert“). Die Maxima der Gauß-Kurven liegen bei Ein- und Auslösen. Bei den mit „skaliert“ oder „homo skaliert“ bezeichneten Kurven wird die Vermischung als proportional zu Zeit und Massenstrom, in allen anderen Fällen als proportional zu Zeit und unabhängig vom Massenstrom angenommen („std“, „homo“, „ideal“). Die Indikation „ideal“ zeigt an, dass die Vermischung im Speicher nicht gegenüber der tatsächlichen Wärmeleitfähigkeit des Fluids überhöht wird. Eine homogene Vermischung über die ganze Speicherhöhe wird durch „homo“ angezeigt, wobei die Überhöhung dem Maximalwert der Gaußkurven κ entspricht. Durch die längeren Zykluszeiten bei kleineren Nutzleistungen steigen im Speicher sowohl die entropischen Verluste aufgrund der Vermischung sowie die energetischen Verluste nach außen an. Mit zunehmender Leistung sinkt die Effizienz aufgrund zunehmender treibender Temperaturdifferenzen an den Wärmeübertragern.

Danksagung

Diese Dissertation entstand im Rahmen meiner Tätigkeit in der Forschungsgruppe Energie- und Gebäudetechnologie am Fachgebiet Strömungsmaschinen (FSM) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT).

Danken möchte ich zunächst Herrn Prof. Dr.-Ing. Martin Gabi für die Unterstützung meiner Arbeit, für die Einblicke in die Welt der Strömungsmaschinen, für die konstruktiven und kritischen Kommentare, für die eingeräumten Freiräume und schließlich für die Übernahme des Hauptreferats. Auch über die herzliche Aufnahme am FSM, über spannende Kolloquien und Exkursionen, bei denen ich das besondere Klima am FSM genießen durfte, habe ich mich sehr gefreut.

Dem Korreferenten Herrn Dr. rer. nat. Ferdinand Schmidt gilt meine besondere Dankbarkeit. Neben der Aufnahme in seine neu gegründete Forschungsgruppe und der Einführung in die Physik der Adsorption sowie in ihre thermodynamische und technische Anwendung verdanke ich ihm und seiner motivierenden Art die Freude am Forschungsgebiet und die akribische Beschäftigung mit den theoretischen Grundlagen. In den vielen wissenschaftlich tiefgreifenden und fruchtbaren Diskussionen und Gesprächen hat er mich fachlich und persönlich in allen Phasen der Arbeit unterstützt und motiviert. Bei schwierigen Problemen half seine ausdauernde und positive Art bei der letztlich fast immer erfolgreichen Suche nach einer Lösung.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. Hans-Martin Henning danke ich für die Übernahme des Korreferats, für das große Interesse an der Arbeit, für hilfreiche Diskussionen und für seine konstruktiven Anmerkungen.

Den Kollegen in Arbeitsgruppe und am Fachgebiet sowie am Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme (Fraunhofer ISE) in Freiburg danke ich für die sehr gute und kollegiale Zusammenarbeit an spannenden Themen.

Auch allen Studenten, die mit Ihren Beiträgen diese Arbeit unterstützt haben, danke ich für ihr Engagement.

Meiner Familie, besonders Claudia und meinen Eltern, danke ich sehr für die langjährige Unterstützung und die Toleranz gegenüber meiner räumlichen oder geistigen Abwesenheit in Folge der Arbeit an der Dissertation.

Symbolverzeichnis

Lateinische Buchstaben

1	Einheitsvektor, s. Glg. (4.17)	1
<i>A</i>	Differentielles Adsorptionspotential, s. Glg. (2.33)	J/mol
<i>A</i>	Fläche, s. Glg. (2.97)	m ²
<i>a</i>	(Thermodynamische) Aktivität, s. Glg. (2.89)	1
<i>A_{ma}</i>	Gesamtquerschnittsfläche der Makroporen, s. Glg. (2.84)	m ²
<i>A_μ</i>	Gesamtquerschnitt der Mikroporen, s. Glg. (4.40)	m ²
<i>ℳ</i>	Oberfläche (auf den Spreizdruck bezogen), s. Glg. (2.12)	m ²
<i>B</i>	Mobilität, s. Glg. (2.88)	m ² · mol/(s · J)
<i>b</i>	Molares Kovolumen bzgl. der Van-der-Waals-Gleichung, s. Glg. (2.80)	1
<i>C</i>	Wärmekapazität, falls $c_p = c_V$, s. Glg. (3.70)	J/K
<i>c</i>	Konzentration bzw. Molarität, s. Glg. (2.85)	mol/m ³
<i>c</i>	Spezifische Wärmekapazität falls $c_V = c_p$, s. Glg. (3.24)	J/(K · kg)
<i>C_{n_a}</i>	Wärmekapazität bei konstanter adsorbierter Stoffmenge n_a , s. Glg. (2.55)	J/K
<i>C_p</i>	Wärmekapazität bei konstantem Druck p (oder P), s. Glg. (2.55)	J/K
<i>c_p</i>	Molare Wärmekapazität bei konstantem Druck p , s. Glg. (2.42)	J/(K · mol)
<i>c_p</i>	Spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck p , s. Glg. (2.96)	J/(K · kg)
<i>c_V</i>	Spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen V , s. Glg. (3.23)	J/(K · kg)
<i>c_x</i>	Molare Wärmekapazität bei konstanter Beladung x , s. Glg. (2.66)	J/(K · mol)
<i>c_x</i>	Spezifische Wärmekapazität bei konstanter Beladung x , s. Glg. (3.25)	J/(K · kg)
<i>Co</i>	Anzahl der Komponenten, s. Glg. (2.1)	1
<i>COP</i>	Coefficient of Performance, entspricht dem (linksläufigen) Nutzungsgrad. Speziell: Leistungszahl (Kompressionswärmepumpe), Heiz- und Kühl- <i>COP</i> (thermisch angetriebene Wärmepumpe, ohne Berücksichtigung von elektrischer Hilfsenergie, Feuerungsverlusten und Brennwertnutzung), s. Glg. (3.3)	1
<i>D</i>	Gesamtdicke des Adsorbers, s. Glg. (4.44)	m
<i>D</i>	Porendurchmesser, s. Glg. (2.83)	m
<i>d</i>	Kanaldurchmesser, s. Glg. (2.110)	m
<i>D_{Kn}</i>	Diffusionskoeffizient der Knudsen-Strömung, s. Glg. (2.93)	m ² /s
<i>D_{lam}</i>	Diffusionskoeffizient der laminaren Strömung, s. Glg. (2.86)	m ² /s
<i>d_{ma}</i>	Makroporendurchmesser, s. Glg. (2.84)	1
<i>d_{insu}</i>	Dicke der Isolationsschicht, s. Glg. (4.62)	m
<i>d_{ly}</i>	Abstand zweier Schichten bzw. Höhe einer Schicht im Speicher, s. Glg. (4.57)	m
<i>D_{ma}</i>	Effektiver Diffusionskoeffizient in den Makroporen, s. Glg. (4.40)	m ² /s
<i>D_μ</i>	Effektiver Diffusionskoeffizient in den Mikroporen, s. Glg. (4.41)	m ² /s
<i>D_s</i>	Selbstdiffusionskoeffizient des Adsorptivs in den Mikroporen, s. Glg. (4.42)	m ² /s
<i>ε</i>	Molare charakteristische Adsorptionsenergie, s. Glg. (2.81)	J/mol
<i>F</i>	Freie Energie, s. Glg. (2.23)	J
<i>f</i>	Fugazität, s. Glg. (2.54)	Pa
<i>Fr</i>	Anzahl der Freiheitsgrade, s. Glg. (2.1)	1
<i>G</i>	Gibbs-Energie, s. Glg. (2.15)	J
<i>g</i>	Erdbeschleunigung, s. Glg. (4.1)	m/s ²
<i>g</i>	Molare Gibbs-Energie, s. Glg. (2.23)	J/mol
<i>g</i>	Spezifische Gibbs-Energie, s. Glg. (2.127)	J/kg

B. Adsorber, Kondensator und Verdampfer: Geometrien, Aufbau und Modelldaten

\bar{g}	Partiell molare Gibbs-Energie, s. Glg. (2.23)	J/mol
H	Enthalpie, s. Glg. (2.15)	J
h	Koordinate über die Höhe des Speichers, s. Glg. (4.68)	m
h	Molare Enthalpie, s. Glg. (2.27)	J/mol
h	Spezifische Enthalpie, s. Glg. (2.120)	J/kg
h	Wärmeübergangskoeffizient, s. Glg. (2.110)	W/(m ² · K)
\bar{h}	Partiell molare Enthalpie, s. Glg. (2.27)	J/mol
h_{env}	Wärmeübergangskoeffizient zur Umgebung, s. Glg. (4.62)	W/(m ² · K)
\tilde{h}	Enthalpie des zwischen Dampfkammer und Komponenten strömenden Gases (mit Richtungsunterscheidung), s. Glg. (4.29)	J/kg
\tilde{h}_i	Enthalpie des zwischen Adsorberknoten und Dampfkammer strömenden Gases (mit Richtungsunterscheidung), s. Glg. (4.29)	J/kg
In	Anzahl der Grenzflächenphasen, s. Glg. (2.2)	1
k	Grad der Homogenität bzgl. des Eulerschen Satzes (nichtnegativ, ganzzahlig), s. Glg. (2.6)	1
k	Temperaturabhängige Proportionalitätskonstante der Henry-Isotherme, s. Glg. (2.71)	1/Pa
k	Temperaturabhängige Proportionalitätskonstante nach Langmuir, s. Glg. (2.72)	kg/(m ² · s · Pa)
k_B	Boltzmann-Konstante, s. Glg. (2.83)	J/K
Kn	Knudsen-Zahl, s. Glg. (2.83)	1
L	Gesamtlänge des Wärmeübertragers, s. Glg. (2.97)	m
L	Höhe des Speichers, s. Glg. (4.57)	m
l	Charakteristische Länge, s. Glg. (4.1)	m
M	Molare Masse, s. Glg. (2.62)	kg/mol
m	Masse, s. Glg. (2.62)	kg
m_{htf}	Masse des Wärmeträgerfluids in einem Pfropfen im Adsorber, s. Glg. (4.21)	kg
$m_{\text{htf}}^{\text{ads}}$	Gesamtmasse des Wärmeträgerfluids im Adsorber, s. Glg. (4.21)	kg
$m_{\text{htf}}^{\text{ext}}$	Masse des Wärmeträgerfluids in einem Pfropfen des externen Systemmassenstroms zwischen Adsorber und Speicher, s. Glg. (4.20)	kg
$m_{\text{htf}}^{\text{stor}}$	Gesamtmasse des Wärmeträgerfluids im Speicher, s. Glg. (4.22)	kg
$m_{\text{htf}}^{\text{ly}}$	Masse des Wärmeträgerfluids in einem Fluidpfropfen im Speicher bzw. einer Speicherschicht, s. Glg. (4.22)	kg
\dot{m}	Massenstrom, s. Glg. (2.84)	kg/s
\dot{m}	Systemmassenstrom zwischen Speicher und Adsorber, s. Glg. (4.12)	kg/s
\dot{m}_{ads}	Massenstrom zwischen Verdampfer und Dampfraum, positiv während der Adsorptionsphase, s. Glg. (4.4)	kg/s
\dot{m}_{des}	Massenstrom zwischen Dampfraum und Kondensator, positiv während der Desorptionsphase, s. Glg. (4.4)	kg/s
\hat{m}_{pool}	Gesamtmenge des Arbeitsfluids im Adsorptionsmodul, s. Glg. (4.36)	kg
N	Anzahl aller Adsorptionsplätze, s. Glg. (2.75)	1
n	Anzahl der Schichten (BET-Isotherme), s. Glg. (2.76)	1
n	Anzahl der besetzten Adsorptionsplätze (Langmuir-Isotherme), s. Glg. (2.75)	1
n	Heizkörperexponent, s. Glg. (5.6)	
n	Stoffmenge, s. Glg. (2.6)	mol
n_{hx}	Anzahl der Adsorberknoten, s. Glg. (4.3)	1
n_{ly}	Anzahl der Fluidpfropfen bzw. der Schichten im Speicher, s. Glg. (4.22)	1
\dot{n}	Stoffmengenstrom, s. Glg. (4.40)	mol/s
NTU	Number of Transfer Units (NTU), s. Glg. (2.98)	1
Nu	Nußelt=Zahl, s. Glg. (2.110)	1
P	Hydrostatischer Druck, s. Glg. (2.9)	Pa
p	Gleichgewichtsdruck, s. Glg. (2.6)	Pa
Ph	Anzahl der Phasen, s. Glg. (2.1)	1
Pr	Prandtl-Zahl, s. Glg. (2.112)	1

Q	Wärme (oder synonym: Wärmemenge), s. Glg. (2.118)	J
q	Spezifische Wärme, s. Glg. (3.42)	J/kg
q_{st}	(Partiell molare) isostere Adsorptionsenthalpie, s. Glg. (2.29)	J/mol
q_{st}	Spezifische isostere Adsorptionsenthalpie, s. Glg. (3.25)	J/(K · kg)
\dot{Q}	Wärmestrom, s. Glg. (2.96)	W
\dot{q}	Wärmestromdichte, s. Glg. (4.44)	W/(m ² · K)
\mathbf{Q}	Vektor der einlaufenden Wärmeströme bzgl. Adsorber- und Rohrknotten, s. Glg. (4.17)	W
\mathbf{Q}_{1n}	Vektor der einlaufenden Wärmeströme bzgl. der Adsorberknotten, s. Glg. (4.17)	W
\mathbf{Q}_{htf}	Vektor der einlaufenden Wärmeströme bzgl. der Wärmeträgerfluidknotten, s. Glg. (4.25)	W
R	Gaskonstante, s. Glg. (2.31)	J/(K · mol)
R	Verhältnis der Wärmekapazitätsströme, s. Glg. (2.106)	1
r	Einlaufende Massenstromdichte nach Langmuir, s. Glg. (2.72)	kg/(m ² · s)
r	Füllungsanteil: Volumen Zeolith pro Volumen Faserstruktur, s. Glg. (B.0)	1
r	Radialkoordinate, s. Glg. (4.41)	m
r_1	Innenradius des Speichers, s. Glg. (4.59)	m
r_2	Außenradius des Speichers, s. Glg. (4.58)	m
r_{insu}	Außenradius der Speicherisolation, s. Glg. (4.58)	m
Re	Reynolds-Zahl, s. Glg. (2.111)	1
Ri	Richardson-Zahl, s. Glg. (4.1)	1
S	Entropie, s. Glg. (2.9)	J/K
s	Molare Entropie, s. Glg. (2.25)	J/(K · mol)
s	Spezifische Entropie, s. Glg. (2.122)	J/(K · kg)
\bar{s}	Partiell molare Entropie, s. Glg. (2.20)	J/(K · mol)
\dot{S}	Entropiestrom, s. Glg. (2.121)	J/(K · s)
T	Speziell: Temperatur des Adsorbers, s. Glg. (3.29)	K
T	Temperatur, s. Glg. (2.6)	K
t	Zeit, s. Glg. (3.24)	s
T_i^{stor}	Temperatur der i . Fluidschicht im Speicher, s. Glg. (4.66)	K
dt	Interner Zeitschritt (in Adsorptions- oder Speichermodul), s. Glg. (4.24)	
ΔT	Treibende Temperaturdifferenz am Adsorber, s. Glg. (4.70)	K
Δt	Externer Zeitschritt, s. Glg. (4.23)	
\bar{T}	(Entropische) Mitteltemperatur, s. Glg. (3.68)	K
\hat{T}	Korrigierte bzw. effektive entropische Mitteltemperatur, s. Glg. (3.79)	K
\mathbf{T}	Vektor der Adsorbtemperaturen, s. Glg. (4.17)	K
\mathbf{T}_{11}	Kurzschreibweise für $(T_1, T_1, T_2, \dots, T_{n-1})^\top$, s. Glg. (4.17)	K
\mathbf{T}_{htf}	Vektor der Temperaturen des Wärmeträgerfluids, s. Glg. (4.25)	K
\mathbf{T}_{nn}	Kurzschreibweise für $(T_2, T_2, T_3, \dots, T_n, T_n)^\top$, s. Glg. (4.17)	K
U	Innere Energie, s. Glg. (2.9)	J
U	Wärmedurchgangskoeffizient, s. Glg. (2.97)	W/(m ² · K)
u	Molare innere Energie, s. Glg. (2.32)	J/mol
u	Spezifische innere Energie, s. Glg. (3.18)	J/kg
U_{hx}	Effektiver Wärmedurchgangskoeffizient des Adsorbers vom Adsorptionsplatz zum Fluid, s. Glg. (B.1)	W/(K · m ²)
U_{hx}^{ads}	Effektiver Wärmedurchgangskoeffizient des Adsorbers vom Adsorptionsplatz zur Kanaloberfläche, s. Glg. (B.1)	W/(K · m ²)
$\hat{\mathbf{u}}_i$	i . Einheitsvektor der kanonischen Basis, s. Glg. (4.17)	1
V	Volumen, s. Glg. (2.9)	m ³
v	Auslaufende Massenstromdichte nach Langmuir, s. Glg. (2.73)	kg/(s · m ²)
v	Geschwindigkeit, s. Glg. (2.111)	m/s
v	Molares Volumen, s. Glg. (2.25)	m ³ /mol
v	Spezifisches Volumen, s. Glg. (3.21)	m ³ /kg

B. Adsorber, Kondensator und Verdampfer: Geometrien, Aufbau und Modelldaten

\bar{v}	Partiell molares Volumen, s. Glg. (2.20)	m^3/mol
W	Arbeit, s. Glg. (2.38)	J
W	Spezifisches adsorbiertes Volumen, s. Glg. (2.51)	m^3/kg
W_0	Spezifisches Porenvolumen bzw. maximal adsorbierbares spezifisches Volumen des Adsorbens, s. Glg. (2.81)	m^3/kg
\dot{W}	Ableitung der Arbeit nach der Zeit, dW/dt , s. Glg. (2.119)	W
\dot{w}	Wärmekapazitätsstrom, s. Glg. (2.98)	W/K
X	Hilfskonstante für die Berechnung des Wärmetransports im Speicher, s. Glg. (4.64)	1
x	Ausbreitungsrichtung des Wärmeträgerfluids im Adsorber, s. Glg. (4.44)	m
x	Beladung bzw. Massenverhältnis von Adsorbat und Adsorbens, s. Glg. (2.44)	1 bzw. kg/kg
Y	Hilfskonstante für die Berechnung des Wärmetransports im Speicher, s. Glg. (4.64)	1
Y_2	Hilfskonstante für die Berechnung des Wärmetransports im Speicher, s. Glg. (4.64)	1
Z	Hilfskonstante für die Berechnung des Wärmetransports im Speicher, s. Glg. (4.64)	1
z	Ausbreitungsrichtung der Strömung, s. Glg. (2.84)	m
z	Axialkoordinate, s. Glg. (4.40)	m
z	Hauptausbreitungsrichtung des Arbeitsfluids im Adsorber bzw. Adsorbens, s. Glg. (4.44)	m
z	Koordinate entlang der Länge des Wärmeübertragers, s. Glg. (2.97)	m
z_{eff}	Effektive Dicke des Adsorbers für die Berechnung des Wärmetransports durch Adsorbens und Wärmeübertrager, s. Glg. (4.44)	m

Griechische Buchstaben

α	Isobarer thermischer (Volumen-)Ausdehnungskoeffizient, s. Glg. (3.21)	1/K
α	Kondensierender Anteil eines auf einer Fläche eintreffenden Gases, s. Glg. (2.72)	1
$\alpha(h)$	Höhenabhängige Überhöhungsfunktion bzgl. der fluideigenen Wärmeleitfähigkeit zur Berücksichtigung konvektiven Wärmetransports im Speicher, s. Glg. (4.56)	
α_A	Ausdehnungskoeffizient bei konstantem Adsorptionspotential A , s. Glg. (2.51)	1/K
$\alpha(T)$	Hilfsfunktion für die temperaturabhängig während des Adsorptionshalbzyklus umgesetzte spezifische Wärme, s. Glg. (3.42)	J/kg
β	Effektiver Transportparameter des linearen Triebkraftmodells, s. Glg. (2.95)	$\text{m} \cdot \text{s} = \text{kg}/(\text{s} \cdot \text{Pa})$
β	Isotherme (Volumen-)Kompressibilität bzw. Kompressibilitätskoeffizient, s. Glg. (3.21)	1/Pa
β_{eff}	Gesamtdiffusionskoeffizient zwischen Verdampfer und Adsorptionsplatz bzw. Adsorptionsplatz und Kondensator, s. Glg. (4.5)	$\text{m} \cdot \text{s} = \text{kg}/(\text{s} \cdot \text{Pa})$
β_{eff}^c	Spezifischer Diffusionskoeffizient für den Stofftransport zwischen Verdampfer oder Kondensator und Kammer, s. Glg. (4.4)	$\text{m} \cdot \text{s} = \text{kg}/(\text{s} \cdot \text{Pa})$
β_{eff}^s	Spezifischer Diffusionskoeffizient für den Stofftransport zwischen Kammer und Adsorptionsplatz, s. Glg. (4.2)	$\text{m} \cdot \text{s} = \text{kg}/(\text{s} \cdot \text{Pa})$
χ	Boltzmann-Faktor zur Energiedifferenz zwischen der ersten und allen weiteren Schichten (BET-Isotherme), s. Glg. (2.76)	1
$\delta(T)$	Hilfsfunktion für die temperaturabhängig während des Desorptionshalbzyklus umgesetzte spezifische Wärme, s. Glg. (3.48)	J/kg
ϵ	Effektivität eines Wärmeübertragers, s. Glg. (4.12)	1
ε	Wirkungsgrad bzw. (rechtsläufiger) Nutzungsgrad, s. Glg. (3.4)	1
η	Carnot-Gütegrad, s. Glg. (3.14)	1
η	Dynamische Viskosität, s. Glg. (2.86)	$\text{Pa} \cdot \text{s}$
γ	Verhältnis zwischen internem Massenstrom und Systemmassenstrom, s. Glg. (4.52)	1
Γ	Verhältnis zwischen Adsorbat- und Adsorbensstoffmenge, s. Glg. (2.20)	1
γ_{cl}	Kühleranteil (Verhältnis zwischen Kühler- und Systemmassenstrom), s. Glg. (4.55)	1
γ_{ht}	Heizeranteil (Verhältnis zwischen Heizer- und Systemmassenstrom), s. Glg. (4.54)	1
κ_i	Maximalwert der Gauß-Kurven zur Überhöhung der Wärmeleitfähigkeit, s. Glg. (4.68)	1
κ_{\perp}	Effektive Wärmeleitung zwischen den Adsorberknoten in Fluidrichtung, s. Glg. (B.1)	W/K
λ	Wärmeleitfähigkeit, s. Glg. (2.110)	W/(m · K)

λ_{eff}	Effektive Wärmeleitfähigkeit des Wärmeträgerfluids im Speicher zur Berücksichtigung von konvektivem und konduktivem Wärmetransport, s. Glg. (4.56)	W/(m · K)
$\Delta\lambda$	Additive Wärmeleitfähigkeit zur Berücksichtigung der vertikalen Wärmeleitung in der Speicherwand, s. Glg. (4.62)	W/(m · K)
Λ	Mittlere freie Weglänge, s. Glg. (2.83)	m
μ	Chemisches Potential, s. Glg. (2.9)	J/mol
μ_i	Mittelpunkt der Gauß-Kurven zur Überhöhung der Wärmeleitfähigkeit, s. Glg. (4.68)	1
ν	Kinematische Viskosität, s. Glg. (2.84)	m ² /s
ϕ	Faktor zur Aufteilung der Diffusionswiderstände, s. Glg. (4.6)	1
ϕ	Spreizdruck, s. Glg. (2.12)	N/m
Φ	Änderung des chemischen Potentials des Adsorbens aufgrund der Anwesenheit des Adsorbats, s. Glg. (2.10)	J/mol
ψ	Porosität, speziell: Makroporenporosität, s. Glg. (4.40)	1
ψ_{μ}	Mikroporenporosität (ohne Makroporenporosität), s. Glg. (4.41)	1
ρ	Dichte, s. Glg. (2.51)	kg/m ³
$\bar{\rho}$	Mittlere Diche, s. Glg. (4.1)	kg/m ³
ϱ	Skalierungsfaktor zur Normierung der verschiedenen Adsorberkonfigurationen auf dieselbe Adsorbensmasse m_s^{set} , s. Glg. (B.1)	1
σ	Konstante der Langmuir-Isotherme, s. Glg. (2.74)	1/Pa
σ	Moleküldurchmesser, s. Glg. (2.83)	m
ς	Anteil der turbulenten Nußelt=Zahl, s. Glg. (2.116)	
σ_i	Breite der Gauß-Kurven zur Überhöhung der Wärmeleitfähigkeit, s. Glg. (4.68)	m
τ_{Kn}	Tortuosität bzgl. der Knudsen-Strömung, s. Glg. (2.92)	1
τ_{lam}	Tortuosität bzgl. der laminaren Strömung, s. Glg. (2.84)	1
θ	Anteil der besetzten Adsorptionsplätze, s. Glg. (2.72)	1
$\xi(T)$	Hilfsfunktion für die Festlegung des Heizers idealer Spreizung, s. Glg. (3.71)	J
ζ	Innerhalb eines externen Zeitschritts Δt bewegter Anteil eines Speicherpfropfens, s. Glg. (4.23)	1
$\zeta(T)$	Hilfsfunktion für die Festlegung des Kühlers idealer Spreizung, s. Glg. (3.75)	J

Indizes (Sub- und Superskripte)

0	Ohne thermodynamische optimale Rücklaufumschaltung, Seite 175
0	Referenzzustand, typischerweise bei Standardbedingungen, s. Glg. (2.89)
0	Trockenes, vollständig desorbiertes Adsorbens, s. Glg. (2.10)
1	Adsorption an unbelegtem Adsorptionsplatz (BET-Isotherme), s. Glg. (2.76)
1	Externe, vom Speicher weg gerichtete Seite des Wärmeübertragers, s. Glg. (4.52)
1	Fluid 1, s. Glg. (2.102)
1	Isostere Phase im Adsorptionshalbzyklus ($t_0 \leq t < t_1$), s. Glg. (3.33)
1	Komponente I bzw. Adsorber, s. Glg. (3.15)
1	Erster Knoten (vorn im Sinne der Durchströmungsrichtung im Adsorptionshalbzyklus), Seite 146
2	Fluid 2, s. Glg. (2.102)
2	Interne, zum Speicher gerichtete Seite des Wärmeübertragers, s. Glg. (4.52)
2	Isobare Phase im Adsorptionshalbzyklus (eigentliche Adsorption, $t_1 \leq t < t_2$), s. Glg. (3.33)
2	Komponente II bzw. Speicher, s. Glg. (3.16)
3	Isostere Phase im Desorptionshalbzyklus ($t_2 \leq t < t_3$), s. Glg. (3.33)
3	Komponente III bzw. Verdampfer und Kondensator, s. Glg. (3.17)
3T	Zyklus zwischen drei Temperaturniveaus, Dreitemperaturmaschine, s. Glg. (3.6)
4	Isobare Phase im Desorptionshalbzyklus (eigentliche Desorption, $t_3 \leq t < t_4$), s. Glg. (3.33)
4T	Zyklus zwischen vier Temperaturniveaus, Viertemperaturmaschine, s. Glg. (3.5)
⊥	Parallel zur Fließrichtung des Wärmeträgerfluids und zu den Adsorberknoten, orthogonal zur Hauptströmungsrichtung des Adsorptivs, s. Glg. (4.11)
a	Adsorbat, s. Glg. (2.6)

- ads (Rück-)Kühlung von Ad- oder Absorber, s. Glg. (3.7)
- ads Adsorber, s. Glg. (4.27)
- ads Adsorptionshalbzyklus, s. Glg. (3.33)
- ads-c Verluste zwischen Adsorber und Dampfkammer bei offenem Ventil, Seite 130
- air Raumluft, s. Glg. (5.6)
- avg Mittelwert, Seite 146
- b Bezeichnet die gegenüber der flüssigen Phase erhöhte Bindung im Adsorbat, s. Glg. (2.39)
- bal Bilanzfehler bzw. Residuum, Seite 155
- cap Speicherdeckel, -boden, s. Glg. (4.59)
- carnot Carnot, s. Glg. (3.4)
- c Kammer, s. Glg. (4.2)
- \bar{c} Vom Adsorber zum Dampfraum, s. Glg. (4.11)
- \underline{c} Zwischen Dampfraum und Verdampfer oder Kondensator, s. Glg. (4.31)
- ch Wärmeträgerfluidkanal oder -kanäle im Adsorber bzw. im Wärmeübertragers des Adsorbers, s. Glg. (B.1)
- cd Kondensator, s. Glg. (3.1)
- cool Kühlfall bzw. Kühlobetrieb, s. Glg. (3.3)
- cl Kühler, s. Glg. (3.16)
- crit Kritischer Punkt, s. Glg. (2.80)
- cross Parallel zur Fließrichtung des Wärmeträgerfluids und zu den Adsorberknoten, orthogonal zur Hauptströmungsrichtung des Adsorptivs, synonym zu \perp , s. Glg. (4.11)
- des Desorptionshalbzyklus, s. Glg. (3.44)
- desuper Kühlung überhitzten Dampfs auf Sättigungstemperatur, s. Glg. (3.55)
- drv Treibende (Temperatur-)Differenzen, Seite 74
- eff Effektiv, s. Glg. (2.95)
- end Letzter Knoten (hinten im Sinne der Durchströmungsrichtung im Adsorptionshalbzyklus), Seite 146
- env Umgebung, Umwelt, s. Glg. (4.66)
- err Fehler, Residuum bzw. Bilanzfehler, Seite 74
- ev Verdampfer, s. Glg. (3.1)
- ext Extern, speziell: externe thermische Kopplung (z. B. bei Heizer und Kühler), Seite 73
- ext Extern, speziell: externer Zeitschritt im transienten Modell, s. Glg. (4.20)
- ex In den Adsorber einströmend (bzw. im Stratisorp-Zyklus aus dem Speicher *extrahiert*), s. Glg. (4.25)
- f Final, s. Glg. (2.62)
- fix Heizer oder Kühler fester Wärmekapazität, s. Glg. (3.76)
- fl Fluid, insbesondere Wärmeträgerfluid, s. Glg. (2.96)
- g Gas, s. Glg. (2.25)
- heat Heizfall bzw. Heizbetrieb, s. Glg. (3.3)
- ht Heizer, s. Glg. (3.16)
- h Gehäuse des Adsorptionsmoduls, s. Glg. (4.11)
- htf Wärmeträgerfluid, s. Glg. (4.11)
- hx Wärmeübertrager, s. Glg. (2.98)
- i Initial, s. Glg. (2.59)
- i* Standardindex der Adsorberknoten, s. Glg. (4.2)
- ideal Ideal bzw. idealisiert, s. Glg. (3.14)
- insu Isolation, s. Glg. (4.58)
- in Eingang, eingehend, s. Glg. (2.98)
- irr Irreversibel (entropische Verluste), s. Glg. (2.121)
- lam Laminar, s. Glg. (2.116)
- ly Speicherschicht, -pfropfen, s. Glg. (4.57)

l	Verlust, s. Glg. (3.7)
lq	Flüssigkeit, s. Glg. (2.36)
mean	Entropische Mitteltemperatur, Seite 151
mixing	Unerwünschte Vermischung aufgrund Konvektion und Konduktion im Speicher, s. Glg. (4.69)
mm	Maximale monomolekulare Besetzung (BET-Isotherme), s. Glg. (2.76)
N	Norm, z. B. Norm-Nutzungsgrad oder Norm-Auslegungsfall, s. Glg. (5.5)
num	Numerisch: insbesondere numerische Vermischung im Wärmeträgerfluid aufgrund fraktioneller Pfropfenströmung im Speicher oder im Adsorber, Seite 130
out	Ausgang, ausgehend, s. Glg. (2.98)
pi	Externe Verrohrung bzw. Rohrknotten, s. Glg. (4.19)
pool	Verdampferpool, -bad, s. Glg. (4.8)
real	Tatsächlich, real, s. Glg. (3.14)
rec	Zurückgewonnen, Wärmerückgewinnung, s. Glg. (3.63)
reg	Regeneration bzw. Antrieb, s. Glg. (3.4)
rj	Rückkühlung, s. Glg. (3.4)
res	Residual, s. Glg. (3.64)
rev	Reversibel, s. Glg. (2.121)
s	Adsorbens, s. Glg. (2.9)
sa	Gesamtsystem aus Adsorbens und Adsorbat, s. Glg. (3.30)
sat	Sättigungsgleichgewicht bzw. auf der Dampfdruckkurve, s. Glg. (2.33)
set	Sollwert, s. Glg. (4.70)
st	Isoster, siehe isostere Adsorptionsenthalpie q_{st} , s. Glg. (2.29)
stor	Speicher oder Speicherung, s. Glg. (3.15)
super	Überhitzung, s. Glg. (3.43)
thr	Drosselung, s. Glg. (3.61)
tot	Gesamt-, Total-, s. Glg. (4.9)
turb	Turbulent, s. Glg. (2.116)
valve-closed	Verluste zwischen Adsorber und Dampfkammer bei geschlossenem Ventil, Seite 130
vap	Verdampfung, Phasenübergang von flüssig nach gasförmig, s. Glg. (2.39)
wall	Wand, s. Glg. (4.44)

Literatur

Anmerkung: *Studentische Arbeiten sind am Ende dieses Literaturverzeichnisses aufgeführt.*

- Aguiar Peixoto, R. de et al. (2005). „Residential and Commercial Air Conditioning and Heating“. In: *Safeguarding the Ozone Layer and the Global Climate System: Issues related to hydrofluorocarbons and perfluorocarbons. A Special Report of Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC)/ TEAP, 2005*. Cambridge, UK: Cambridge University Press, S. 269–294. ISBN: 978-0-521-68206-0. URL: <https://www.ipcc.ch/pdf/special-reports/sroc/sroc05.pdf> (besucht am 05.01.2016) (siehe S. 11).
- Alefeld, G. und R. Radermacher (1993). *Heat Conversion Systems*. Boca Raton, FL: CRC Press, S. 304. ISBN: 978-0-8493-8928-3 (siehe S. 49).
- Al-Muhtaseb, S. A. und J. A. Ritter (1999). „Roles of Surface Heterogeneity and Lateral Interactions on the Isothermic Heat of Adsorption and Adsorbed Phase Heat Capacity“. In: *Journal of Physical Chemistry B* 103(13), S. 2467–2479. ISSN: 1520-6106. DOI: 10.1021/jp984110s (siehe S. 27).
- Andersen, E., S. Furbo, M. Hampel, W. Heidemann und H. Müller-Steinhagen (2008). „Investigations on stratification devices for hot water heat stores“. In: *International Journal of Energy Research* 32(3), S. 255–263. ISSN: 1099-114X. DOI: 10.1002/er.1345 (siehe S. 87).
- Andersen, O., T. Studnitzky, C. Kostmann und G. Stephani (2008). „Sintered metal fiber structures from aluminum based fibers – manufacturing and properties“. In: *Porous metals and metallic foams, MetFoam 2007: Proceedings of the Fifth International Conference on Porous Metals and Metallic Foams*. (Montreal, Canada). Hrsg. von L. Lefebvre. Lancaster, PA: DEStech Publications, S. 509–512. ISBN: 978-1-932078-28-2 (siehe S. 105).
- ASUE Arbeitsgemeinschaft für sparsamen und umweltfreundlichen Energieverbrauch e.V., Hrsg. (2013). *Marktübersicht Gaswärmepumpen 2013/14*. Berlin, Germany. URL: http://asue.de/sites/default/files/asue/themen/gaswaermepumpe_kaelte/2013/broschueren/06_07_13_asue marktuebersicht_gwp_2013.pdf (besucht am 05.01.2016) (siehe S. 82).
- Atakan, A., G. Fuldner, G. Munz, S. Henninger und M. Tatlier (2013). „Adsorption kinetics and isotherms of zeolite coatings directly crystallized on fibrous plates for heat pump applications“. In: *Applied Thermal Engineering* 58(1–2), S. 273–280. ISSN: 1359-4311. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2013.04.037 (siehe S. 195).
- Baehr, H. D. und S. Kabelac (2009). *Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen*. 14. Aufl. Springer-Lehrbuch. Berlin, Germany: Springer. ISBN: 978-3-642-00555-8. DOI: 10.1007/978-3-642-00556-5 (siehe S. 23, 43).
- Baehr, H. D. und K. Stephan (2013). *Wärme- und Stoffübertragung*. 8. Aufl. Springer-Lehrbuch. Berlin, Germany: Springer. ISBN: 978-3-642-36557-7. DOI: 10.1007/978-3-642-36558-4 (siehe S. 127).
- Bathen, D. und M. Breitbach (2001). *Adsorptionstechnik*. 1. Aufl. VDI-Buch. Berlin, Germany: Springer. ISBN: 978-3-642-62117-8. DOI: 10.1007/978-3-642-18235-8 (siehe S. 37, 39, 40).
- Ben Amar, N., L. M. Sun und F. Meunier (1996). „Numerical analysis of adsorptive temperature wave regenerative heat pump“. In: *Applied Thermal Engineering* 16(5), S. 405–418. ISSN: 1359-4311. DOI: 10.1016/1359-4311(95)00045-3 (siehe S. 53).
- Berezin, G. I., A. V. Kiselev und V. A. Sinitsyn (1973). „Heat capacity of the H₂O/KNaX zeolite adsorption system“. In: *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* 69. Physical Chemistry in Condensed Phases, S. 614–619. DOI: 10.1039/F19736900614 (siehe S. 19, 26).
- Bering, B. P., M. M. Dubinin und V. V. Serpinsky (1966). „Theory of volume filling for vapor adsorption“. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 21(4), S. 378–393. ISSN: 0021-9797. DOI: 10.1016/0095-8522(66)90004-3 (siehe S. 24, 25, 33, 36).

Literatur

- Bering, B. P., E. G. Zhukovskaya, B. K. Rakhmukov und V. V. Serpinski (1967). „Adsorption in micropores“. English. In: *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of Chemical Science* 16(8). Translated from *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya*, No. 8, pp. 1656–1662, August, 1967, S. 1597–1601. ISSN: 0568-5230. DOI: 10.1007/BF00906796 (siehe S. 35).
- Bonaccorsi, L., L. Calabrese, A. Freni, E. Proverbio und G. Restuccia (2013). „Zeolites direct synthesis on heat exchangers for adsorption heat pumps“. In: *Applied Thermal Engineering* 50(2). Combined Special Issues: ECP 2011 and IMPRES 2010, S. 1590–1595. ISSN: 1359-4311. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2011.10.028 (siehe S. 195).
- Bonaccorsi, L., E. Proverbio, A. Freni und G. Restuccia (2007). „In situ Growth of Zeolites on Metal Foamed Supports for Adsorption Heat Pumps“. In: *Journal of Chemical Engineering of Japan* 40(13), S. 1307–1312. ISSN: 0021-9592. DOI: 10.1252/jcej.07we174 (siehe S. 195).
- Bouhdjar, A. und A. Harhad (2002). „Numerical analysis of transient mixed convection flow in storage tank: influence of fluid properties and aspect ratios on stratification“. In: *Renewable Energy* 25(4), S. 555–567. ISSN: 0960-1481. DOI: 10.1016/s0960-1481(01)00090-8 (siehe S. 125).
- Brunauer, S., P. H. Emmett und E. Teller (1938). „Adsorption of Gases in Multimolecular Layers“. In: *Journal of the American Chemical Society* 60(2), S. 309–319. DOI: 10.1021/ja01269a023 (siehe S. 33).
- Cacciola, G. und G. Restuccia (1995). „Reversible adsorption heat pump: a thermodynamic model“. In: *International Journal of Refrigeration* 18(2), S. 100–106. ISSN: 0140-7007. DOI: 10.1016/0140-7007(94)00005-I (siehe S. 53).
- Cerkvenik, B. und F. Ziegler (2006). „The influence of periodic operation on the characteristics of adsorption devices“. In: *Energy Conversion and Management* 47(15–16), S. 2020–2033. ISSN: 0196-8904. DOI: 10.1016/j.enconman.2005.12.021 (siehe S. 48).
- Chakraborty, A., B. B. Saha, S. Koyama und K. C. Ng (2007). „Specific heat capacity of a single component adsorbent-adsorbate system“. In: *Applied Physics Letters* 90(17), 171902, S. 171902/1–171902/3. ISSN: 0003-6951. DOI: 10.1063/1.2731438 (siehe S. 26).
- Chakraborty, A., B. B. Saha, K. C. Ng, S. Koyama und K. Srinivasan (2009). „Theoretical Insight of Physical Adsorption for a Single-Component Adsorbent + Adsorbate System: I. Thermodynamic Property Surfaces“. In: *Langmuir* 25(4), S. 2204–2211. ISSN: 0743-7463. DOI: 10.1021/la803289p (siehe S. 26).
- Chua, H. T., K. C. Ng, W. Wang, C. Yap und X. L. Wang (2004). „Transient modeling of a two-bed silica gel–water adsorption chiller“. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 47(4), S. 659–669. ISSN: 0017-9310. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2003.08.010 (siehe S. 53).
- Clark, A. (1970). *The Theory of Adsorption and Catalysis*. London, UK: Academic Press (siehe S. 18, 20, 26, 28, 33).
- Critoph, R. E. (2012). „Solid sorption cycles: A short history“. In: *International Journal of Refrigeration* 35(3), S. 490–493. ISSN: 0140-7007. DOI: 10.1016/j.ijrefrig.2012.02.007 (siehe S. 12).
- DIN Deutsches Institut für Normung, Hrsg. (1990). *Heizkessel. Ermittlung des Norm-Nutzungsgrades und des Norm-Emissionsfaktors*. 4702-8. Düsseldorf, Germany: Beuth Verlag (siehe S. 179).
- Dormand, J. R. und P. J. Prince (1980). „A family of embedded Runge-Kutta formulae“. In: *Journal of Computational and Applied Mathematics* 6(1), S. 19–26. ISSN: 0377-0427. DOI: 10.1016/0771-050X(80)90013-3 (siehe S. 103, 125).
- Dubinin, M. M. (1965). „Modern state of the theory of gas and vapour adsorption by microporous adsorbents“. In: *Pure and Applied Chemistry* 10(4), S. 309–322. ISSN: 1365-3075. DOI: 10.1351/pac196510040309 (siehe S. 34, 36).
- (1966). „Porous Structure and Adsorption Properties of Active Carbons“. In: *Chemistry and Physics of Carbon*. Hrsg. von J. Philip L. Walker. Bd. 2. A Series of Advances. New York, NY, USA: Marcel Dekker, Inc. Kap. 2, S. 51–120 (siehe S. 33, 34).
- (1967). „Adsorption in micropores“. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 23(4), S. 487–499. ISSN: 0021-9797. DOI: 10.1016/0021-9797(67)90195-6 (siehe S. 33, 36).

- (1975). „Physical Adsorption of Gases and Vapors in Micropores“. In: *Progress in Surface and Membrane Science*. Hrsg. von D. A. Cadenhead, J. F. Danielli und M. D. Rosenberg. Bd. 9. Academic Press, S. 1–70. ISBN: 978-0-125-71809-7 (siehe S. 19, 24, 25, 33–35).
- Dubinín, M. M. und V. A. Astakhov (1971). „Description of Adsorption Equilibria of Vapors on Zeolites over Wide Ranges of Temperature and Pressure“. In: *Molecular Sieve Zeolites—II*. Hrsg. von R. F. Gould. 102. American Chemical Society. Kap. 4, S. 69–85. DOI: 10.1021/ba-1971-0102.ch044 (siehe S. 22, 24, 25, 34, 35).
- Dubinín, M. M. und L. V. Radushkevich (1947). „Equation of the characteristic curve of activated charcoal“. In: *Doklady Akademii Nauk* 55, S. 331–333. ISSN: 0002-3264 (siehe S. 35).
- Dubinín, M. M. und H. F. Stoeckli (1980). „Homogeneous and heterogeneous micropore structures in carbonaceous adsorbents“. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 75(1), S. 34–42. ISSN: 0021-9797. DOI: 10.1016/0021-9797(80)90346-X (siehe S. 36).
- Everett, D. H. (1950). „Thermodynamics of adsorption. Part I.—General considerations“. In: *Transactions of the Faraday Society* 46, S. 453–459. DOI: 10.1039/TF9504600453 (siehe S. 20).
- Feddeck, P. und F. Meyer (2005). „Heizen mit Zeolith-Heizgerät“. In: *BINE Informationsdienst: BINE Projektinfo 02/2005*. Hrsg. von FIZ Karlsruhe – Leibniz-Institut für Informationsinfrastruktur GmbH. ISSN: 0937-8367. URL: http://www.bine.info/fileadmin/content/Publikationen/Projekt-Infos/2005/Projekt-Info_02-2005/projekt0205internetx.pdf (besucht am 05.01.2016) (siehe S. 82).
- Freni, A. et al. (2015). „Characterization of Zeolite-Based Coatings for Adsorption Heat Pumps“. In: *SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology*. ISSN: 2191-5318. DOI: 10.1007/978-3-319-09327-7 (siehe S. 195).
- Földner, G. (2015). „Stofftransport und Adsorptionskinetik in porösen Adsorbenskompositen für Wärmetransformationsanwendungen“. Diss. Freiburg, Germany: Fakultät für Physik, Universität Freiburg. DOI: 10.6094/UNIFR/10072. URL: <http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:bsz:25-freidok-100721> (besucht am 05.01.2016) (siehe S. 37, 39, 40, 104, 106, 107, 109, 112, 192).
- Földner, G., E. Laurenz, V. Schwamberger, F. P. Schmidt und L. Schnabel (2012). „Simulation of Adsorption Cycles in Adsorption Heat Pumps: Detailed Heat and Mass Transfer Compared to Lumped Parameter Modelling“. In: *Proceedings of the Heat Powered Cycles Conference 2012* (siehe S. 37, 104, 105, 107, 109, 110).
- Gasper, R. (2008). „Entwicklung einer kompakten zweimodularen Adsorptionswärmepumpe“. Diss. Aachen, Germany: Fakultät für Maschinenwesen, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen (siehe S. 179).
- Göppert, S., T. Urbanek, U. Schirmer, R. Lohse und B. Platzer (2008). „Be- und Entladesysteme für thermische Schichtenspeicher: Teil 1 – Überblick“. In: *Chemie Ingenieur Technik* 80(3), S. 287–293. ISSN: 1522-2640. DOI: 10.1002/cite.200700162 (siehe S. 119).
- Grote, K.-H. und J. Feldhusen, Hrsg. (2012). *Doppel. Taschenbuch für den Maschinenbau*. 23. Aufl. Berlin, Germany: Springer. ISBN: 978-3-642-17305-9. DOI: 10.1007/978-3-642-17306-6 (siehe S. 55).
- Guggenheim, E. A. (1959). *Thermodynamics – an Advanced Treatment for Chemists and Physicists*. 4. Aufl. Series in Physics. Amsterdam, Netherlands: North-Holland Publishing Company (siehe S. 16).
- Hahne, E. (2010). *Technische Thermodynamik: Einführung und Anwendung*. 5. Aufl. München, Germany: Oldenbourg. ISBN: 978-3-4865-9231-3 (siehe S. 116).
- Hampel, M. (2008). „Rechnergestützte Entwicklung von Warmwasser-Wärmespeichern für Solaranlagen“. Diss. Fakultät für Energie-, Verfahrens- und Biotechnik, Universität Stuttgart. URL: <http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:bsz:93-opus-35699> (besucht am 05.01.2016) (siehe S. 87).
- Hanke-Bourgeois, M. (2009). *Grundlagen der Numerischen Mathematik und des Wissenschaftlichen Rechnens*. 3. Aufl. Wiesbaden, Germany: Vieweg+Teubner. ISBN: 978-3-8348-0708-3. DOI: 10.1007/978-3-8348-9309-3 (siehe S. 114).
- Hassan, H. Z., A. Mohamad und R. Bennacer (2011). „Simulation of an adsorption solar cooling system“. In: *Energy* 36(1), S. 530–537. ISSN: 0360-5442. DOI: 10.1016/j.energy.2010.10.011 (siehe S. 53).

Literatur

- Hellmann, H.-M. (2002). „Carnot-COP for sorption heat pumps working between four temperature levels“. In: *International Journal of Refrigeration* 25(1), S. 66–74. ISSN: 0140-7007. DOI: 10.1016/S0140-7007(01)00008-1 (siehe S. 49).
- Henninger, S. K., F. Jeremias, H. Kummer, P. Schossig und H.-M. Henning (2012). „Novel Sorption Materials for Solar Heating and Cooling“. In: *Energy Procedia* 30, S. 279–288. ISSN: 1876-6102. DOI: 10.1016/j.egypro.2012.11.033 (siehe S. 64, 194).
- Henninger, S. K., F. P. Schmidt und H.-M. Henning (2010). „Water adsorption characteristics of novel materials for heat transformation applications“. In: *Applied Thermal Engineering* 30(13), S. 1692–1702. ISSN: 1359-4311. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2010.03.028 (siehe S. 15, 64, 190, 192, 194).
- (2011). „Characterisation and improvement of sorption materials with molecular modeling for the use in heat transformation applications“. In: *Adsorption* 17(5), S. 833–843. ISSN: 1572-8757. DOI: 10.1007/s10450-011-9342-6 (siehe S. 64).
- Herold, K. E. und S. A. K. Reinhard Radermacher (1996). *Absorption Chillers and Heat Pumps*. Boca Raton, FL: CRC Press, S. 330. ISBN: 978-0-8493-9427-0 (siehe S. 49).
- Herrmann, R., W. Schwieger und J. Bauer (2010). „Verfahren zur Ausbildung einer Alumosilikat-Zeolith-Schicht auf einem metallischen Substrat, das beschichtete Substrat sowie dessen Verwendung“. Patentanmeld. WO 2010/099919 A2 (DE, EP, US). SorTech AG. eprint: <https://depatisnet.dpma.de/DepatisNet/depatisnet?action=pdf&docid=W0002010099919A2&xxxxfull=1>. URL: <https://patentscope.wipo.int/search/detail.jsf?docId=W02010099919> (besucht am 05.01.2016) (siehe S. 105, 195).
- Hill, T. L. (1949). „Statistical Mechanics of Adsorption. V. Thermodynamics and Heat of Adsorption“. In: *Journal of Chemical Physics* 17(6), S. 520–535. DOI: 10.1063/1.1747314 (siehe S. 18).
- (1950). „Statistical Mechanics of Adsorption. IX. Adsorption Thermodynamics and Solution Thermodynamics“. In: *Journal of Chemical Physics* 18(3), S. 246–256. DOI: 10.1063/1.1747615 (siehe S. 17–19).
- (1952). „Theory of Physical Adsorption“. In: *Advances in Catalysis and Related Subjects*. Hrsg. von V. I. K. W. G. Frankenburg und E. K. Rideal. Bd. 4. Advances in Catalysis. Academic Press, S. 211–258. DOI: 10.1016/S0360-0564(08)60615-X (siehe S. 19).
- Höbel, R., H. Oehler und D. Schlapmann (1988). „Alternative zum Wirkungsgrad in Heizkesselnorm. Der Norm-Nutzungsgrad von Heizkesseln nach DIN 4702 Teil 8 (E) – Erste Erfahrungen bei Messungen“. In: *HLH – Heizung, Lüftung/Klima, Haustechnik* 39(3), S. 107–111 (siehe S. 179).
- Homan, K. O. und S. L. Soo (1997). „Model of the transient stratified flow into a chilled-water storage tank“. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 40(18), S. 4367–4377. ISSN: 0017-9310. DOI: 10.1016/S0017-9310(97)00063-X (siehe S. 125).
- Hutson, N. D. und R. T. Yang (1997). „Theoretical basis for the Dubinin-Radushkevitch (D-R) adsorption isotherm equation“. English. In: *Adsorption* 3(3), S. 189–195. ISSN: 0929-5607. DOI: 10.1007/BF01650130 (siehe S. 36).
- The International Association for the Properties of Water and Steam (IAPWS), Hrsg. (2007). *Revised Release on the IAPWS Industrial Formulation 1997 for the Thermodynamic Properties of Water and Steam*. Lucerne, Switzerland. URL: <http://www.iapws.org/reldata/IF97-Rev.html> (besucht am 05.01.2016) (siehe S. 26, 29, 91, 140, 189).
- IPCC (2013). *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge, UK: Cambridge University Press. ISBN: 978-1-107-66182-0. DOI: 10.1017/CB09781107415324. URL: www.climatechange2013.org (besucht am 05.01.2016) (siehe S. 11).
- Jakubov, T. S., O. N. Kabanova und V. V. Serpinsky (1981). „Temperature dependence of adsorption“. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 79(1), S. 170–177. ISSN: 0021-9797. DOI: 10.1016/0021-9797(81)90060-6 (siehe S. 23, 24).
- Jänchen, J., D. Ackermann, E. Weiler, H. Stach und W. Brösicke (2005). „Calorimetric investigation on zeolites, AlPO₄s and CaCl₂ impregnated attapulgite for thermochemical storage of heat“. In: *Thermochimica Acta* 434(1-2), S. 37–41. ISSN: 0040-6031. DOI: 10.1016/j.tca.2005.01.009 (siehe S. 192).

- Jaroniec, M. (1997). „Fifty years of the theory of the volume filling of micropores“. English. In: *Adsorption* 3(3), S. 187–188. ISSN: 0929-5607. DOI: 10.1007/BF01650129 (siehe S. 36).
- Jeremias, F., V. Lozan, S. K. Henninger und C. Janiak (2013). „Programming MOFs for water sorption: amino-functionalized MIL-125 and UiO-66 for heat transformation and heat storage applications“. In: *Dalton Trans.* 42(45), S. 16791–16801. ISSN: 1477-9234. DOI: 10.1039/c3dt51471d (siehe S. 64).
- Joshi, C. (2015). „Experimental Investigation of Stratified Thermal Storage Tank Applied in Adsorption Heat Pump Cycle“. Diss. Fakultät für Maschinenbau, Karlsruher Institut für Technologie (siehe S. 122, 129, 160).
- Karagiorgas, M. und F. Meunier (1987). „The dynamics of a solid-adsorption heat pump connected with outside heat sources of finite capacity“. In: *Heat Recovery Systems and CHP* 7(3), S. 285–299. ISSN: 0890-4332. DOI: 10.1016/0890-4332(87)90141-4 (siehe S. 53).
- Kast, W. (1988). *Adsorption aus der Gasphase – Ingenieurwissenschaftliche Grundlagen und technische Verfahren*. Weinheim, Germany: VCH Verlagsgesellschaft. ISBN: 978-3-527-26719-4 (siehe S. 38, 39, 108, 111).
- (2001). „Diffusive mass transfer with superimposed frictional flow“. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 44(24), S. 4717–4724. ISSN: 0017-9310. DOI: 10.1016/S0017-9310(01)00073-4 (siehe S. 39).
- Khan, M., K. C. A. Alam, B. B. Saha, A. Akisawa und T. Kashiwagi (2008). „Performance evaluation of multi-stage, multi-bed adsorption chiller employing re-heat scheme“. In: *Renewable Energy* 33(1), S. 88–98. ISSN: 0960-1481. DOI: 10.1016/j.renene.2007.01.012 (siehe S. 53).
- Kleinbach, E. M., W. A. Beckman und S. A. Klein (1993). „Performance study of one-dimensional models for stratified thermal storage tanks“. In: *Solar Energy* 50(2), S. 155–166. ISSN: 0038-092X. DOI: 10.1016/0038-092x(93)90087-5 (siehe S. 124).
- Kühn, A., P. Schossig, F. Ziegler und many others (2013). *Thermally driven heat pumps for heating and cooling*. Hrsg. von A. Kühn. Universitätsverlag der TU Berlin. URL: http://www.redaktion.tu-berlin.de/fileadmin/a33371300/Redakteurbereich/Mitarbeiter_wimis/Annett/20131011_Handbook_final.pdf (besucht am 05.01.2016) (siehe S. 49).
- Langmuir, I. (1913). „The Vapor Pressure of Metallic Tungsten“. In: *Phys. Rev.* 2(5), S. 329–342. DOI: 10.1103/PhysRev.2.329 (siehe S. 32).
- (1916). „The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. Part I. Solids.“ In: *Journal of the American Chemical Society* 38(11), S. 2221–2295. ISSN: 0002-7863. DOI: 10.1021/ja02268a002 (siehe S. 32).
- (1918). „The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum.“ In: *Journal of the American Chemical Society* 40(9), S. 1361–1403. DOI: 10.1021/ja02242a004 (siehe S. 32, 33).
- Leinekugel-le-Cocq, D., M. Tayakout-Fayolle, Y. Le Gorrec und C. Jallut (2007). „A double linear driving force approximation for non-isothermal mass transfer modeling through bi-disperse adsorbents“. In: *Chemical Engineering Science* 62(15), S. 4040–4053. ISSN: 0009-2509. DOI: 10.1016/j.ces.2007.04.014 (siehe S. 109, 111).
- Levenberg, K. (1944). „A Method for the Solution of Certain Non-Linear Problems in Least Squares“. In: *The Quarterly of Applied Mathematics* 2, S. 164–168 (siehe S. 114).
- Lohse, R., S. Göppert, C. Kunis, T. Urbaneck, U. Schirmer und B. Platzer (2008). „Be- und Entladesysteme für thermische Schichtenspeicher: Teil 2 – Untersuchungen des Beladeverhaltens“. In: *Chemie Ingenieur Technik* 80(7), S. 935–943. ISSN: 1522-2640. DOI: 10.1002/cite.200800017 (siehe S. 119).
- Marquardt, D. W. (1963). „An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters“. In: *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics* 11 (2), S. 431–441. ISSN: 0368-4245. URL: <http://www.jstor.org/stable/2098941> (besucht am 05.01.2016) (siehe S. 114).
- Meunier, F. (2004). „Sorptions contribution to climate change control“. In: *Clean Technologies and Environmental Policy* 6(3), S. 187–195. ISSN: 1618-954X. DOI: 10.1007/s10098-003-0226-7 (siehe S. 11).
- Meunier, F., S. C. Kaushik, P. Neveu und F. Poyelle (1996). „A comparative thermodynamic study of sorption systems: second law analysis“. In: *International Journal of Refrigeration* 19(6), S. 414–421. ISSN: 0140-7007. DOI: 10.1016/S0140-7007(96)80113-7 (siehe S. 85).

Literatur

- Meunier, F., P. Neveu und J. Castaing-Lasvignottes (1998). „Equivalent Carnot cycles for sorption refrigeration“. In: *International Journal of Refrigeration* 21(6), S. 472–489. ISSN: 0140-7007. DOI: 10.1016/S0140-7007(97)00084-4 (siehe S. 51).
- Meunier, F., F. Poyelle und M. D. LeVan (1997). „Second-law analysis of adsorptive refrigeration cycles: The role of thermal coupling entropy production“. In: *Applied Thermal Engineering* 17(1), S. 43–55. ISSN: 1359-4311. DOI: 10.1016/1359-4311(96)00019-1 (siehe S. 48, 51, 52, 57, 82, 85).
- Meyer, F. (2015). „Mit Gaswärmepumpen heizen“. In: *BINE Informationsdienst: BINE Projektinfo 03/2015*. Hrsg. von FIZ Karlsruhe – Leibniz-Institut für Informationsinfrastruktur GmbH. ISSN: 0937-8367. URL: http://www.bine.info/fileadmin/content/Presse/Projektinfos_2015/PM_03_2015/PM_0315_internetx.pdf (besucht am 05.01.2016) (siehe S. 82).
- Miltkau, T. und B. Dawoud (2002). „Dynamic modeling of the combined heat and mass transfer during the adsorption/desorption of water vapor into/from a zeolite layer of an adsorption heat pump“. In: *International Journal of Thermal Sciences* 41(8), S. 753–762. ISSN: 1290-0729. DOI: 10.1016/S1290-0729(02)01369-8 (siehe S. 53).
- Minka, T. P. (2001). „Expectation Propagation for Approximate Bayesian Inference“. In: *Proceedings of the 17th Conference in Uncertainty in Artificial Intelligence*. UAI '01. San Francisco, CA, USA: Morgan Kaufmann Publishers Inc., S. 362–369. ISBN: 1-55860-800-1. URL: <http://dl.acm.org/citation.cfm?id=647235.720257> (besucht am 05.01.2016) (siehe S. 37).
- Munz, G., F. Schmidt, T. Núñez und L. Schnabel (2008). „Adsorptionsmaschine mit Wärmespeicher“. Patentanmeld. WO 2008/034561 A3 (DE, EP, US). Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Wissenschaft e.V. eprint: <https://depatinet.dpma.de/DepatisNet/depatinet?action=pdf&docid=W0002008034561A3&xxxfull=1>. URL: <https://patentscope.wipo.int/search/detail.jsf?docId=W02008034561> (besucht am 05.01.2016) (siehe S. 85).
- Myers, A. L. (2002). „Thermodynamics of Adsorption in Porous Materials“. In: *AIChE Journal* 48(1), S. 145–160. ISSN: 1547-5905. DOI: 10.1002/aic.690480115 (siehe S. 18–20).
- Ng, E.-P. und S. Mintova (2008). „Nanoporous materials with enhanced hydrophilicity and high water sorption capacity“. In: *Microporous and Mesoporous Materials* 114(1–3), S. 1–26. ISSN: 1387-1811. DOI: 10.1016/j.micromeso.2007.12.022 (siehe S. 15, 64).
- Nikolaev, K. M. und M. M. Dubinin (1958). „Concerning adsorptional properties of carbon adsorbents 3. A study of adsorption isotherms of gases and vapors on active carbons over a wide interval of temperatures, including the critical region“. English. In: *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of Chemical Science* 7(10), S. 1124–1133. ISSN: 0568-5230. DOI: 10.1007/BF00914939 (siehe S. 34, 35).
- Núñez, T. (2001). „Charakterisierung und Bewertung von Adsorbentien für Wärmetransformationsanwendungen“. Diss. Freiburg, Germany: Fakultät für Physik, Universität Freiburg. URL: <http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:bsz:25-opus-3352> (besucht am 05.01.2016) (siehe S. 24, 25, 34, 53, 190, 191, 193).
- Núñez, T., H.-M. Henning und W. Mittelbach (1999). „Adsorption cycle modeling: Characterization and comparison of materials“. In: *Proceedings of the International Sorption Heat Pump Conference 1999*. (24.–26. März 1999). Munich, Germany, S. 209–217 (siehe S. 36, 192).
- Núñez, T., W. Mittelbach und H.-M. Henning (2007). „Development of an adsorption chiller and heat pump for domestic heating and air-conditioning applications“. In: *Applied Thermal Engineering* 27(13), S. 2205–2212. ISSN: 1359-4311. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2005.07.024 (siehe S. 82).
- Pan, H., J. A. Ritter und P. B. Balbuena (1998). „Examination of the Approximations Used in Determining the Isothermic Heat of Adsorption from the Clausius–Clapeyron Equation“. In: *Langmuir* 14(21), S. 6323–6327. ISSN: 0743-7463. DOI: 10.1021/1a9803373 (siehe S. 27, 29).
- Paulußen, S. (2007). „Adsorptionsmaschine mit Wärmerückgewinnung“. Patentanmeld. WO 2007/065632 A1 (DE, EP, US). SorTech AG. eprint: <https://depatinet.dpma.de/DepatisNet/depatinet?action=pdf&docid=W0002007065632A1&xxxfull=1>. URL: <https://patentscope.wipo.int/search/detail.jsf?docId=W02007065632> (besucht am 05.01.2016) (siehe S. 81, 84).
- Pfafferoth, J. (2000). „Auslegung und Betrieb von Erdwärmetauschern“. In: *HLH – Heizung, Lüftung/Klima, Haustechnik* 51(7), S. 46–52 (siehe S. 82).

- Pfafferott, J., A. Gerber und S. Herkel (1998). „Erdwärmetauscher zur Luftkonditionierung“. In: *gi: Gesundheits-Ingenieur – Haustechnik – Bauphysik – Umwelttechnik* (4), S. 201–213 (siehe S. 82).
- Polanyi, M. (1916). „Adsorption von Gasen (Dämpfen) durch ein festes nichtflüchtiges Adsorbens“. In: *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft* 18, S. 55–80 (siehe S. 22, 34).
- (1920). „Neueres über Adsorption und Ursache der Adsorptionskräfte“. In: *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* 26(17-18), S. 370–374. ISSN: 0005-9021. DOI: 10.1002/bbpc.19200261706 (siehe S. 34).
- Pons, M. (2004). „Irreversibility in energy processes: Non-dimensional quantification and balance“. In: *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics* 29(2), S. 157–175. ISSN: 0340-0204. DOI: 10.1515/jnetdy.2004.010 (siehe S. 49).
- Pons, M., F. Meunier et al. (1999). „Thermodynamic based comparison of sorption systems for cooling and heat pumping“. In: *International Journal of Refrigeration* 22(1), S. 5–17. ISSN: 0140-7007. DOI: 10.1016/S0140-7007(98)00048-6 (siehe S. 48).
- Pons, M. und F. Poyelle (1999). „Adsorptive machines with advanced cycles for heat pumping or cooling applications“. In: *International Journal of Refrigeration* 22(1), S. 27–37. ISSN: 0140-7007. DOI: 10.1016/S0140-7007(97)00042-X (siehe S. 48, 63, 82, 85).
- Press, W. H., S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling und B. P. Flannery (2007). *Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing*. 3. Aufl. New York, NY, USA: Cambridge University Press. ISBN: 978-0-521-88068-8 (siehe S. 113).
- Prognos AG und Öko-Institut e. V. (2009). *Endbericht Modell Deutschland. Klimaschutz bis 2050: Vom Ziel her denken*. Hrsg. von A. Kirchner und F. C. Matthes. URL: <http://www.oeko.de/oekodoc/971/2009-003-de.pdf> (besucht am 05.01.2016) (siehe S. 11).
- Rasmussen, C. E. (2004). „Gaussian Processes in Machine Learning“. In: *Advanced Lectures on Machine Learning*. Hrsg. von O. Bousquet, U. von Luxburg und G. Rätsch. Bd. 3176. Lecture Notes in Computer Science. Berlin, Germany: Springer, S. 63–71. ISBN: 978-3-540-23122-6. DOI: 10.1007/978-3-540-28650-9_4 (siehe S. 36).
- Rasmussen, C. E. und C. K. I. Williams (2006). *Gaussian Processes for Machine Learning*. Hrsg. von T. Dietterich. Adaptive Computation and Machine Learning. <http://mitpress.mit.edu/026218253X>. Cambridge, MA, USA: The MIT Press. ISBN: 978-0-262-18253-9. URL: <http://www.gaussianprocess.org/gpml/> (besucht am 05.01.2016) (siehe S. 36, 190).
- Recknagel, H., E. Sprenger und E.-R. Schramek, Hrsg. (2007). *Taschenbuch für Heizung und Klimatechnik. einschließlich Warmwasser- und Kältechnik*. 73. Aufl. München, Germany: Oldenbourg Industrieverlag. ISBN: 978-3-835-63104-5 (siehe S. 181).
- Riihimäki, J. und A. Vehtari (2010). „Gaussian processes with monotonicity information“. In: *Proceedings of the Thirteenth International Conference on Artificial Intelligence and Statistics*. Sardinia, Italy, S. 645–652 (siehe S. 37).
- Ross, S. und J. P. Olivier (1964). *On physical adsorption*. New York, NY, USA: Interscience Publishers (siehe S. 16).
- Rouquerol, J. et al. (1994). „Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report)“. In: *Pure and Applied Chemistry* 66(8), S. 1739–1758. ISSN: 1365-3075. DOI: 10.1351/pac199466081739 (siehe S. 15).
- Ruthven, D. M. (1984). *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. Wiley-Interscience Publication. London, UK: John Wiley & Sons. ISBN: 978-0-471-86606-0 (siehe S. 15, 16, 18, 19, 26, 31, 34–36, 38–40, 109).
- Sailer GmbH (2015). *Sailer Einschichtvorrichtung: patentierte Schichtkegel-Technologie*. URL: <http://www.sailermbh.de/produkte/sailer-schichtenspeicher/patentierte-schichtkegel-technologie.html> (besucht am 05.01.2016) (siehe S. 87).
- Sailer, R. und W. Sailer (2006). „Speicheranordnung“. Europ. Pat. EP 1076219 B1 (DE, EP). R. Sailer und W. Sailer. eprint: <https://depatisnet.dpma.de/DepatisNet/depatisnet?action=pdf&docid=EP1076219B1&xxxfull=1>. URL: <http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&CC=EP&NR=1076219B1> (besucht am 05.01.2016) (siehe S. 87).

Literatur

- Sasol Germany GmbH (2014). *Produktinformationen zu Marlotherm LH (Datenblatt)*. URL: http://www.sasolgermany.de/fileadmin/images/marlotherm/MARLOTHERM_LH_info_e_.pdf (besucht am 05.01.2016) (siehe S. 91, 129, 140).
- Schicktanzen, M., P. Hügenell und S. Henninger (2012). „Evaluation of methanol/activated carbons for thermally driven chillers, part II: The energy balance model“. In: *International Journal of Refrigeration* 35(3). Refrigeration and Heat Pumping with Sorption Processes, S. 554–561. ISSN: 0140-7007. DOI: 10.1016/j.ijrefrig.2011.03.014 (siehe S. 53).
- Schicktanzen, M. (2013). „Dynamische Modellierung einer Adsorptionskälteanlage unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses von Temperaturfluktuationen“. Diss. Berlin, Germany: Fakultät III – Prozesswissenschaften, Technische Universität Berlin. DOI: 10.14279/depositonce-3553. (Besucht am 05.01.2016) (siehe S. 71, 104, 105, 141, 192, 193, 198).
- Schicktanzen, M. und T. Núñez (2009). „Modelling of an adsorption chiller for dynamic system simulation“. In: *International Journal of Refrigeration* 32(4), S. 588–595. ISSN: 0140-7007. DOI: 10.1016/j.ijrefrig.2009.02.011 (siehe S. 53, 82, 135).
- Schmidt, F. P. (2004). „Optimizing Adsorbents for Heat Storage Applications: Estimation of Thermodynamic Limits and Monte Carlo Simulations of Water Adsorption in Nanopores“. Diss. Freiburg, Germany: Fakultät für Physik, Universität Freiburg. URL: <http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:bsz:25-opus-15069> (besucht am 05.01.2016) (siehe S. 34).
- Schmidt, F. P. et al. (2007). *Netzwerk neue hochporöse Materialien und Systeme zur Energiespeicherung und Wärmetransformation: Projektabschlussbericht*. Abschlussbericht FKZ 01SF0303. Freiburg, Germany: Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme. DOI: 10.2314/GBV:563409398 (siehe S. 190).
- Schwamberger, V., C. Glück, C. Joshi und F. P. Schmidt (2011). „A novel adsorption cycle with advanced heat recovery for high efficiency air-cooled adsorption chillers“. In: *Proceedings of the 23rd IIR International Congress of Refrigeration ICR'11*. (Prague, Czech Republic, 21.–26. Aug. 2011). International Institute of Refrigeration (siehe S. 182).
- Schwamberger, V., C. Glück und F. P. Schmidt (2011). „Modeling and Transient Analysis of a Novel Adsorption Cycle Concept for Solar Cooling“. In: *Proceedings of the 30th biennial ISES Solar World Congress 2011*. (Kassel, Germany, 28. Aug.–2. Sep. 2011). International Solar Energy Society ISES (siehe S. 188).
- Schwamberger, V., C. Joshi und F. P. Schmidt (2011). „Second law analysis of a novel cycle concept for adsorption heat pumps“. In: *Proceedings of the International Sorption Heat Pump Conference ISHPC'11*. (Padua, Italy, 6.–8. Apr. 2011), S. 991–998 (siehe S. 51, 53, 81).
- Schwamberger, V., C. Joshi, H. Taheri und F. P. Schmidt (2010). *Stratisorp: Neuartiges Schichtspeichersystem zur Effizienzsteigerung von Adsorptionswärmepumpen und -kältemaschinen*. Abschlussbericht. Karlsruher Institut für Technologie. URL: <http://www.fachdokumente.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/101574/BWE27005.pdf?command=downloadContent&filename=BWE27005.pdf> (besucht am 05.01.2016) (siehe S. 81, 121, 124, 162).
- Schwamberger, V. und F. P. Schmidt (2012). „Effizienzsteigerung bei Gaswärmepumpen“. In: *et – Energiewirtschaftliche Tagesfragen* 62 (1/2), S. 70–72. ISSN: 0720-6240 (siehe S. 11, 81).
- (2013a). „Estimating the heat capacity of the adsorbate–adsorbent system from adsorption equilibria regarding thermodynamic consistency“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52(47), S. 16958–16965. ISSN: 0888-5885. DOI: 10.1021/ie4011832 (siehe S. 25, 29).
- (2013b). „Smart use of a stratified hot water storage through the coupling to an adsorption heat pump cycle“. In: *Proceedings of the 8th International Renewable Energy Storage Conference and Exhibition IRES 2013*. (Berlin, Germany, 18.–20. Nov. 2013). EuroSolar (siehe S. 81, 188).
- Seubert, B. T., T. P. Fluri und W. J. Platzer (2014). „Numerical Investigation of a High Temperature Stratified Storage with Integrated Steam Generator“. In: *Energy Procedia* 49, S. 1003–1014. ISSN: 1876-6102. DOI: 10.1016/j.egypro.2014.03.108 (siehe S. 124).
- Simonot-Grange, M.-H., F. B.-E. Hannouni und O. Bracieux-Bouillot (1986). „Propriétés physico-chimiques de l'eau adsorbée dans les zéolithes 13X et 4A. II. Capacités thermiques de l'eau adsorbée, du système zéolithe–eau et de la zéolithe anhydre“. Französisch. In: *Thermochimica Acta* 101, S. 217–230. ISSN: 0040-6031. DOI: 10.1016/0040-6031(86)80056-9 (siehe S. 26).

- Sircar, S. und J. R. Hufton (2000). „Why Does the Linear Driving Force Model for Adsorption Kinetics Work?“ English. In: *Adsorption* 6(2), S. 137–147. ISSN: 0929-5607. DOI: 10.1023/A:1008965317983 (siehe S. 106, 111).
- Stoekli, H. F. (2001). „Dubinin’s theory and its contribution to adsorption science“. English. In: *Russian Chemical Bulletin* 50(12), S. 2265–2272. ISSN: 1066-5285. DOI: 10.1023/A:1015054922994 (siehe S. 36).
- Studnitzky, T., O. Andersen, I. Morgenthal, G. Stephani und B. Kieback (2011). „Sintering of aluminium and magnesium alloy fiber structures“. In: *Euro PM 2011 Proceedings. Vol 2: Powder manufacturing & processing, powder injection moulding, miniaturization & nanotechnology, PM lightweight & porous materials, non ferrous PM materials, PM biomaterials*. (Barcelona, Spain). Shrewsbury, UK: European Powder Metallurgy Association (EPMA), S. 345–350. ISBN: 978-1-89907-221-7 (siehe S. 105).
- Taheri, H. (2014). „Numerical Investigation of Stratified Thermal Storage Tank Applied in Adsorption Heat Pump Cycle“. Diss. Fakultät für Maschinenbau, Karlsruher Institut für Technologie. URL: <http://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:swb:90-411143> (besucht am 05.01.2016) (siehe S. 86, 87, 124, 125, 129, 160).
- Taheri, H., F. P. Schmidt und M. Gabi (2015). „Numerical Investigation of Effective Heat Conductivity of Fluid in Charging Process of Thermal Storage Tank“. In: *Open Journal of Fluid Dynamics* 05(01), S. 39–50. ISSN: 2165-3860. DOI: 10.4236/ojfd.2015.51006 (siehe S. 124, 125).
- Tatlier, M., G. Munz, G. Földner und S. K. Henninger (2014). „Effect of zeolite A coating thickness on adsorption kinetics for heat pump applications“. In: *Microporous and Mesoporous Materials* 193, S. 115–121. ISSN: 1387-1811. DOI: 10.1016/j.micromeso.2014.03.017 (siehe S. 195).
- Uyun, A. S., A. Akisawa, T. Miyazaki, Y. Ueda und T. Kashiwagi (2009). „Numerical analysis of an advanced three-bed mass recovery adsorption refrigeration cycle“. In: *Applied Thermal Engineering* 29(14-15), S. 2876–2884. ISSN: 1359-4311. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2009.02.008 (siehe S. 53, 64).
- Verein Deutscher Ingenieure (VDI), Hrsg. (2001). *Thermische Nutzung des Untergrundes. Erdgekoppelte Wärmepumpenanlagen*. 4640-2. Düsseldorf, Germany: Beuth Verlag (siehe S. 182).
- Verein Deutscher Ingenieure (VDI), Hrsg. (2013). *Kurzverfahren zur Berechnung der Jahresheizzahl und des Jahresnutzungsgrads von Sorptionswärmepumpenanlagen. Gas-Wärmepumpen zur Raumheizung und Warmwasserbereitung*. 4650-2. Düsseldorf, Germany: Beuth Verlag (siehe S. 3, 5, 50, 51, 65, 69, 136, 179, 182, 186).
- Verein Deutscher Ingenieure (VDI) (2010). *VDI Heat Atlas*. Hrsg. von VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen. 2nd edition. VDI-Buch. Berlin, Germany: Springer. ISBN: 978-3-540-77876-9. DOI: 10.1007/978-3-540-77877-6 (siehe S. 42, 43).
- Walton, K. S. und M. D. LeVan (2003). „Consistency of Energy and Material Balances for Bidisperse Particles in Fixed-Bed Adsorption and Related Applications“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 42(26), S. 6938–6948. ISSN: 0888-5885. DOI: 10.1021/ie0303855 (siehe S. 27).
- (2005a). „Adsorbed-Phase Heat Capacities: Thermodynamically Consistent Values Determined from Temperature-Dependent Equilibrium Models“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44(1), S. 178–182. ISSN: 0888-5885. DOI: 10.1021/ie049394j (siehe S. 27).
- (2005b). „Development of Energy Balances for Fixed-Bed Adsorption Processes: Thermodynamic Paths, Heat Capacities and Isothermic Heats“. In: *Adsorption* 11(1). 10.1007/s10450-005-5984-6, S. 555–559. ISSN: 0929-5607. DOI: 10.1007/s10450-005-5984-6 (siehe S. 27).
- Wang, R. Z. (2001). „Performance improvement of adsorption cooling by heat and mass recovery operation“. In: *International Journal of Refrigeration* 24(7), S. 602–611. ISSN: 0140-7007. DOI: 10.1016/S0140-7007(01)00004-4 (siehe S. 63).
- Wittstadt, U. (2015). „Hocheffiziente Adsorber – Entwicklung, Bau und Charakterisierung von Adsorberelementen“. Laufende Arbeit. Diss. Freiburg, Germany (siehe S. 105, 106).
- Wittstadt, U., G. Földner, O. Andersen, R. Herrmann und F. P. Schmidt (2015). „A New Adsorbent Composite Material Based on Metal Fiber Technology and Its Application in Adsorption Heat Exchangers“. In: *Energies* 8(8), S. 8431–8446. ISSN: 1996-1073. DOI: 10.3390/en8088431 (siehe S. 105, 107, 195).

Zitierte studentische Arbeiten

- Wittstadt, U., G. Földner, L. Schnabel und F. P. Schmidt (2009). „Comparison of the heat transfer characteristics of two adsorption heat exchanger concepts“. In: *Proceedings of Heat Powered Cycles Conference HPC 2009*. (Berlin, Germany, 7.–9. Sep. 2009) (siehe S. 105).
- Yang, R. T. (1987). *Gas separation by adsorption processes*. Stoneham, MA: Butterworth. ISBN: 978-0-409-90004-0. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/book/9780409900040> (besucht am 05.01.2016) (siehe S. 111).
- Young, D. M. und A. D. Crowell (1962). *Physical Adsorption of Gases*. London, UK: Butterworth (siehe S. 18–20, 26, 28, 32–34).
- Zurigat, Y. H., P. R. Liche und A. J. Ghajar (1991). „Influence of inlet geometry on mixing in thermocline thermal energy storage“. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 34(1), S. 115–125. ISSN: 0017-9310. DOI: 10.1016/0017-9310(91)90179-i (siehe S. 124, 125).
- Zurigat, Y. H., K. J. Maloney und A. J. Ghajar (1989). „A Comparison Study of One-Dimensional Models for Stratified Thermal Storage Tanks“. In: *Journal of Solar Energy Engineering* 111(3), S. 204. ISSN: 0199-6231. DOI: 10.1115/1.3268308 (siehe S. 124).

Zitierte studentische Arbeiten

- Bauer, S. (2014). „Erstellung eines semi-empirischen Effektivmodells zur Abbildung von Vermischungsvorgängen in einem thermischen Schichtspeicher“. Fachgebiet Strömungsmaschinen (FSM), Karlsruher Institut für Technologie. Diplomarbeit (siehe S. 124, 130).
- Franke, C. (2014). „Coupling a Thermally Stratified Storage CFD-Model with a MATLAB System Model for an Analysis of a novel Adsorption Heat Pump System“. Fachgebiet Strömungsmaschinen (FSM), Karlsruher Institut für Technologie. Master's Thesis (siehe S. 123, 130, 186).
- Newton, B. J. (1995). „Modeling of Solar Storage Tanks“. University of Wisconsin-Madison. Master's Thesis. URL: <http://digital.library.wisc.edu/1793/7803> (besucht am 05.01.2016) (siehe S. 125, 127).
- Schönlein, C. (2011). „Auslegung und numerische Untersuchung einer neuartigen Adsorptionskältemaschine für die solare Kühlung“. Fachgebiet Strömungsmaschinen (FSM), Karlsruher Institut für Technologie. Bachelorarbeit (siehe S. 82).
- Schulze, M. (2011). „Auslegung und numerische Untersuchung einer neuartigen Adsorptionswärmepumpe für den Heizfall“. Fachgebiet Strömungsmaschinen (FSM), Karlsruher Institut für Technologie. Bachelorarbeit (siehe S. 82, 101).
- Tallafuss, F. (2012). „Thermodynamische Untersuchung und Parametervariation einer neuartigen Adsorptionswärmepumpe“. Fachgebiet Strömungsmaschinen (FSM), Karlsruher Institut für Technologie. Studienarbeit (siehe S. 130).
- Thomsen, L. (2012). „Geometrieparametervariation eines Adsorberwärmetauschers für eine Adsorptionswärmepumpe“. Fachgebiet Strömungsmaschinen (FSM), Karlsruher Institut für Technologie. Studienarbeit (siehe S. 200, 201).