

Hochschule Merseburg
University of Applied Sciences



Fachbereich Ingenieur- und Naturwissenschaften

Fachgebiet: thermische Verfahrenstechnik

Bachelorarbeit

Zur Erlangung des Grades Bachelor of Engineering (B.Eng)

von Clemens Heiland

Geboren am: 19.06.1992

in: Leipzig

Thema: Charakterisierung und Bewertung neuartiger Zeolith-Adsorberwärmeübertrager mit hochporösen Oberflächen für sorptive Wärmetransformationsprozesse

Erstprüfer: Prof. Dr.-Ing Thomas Martin

Zweitprüfer: Dipl.-Ing. Ingo Daßler

Merseburg, 10.09.2015

Aufgabenstellung
für die Bachelorarbeit (B. Eng.)
von Herrn Clemens Heiland
(Matrikel 19587)

Thema: **Charakterisierung und Bewertung neuartiger Zeolith-
Adsorberwärmetauscher mit hochporösen Oberflächen für sorp-
tive Wärmetransformationsprozesse**

Betreuer: Prof. Dr.-Ing. Thomas Martin
 Dipl.-Ing. Ingo Daßler (SorTech AG)

Aufgabenstellung

Bewertung von Prototyp-Adsorberwärmetauscher mit Metallfaserstrukturen für Wärmepumpen- und Klimakälteanwendungen auf Basis eines Adsorptionsprozesses

Schwerpunkte

1. Mess- und steuertechnische Anpassung eines Teststandes zur Charakterisierung der Adsorptionskinetik und des sorptiven Umsatzes
2. Vermessung und Bewertung von Prototyp-Adsorberwärmetauscher
3. Vermessung und Bewertung von Adsorptionsmodulen für Wärmepumpen- und Klimakälteanwendungen

abzugebende Exemplare: 2 + PDF-Datei



.....
Frau Prof. Walter
Vorsitzender des Prüfungsausschusses



.....
Herr Prof. Martin
Themenstellender Hochschullehrer

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	III
Abbildungsverzeichnis.....	V
Tabellenverzeichnis.....	VII
Abkürzungsverzeichnis.....	VIII
1 Zielstellung und Motivation	1
2 Grundlagen der Adsorptionstechnologie.....	2
2.1 Phasengleichgewicht reiner Stoffe	2
2.2 Adsorption.....	4
2.3 Kreisprozesse	8
2.3.1 Der Carnot-Prozess und die Kompressionskältemaschine	8
2.3.2 Thermisch angetriebene Kältemaschinen.....	10
2.3.3 Vergleich von Adsorptionskältemaschinen und Absorptions-kältemaschinen ..	14
2.3.4 Die Adsorptionskältemaschinen der SorTech AG.....	15
3 Adsorbercharakterisierung	17
3.1 Ziel der Charakterisierung der Adsorber.....	17
3.2 Aufbau des Teststandes zur Adsorbercharakterisierung	17
3.3 Adsorptionscharakteristik und Adsorptionslimitierung.....	19
3.4 Aufbau der Adsorberwärmeübertrager	24
3.5 Optimierung des Teststandes zur Adsorbercharakterisierung	25
3.5.1 Gravimetrische Messeinrichtung	25
3.5.2 Isobare Prozessführung	28
3.6 Ergebnisse der Optimierung.....	34
4 Modulcharakterisierung	35
4.1 Aufbau eines Adsorber-Kondensator/Verdampfer-Moduls.....	35
4.2 Notwendigkeit und Aussagekraft der Modulvermessung	35
4.3 Verlauf der Modulvermessung.....	36

5	Fazit	45
6	Ausblick.....	46
	Anhangverzeichnis	47
	Literaturverzeichnis	50

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Die Dampfdruckkurve in einem p-T-Diagramm	3
Abbildung 2: Schematische Darstellung des chemisorbierten und des physisorbierten Zustands von Wasser an SiO ₂	5
Abbildung 3: Adsorptionsisotherme nach Langmuir.....	7
Abbildung 4: gemessene Adsorptionsisotherme	7
Abbildung 5: Der Carnot-Prozess im p-V-Diagramm.....	9
Abbildung 6: Prozessschaltbild einer Kompressionskältemaschine	10
Abbildung 7: Prozessschaltbild einer AbKM	12
Abbildung 8: Prozessschaltbild einer AdKM	13
Abbildung 9: Energieflussbild (Sankey-Diagramm).....	13
Abbildung 10: Aufbau eines Adsorber-Verdampfer/Kondensator Moduls	15
Abbildung 11: Aufbau eines Kälteaggregats des Typs "eCoo"	16
Abbildung 12: Aufbau der Adsorbercharakterisierung (vereinfachte Darstellung)	18
Abbildung 13: Prozessschaltbild des Teststands zur Adsorbercharakterisierung.....	18
Abbildung 14: Beispiel eines idealen Beladungsverlaufs	20
Abbildung 15: Beladungsverlauf eines Adsorberwärmeübertragers.....	21
Abbildung 16: Druckverlauf während der Adsorption	22
Abbildung 17: Struktur eines Rippenrohrs	22
Abbildung 18: Einfluss des Verdampferfüllstands auf die Verdampferleistung.....	23
Abbildung 19: Bild eines mit Fasernversehenen Aluminiumwärmeübertragers.....	25
Abbildung 20: Massesignal der Lastzellen.....	26
Abbildung 21: Gegenüberstellung der Beladungsverläufe aus Energiebilanz und Lastzellen	27
Abbildung 22: Gegenüberstellung der Gleichgewichtsbeladungen aus Energiebilanz- und Lastzellenmessung.....	28
Abbildung 23: Massesignal der Lastzellen unter Verwendung des Proportionaldruckregelventils.....	29
Abbildung 24: Massesignal der Lastzellen der ersten Sekunden nach Start der Messung....	30
Abbildung 25: Vergleich erreichter Gleichgewichtsbeladungen.....	31
Abbildung 26: Vergleich der Zeitkonstanten	32
Abbildung 27: Gegenüberstellung der Beladungsverläufe	33
Abbildung 28: Druckverlauf mit Proportionaldruckregelventil	34
Abbildung 29: Temperaturverlauf eines Moduls.....	37
Abbildung 30: Kühlleistung während einer Modulvermessung	38
Abbildung 31: Beladungsverlauf einer Modulvermessung (200 Sekunden)	39

Abbildung 32: Kälteleistung des Verdampfers während eines 300 Sekunden Halbzyklus.....	40
Abbildung 33: Beladungsverlauf bei der Modulvermessung (300 Sekunden)	41
Abbildung 34: Leistungsübersicht nach 200 und 300 Sekunde.....	41
Abbildung 35: Druckverlauf des Moduls bei 200 Sekunden Zykluszeit	42
Abbildung 36: Abfolge eines kompletten Zyklus inklusive Wärmerückgewinnung.....	44

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Vergleich AdKM und AbKM.....	14
---	----

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
AbKM	Absorptionskältemaschine
AdKM	Adsorptionskältemaschine
ADS	Adsorption
COP	Coefficient of Performance
d.h.	das heißt
DES	Desorption
EB	Energiebilanz
ebd.	ebenda
EER	Energy Efficiency Ratio
Gl.	Gleichung
HT	High-Temperature
KM	Kältemaschine
LT	Low-Temperature
LZ	Lastzelle
MT	Middle-Temperature
\dot{n}	Molenstrom
PDRV	Proportionaldruckregelventil
S.	Seite
VER	Verdampfer
vgl.	vergleiche
WT	Wärmeübertrager
z.B.	zum Beispiel

1 Zielstellung und Motivation

Die SorTech AG hat sich auf die Herstellung von Adsorptionskältemaschinen spezialisiert. Dabei werden neben Silikagel auch Zeolithe als Sorptionsmittel in den Kühlaggregaten eingesetzt. Neben der Herstellung der Maschinen beschäftigt sich die SorTech AG auch mit der Forschung und Entwicklung immer leistungsstärkerer Maschinen. Ein Optimierungsziel neben der Leistung selbst, ist die Verringerung der baulichen Maße eines kompletten Kälteaggregats bei konstanter Kälteleistung. Mit Hilfe neuer Wärmeübertrager und optimierter Strömungsführung innerhalb des Wärmeübertragers soll eine kleinere leistungsfähige Zeolithkältemaschine entstehen. Außerdem ist die Oberflächenstruktur der mit Zeolith zu beschichtenden Fläche für die Kinetik und Leistung von hoher Bedeutung. Bei den Recherchen stellte sich die Beklebung der Wärmeübertragerflächen mit einer Faserstruktur als besonders geeignet heraus. Diese ermöglicht es, auf eine kleine Fläche mehr Zeolith aufzubringen als die bisherige Bauweise mit Lamellenwärmeübertragern. Diese Wärmeübertrager können nur unzureichend untersucht werden, da der Teststand zur Charakterisierung der Adsorberwärmeübertrager durch seine Limitierung die Untersuchung verfälscht. Aus diesem Grund sind Umbaumaßnahmen vorgenommen worden, die diese Limitierung aufheben sollen.

Ziel dieser Arbeit ist es, die messtechnische Anpassung des Teststandes durchzuführen und zu dokumentieren. Weiterhin sollen neuartige Zeolithadsorber vermessen und bewertet werden. Neben der Aufnahme von Kennwerten der Kinetik und des sorptiven Umsatzes, sollen die Adsorber auch hinsichtlich der Leistung in Adsorptionsmodulen untersucht werden. Ziel der neuen Generation von Zeolithkältemaschinen soll eine Leistung von mindestens 8,0 kW, eine Leistungsdichte von 120 Watt pro Liter Modulvolumen sowie ein COP von 0,50 sein.

2 Grundlagen der Adsorptionstechnologie

2.1 Phasengleichgewicht reiner Stoffe

Als Phase wird ein Gebiet bezeichnet, in dem alle Zustandsgrößen gleich und vom Ort unabhängig sind.¹ Für die Adsorption sind vor allem die flüssige Phase und die Gasphase von besonderem Interesse. Das als reiner Stoff anzunehmende Kältemittel Wasser wird in einem Kreisprozess (siehe Abschnitt 2.3) von der flüssigen in die gasförmige Phase und später von der gasförmigen in die flüssige überführt. Die feste Phase ist bei dem Adsorptionsprozess nicht relevant.

„Befindet sich ein [...] System in Bezug auf alle in ihm möglichen Stoffwandlungsprozesse im thermodynamischen Gleichgewicht, so kann es nicht beliebig viele Phase nebeneinander enthalten“.² Ein thermodynamisches Gleichgewicht liegt vor, wenn sich das System im thermischen, mechanischen und chemischen Gleichgewicht befindet. D.h. es fließen keine Wärmeströme und keine Stoffströme im System bzw. zwischen System und Umgebung. Außerdem sind im System die Temperaturen und Drücke überall gleich. Sind mehrere Phasen vorhanden, wird von einem Phasengleichgewicht gesprochen.³ Je nach Anzahl der Komponenten (Stoffe) im System kann nur eine bestimmte Anzahl von Phasen gleichzeitig koexistieren.⁴ Wie viele Phasen unter welchen Bedingungen koexistieren können, wird in dem Gibbs'schen Phasengesetz (Gl. [1]) beschrieben.

$$F = K + 2 - P \quad [1]$$

„Die Symbole haben folgende Bedeutungen:

P: Anzahl der Phasen des Systems,

K: Anzahl der Komponenten des Systems,

F: Anzahl der Freiheiten des Systems“⁵

Dabei sind mit Freiheiten intensive Zustandsgrößen gemeint, „ die frei wählbar oder willkürlich veränderbar sind, ohne daß sich P ändert“.⁶ Dies gilt unter der Voraussetzung, dass Druck, Temperatur und Zusammensetzung den Zustand jeder Phase eindeutig bestimmen.⁷ Da es sich um einen reinen Stoff handelt, ist $K=1$. Außerdem sind in diesem

¹ vgl. Labuhn, et al., 2012 S. 30

² Möbius & Dürselen, 1982, S. 182

³ vgl. Labuhn & Romberg, 2012, S. 229 f.

⁴ vgl. Möbius & Dürselen, 1982, S. 182

⁵ Möbius & Dürselen, 1982, S. 183

⁶ ebd.

⁷ vgl. Möbius & Dürselen, 1982, S. 182

betrachteten Adsorptionsprozess zwei Phasen vorhanden. Demnach ergibt sich durch einsetzen in Gl. [1]:

$$F = 1 + 2 - 2 = 1. \quad [2]$$

Bei Vorhandensein von nur einem Stoff kann sich die Zusammensetzung nicht ändern und damit gibt es nur noch zwei Größen die den Zustand der Phasen beschreiben: der Druck und die Temperatur.

Da es sich bei dem Dampf in einem Einphasensystem in einem geschlossenen Behälter um gesättigten Dampf handelt, ist der Dampfdruck ausschließlich von der Temperatur abhängig und es bleibt nur noch die Temperatur als Freiheitsgrad übrig.⁸ Die Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Temperatur wird im p-T-Diagramm deutlich.

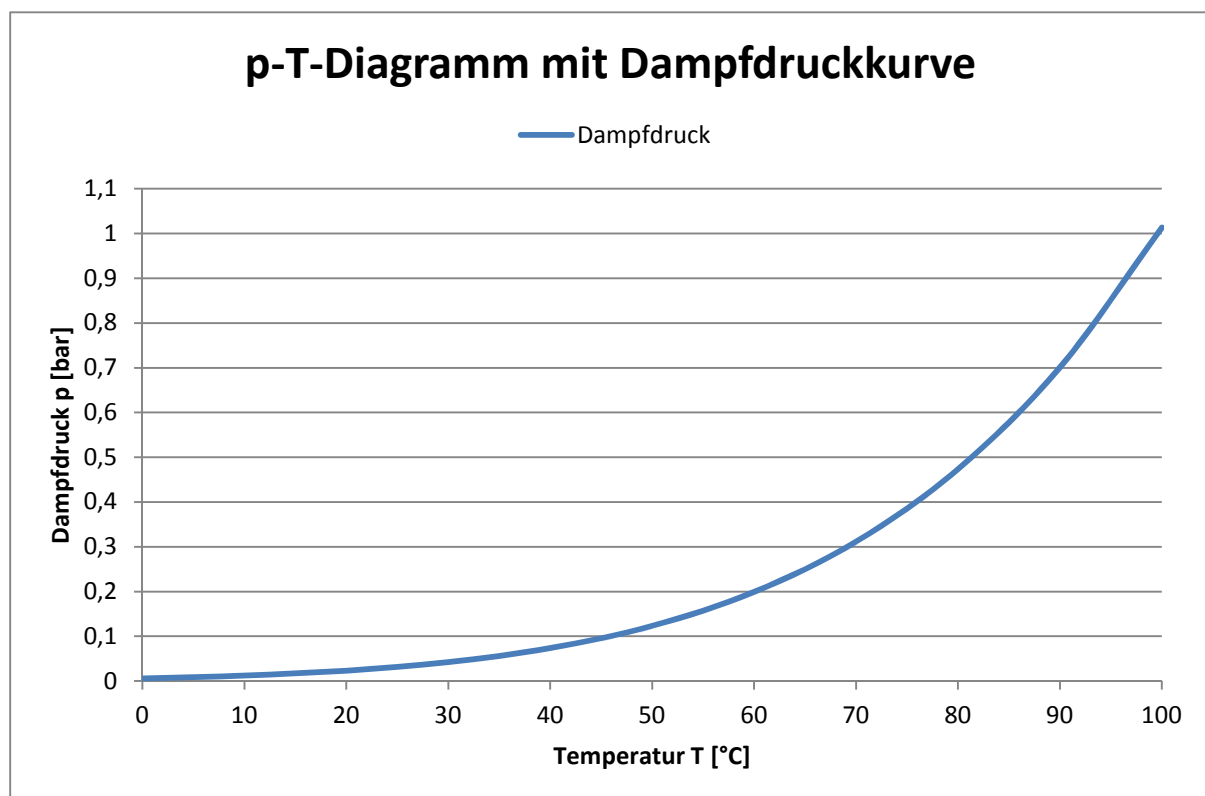


Abbildung 1: Die Dampfdruckkurve in einem p-T-Diagramm
(Quelle: eigene Darstellung)

Der Verlauf des Dampfdruckes wird hier durch die Antoine-Gleichung dargestellt.

$$\log \left[\frac{p_s}{\text{bar}} \right] = A - \frac{B}{C + \frac{t_s}{^\circ\text{C}}} \quad [3]$$

⁸ vgl. Brdicka, 1973, S. 259

Dabei wird der Dampfdruck p_s in bar und die Siedetemperatur t_s in °C angegeben. Die Werte der Konstanten A, B und C sind stoffabhängig und entsprechen für diese Berechnung den Werten aus Anhang 1⁹

Damit wird deutlich, dass in einem System mit nur einer Komponente das Gleichgewicht nur von einer (intensiven) Größe, nämlich der Temperatur, abhängig ist. Durch die Antoine-Gleichung kann jeder Temperatur ein Gleichgewichtsdruck zugewiesen werden: der Dampfdruck.

2.2 Adsorption

„Unter Adsorption [...von lat. adsorptio, von adsorbere „(an)saugen“] versteht man die Anlagerung und Bindung von Gas und Flüssigkeitsmolekülen an der Oberfläche grenzflächenaktiver Feststoffe“.¹⁰ Der umgekehrte Vorgang wird Desorption genannt¹¹.

Zur Beschreibung von Adsorptionsvorgängen wird folgende Terminologie verwendet¹²:

- Der zu adsorbierende, flüssige oder gasförmige Stoff wird *Adsorptiv* genannt.
- Ist der Stoff schon im adsorbierten Zustand, nennt man ihn *Adsorbat*.
- Der adsorbierende, feste Stoff wird *Adsorbens* genannt.

Nach der Art der Kräfte, die zwischen den adsorbierten Teilchen und dem Adsorbens wirken, unterscheidet man zwischen der physikalischen Adsorption (Physisorption) und der chemischen Adsorption (Chemisorption).¹³ Die „Physisorption erfolgt [...] vorwiegend aufgrund Van-der-Waalscher Kräfte“¹⁴, während bei der Chemisorption chemische Veränderungen auftreten und echte chemische Verbindungen gebildet werden können.¹⁵ Die Art der Bindung lässt sich wie in Abb. 2 darstellen.

⁹ vgl. Labuhn & Romberg, 2012, S. 40

¹⁰ Ignatowitz, 2013, S. 400

¹¹ vgl. Möbius & Dürselen, 1982, S. 270

¹² vgl. ebd.

¹³ vgl. Brdicka, 1973, S. 541

¹⁴ Nickel, 2011, S. 303

¹⁵ vgl. Nickel, 2011, S. 303

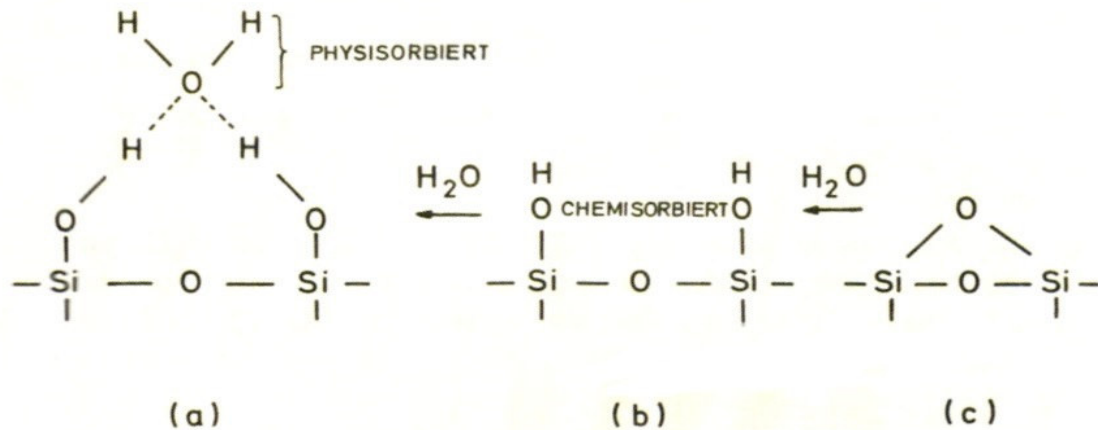


Abbildung 2: Schematische Darstellung des chemisorbierten und des physisorbierten Zustands von Wasser an SiO₂.
 (Quelle: Hauffe, Morrison, 1974, S.38)

Schema c zeigt eine Siliziumoxidstruktur vor der Wasseradsorption. Durch die Zufuhr von Wasser (Schema b) findet eine Sorption statt, die das Wasser chemisorbiert. Gelangt mehr Wasser an die Siliziumstruktur, kommt es zur Physisorption, wie in Schema a zu sehen ist.

Bei dem hier behandelten Prozess der Adsorptionskältemaschine findet vorwiegend die Physisorption statt. Zur Beschreibung der Physisorption setzte Irving Langmuir „ein dynamisches Gleichgewicht zwischen der Gasphase“¹⁶ und der adsorbierten Phase voraus. Das bedeutet, dass gleich viele Moleküle adsorbiert und desorbiert werden.¹⁷ Demnach muss der Molenstrom der adsorbierenden Moleküle (\dot{n}_{ads}) genauso groß sein wie der Molenstrom der desorbierenden Moleküle (\dot{n}_{des}). Dies geht auch aus der Gleichung [4] hervor.

$$\dot{n}_{ads} = \dot{n}_{des} \quad [4]$$

Die desorbierte Menge ist dabei proportional dem noch freien Flächenanteil der Adsorbensoberfläche und dem Partialdruck der Gaskomponente. Der von Adsorbatmolekülen bedeckte Flächenanteil, auch Bedeckungsgrad genannt, stellt die relative Beladung dar und hat ein großes Theta Θ als Formelzeichen. Folglich beschreibt $1-\Theta$ den noch freien Teil der Oberfläche. Diese Annahme setzt voraus, dass folgende Regeln gelten:

- Die Gasmoleküle lagern sich nur in einer monomolekularen Schicht am Adsorbens an.
- Alle besetzbaren Adsorptionsplätze sind energetisch gleichwertig
- Es bestehen keine Wechselwirkung zwischen den Adsorbatmolekülen

¹⁶ Núñez, 2001, S. 10

¹⁷ Vgl. auch zum Folgenden: Núñez, 2001 S. 10

- Nur eine Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Adsorbat ist für die Adsorption verantwortlich

Mit der Geschwindigkeitskonstante k_{ads} lässt sich die Adsorptionsrate wie folgt darstellen:

$$\dot{n}_{ads} = k_{ads} * (1 - \theta) * p \quad [5]$$

Die Desorptionsrate ist ähnlich wie die Adsorptionsrate proportional zum belegten Flächenanteil und einem Druck p_{ads} . Dabei ist p_{ads} ein hypothetischer Druck der adsorbierten Phase. Bei diesem Druck besitzen die adsorbierten Moleküle genügend Energie, um die Adsorptionsenthalpie h_{ads} zu überwinden und wieder in den Gasraum desorbiert zu werden.

$$\dot{n}_{des} = k_{des} * \theta * p_{ad} \quad [6]$$

Wenn nun die Adsorptionsenthalpie h_{ads} in eine Bindungsenthalpie h_b und eine Verdampfungsenthalpie h_v zerlegt wird, kann p_{ads} durch den Sättigungsdampfdruck p_s ausgedrückt werden.

$$p_s = \exp\left(\frac{-h_v}{RT}\right) \quad [7]$$

Für p_{ads} ergibt sich

$$p_{ads} = \exp\left(\frac{-h_{ads}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-(h_v+h_b)}{RT}\right) = p_s * \exp\left(\frac{-h_b}{RT}\right) \quad [8]$$

Durch die Darstellung des Drucks mit Hilfe der relativen Luftfeuchtigkeit φ mit $\varphi = \frac{p}{p_s}$ ergibt sich aus den Ausdrücken für die Ad- und Desorptionsrate (Gl. [5] und Gl. [6]) und der Gleichgewichtsbedingung (Gl. [4]) für eine vorgegebene Temperatur die Langmuir'sche Adsorptionsisotherme:

$$\theta = \frac{b * \varphi}{1 + b * \varphi} \quad [9]$$

Dabei entspricht die Konstante b :

$$b = \frac{k_{ads}}{k_{des}} * \exp\left(\frac{h_b}{RT}\right) \quad [10]$$

In Abb. 3 wird der generelle Verlauf einer solcher Adsorptionsisotherme gezeigt und auch die Abhängigkeit der Beladung von Druck und Temperatur deutlich.

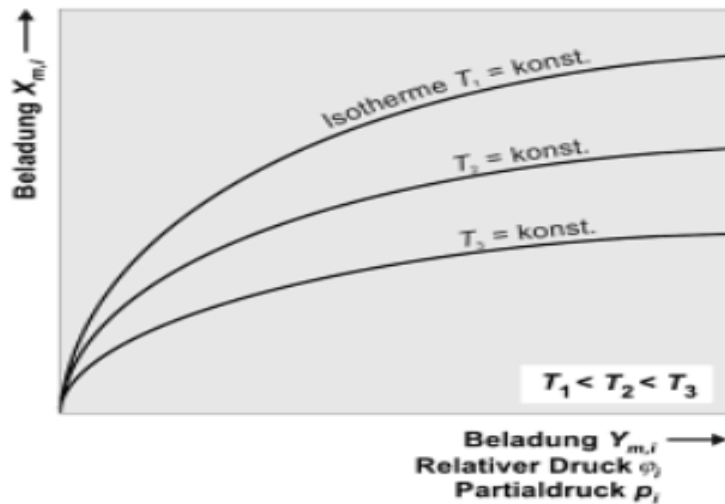


Abbildung 3: Adsorptionsisotherme nach Langmuir
 (Quelle: Schwister/Leven, 2014, S. 365)

Mit zunehmenden Druck und abnehmender Temperatur nimmt die Beladung zu, d.h. die Adsorption wird dadurch begünstigt. Hohe Temperaturen und niedrige Drücke verschieben hingegen das Gleichgewicht auf die Seite der Desorption. Diese Isothermen sind charakteristisch für jedes Adsorbens. Die SorTech nimmt diese Isothermen an einer gesonderten Apparatur für jeden Adsorberwärmeübertrager (vgl. Abschnitt 2.3.4) auf. Die ermittelten Isothermen entsprechen diesem Langmuir'schen Verlauf, was in Abb. 4 deutlich wird.

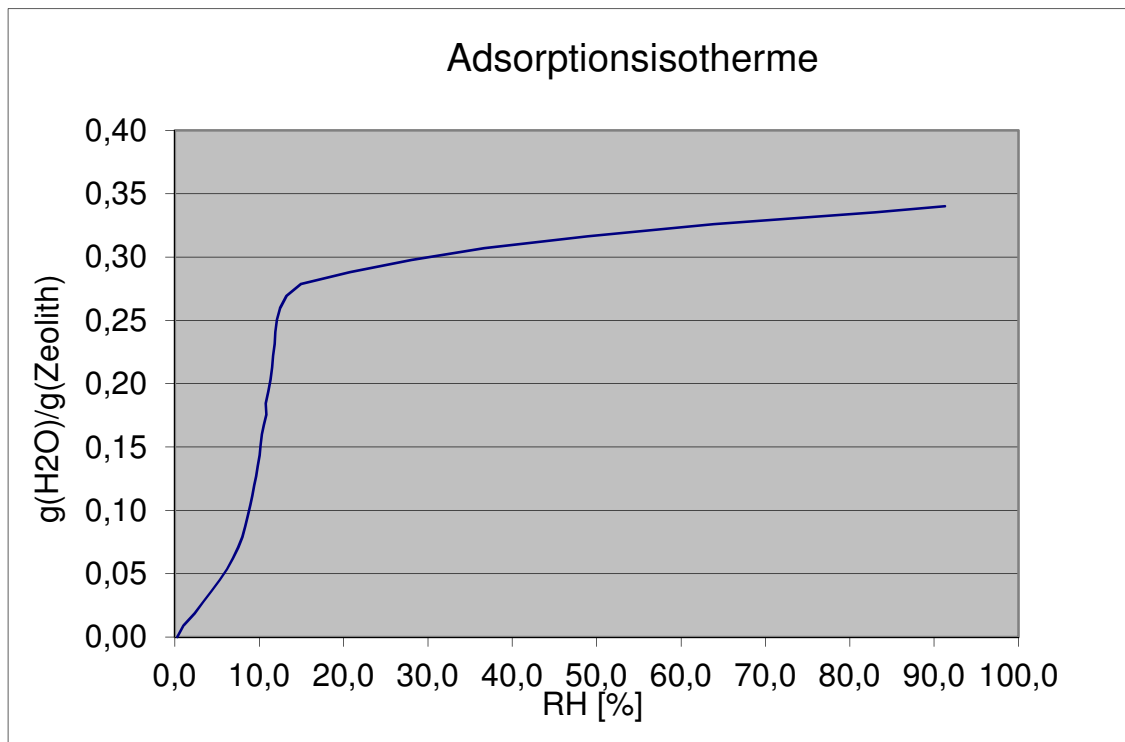


Abbildung 4: gemessene Adsorptionsisotherme
 (Quelle: SorTech AG, unveröffentlichtes Dokument)

Damit wird die obige Aussage, dass es sich bei der Adsorption der Adsorptionskältemaschine hauptsächlich um Physisorption handelt, bestätigt.

Anhand dieser Isotherme ist es möglich Vorhersagen zu treffen, bei welchen Temperaturen welche Umsätze möglich sind. Die Isotherme wurde bei 35 °C erstellt, das entspricht 56,2 mbar. Bei einer Verdampfer Temperatur von 15 °C (17 mbar) entspricht das einer Feuchtigkeit (RH) von 30,2 %. Bei 30% Feuchtigkeit nimmt der Adsorber ca. 30 % der Adsorbensmasse auf. Das entspricht bei durchschnittlich 3,0 kg Adsorbens 0,9 kg. Diese sind allerdings nur durch die tatsächlich isotherme Vermessung und Desorption bei 120 °C zu erreichen. Dies waren die Ausgangsbedingungen dieser Messung. Bei geringeren Desorptionstemperaturen verbleibt entsprechend eine Restfeuchte im Adsorbens. Dadurch kommt eine bestimmte Vorbeladung des Adsorbers zustande, die die Messungen mit geringeren Desorptionstemperaturen beeinflussen.

Als Adsorbens wird bei Kältemaschinen der eCoo-Serie (vgl. Abschnitt 2.3.2) Silikagel verwendet. Silikagel besteht aus Siliziumoxid und wird in Form von feinkörnigem Granulat auf die Oberfläche des Adsorberwärmeübertragers aufgebracht. Die Kältemaschinen des Typs eZea sind mit Zeolithen beschichtet. Diese erzeugen durch eine Kristallstruktur die zur Adsorption benötigen großen Oberflächen. Der Zeolith besteht aus einer Mischung an Siliziumoxid (SiO_2), Aluminiumoxid (Al_2O_3) und Phosphorpentoxid (P_2O_5) und wird in einem patentierten Verfahren auf die Oberfläche des Wärmeübertragers aufkristallisiert.

2.3 Kreisprozesse

In jedem Kreisprozess durchläuft ein Arbeitsfluid eine Reihe von Zustandsänderungen. Dabei erreicht es immer wieder seinen Anfangszustand. Diese Kreisprozesse werden im Wesentlichen zur Gewinnung von Arbeit in Kraft- und Arbeitsmaschinen oder zur Transformation von Wärme auf ein höheres Temperaturniveau verwendet. Letzteres erfolgt in Wärmepumpen und Kältemaschinen.¹⁸

2.3.1 Der Carnot-Prozess und die Kompressionskältemaschine

Bei allen Energiewandlungsprozessen gehen mindestens ein Wärmestrom in das System hinein und mindestens einer hinaus. Außerdem geht auch eine Leistung, abhängig von der Anwendung, entweder hinein oder heraus aus dem System.¹⁹ Ist der Nutzen eine Leistung und der Aufwand Wärme, ist von Wärme-Kraft-Prozessen die Rede. Wird Leistung als Aufwand und ein Wärmestrom als Nutzen verwendet, spricht man von einer Wärmepumpe oder einer Kältemaschine. Bei Kreisprozessen gelangt das Arbeitsmedium nach einer bestimmten Zeit wieder an eine Stelle, an der es schon einmal gewesen ist. Bei stationären

¹⁸vgl. Kretschmar & Kraft, 2011

¹⁹vgl. auch zum Folgenden: Labuhn & Romberg, 2012, S. 153

Prozessen heißt das, „dass es an jeder Stelle denselben Zustand haben muss, wie beim letzten Aufenthalte an eben dieser Stelle“.²⁰ Damit das gegeben ist, finden im idealisierten Kreisprozess von Carnot folgende Zustandsänderungen des Arbeitsmediums statt:

1→2: isotherme Wärmeaufnahme

2→3: adiabate und reversible (isentrop) Expansion

3→4: isotherme Wärmeabgabe

4→1: isentrope Verdichtung (Kompression)

Diese Abfolge der Zustandsänderungen wird nun immer wieder wiederholt. Das ergibt dann einen geschlossenen Prozess, wie er Abb.5 zu entnehmen ist.

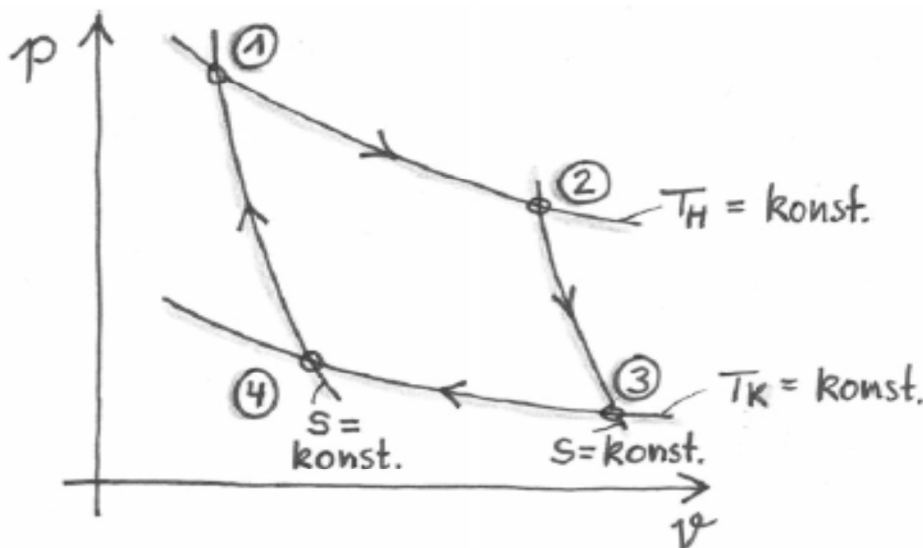


Abbildung 5: Der Carnot-Prozess im p-V-Diagramm
(Quelle: Labuhn, et al., 2012 S. 167)

Der abgebildete Prozess ist ein rechts laufender Prozess, was an der Richtung der Pfeile zu erkennen ist. Das entspricht einem Wärme-Kraft-Prozess. Um diesen Prozess realisieren zu können, müssten allerdings alle Prozesse unendlich langsam ablaufen und die Apparate unendlich groß sein. Daher wird nur ein theoretischer, idealisierter Ablauf durch den Carnot-Prozess dargestellt.

Bei allen Kältemaschinen handelt es sich allerdings um links laufende Prozesse. D.h. die Prozesse laufen in der umgekehrten Reihenfolge ab.

²⁰ Labuhn & Romberg, 2012, S. 154

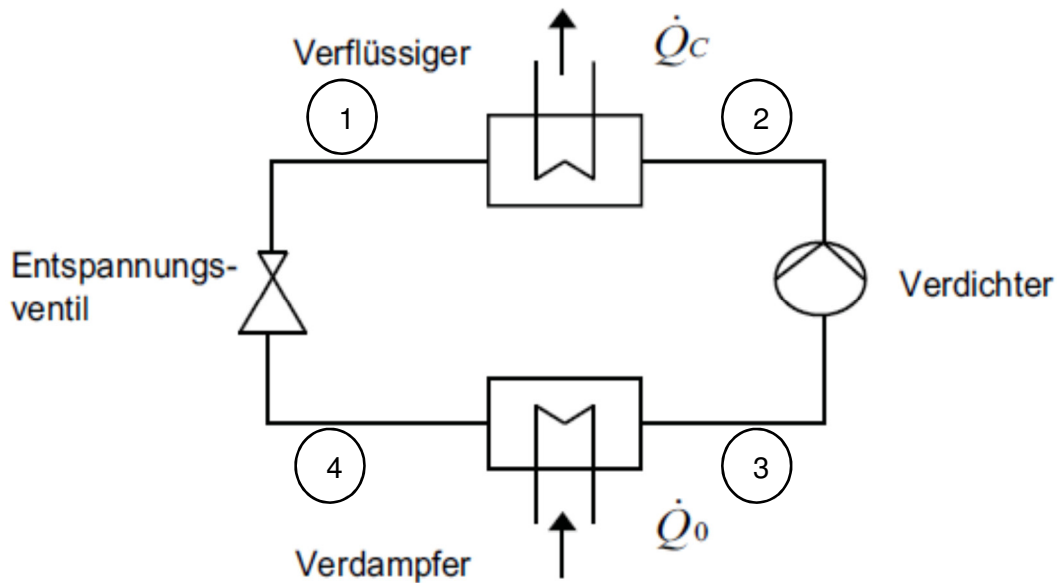


Abbildung 6: Prozessschaltbild einer Kompressionskältemaschine
(Quelle: Energieeffizienz in der Gewerbe-, Prozess- und Großkälte, 2010 S. 20)

Bei einer Kompressionskältemaschine ist dies leicht nachzuvollziehen. Wie in Abb. 6 zu erkennen ist durchläuft das Arbeitsmedium (Kältemittel) den in Abb. 5 abgebildeten Carnot-Prozess in umgekehrter Reihenfolge. Der Druck wird von 1 nach 4 durch eine Drossel gesenkt, dadurch sinkt auch die Temperatur. Anschließend wird verdampft, was bei einer konstanten Temperatur abläuft. Danach wird der Druck durch den Verdichter erhöht und am Verflüssiger kondensiert das Kältemittel bei höheren Temperaturen als im Verdampfer wieder, was ebenfalls isotherm verläuft. Dabei muss die Verdampfungswärme \dot{Q}_0 zugeführt und die Kondensationswärme \dot{Q}_c abgeführt werden. Die für die Druckerhöhung erforderliche Arbeit wird durch den Verdichter eingetragen, die elektrisch betrieben wird. Als Kältemittel werden häufig halogenierte Kohlenwasserstoffe verwendet, die in der Atmosphäre zur Erderwärmung beitragen können.

Neben elektrisch angetriebenen Kältemaschinen gibt es auch thermisch angetriebene Maschinen. Diese nutzen eine bestehende Wärmequelle um den Druckunterschied zu generieren.

2.3.2 Thermisch angetriebene Kältemaschinen

Zwei wichtige Vertreter von thermischen Kältemaschinen sind die Absorptionskältemaschine (AbKM) und die Adsorptionskältemaschine (AdKM). Bei beiden Varianten wird der Verdichter durch mehrere Komponenten ersetzt, die die Verdichtung thermisch vornehmen. Um diese Prozesse realisieren zu können, sind drei Temperaturniveaus notwendig. Diese werden in verschiedenen Wasserkreisläufen realisiert.

- Ein Kaltwasserkreislauf (Low-Temperature, kurz: LT), der zur Kühlung des zu kühlenden Objekts verwendet wird (entspricht Verdampfer Temperatur).

- Einen Rückkühlkreislauf (middle-Temperature, kurz: MT) der die entstehende Abwärme, die bei Kondensation und Ad- bzw. Absorption entstehen, abführt (entspricht der Kondensator- und Ad- bzw. Absorptionstemperatur).
- Ein Antriebskreislauf (high-Temperature, kurz: HT) der die Wärme zuführt, die zur Desorption bzw. beim Austreiben benötigt wird.

Als HT-Quelle dienen beispielweise Solarthermieranlagen, Nah- oder Fernwärme, Prozesswärme oder Abwärme eines Blockheizkraftwerks. Durch die Nutzung dieser Wärmequellen zur Kälteerzeugung wird der Wirkungsgrad der Quellen erhöht. Außerdem wird der Stromverbrauch durch die Nutzung thermischer Quellen um bis zu 90% gesenkt.²¹

Wie auch bei der Kompressionskältemaschine, bei der die Leistungsziffer ein Maß für die Effizienz ist, gibt es das Wärmeverhältnis für thermische Kältemaschinen. Die Leistungsziffer ϵ , die auch als EER (energy efficiency ratio) oder als COP (coefficient of performance) bezeichnet wird, stellt das Verhältnis von Kälteleistung zur benötigten elektrischen Leistung dar [11]. Das Wärmeverhältnis ζ hingegen, auch als thermischer COP bezeichnet, beschreibt das Verhältnis von Kälteleistung zur Antriebsleistung [12].²²

$$EER = \frac{\dot{Q}_0}{P_{el}} \quad [11]$$

$$COP_{th} = \frac{\dot{Q}_0}{\dot{Q}_A} \quad [12]$$

Das Wärmeverhältnis bzw. die Leistungsziffer stellen keinen Wirkungsgrad dar, da der Energieverbrauch für die Stromerzeugung bzw. für die Erzeugung der (Ab-)Wärme nicht mit einbezogen wird. Sie dienen der Bewertung des Kompressionskälte- oder Ad- bzw. AbKM-Prozesses, „berücksichtigen aber nicht die unterschiedliche Wertigkeit der verschiedenen Energieformen“.²³

Die Absorptionskältemaschine

Unter Absorption versteht man die Aufnahme eines Gases in eine Flüssigkeit.²⁴ Bei der Absorptionskältemaschine wird das verdampfte Kältemittel im Absorber vom Absorbens aufgenommen. Eine schematische Darstellung zeigt Abb. 7. Über eine Lösungsmittelpumpe wird das Absorbat zum Austreiber gefördert. Dort findet bei höheren Drücken und höheren Temperaturen die Desorption, also das Austreiben des Dampfes aus dem Absorbat statt. Anschließend gelangt das Kältemittel zum Kondensator und durchläuft den im Abschnitt 2.3.1. beschriebenen Kreislauf. Als Kältemittel dienen meist die Stoffpaare Ammoniak/Wasser

²¹ vgl. SorTech AG, unveröffentlichtes Dokument, 2013

²² vgl. auch zum Folgenden IKET, 2013, S. 164

²³ IKET, 2013, S. 164

²⁴ Vgl. Baehr & Kabelac, 2009, S. 322

oder Wasser/Lithiumbromid. Neben der gesundheitsschädlichen Eigenschaft von LiBr ist auch Ammoniak als giftig und umweltgefährlich eingestuft.

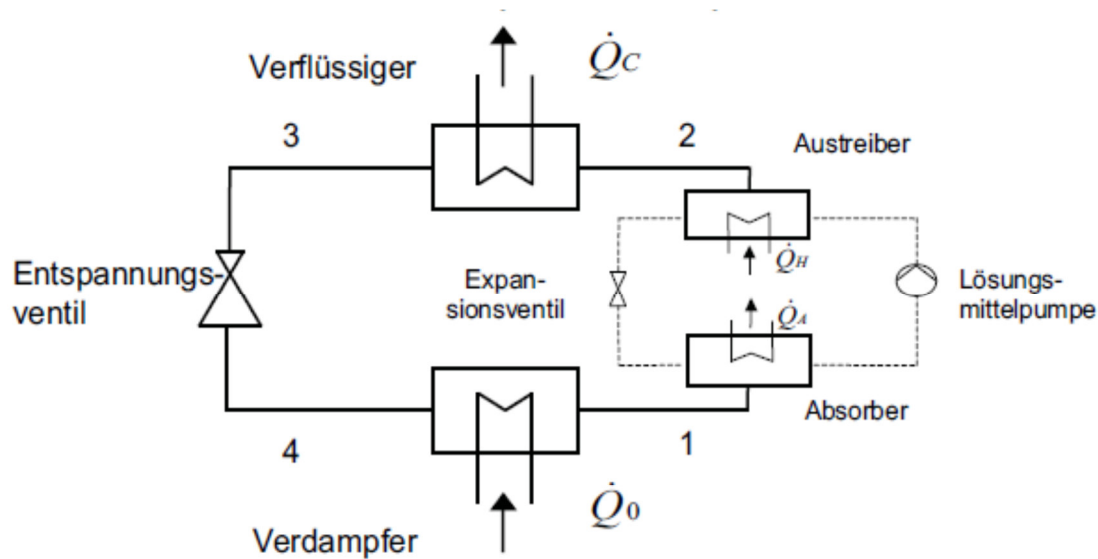


Abbildung 7: Prozessschaltbild einer AbKM
(Quelle: Energieeffizienz in der Gewerbe-, Prozess- und Großkälte, 2010 S. 30)

Wie in Abb. 7 dargestellt, wird bei der AbKM der Kondensationswärmestrom \dot{Q}_C abgeführt. Dies geschieht mittels des MT-Kreislaufes. Hinzu kommt der Wärmestrom \dot{Q}_A , der Absorptionswärme, der ebenfalls über den MT-Kreislauf abführt wird. Der Wärmestrom \dot{Q}_0 wird vom LT-Kreislauf dem Verdampfer zugeführt und erzeugt die gewünschte Kälteleistung. \dot{Q}_H ist der Wärmestrom, der durch den HT-Kreislauf zur Verfügung gestellt werden muss, um die Desorption zu realisieren.

Die Adsorptionskältemaschine

Bei der AdKM ist der Ablauf ähnlich dem der AbKM, nur mit dem Unterschied, dass der Kältemitteldampf nicht von einer Flüssigkeit aufgenommen wird, sondern sich an einer festen Oberfläche anlagert. Hier wird der Dampf im Adsorber an das Adsorbens angelagert. Durch Druck- und Temperaturerhöhung wird das Kältemittel wieder desorbiert und durchläuft ebenfalls den im Abschnitt 2.3.1 genannten Kreislauf. Wie in Abb. 8 zu sehen ist, wird bei der AdKM keine zusätzliche Lösungsmittelpumpe benötigt. Außerdem sind Zeolithe oder Silikagel als Adsorbens völlig unschädlich für Mensch und Umwelt. Als Kältemittel wird hier, wie bei der AbKM, Wasser verwendet.

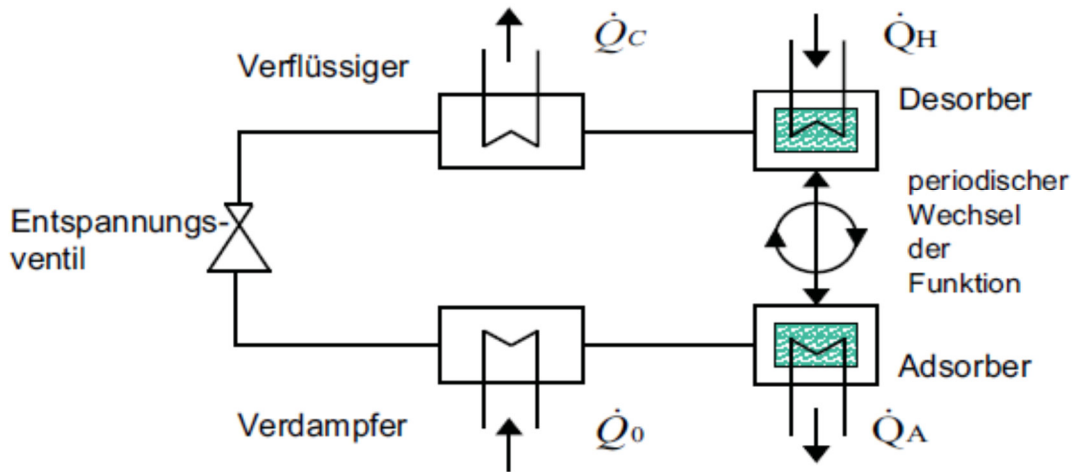


Abbildung 8: Prozessschaltbild einer AdKM
 (Quelle: Energieeffizienz in der Gewerbe-, Prozess- und Großkälte, 2010 S. 39)

Die Bezeichnung der Wärmeströme gilt entsprechend der Bezeichnung bei der AbKM. Die Wärmeströme von \dot{Q}_A und \dot{Q}_C werden im MT-Kreislauf abgeführt. \dot{Q}_0 wird durch den LT-Kreislauf mit Wärme versorgt und aus dem HT-Kreislauf wird \dot{Q}_H für die Desorption genutzt. Dabei entsprechen die zugeführten Wärmeströme \dot{Q}_H und \dot{Q}_0 der Summe aus \dot{Q}_A und \dot{Q}_C . Auf die Kreisläufe bezogen ergibt sich folgende Gleichung [11].

$$\dot{Q}_{MT} = \dot{Q}_{HT} + \dot{Q}_{LT} \quad [11]$$

Die betragsmäßige Zusammensetzung der Wärmeströme ist beladungsabhängig, da die benötigte Wärme für die Desorption ebenso wie die Adsorptionsenthalpie beladungsabhängig ist. Zur Darstellung der verhältnismäßigen Aufteilung der Wärmeströme dient das Energieflussdiagramm aus Abb. 9.

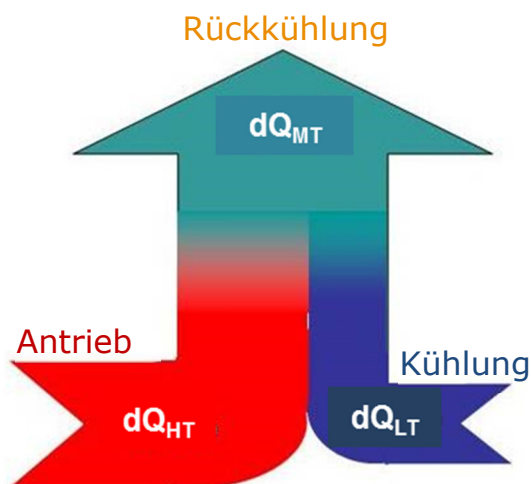


Abbildung 9: Energieflussbild (Sankey-Diagramm)
 (Quelle: SorTech AG, unveröffentlichtes Dokument, 2013)

2.3.3 Vergleich von Adsorptionskältemaschinen und Absorptions-kältemaschinen

Vergleicht man AbKM und AdKM, ist festzustellen, dass wie auch bei der Kompressionskältemaschine die Verdampfung zur Kälteerzeugung genutzt wird. Bei beiden Typen der Kältemaschine wird der elektrisch betriebene Verdichter durch eine thermische Druckerhöhung ersetzt. Eine Übersicht über Unterschiede und Gemeinsamkeiten zeigt Tabelle 2.

Tabelle 1: Vergleich AdKM und AbKM

	Absorptionskältemaschine	Adsorptionskältemaschine
Physikalischer Kühlungseffekt	Verdampfen des Kältemittels (Kaltdampfprozeß)	
Verdichtungsprinzip	Thermisch (Absorptionslösungskreislauf)	Thermisch (Adsorption von Wasserdampf)
Antriebsenergie	Wärmeenergie	Wärmeenergie
	Theoretisch: 70 - 180 °C Praktisch: >>85°C	Theoretisch: 55 - 95 °C Praktisch: >60°C
Kältemittel	Wasser mit LiBr oder NH ₃ als Absorptionsmittel Umwelt- und Gesundheitsschädlich	Wasser mit Feststoff als Adsorptionsmittel (SILICA-Gel, Zeolith) Nicht umwelt- und gesundheitsschädlich
Kälteleistungen	10 kW – >10 MW	5 kW - 250 kW
Kaltwassertemperaturen	<< 0°C – 20°C	6°C – 20°C
Jahresarbeitszahl EER	10 – 15	10 – 15
COP_{th}	bis 0,8	bis 0,65

Bei beiden Kältemaschinen werden die klimaschädlichen Kältemittel durch weniger klimaaktive Kältemittel ersetzt. Während die AbKM noch gesundheits- und umweltschädliche Kältemittel wie NH₃ und LiBr verwendet, finden nur unbedenkliche Stoffe in der AdKM Anwendung. Die Antriebstemperaturen, die zum Betreiben einer AbKM notwendig sind, können mehr als doppelt so hoch sein wie für eine AdKM. Dafür werden durch die Verwendung von NH₃ als Kältemittel deutlich tiefere Kaltwassertemperaturen erreicht als bei der AdKM, wo die Kaltwassertemperatur durch den Schmelzpunkt von Wasser von 0°C begrenzt ist. Eine Übersicht zu den bisher erreichten Kälteleistungen bietet die Abbildung in

Anhang 2. Die AbKM kann durchschnittlich einen höheren thermischen COP (bis 0,8) als die AdKM (bis 0,65) realisieren. Da beide thermische angetriebene Maschinen sind, erreichen sie einen EER von 10-15. D.h. dass je kW elektrische Leistung bis zu 15 kW Kälteleistung erzeugt werden kann. Damit lässt sich der Stromverbrauch und damit auch der CO₂-Verbrauch gravierend senken gegenüber Kompressionskältemaschinen.

2.3.4 Die Adsorptionskältemaschinen der SorTech AG

Wie in Abb. 8 zu sehen ist, sind zwei mit Adsorbens beschichtete Wärmeübertrager notwendig, um den Prozess kontinuierlich zu verwirklichen. Bei den Adsorptionskälteaggregaten des Typs eCoo von der SorTech AG sind diese Adsorberwärmeübertrager einzeln jeweils im Modul mit einem Verdampfer/Kondensator-Wärmeübertrager, wie Abb. 10 zeigt.

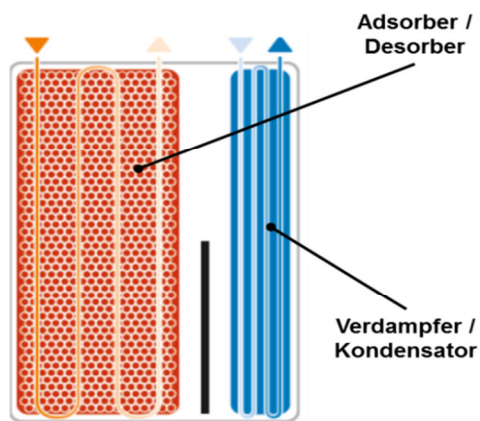


Abbildung 10: Aufbau eines Adsorber-Verdampfer/Kondensator Moduls
(Quelle: SorTech AG, unveröffentlichtes Dokument, 2013)

Dieser Wärmeübertrager dient abhängig von Druck und Temperatur je nach Phase des Prozesses (Adsorption oder Desorption) als Verdampfer oder als Kondensator. Um das Kondensat vom Adsorber zurück zu halten, sind die beiden Apparate durch ein Trennblech voneinander getrennt, welches sich bis ca. der Hälfte der baulichen Höhe des Moduls erstreckt.

Ein Kälteaggregat beinhaltet zwei dieser Module, bei denen sich eins in der Adsorptionsphase befindet und das andere in der Desorptionsphase (s. Abb. 11).

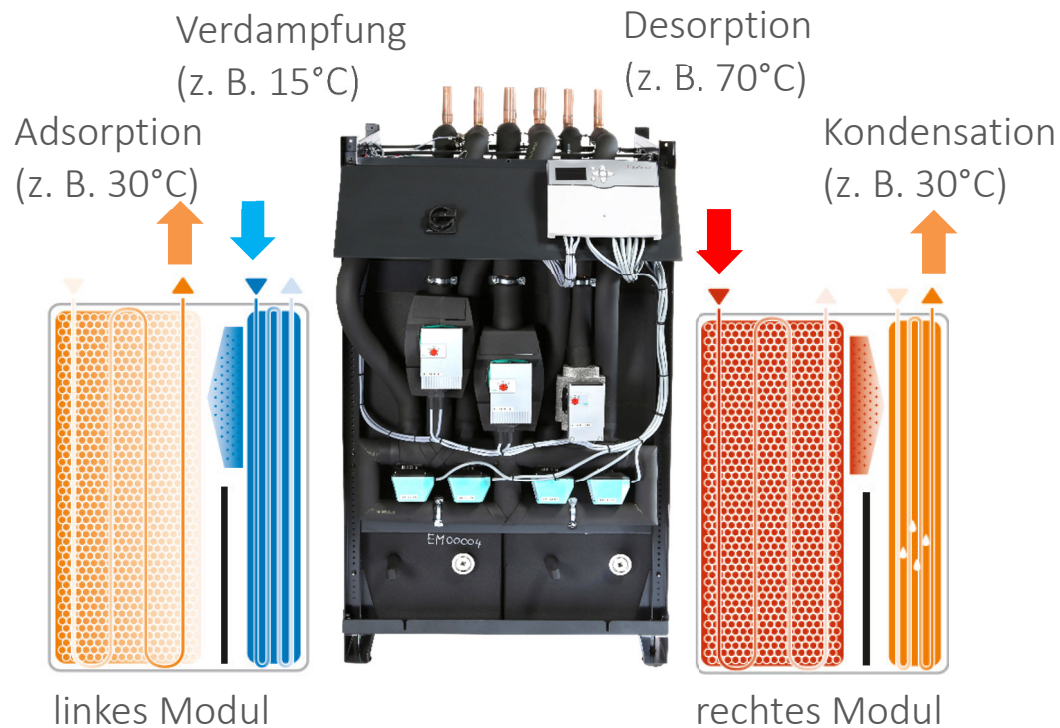


Abbildung 11: Aufbau eines Kälteaggregats des Typs "eCoo"
 (Quelle: SorTech AG, unveröffentlichtes Dokument, 2014)

Der Stofftransport von Adsorber/Desorber zum Verdampfer/Kondensator wird durch Druckdifferenzen innerhalb des Moduls gewährleistet, die sich durch die verschiedenen Kreislauftemperaturen einstellen. Die bei Kondensation und Adsorption entstehende Wärme wird vom MT-Kreislauf aufgenommen. Um die MT-Temperatur konstant halten zu können, muss dieser Kreislauf gekühlt werden. Dazu gibt es Rückkühlösungen in Form von Trocken- oder Nassrückkühlern, die die Wärme an die Umgebung abgeben. Das Kaltwasser (LT) kann über Kühldecken, Fancoils (Gebläsekonvektoren) oder Direktkühlung zur Prozess- oder Raumkühlung verwendet werden.

Neben der Stromeinsparung von über 90% gegenüber elektrisch betriebenen Kältemaschinen, sind im Kältemittelkreislauf keine beweglichen Teile wie z.B. Ventile notwendig. Dadurch ist die eCoo sehr verschleiß- und dadurch wartungsarm, was mit einer Senkung der Betriebskosten einhergeht.²⁵

²⁵ vgl. SorTech AG, unveröffentlichtes Dokument, 2014

3 Adsorbercharakterisierung

3.1 Ziel der Charakterisierung der Adsorber

Zur Charakterisierung der Adsorberwärmeübertrager gibt es einen gesonderten Teststand, der es ermöglicht, die Gleichgewichtsbeladung bei einer bestimmten Temperatur zu ermitteln sowie eine Aussage zur Adsorptionsgeschwindigkeit zu treffen. Zwar gibt die Adsorptionsisotherme ebenfalls Auskunft über die maximale Beladung, jedoch herrschen andere Bedingungen beim Teststand zu Adsorbercharakterisierung als bei der Isothermenapparatur. Während die isotherme Vermessung mit einer Antriebstemperatur von 120 °C stattfindet, erfolgt die Desorption der Adsorbercharakterisierung bei praxisnahen Antriebstemperaturen von ca. 90 °C. Dadurch ist eine bestimmte Vorbeladung des Adsorbers vorhanden, da bei 90°C noch ein wenig Wasser als Adsorbat vorhanden ist. Nach der Desorption wird der Adsorber auf 35 °C heruntergekühlt. Es stellt sich aufgrund der Vorbeladung ein Vordruck von etwa drei bis fünf mbar ein. Da in realen Anlagen selten 90 °C erreicht werden, können auch andere Temperaturen eingestellt werden. Auch LT- und MT-Temperaturen sind variabel. Zur internen Vergleichbarkeit ist das Temperaturtripler 90/35/15 als Standard gewählt worden.

Um die Adsorber hinsichtlich des sorptiven Umsatzes und der Adsorptionsgeschwindigkeit charakterisieren zu können, ist eine Vermessung in dem Teststand zur Adsorbercharakterisierung unabdingbar. Außerdem dient die Adsorbercharakterisierung der Abschätzung der möglichen Kälteleistung, die der Adsorberwärmeübertrager als Modul mit einem entsprechenden Verdampfer erzeugen kann (siehe Abschnitt 4.2).

3.2 Aufbau des Teststandes zur Adsorbercharakterisierung

Der Teststand besteht aus zwei Adsorberkammern, einem Verdampfer und einem Kondensator, wobei die letzten beiden mit einem Siphon verbunden sind. Über den Siphon sind es möglich den Kältemittelkreislauf zu schließen und kondensiertes Wasser dem Verdampfer zuzuführen. Der Teststand ist apparatetechnisch mit Rohrleitungen so aufgebaut, dass der Verdampfer beide Adsorberkammern zur Adsorption mit Dampf versorgen kann und der Kondensator von beiden Adsorberkammern den bei der Desorption freiwerdenden Dampf verflüssigen kann (s. Abb. 12).

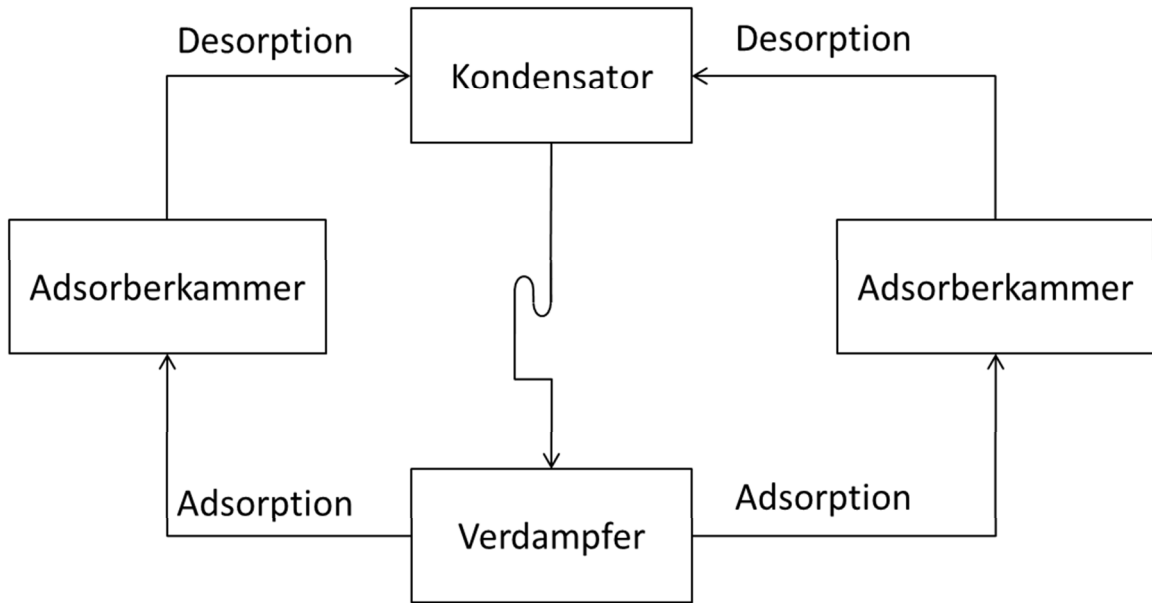


Abbildung 12: Aufbau der Adsorbercharakterisierung (vereinfachte Darstellung)
(Quelle: eigene Darstellung)

Zur Versorgung der Apparate mit Wasser aus dem HT-, MT- oder LT-Kreislauf wurde eine Hydraulikeinheit zwischen den Pumpen und den Apparaten installiert. Diese ermöglicht eine geeignete hydraulische Verschaltung der Apparate mittels 3-Wege-Ventilen mit den Wasserkreisläufen entsprechend des Fließbildes aus Abb. 13.

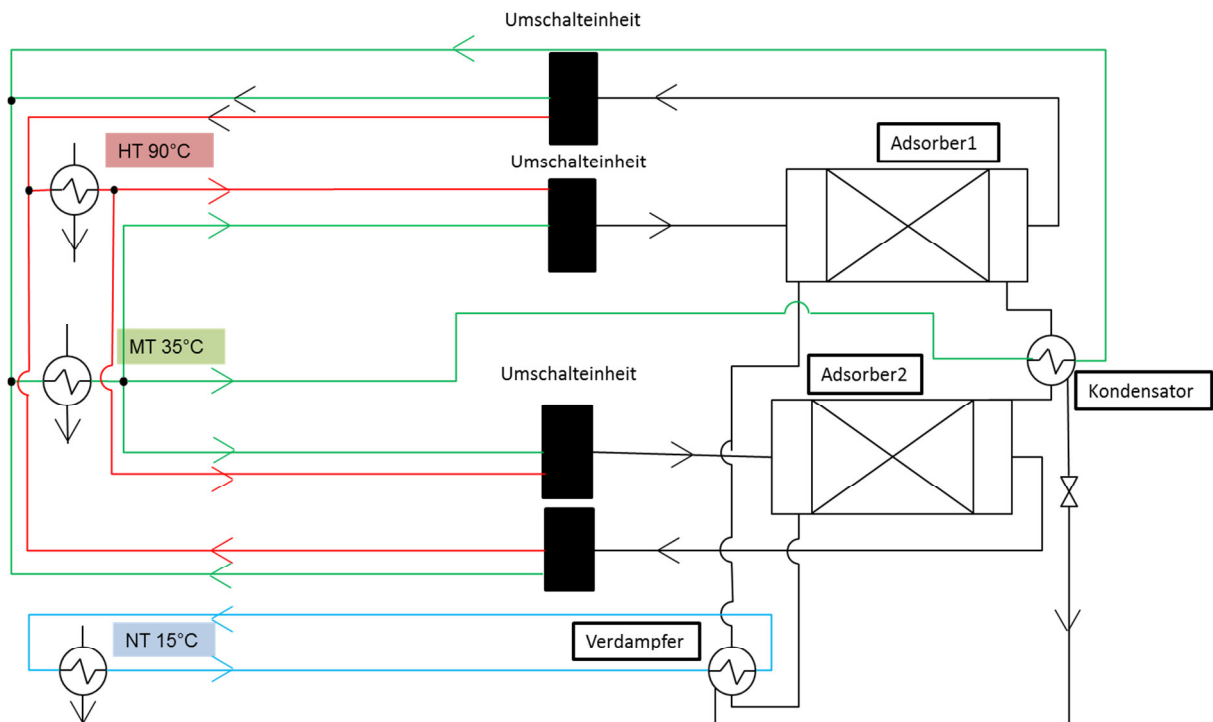


Abbildung 13: Prozessschaltbild des Teststands zur Adsorbercharakterisierung
(Quelle: eigene Darstellung)

Aus der Abbildung geht hervor, dass ausschließlich der Verdampfer mit LT-Wasser versorgt wird, um hier die Kälteleistung zu erzeugen und zu messen. Der HT-Kreislauf wird über die beiden Umschalteneinheiten nach Belieben auf die zwei Adsorber aufgeteilt. Hier kann durch Ventile zwischen MT- und HT- Kreis umgeschaltet werden. Das Gleiche gilt für den MT-Kreislauf bei dem zusätzlich über ein T-Stück die Versorgung des Kondensators mit MT-Wasser realisiert wird. Der Kondensator wird immer mit MT-Wasser versorgt – hier gibt es keine Möglichkeit zur hydraulischen Verschaltung (mittlerer grüner Strang). Für den Rücklauf von den Adsorbern gibt es nochmal je eine Umschalteneinheit, damit die Kreisläufe geschlossen werden. Für jeden Wasserkreislauf als auch für jeden Apparat wird Volumenstrom, Temperaturen sowie die Drücke gemessen. Ein vereinfachtes R&I-Fließbild zeigt die Abbildung in Anhang 3.

3.3 Adsorptionscharakteristik und Adsorptionslimitierung

Die Zielgröße *Kälteleistung* wird durch das Verdampfen von Wasser im Verdampfer realisiert. Um diese genau quantifizieren zu können, ist die Energiebilanz des Verdampfers notwendig. Wie in Abschnitt 3.2 beschrieben, werden Volumenstrom sowie Ein- und Austrittstemperaturen gemessen. Damit lässt sich folgende Bilanz aufstellen:

$$\dot{Q}_0 = \dot{V}_{LT} * \rho * c_p * (T_{Ein} - T_{Aus}) \quad [12]$$

Da sich im Verdampfer ein Gleichgewicht zwischen flüssigem Wasser und Wasserdampf einstellt, findet keine Verdampfung statt, wenn die Dampfklappen zur Adsorberkammer geschlossen sind. Bei 15 °C entspricht der Gleichgewichtsdampfdruck 17 mbar. Werden die Dampfklappen geöffnet, strömt der Dampf in die Adsorberkammer und zum Adsorber. Dadurch steigt der Druck der Adsorberkammer von ca. 3,0 auf etwa 14,0 mbar. Bei der Anlagerung von Wasserdampf an das Sorbens sinkt der Druck in der Adsorberkammer lokal ab, da die Wassermoleküle die Gasphase verlassen und im Adsorbat gebunden werden. Um wieder 17 mbar zu erreichen, verdampft weiteres Wasser im Verdampfer und kühlt somit den LT-Kreislauf. Dabei besteht zwischen verdampftem Wasser und erzielter Kälteleistung folgender Zusammenhang:

$$\dot{Q}_0 = \frac{m_W * h_{verd}}{t} \quad [13]$$

Wenn das Gleichgewicht zwischen Adsorberkammer und Verdampfer erreicht ist, findet erneut keine Verdampfung mehr statt und der Adsorber ist gesättigt. Demnach lässt sich aus Gl. [13] die Masse an Wasserdampf berechnen, die der Adsorber aufnimmt. Damit ist zu jeder Zeit ein Rückschluss auf die Beladung des Adsorbers über die Energiebilanz möglich. Neben der Beladungsberechnung über die Energiebilanz, lässt sich die Beladung auch aus einer kinetischen Betrachtung errechnen. Der Adsorptionsprozess folgt der Kinetik erster

Ordnung, die einen exponentiellen Verlauf aufzeigt. Die Beladungsberechnung erfolgt nach Gl. [14].

$$m_i(t) = m_{GGW} * (1 - e^{(-\frac{t}{\tau})}) \quad [14]$$

Danach ist die Beladung zum Zeitpunkt i von der Gleichgewichtsbeladung m_{GGW} , der Adsorptionsdauer t und der Zeitkonstante τ (griechisch: Tau) abhängig. Die Zeitkonstante gibt an, an welchem Zeitpunkt 63,2 % der Gleichgewichtsbeladung erreicht sind²⁶. Sie beschreibt daher die Adsorptionsgeschwindigkeit des Adsorbers. Je geringer τ wird, desto schneller wird die Gleichgewichtsbeladung m_{GGW} erreicht. m_{GGW} sowie τ werden iterativ mittels Solver aus dem gemessenen Beladungsverlauf ermittelt. Der ideale Verlauf der Beladung ist in Abb. 14 zu erkennen. Gleichgewichtsbeladung und Zeitkonstante sind dabei adsorberspezifische Werte.

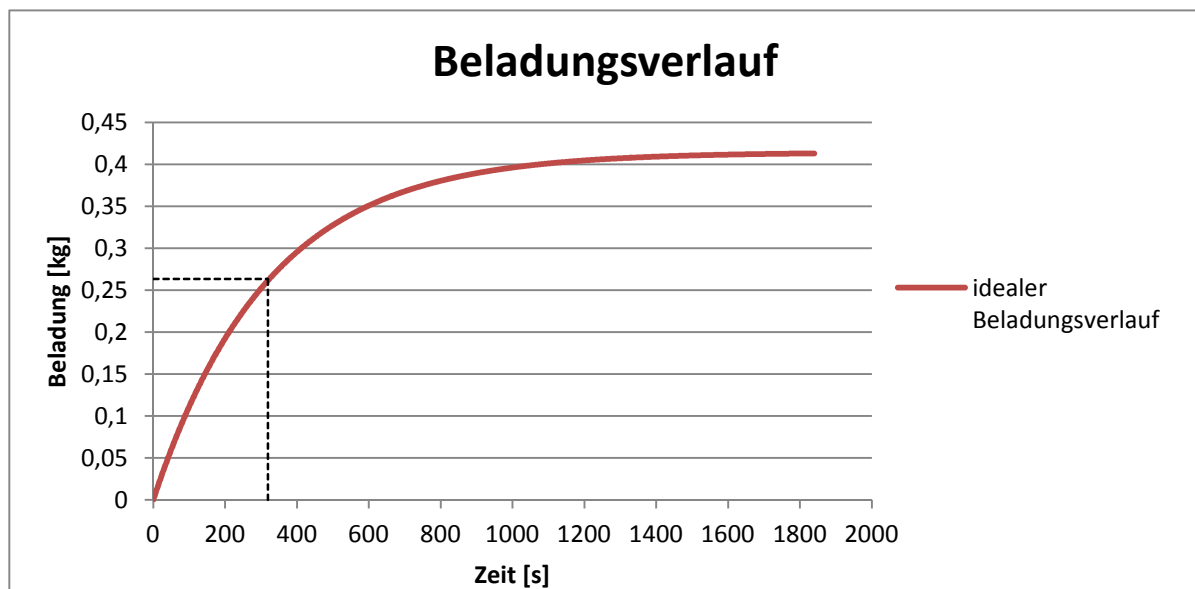


Abbildung 14: Beispiel eines idealen Beladungsverlaufs
(Quelle: SorTech AG, unveröffentlichtes Dokument, 2015)

Während die Gleichgewichtsbeladung den Maximalwert des Graphen festlegt, hat die Zeitkonstante Einfluss auf den Anstieg des Graphen. In Abb. 14 entspricht m_{GGW} ca. 0,42 kg. Die Zeitkonstante ist mit der gestrichelten Linie dargestellt und beträgt hier 319 Sekunden. Bei Messungen mit dem Temperaturtripel (HT/MT/LT) 90/35/15 ergibt sich ein Beladungsverlauf, wie ihn die Abb. 15 darstellt.

²⁶ vgl. SorTech AG, unveröffentlichtes Dokument, 2011

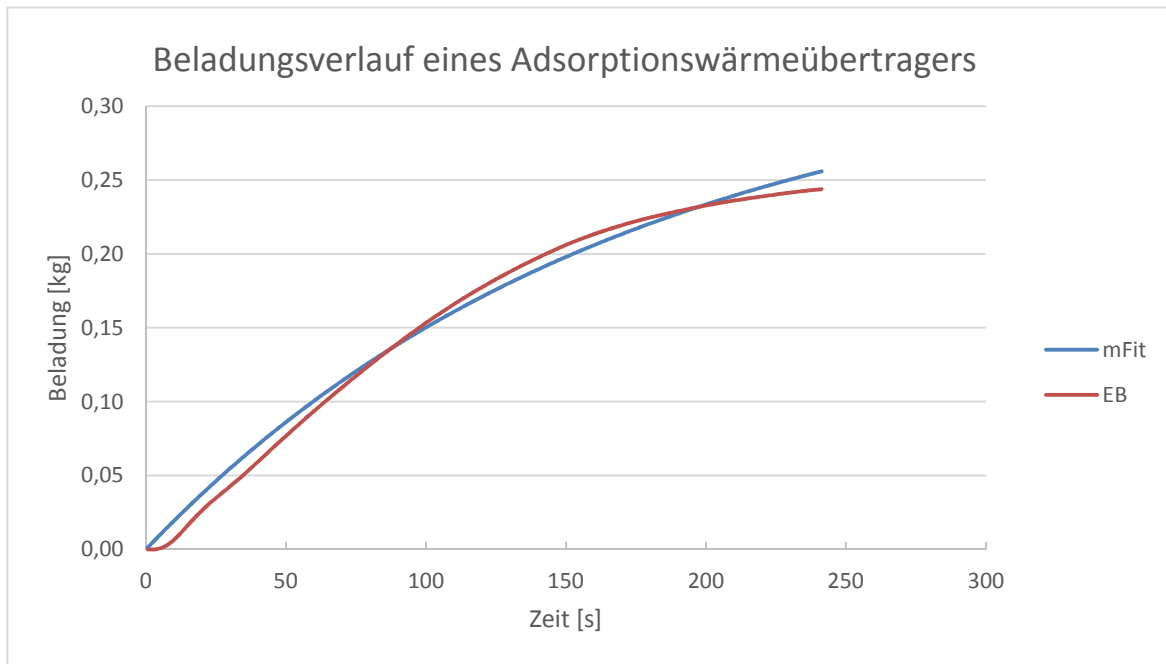


Abbildung 15: Beladungsverlauf eines Adsorberwärmeübertragers
(Quelle: SorTech AG, unveröffentlichtes Dokument, 2015)

Die rote Linie beschreibt den Beladungsverlauf unter Verwendung der Energiebilanz (EB), während die blaue Linie die Beladung anhand des kinetischen Ansatzes (Fit) darstellt. Das Temperaturtripler bedeutet, dass die Desorption bei 90 °C durchgeführt wird, die Temperatur im Kondensator bzw. Adsorber 35 °C beträgt und der Verdampfer bei 15 °C LT-Temperatur verdampfte.

Dieses Temperaturtripler wird standardmäßig für alle Messungen verwendet, um eine Vergleichbarkeit der Messungen untereinander zu erreichen. Wie in Abb. 15 zu erkennen ist, findet die Annäherung an m_{GGW} wie in Abb. 14 nicht statt. Da aus messtechnischen Gründen die Adsorption abgebrochen werden muss, erreicht der Adsorber die Annäherungsphase nicht. Wie schon erwähnt, werden Eintritts- und Austrittstemperatur des LT-Kreislaufs gemessen. Wenn der Temperaturunterschied 0,1 K unterschreitet, verfälscht die Messabweichung beider Sensoren die Messung zu stark, sodass die Messung bei Unterschreitung dieses Wertes abgebrochen wird. Die Messabweichung der pt100-Sensoren im LT-Kreislauf liegt nach der Kalibrierung bei einem ΔT ($T_{LT,ein} - T_{LT,raus}$) von 0,013 K.

Wie Abb. 16 zeigt, erreicht der Adsorber erst nach über 200 Sekunden den Zieldruck von 17 mbar.

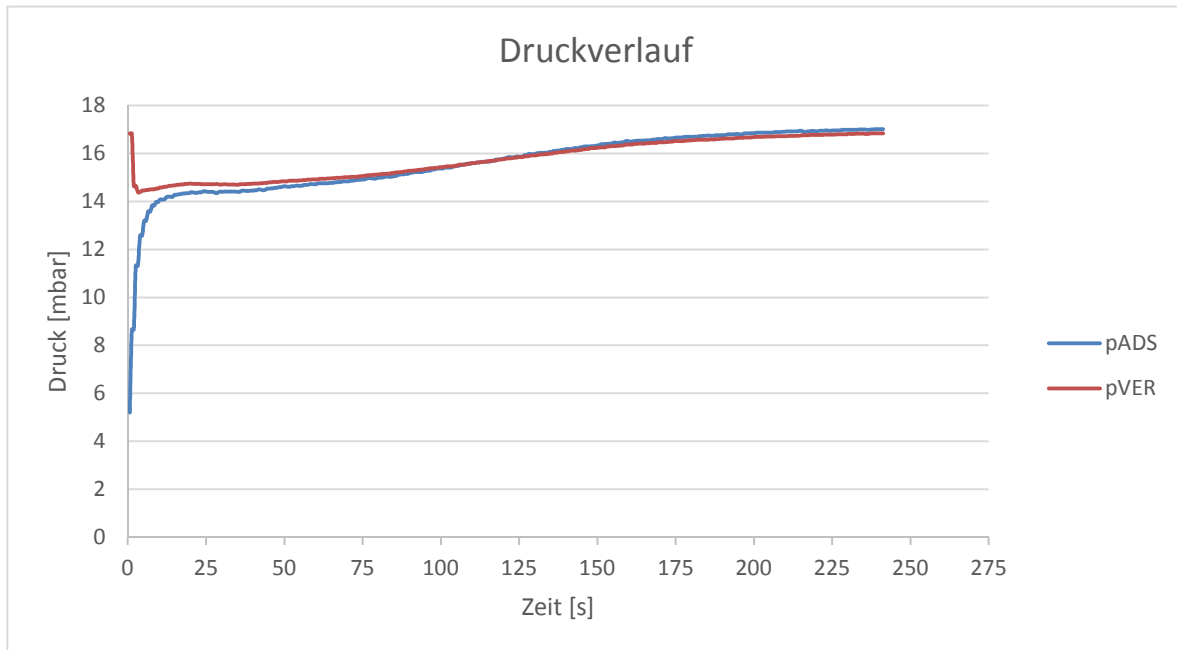


Abbildung 16: Druckverlauf während der Adsorption
(Quelle: SorTech, unveröffentlichtes Dokument, 2015)

Dabei ist zu sehen, dass die Verdampfung langsamer stattfindet, als die Adsorption. Der Druck in der Adsorberkammer wird durch den Verdampfer bestimmt. Aufgrund realer Temperaturdifferenzen im Verdampfer kann nicht zu jedem Zeitpunkt genügend Dampf für die Adsorption bereitgestellt werden. Dadurch limitiert der Verdampfer den Adsorptionsprozess.

Obwohl diese Limitierung vorliegt, kann der kinetische Ansatz auf die gemessenen Beladungsverläufe angewendet werden. Die errechnete Gleichgewichtsbeladung m_{GGW} ist dabei auf 20 g genau reproduzierbar. Allein die ermittelten Werte für τ unterliegen einer breiten Schwankung von zum Teil mehreren Minuten. Das hängt mit der Beschaffenheit des Verdampfers zusammen. Dieser ist ein horizontal angeordneter Rippenrohrverdampfer aus Kupfer in spiralbauweise.

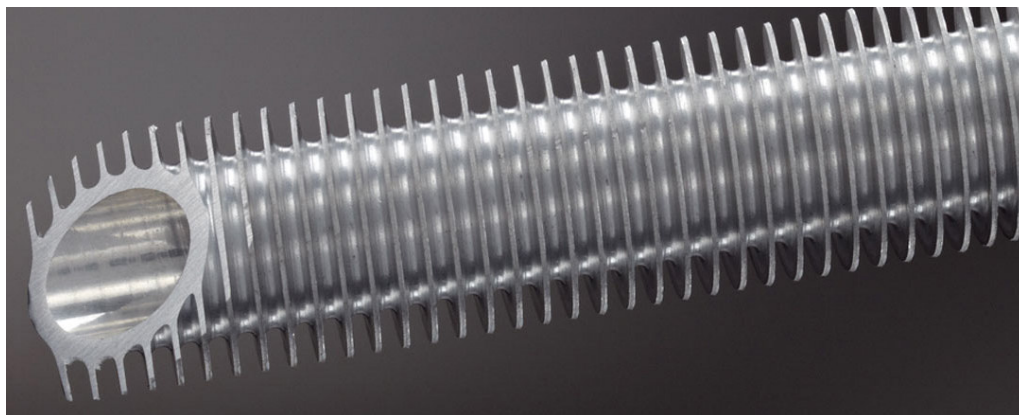


Abbildung 17: Struktur eines Rippenrohrs
(Quelle: Schmöle GmbH, 2015)

Diese Rippen sind mit Abständen unter einem Millimeter sehr engmaschig angebracht. Dadurch ergibt sich in Rillen zwischen den Rippen ein Kapillareffekt, der das Wasser aus dem Sumpf des Verdampfers ansaugt, sobald an einer Stelle Wasser verdampft ist. Dieser Kapillareffekt verliert seine Wirkung, wenn das zu verdampfende Wasser einen bestimmten Füllstand erreicht hat, da der Apparat überflutet wird. Ist der Verdampfer nur gerade so mit Wasser benetzt, erreicht der Verdampfer höhere Wärmedurchgangswerte als bei einem Füllstand von etwa dem halben Rohrdurchmesser. Die Verdampferleistung wird ebenfalls mit Hilfe der Energiebilanz ermittelt. Die Kälteleistung ergibt sich aus Gl. [12]. Außerdem gilt für die Verdampferleistung der Zusammenhang

$$\dot{Q}_0 = u * A * \Delta T_{LN}. \quad [15]$$

Relevant ist die spezifische Leistung bezogen auf die mittlere logarithmische Temperaturdifferenz ΔT_{LN} , die die Leistung in Watt pro Kelvin Temperaturdifferenz widerspiegelt. Durch Umstellen von Gl. [15] ergibt sich ein $u \cdot A$ -Wert, der diese spezifische Leistung darstellt:

$$\frac{\dot{Q}_0}{\Delta T_{LN}} = u * A \quad [16]$$

Der Einfluss des Füllstands im Verdampfer ist der Abb. 18 zu entnehmen.

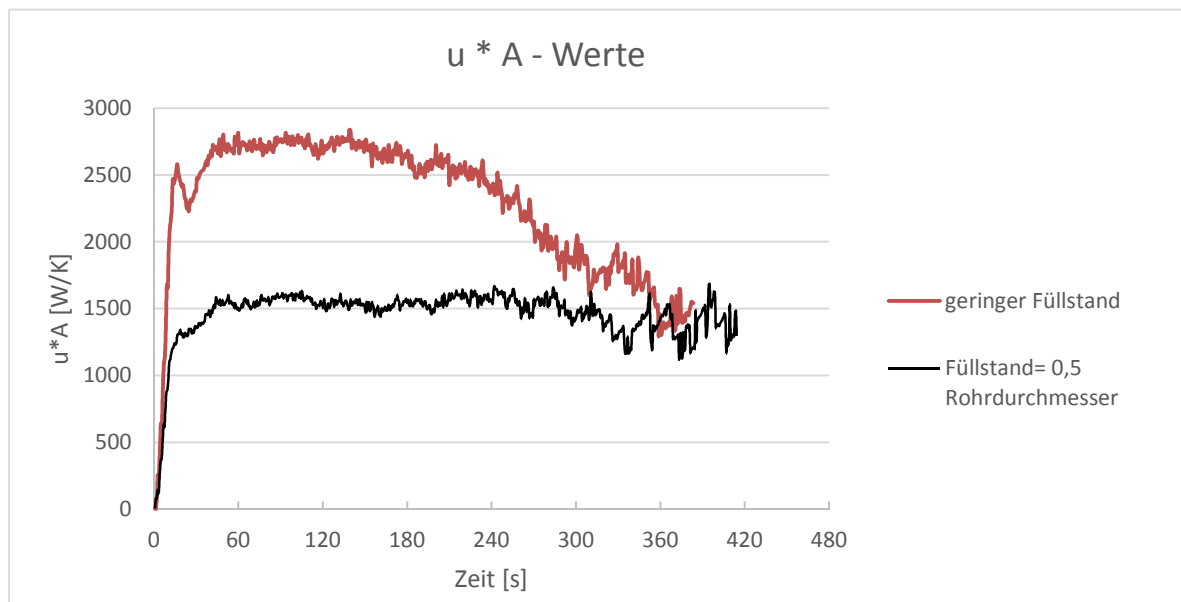


Abbildung 18: Einfluss des Verdampferfüllstands auf die Verdampferleistung
(Quelle: eigene Darstellung)

Während bei geringem Füllstand (rote Linie) $u \cdot A$ -Werte von über 2,7 kW pro Kelvin erreicht werden, erzielt der Verdampfer mit hohem Füllstand (schwarze Linie) nur ca. 1,5 kW pro Kelvin. Das entspricht einer Leistungsminderung von 44%. Bei einem Außendurchmesser des Verdampfers von 19 mm reagiert demnach die Verdampferleistung sehr sensibel auf geringe Füllstandsänderungen. Durch diese starke Abhängigkeit zwischen Verdampfer-

leistung und Füllstand, ist der τ -Parameter nur schlecht reproduzierbar. Bei der Messung mit geringem Füllstand wurde ein τ -Wert von 218 Sekunden gemessen, bei einem hohen Füllstand hingegen betrug τ 309 Sekunden.

Auch die Gleichgewichtsbeladung m_{GGW} ist fehlerbehaftet, denn die verdampfte Wassermenge entspricht nicht genau der Wassermenge, die der Adsorber aufnimmt. Die Adsorberkammern bestehen aus Edelstahl, d.h. sie leiten die Wärme. Da die Adsorption bei 35 °C stattfindet und die Raumtemperatur etwas mehr als 20 °C beträgt, ist auch die Behälterwand nur wenige Grad über dieser Temperatur. Dies führt zu Kondensationen an der Behälterwand, die in der Energiebilanz nicht betrachtet wird.

Zusätzlich verfälscht die indirekte Messung von der m_{GGW} über die Energiebilanz die Messung des τ -Wertes. Denn neben dem Hydraulikwasser, was abgekühlt wird, muss auch das Kupferrohr abgekühlt werden. Diese thermische Trägheit wird in diesem Messsystem nicht mit beachtet und beeinflusst die Zeitkonstante. Unter der thermischen Trägheit ist die Energie zu verstehen, die das Material des Wärmeübertragers benötigt, um abzukühlen.

3.4 Aufbau der Adsorberwärmeübertrager

Lamellenwärmeübertrager werden üblicherweise zur Wärmeübertragung bei Gasen z.B. Luft in der Klima- und Kältetechnik verwendet. So finden sie auch standardmäßig Anwendung bei den Kälteaggregaten des Typs eCoo und eZea der SorTech AG. Dabei bestehen die Rohre aus Kupfer und die Lamellen aus Aluminium. Die sorptive Fläche ist hauptsächlich die ebene Fläche der Lamellen. Ein Lamellenwärmeübertrager hat die Abmessungen 640x400x151,6 mm (HxBxT). Bei einer Länge von 640 mm und einem Lamellenabstand 1,6 mm können 400 Lamellen angebracht werden. Auf der dadurch entstandenen Fläche kann dann der Zeolith aufgetragen werden. Die untersuchten Wärmeübertrager werden mit durchschnittlich 7,77 kg Zeolith beschichtet. Das entspricht einem Verhältnis von 0,2 kg Zeolith pro Liter Bauvolumen.

Neben der Fläche ist für die Adsorption auch der Abstand des sorptiv aktiven Volumenelements zum Rohr von Bedeutung. Da bei der Adsorption Wärme frei wird und bei höheren Temperaturen die Adsorptionsbereitschaft des Adsorbens zurückgeht, muss es gekühlt werden. Je größer die Entfernung, desto schlechter wird das Volumenelement gekühlt. Zwischen Rohr und sorptiven Volumenelement können mehrere Zentimeter liegen. Dadurch wird ein Teil der Fläche sorptiv nicht oder nur sehr wenig genutzt. Aus diesem Grund soll eine neue Generation von Wärmeübertragern eingesetzt werden, die für den Prozess optimiert sind. Dazu werden Aluminiumwärmeübertrager verwendet, die mit einer Faserstruktur versehen sind. Ein solcher Wärmeübertrager ist in Abb. 19 zu erkennen.



Abbildung 19: Bild eines mit Fasern versehenen Aluminiumwärmeübertrages
(Quelle: SorTech AG)

Durch diese Struktur können bei einem Volumen von 9,9 l durchschnittlich 2,96 kg Zeolith aufgetragen werden. D.h. es können pro Liter Bauvolumen 0,3 kg Zeolith verteilt werden und entspricht einer Steigerung der Zeolithdichte um 50 %.

Da die Faserblöcke nur 0,5 cm dick sind, liegt die Entfernung zur kühlenden Fläche maximal 0,25 cm von dem aktiven Sorptionsvolumen entfernt. Dadurch ist eine bessere Wärmeabfuhr möglich, was den Adsorptionsprozess optimiert.

3.5 Optimierung des Teststandes zur Adsorbercharakterisierung

Um die in Abschnitt 3.3 dargelegten Limitierungen zu beseitigen, werden verschiedene Maßnahmen ergriffen. Zum einen werden zwei Lastzellen zur gravimetrischen Messung der Beladung eingesetzt. Zum anderen übernimmt ein Proportionaldruckregelventil zwischen Verdampfer und Adsorberkammer die Dampfversorgung, um den Druck in der Adsorberkammer zum Beginn der Messung auf 17 mbar einzustellen und diesen Druck zu halten.

Zuerst wurden die Lastzellen installiert und erst danach das Regelventil. Aufgrund von betrieblichen Gegebenheiten mussten während den Umbaumaßnahmen mehrere Adsorber charakterisiert werden. Bei der Installation der Lastzellen wurde der Adsorber „WT 252“ und später bei der Einrichtung des Regelventils der Adsorber „WT 258“ untersucht. Demnach können die gemessenen Gleichgewichtsbeladungen und Zeitkonstanten voneinander abweichen.

3.5.1 Gravimetrische Messeinrichtung

Die Lastzellen, die das Ziel haben gravimetrisch die Gewichtskraft des Adsorbers aufzuzeichnen, ermöglichen eine Messung der Beladung anhand der Masseänderung des an ihnen befestigten Adsorbers.

In das Datenerfassungssystem Labview, mit dem die Steuerung des Teststandes bisher erfolgte, kann die Lastzelle nicht ohne weiteres eingebunden werden. Deshalb erfolgt die Messwertaufnahme der Lastzelle mit einem separaten Datenlogger. Während mit Labview der Start der Messung anhand des Druckverlaufs ermittelt werden konnte, muss bei dem alternativen Messsystem der Startpunkt anderweitig ermittelt werden. Bei ersten Versuchsmessungen stellte sich heraus, dass das Massesignal zu Beginn der Adsorptionsphase um ca. 10 g absinkt. Es zeigt sich Masseverlauf, wie er in Abb. 20 zu sehen ist.

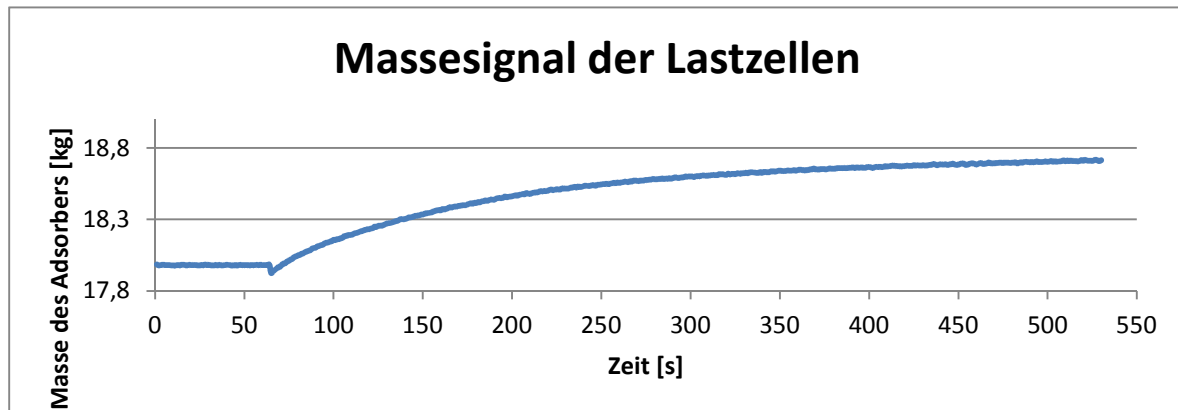


Abbildung 20: Massesignal der Lastzellen
(Quelle: eigene Darstellung)

Dieser Wert wird zur Berechnung der Beladung zu Grunde gelegt. Der darauffolgende Massezuwachs entspricht der Beladung. Das Absinken der Adsorbermasse ist dadurch zu erklären, dass der Adsorber mit Stahlseilen an den Lastzellen befestigt ist. Wenn der Dampf nun von unten an den Adsorber strömt, erzeugt das eine der Gewichtskraft entgegengesetzte Kraft, die das Massesignal vermindert.

Messfehler durch Fehlkondensation oder durch die thermische Trägheit der Hydraulik sind diese Messmethode nicht mehr von Belangen, da nur die Masse gemessen wird, die auch adsorbiert wird. Diese Effekte werden mittels Lastzelle nicht mehr erfasst, demnach müssen die gemessenen Werte mit den Lastzellen kleiner sein als die aus der Energiebilanz. In Abb. 21 wird diese These bestätigt.

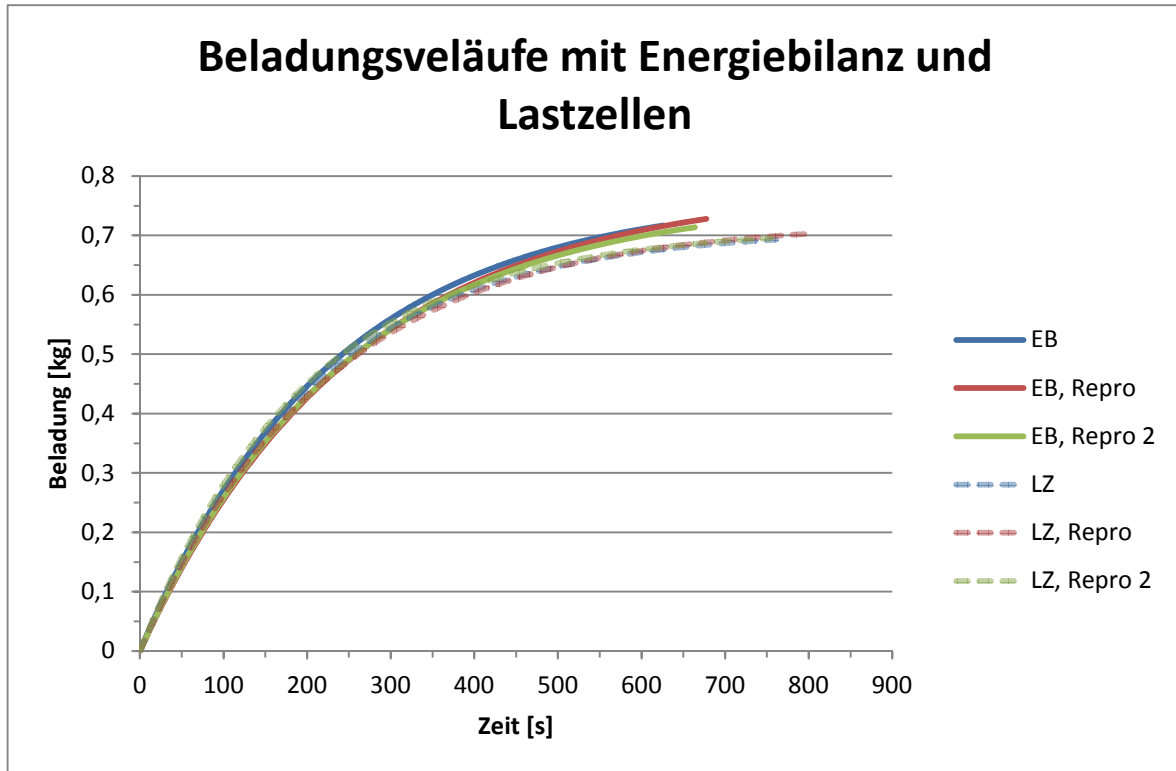


Abbildung 21: Gegenüberstellung der Beladungsverläufe aus Energiebilanz und Lastzellen
(Quelle: eigene Darstellung)

Während die Kurven aus der Energiebilanz noch Abweichungen sowohl in ihrem Verlauf als auch im Endwert aufweisen, liegen die dazugehörigen Messungen mit der Lastzelle fast aufeinander. Die ermittelten Gleichgewichtsbeladungen mittels Energiebilanz erreichen bei den drei Messungen einen Wert von durchschnittlich 0,77 kg. Durch die Verwendung der Lastzelle werden Werte von 0,71 kg ermittelt. Neben geringeren Massen werden auch geringere Zeitkonstanten durch die Lastzellen erreicht. Anstatt durchschnittlich 242 Sekunden werden 209 Sekunden gemessen. Das entspricht einer Verbesserung der gemessenen Kinetik um 14%. Dass systematisch zu viel Beladung gemessen wurde und kein zufälliger Messfehler für diese Abweichung verantwortlich ist, wurde durch mehrere Reproduktionsmessungen verifiziert. Diese Unterschiede sind damit zu erklären, dass die in Abschnitt 3.3 genannten Messfehler nicht mehr mit dem neuen Messprinzip gemessen werden. Die gemessene Umsatzdifferenz verdeutlicht Abb. 22.

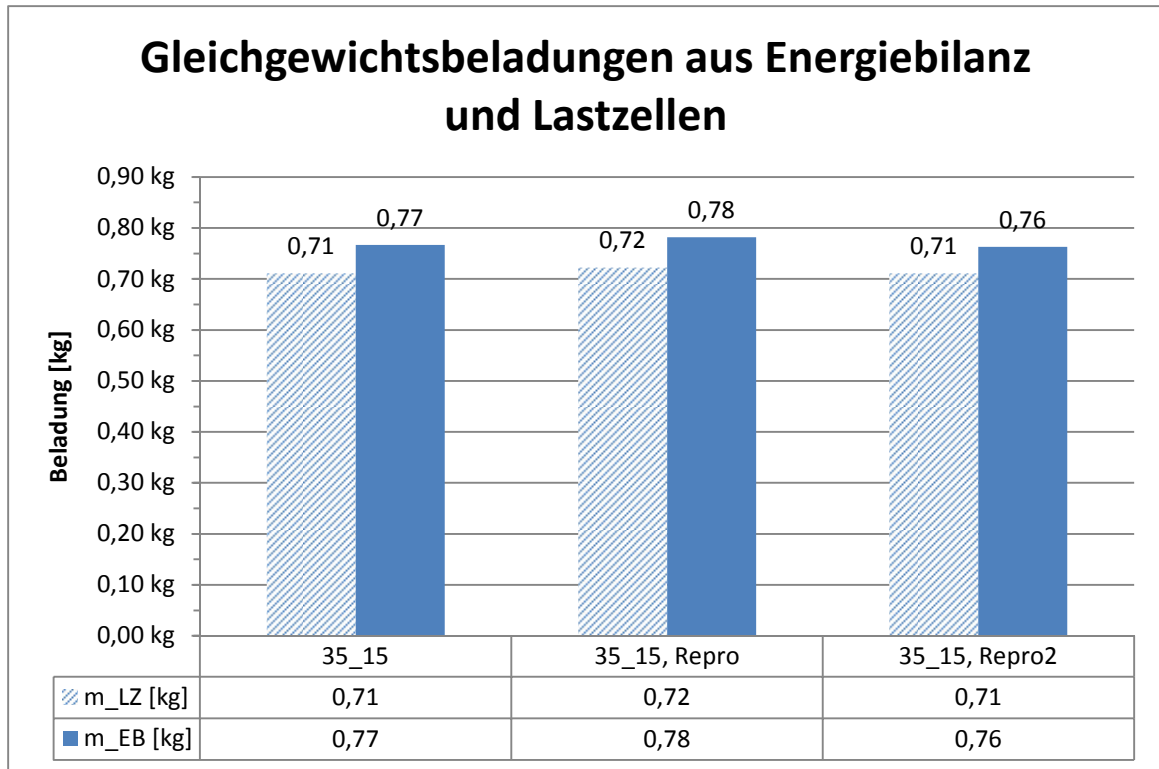


Abbildung 22: Gegenüberstellung der Gleichgewichtsbeladungen aus Energiebilanz- und Lastzellenmessung (Quelle: eigene Darstellung)

Durch den Einbau eines Proportionaldruckregelventils (PDRV) soll eine isobare Prozessführung ermöglicht werden, was bisher nicht möglich war. Verdampfer und Adsorberkammer waren mit drei DN50 Schläuchen miteinander verbunden. Mit dem Ventil kann nur einer der drei Anschlüsse verbunden werden, demnach wurden die anderen beiden Anschlüsse mit Blinddeckeln verschlossen. Zur überschlägigen Auslegung des benötigten Dampfvolumens bzw. der Dampfmenge wurden aus bisherigen Messungen die Massenbeladung der ersten 30 Sekunden als Basis verwendet. Diese Masse soll durch den Einbau des PDRV jederzeit verfügbar sein, um eine isobare Prozessführung garantieren zu können. Um genügend Wasserdampf für die Adsorption im Verdampfer bereitzustellen, wurden im Verdampfer Temperaturen von 70 °C eingestellt, was einem Druck von 311 mbar entspricht. Das Regelventil hat damit die Aufgabe, von 311 mbar vor dem Ventil auf 17 mbar hinter dem Ventil zu regeln.

Der Adsorber nimmt in 30 Sekunden 34,5 Gramm Wasser auf. Das entspricht einem Massenstrom von 1,15 g/s. Bei 15 °C und damit 17 mbar, die schon nach wenigen Sekunden erreicht sein sollen, ergibt das nach der idealen Gasgleichung [17]

$$p * V = \frac{m}{M} * R * T \quad [17]$$

bzw.

$$p * \dot{V} = \frac{\dot{m}}{M} * R * T \quad [18]$$

einen Volumenstrom von 0,0899 m³/s. Nach der Kontinuitätsgleichung [19]

$$\dot{V} = v * A \quad [19]$$

ergibt sich unter der Annahme eines tatsächlichen Rohrdurchmessers von 50 mm eine Geschwindigkeit von 45,8 m/s. Das entspricht rund 165 km/h. Die Kontinuitätsgleichung gilt zwar in dieser Form nur für Fluide mit konstanter Dichte, ist damit eine überschlägige Einschätzung der Geschwindigkeit möglich, die einströmende Dampf annimmt. Diese hohe Geschwindigkeit führt dazu, dass der Adsorber nicht wie zuvor um 10 g angehoben wird, sondern um bis zu 680 g. Das Massesignal zeigt einen starken Ausschlag nach unten wie es in Abb. 23 deutlich wird.

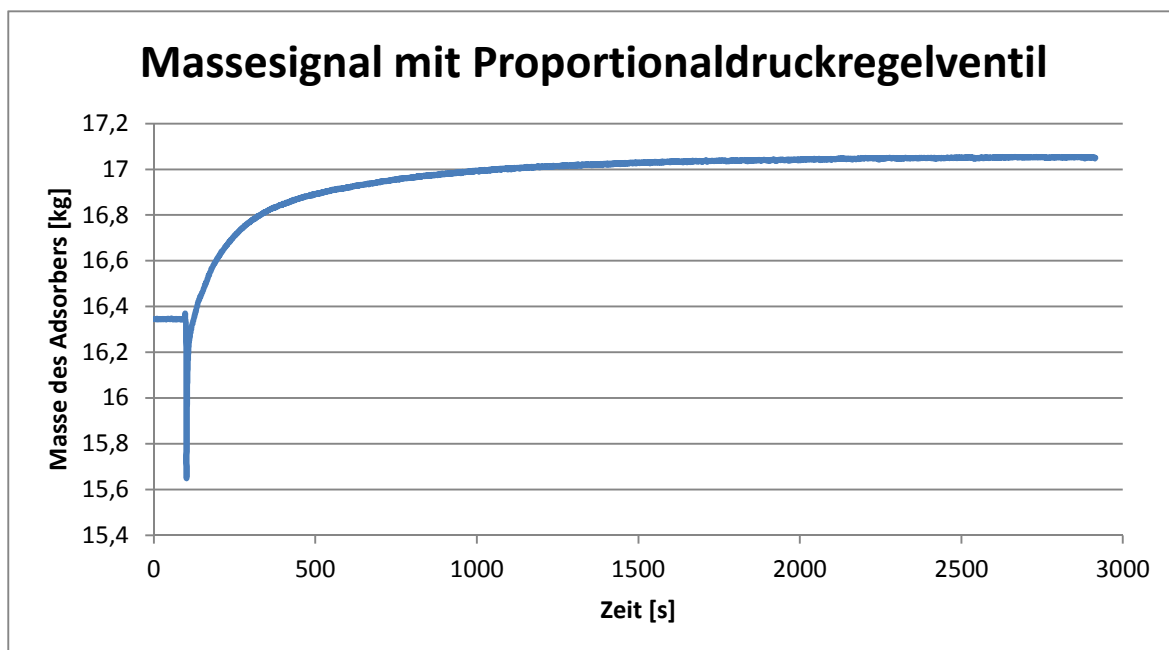


Abbildung 23: Massesignal der Lastzellen unter Verwendung des Proportionaldruckregelventils
(Quelle: eigene Darstellung)

Dadurch werden Gleichgewichtsbeladungen in Höhe von mehr als 1,35 kg ermittelt, während zuvor nur rund die Hälfte gemessen wurde. Wenn diese Beladung als Grundlage für die kinetische Bewertung genommen wird, werden die 63,2 %, die für τ relevant sind, schon nach 69 Sekunden erreicht. Demnach müssten nach 69 Sekunden über 0,85 kg Wasser aufgenommen worden sein. Da diese Beladung bei der isothermen Vermessung nicht erreicht wurde, kann dieser Wert nicht stimmen.

Der Druck in der Adsorberkammer erreicht mit Hilfe des Regelventils schon nach 7 Sekunden 17 mbar. Zu diesem Zeitpunkt ist auch der „Sprung“ nach unten beendet. Jedoch erreicht der Adsorber nicht die gleiche Masse wie vor dem „Sprung“. Diese wird erst nach 22 Sekunden erreicht. Es ist nicht genau erkennbar zu welchem Zeitpunkt der „Sprung“

aufhört und wann der Massezuwachs hauptsächlich durch die Adsorption bestimmt wird, was Abb. 24 verdeutlicht.

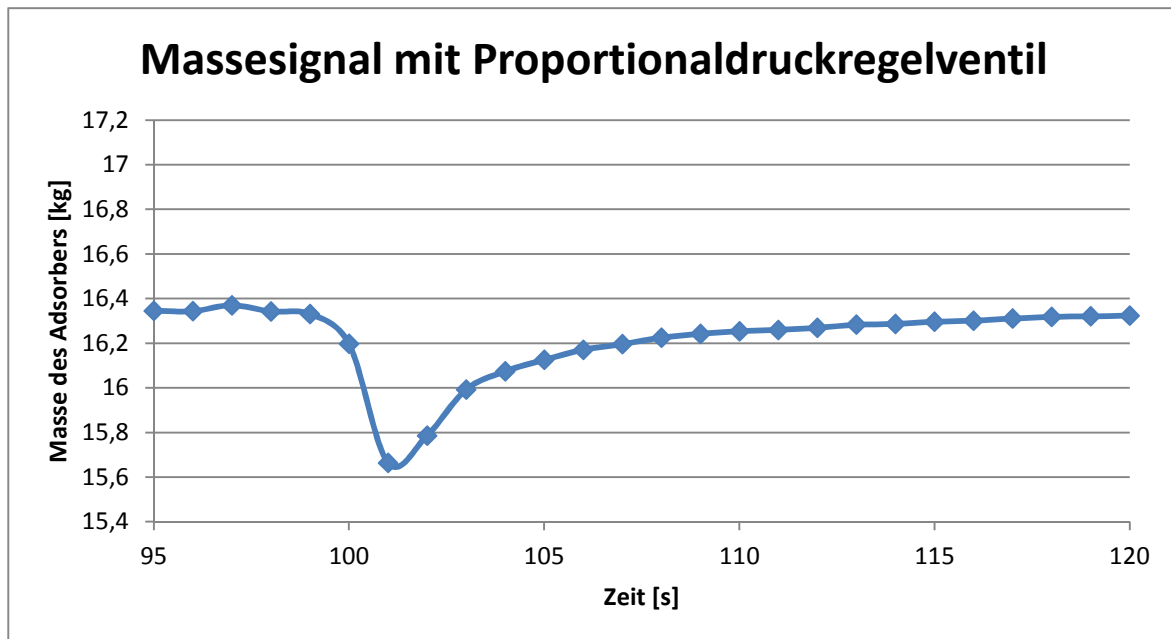


Abbildung 24: Massesignal der Lastzellen der ersten Sekunden nach Start der Messung
(Quelle: eigene Darstellung)

Laut dieser Abbildung ist das Masseminimum nach 101 Sekunden erreicht. Ab diesem Zeitpunkt beginnt der Adsorptionsvorgang. Dieser Punkt kann jedoch nicht für die folgenden Berechnungen als Bezugspunkt verwendet werden, da der Sprungeffekt den Massezuwachs der Adsorption überlagert. Aus diesem Grund wird die Masse vor diesem Sprung als Bezugspunkt für die Ermittlung der Gleichgewichtsbeladung herangezogen. D.h., nur die Werte nach Erreichen der Vormasse werden für die Berechnung der Gleichgewichtsbeladung und der Zeitkonstante genutzt. Die dadurch korrigierten Werte liefern deutlich plausible Ergebnisse, was in Abb. 25 deutlich wird.

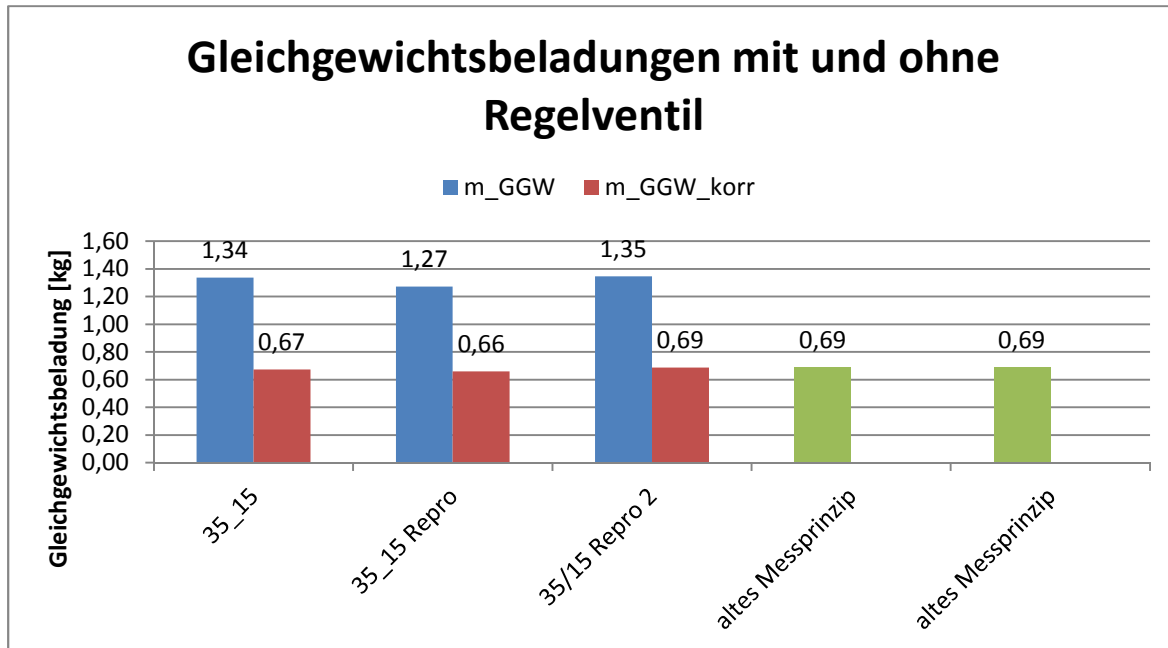


Abbildung 25: Vergleich erreichter Gleichgewichtsbeladungen
(Quelle: eigene Darstellung)

Ohne Korrektur werden Beladungen von 1,35 kg erreicht (blaue Balken). Nach Abzug der Masse, die durch Anheben des Adsorbers gemessen wird, werden Werte von 0,66 kg bis 0,69 kg erzielt (rote Balken). Zur Plausibilitätskontrolle dieser Korrektur wurden nochmal zwei Messungen mit Verdampferlimitierung vorgenommen (grüne Balken), die die korrigierten Gleichgewichtsbeladungen als wirkliche Beladung unterstützen. Durch diesen Sprung ist die Messung nicht mehr so gut reproduzierbar wie mit dem alten Messprinzip mittels Energiebilanz oder Lastzelle.

Diese Korrektur verfälscht allerdings die Berechnung der Zeitkonstante, denn der Adsorptionsverlauf bis zum Erreichen der Vormasse kann durch die Auswahl eines späteren Zeitpunkts als Bezugspunkt nicht korrekt erfasst werden. Dadurch wird die Zeitkonstante künstlich vergrößert. Da die Limitierung durch den Verdampfer jedoch mehrere Minuten anhält, werden trotzdem deutlich schnellere Geschwindigkeiten gemessen, was in Abb. 26 deutlich wird.

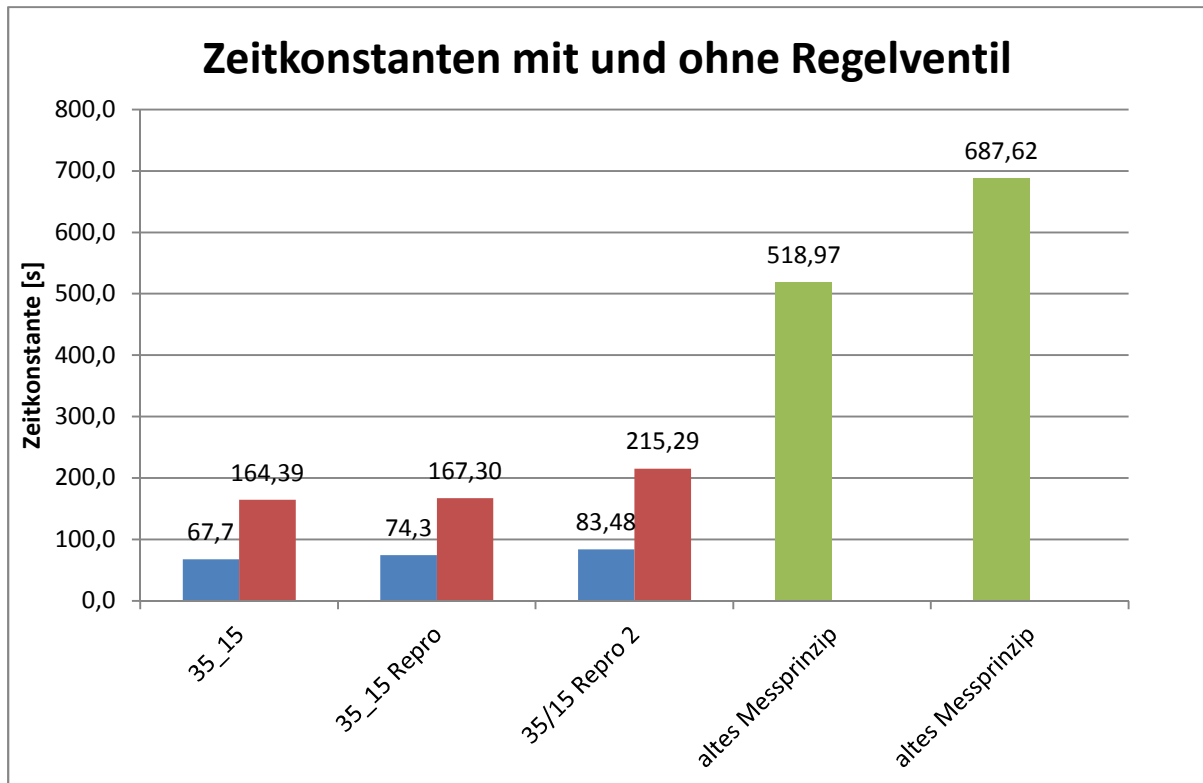


Abbildung 26: Vergleich der Zeitkonstanten
(Quelle: eigene Darstellung)

Die gemessenen Zeitkonstanten ohne Korrektur (blau) ergeben so niedrige Werte, da nur wenig „wirkliche“ Adsorptionszeit benötigt wird, um die Masse des Sprungeffekts von ca. 0,68 kg auf die 63,2 % von 0,85 kg zu erhöhen. Mit Korrektur (rot) ergeben sich Zeitkonstanten von 164 bis 215 Sekunden und sind damit durchschnittlich dreimal so schnell wie nach dem altem Messprinzip (grün) mit Verdampferlimitierung.

Der Beladungsverlauf wird durch die Vergrößerung der Zeitkonstante etwas flacher und durch die Korrektur der Masse wird der Endwert niedriger. Dies wird in Abb. 27 verdeutlicht.

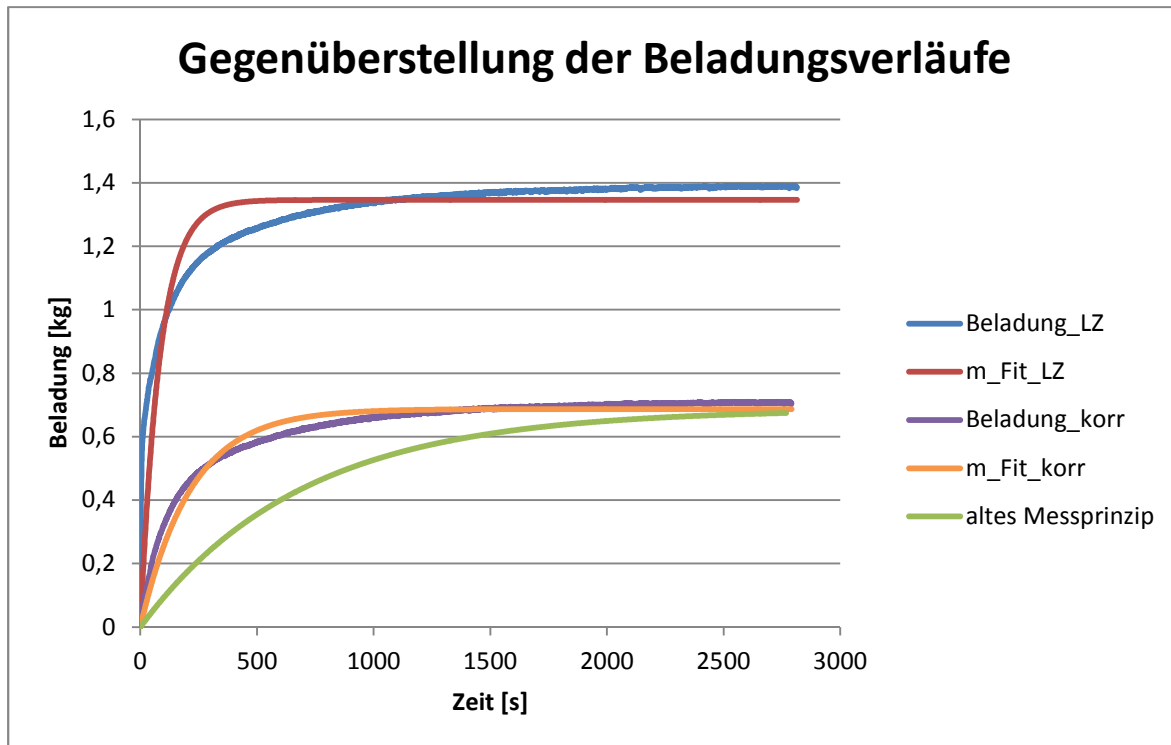


Abbildung 27: Gegenüberstellung der Beladungsverläufe
(Quelle eigene Darstellung)

Zu sehen sind die Fitfunktion – also der berechnete Verlauf durch den theoretischen Ansatz –, und die gemessene Beladung ohne Korrektur in blau und rot. Diese haben eine sehr niedrige Zeitkonstante, da von 1,3 kg Umsatz rund die Hälfte durch den Sprung gemessen wird. Die beiden Graphen darunter (lila und orange) zeigen den Verlauf nachdem dieser Sprung herausgerechnet wurde. Es wird deutlich erkennbar, dass der korrigierte Verlauf eher dem theoretischen Verlauf entspricht. Demnach ist die Zeitkonstante näher an der realen Geschwindigkeit als die aus dem gemessenen Verlauf, wo die Abweichung zum theoretischen Verlauf beachtlich ist. Auch die korrigierte Gleichgewichtsbeladung ist plausibel, da mit dem alten Messprinzip die gleiche Beladung erreicht wurde. Dadurch, dass die Beladung nur vom Gleichgewichtsdruck und –temperatur abhängig ist, kann der Druckverlauf während der Adsorption keinen so starken Einfluss auf die Beladung haben. Bei der Korrektur treten jedoch Verfälschungen auf, da auch bis zum Erreichen der Masse vor dem Sprung, ca. 20 Sekunden, schon adsorbiert wird. Demnach geht die Kinetik der ersten Sekunden verloren. Da zu Beginn der Adsorption schneller adsorbiert wird, als im späteren Verlauf, ist die korrigierte Zeitkonstante schlechter als in Wirklichkeit. Um die Verfälschung der Zeitkonstante durch die Korrektur so klein wie möglich zu halten, wird versucht den „Sprung“ der Masse soweit wie möglich zu reduzieren. Dazu muss der Dampfstrom hinter dem Ventil so aufgeteilt werden, dass der Dampf durch alle drei DN50 Anschlüsse in die Adsorberkammer strömen kann. Dadurch soll der Querschnitt erhöht und die Strömungsgeschwindigkeit des Dampfes verringert werden. Durch die Verdreifachung des Querschnitts wird bei gleichem Volumenstrom ($0,0899 \text{ m}^3/\text{s}$) eine Geschwindigkeit von

nur 5,1 m/s erreicht. Das entspricht nur einem Neuntel von der vorherigen Geschwindigkeit. Da der Durchmesser quadratisch in die Berechnung der Fläche eingeht (siehe Gl. [20]),

$$A = \frac{\pi}{4} d^2 \quad [20]$$

führt eine Verdreifachung des Durchmessers zu einer 3²-mal – also neunmal – größeren Fläche. Nach dieser Veränderung der Strömungsführung variiert dieser „Sprung“ zwischen 0,09 kg und 0,12 kg.

3.6 Ergebnisse der Optimierung

Durch den Einbau der Lastzellen werden geringere Umsätze gemessen. Diese beschreiben die wahre Beladung genauer als die Umsätze aus der Energiebilanz, da Fehlerquellen, die durch die indirekte Messung der Beladung auftreten, verringert werden. Zu diesen Fehlerquellen zählen Fehlkondensationen an der Behälterwand der Adsorberkammer und die thermische Trägheit der Rohrleitungen. Durch die direkte Messung der Beladung, ergeben sich Zeitkonstanten, die 14 % geringer sind als die Zeitkonstanten aus der Energiebilanz.

Durch die Installation des Proportionaldruckregelventils (PDRV) wird die Limitierung der Adsorption durch eine zu langsame Dampfzufuhr eliminiert. Während ohne PDRV mehrere Minuten vergingen bis der Zieldruck von 17 mbar erreicht wurde, dauert es mit dem Ventil nur wenige Sekunden, was Abb. 28 verdeutlicht.

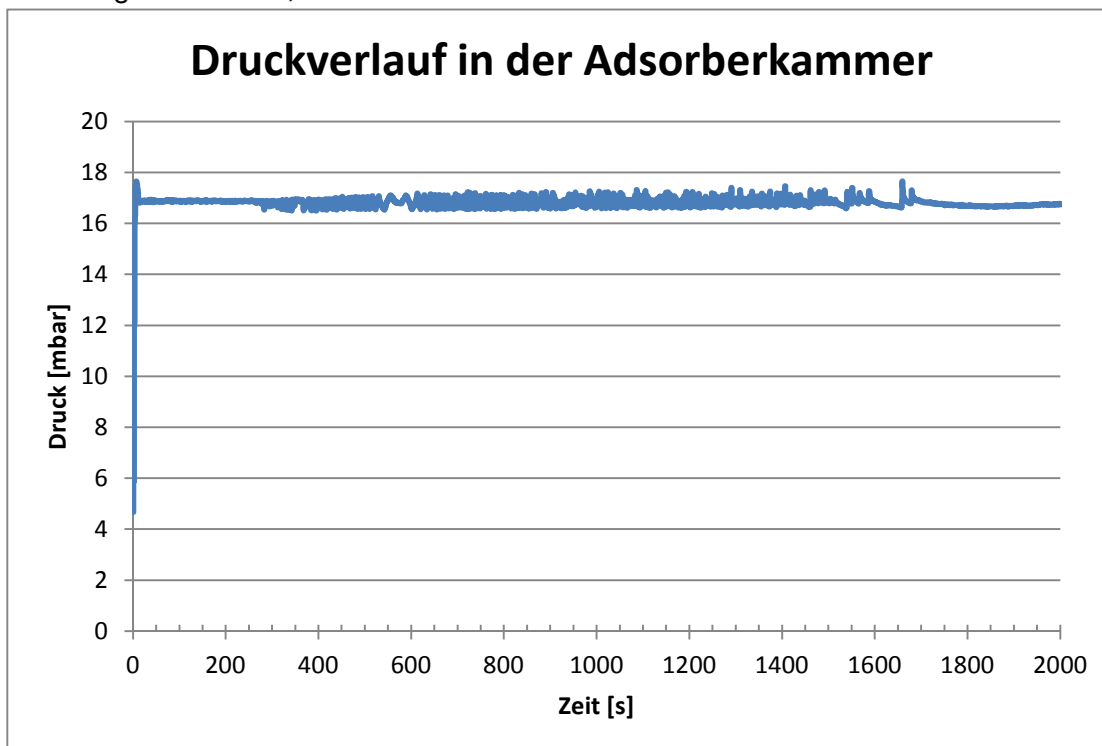


Abbildung 28: Druckverlauf mit Proportionaldruckregelventil
(Quelle: eigene Darstellung)

Schon nach fünf Sekunden erreicht der Druck die 17 mbar. Er steigt kurzzeitig über 17,6 mbar an, nähert sich aber in weiteren fünf Sekunden wieder dem Zieldruck und bleibt von da an stabil. Der anfänglich zu hohe Druck ist den Regelparametern geschuldet. Das ständige Auf und Ab nach ca. 300 Sekunden hängt ebenfalls mit dem Regler des Ventils zusammen. Die Regelparameter können sich dem nicht-linearen Dampfbedarfs des Adsorber nicht entsprechend anpassen. Während zu Beginn viel Dampf benötigt wird, nimmt der Massezuwachs durch die Adsorption von Dampf an das Adsorbens nach und nach ab. Demnach öffnet und schließt das Ventil fortlaufend wodurch dieses Zick-Zack-Muster nach den ersten 300 Sekunden entsteht. Dennoch wird ein Mittelwert von 17 mbar erreicht.

Die durch die Verwendung des PDRV erreichte kinetische Verbesserung entspricht im Mittel ca. 330 %. Anstelle von durchschnittlich 603 Sekunden werden nun rund 182 Sekunden benötigt. Zusammen mit den genaueren und reproduzierbareren Messergebnissen, die die Lastzellen ermöglichen, wird eine bessere Basis geschaffen, die Adsorber wahrheitsgemäßer zu charakterisieren und zu bewerten.

4 Modulcharakterisierung

4.1 Aufbau eines Adsorber-Kondensator/Verdampfer-Moduls

Wie in Abschnitt 2.3.4 dargestellt, besteht jede eCoo- oder eZea-Maschine aus zwei Modulen mit gleichem Aufbau. In einem Modul sind ein Adsorber und ein Verdampfer/Kondensator eingebaut. Beides sind Lamellenwärmeübertrager, der Adsorber ist mit Silikagel bzw. mit Zeolith beschichtet und der Verdampfer/Kondensator bleibt unbehandelt. Die Module mit den Faserwärmeübertragern sind genauso aufgebaut. Der Adsorber ist mit Zeolith beschichtet, der Verdampfer/Kondensator nicht. Durch das geringere Bauvolumen der Wärmeübertrager können auch die Module und später die Maschinen deutliche Platzeinsparungen mit sich erbringen

Der Teststand zur Modulvermessung stellt für jeden Kreislauf und für jeden Apparat, anhand der Eintritts- und Austrittstemperaturen sowie den Volumenströmen, eine Energiebilanz auf. Da hier praxisnahe Ergebnisse gewünscht sind, ist eine Optimierung, wie sie bei der Adsorbercharakterisierung durchgeführt wurde, nicht erfolgt.

4.2 Notwendigkeit und Aussagekraft der Modulvermessung

Im Gegensatz zur Adsorbercharakterisierung wird bei der Vermessung der Module nicht mit Dampfklappen der Adsorptionsprozess gestartet. Bei der Adsorbercharakterisierung wird der

Verdampfer sowie der Adsorber auf die Zieltemperatur gebracht und die Wärmeübertragung ist nicht durch thermische Trägheit der Wärmeübertrager behindert. Erst wenn sich konstante Drücke und Temperaturen bei der Adsorbercharakterisierung eingestellt haben, wird die Adsorption durch öffnen der Dampfklappen gestartet. Anders ist es bei der Vermessung im Modul. Durch das Umschalten zwischen HT und MT im Adsorber bzw. zwischen MT und NT im Verdampfer/Kondensator ergeben sich Temperatur- und damit auch Druckunterschiede. Diese bestimmen, ob entweder die Desorption oder die Adsorption stattfindet. Da sich die beiden Wärmeübertrager in einem geschlossenen System befinden, ist der Übergang zwischen Adsorption und Desorption nicht so präzise wie beim Teststand der Adsorbercharakterisierung, bei der die Wärmeübertrager mehrere Minuten mit Wasser mit der gewünschten Temperatur gespeist werden. Durch dieses weniger ideale Verhalten sind geringere sorptive Umsätze zu erwarten.

Ziel der Modulvermessung ist – im Gegensatz zur Adsorbercharakterisierung – nicht die Ermittlung der Gleichgewichtsbeladung und der Zeitkonstante des Adsorbers, sondern die Ermittlung der möglichen Kälteleistung des Verdampfers im Verbund mit dem Adsorber. Bei der Adsorbercharakterisierung wird versucht, durch einen möglichst idealen Verdampfer, bestmögliche Adsorberkennwerte zu ermitteln. Da der Verdampfer im Modul und später auch in den Kälteaggregaten reale Eigenschaften besitzt, soll durch die Modulcharakterisierung real mögliche Leistungen ermittelt werden. Neben der Kälteleistung können auch Aussagen zum Wärmedurchgang über die Berechnung des $u \cdot A$ -Wertes ermittelt werden. Zusätzlich wird eine erste Einschätzung zum thermischen COP ermöglicht. Dazu werden die Versuche bei verschiedenen Temperaturtripeln durchgeführt um den Einfluss der Temperaturen auf die Leistung bestimmen zu können. Im Folgenden wird zur Vergleichbarkeit mit den Werten der Adsorbercharakterisierung das Tripel 90/35/15 als Grundlage genommen. Ziel dieser Weiterentwicklung der Kältemaschine sind eine Gesamtleistung von 8,0 kW sowie ein thermischer COP von 0,50. Außerdem soll durch ein geringeres Bauvolumen eine Leistungsdichte von 120 Watt pro Liter erzielt werden.

4.3 Verlauf der Modulvermessung

Bei der Modulvermessung folgt direkt nach dem Adsorptionszyklus, bei dem der Verdampfungsprozess stattfindet, der Desorptionsprozess mit zeitgleicher Kondensation des Dampfes am Kondensator. Für die Bewertung der Leistung ist die Zykluszeit von Relevanz. Ein Zyklus entspricht der Zeit, die eine Maschine benötigt, um in beiden Modulen einmal eine Adsorptionsphase und eine Desorptionsphase zu durchlaufen.

Da hier nur ein Modul untersucht wird, wird auch nur ein Halbzyklus betrachtet. Während dieses Halbzyklus ergibt sich das Temperaturprofil von HT, MT und LT, wie es in Abb. 29 gezeigt wird.

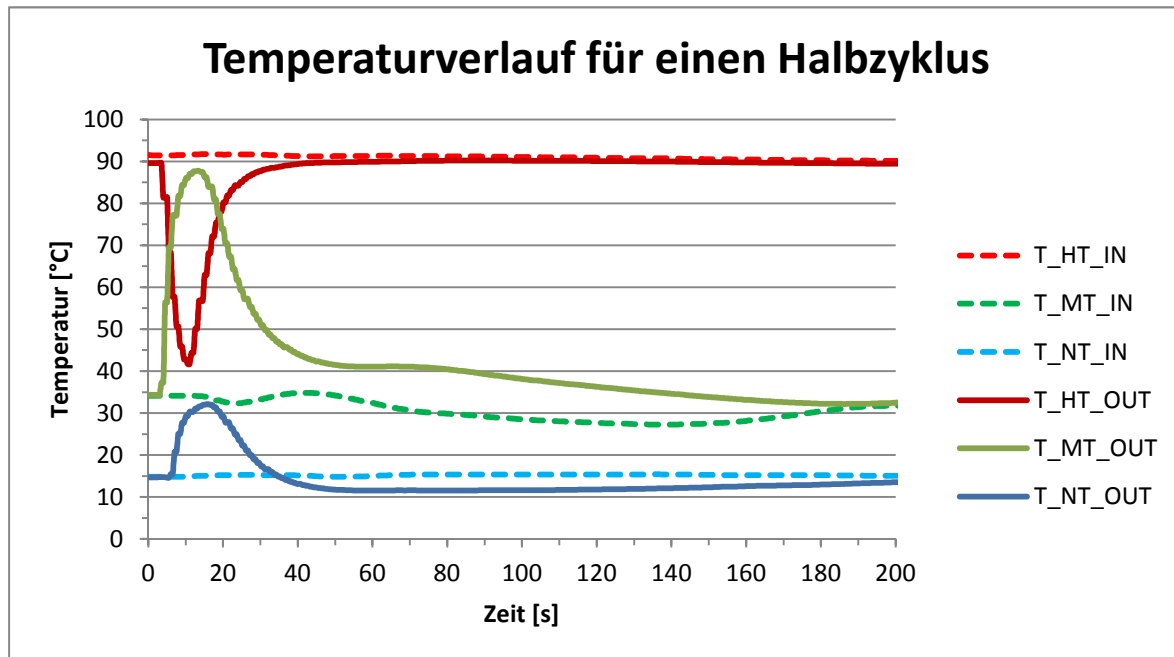


Abbildung 29: Temperaturverlauf eines Moduls
(Quelle: eigene Darstellung)

Die Halbzykluszeit beträgt in dieser Abb. 200 Sekunden. Hier wurde gerade von der Desorptionsphase auf Adsorptionsphase umgestellt. Der erste Ausschlag zu Beginn wird durch das Umschalten erzeugt. Der Verdampfer/Kondensator wurde bisher mit MT-Wasser durchströmt. Durch das Umstellen auf LT wird der noch im Wärmeübertrager vorhandene Teil des Wassers in den LT-Kreislauf eingetragen. Dadurch wird einen solcher Sprung zu Beginn des Zyklus erzeugt.

Ähnlich ist es im MT-Kreislauf. Im Adsorber ist zum Zeitpunkt der Umstellung noch HT-Wasser aus der Desorptionsphase in der Hydraulik. Dies führt zu einem Heißwassereintrag in den MT-Kreislauf. Außerdem führt ein sehr träger Regler im MT-Kreislauf dazu, dass die 35 °C nicht gehalten werden können. Erst nach 50 Sekunden werden 40 °C erreicht. Zum Ende der Adsorptionsphase stellt sich eine Temperatur von 32 °C ein. Dieses Regelverhalten verfälscht die Werte zum Teil. Trotzdem können Ergebnisse erzeugt werden, die die Leistung des Moduls einschätzbar machen.

Der Ausschlag des HT-Kreislaufs nach unten hat einen regelungstechnischen Hintergrund. In der Adsorptionsphase würde der HT-Kreislauf still stehen, da kein HT-Wasser benötigt wird. Der Kreislauf müsste sich zur nächsten Desorptionsphase erst auf den gewünschten Volumenstrom einstellen. Da das die Messung verfälschen würde, gibt es einen Bypass, durch den ein konstanter Volumenstrom aufrechterhalten werden kann. Dort ist noch MT-Wasser vorhanden, welches in den HT-Kreislauf gelangt. Da der Bypass nicht so viel

Wasser enthält wie ein Wärmeübertrager, ist die Fläche des Ausschlags nicht so groß wie der aus MT-Kreislauf.

Der Peak im NT Kreislauf führt dazu, dass bis zu 25 kW negative Kälteleistung erzeugt – also erwärmt – wird, wie Abb. 30 verdeutlicht.

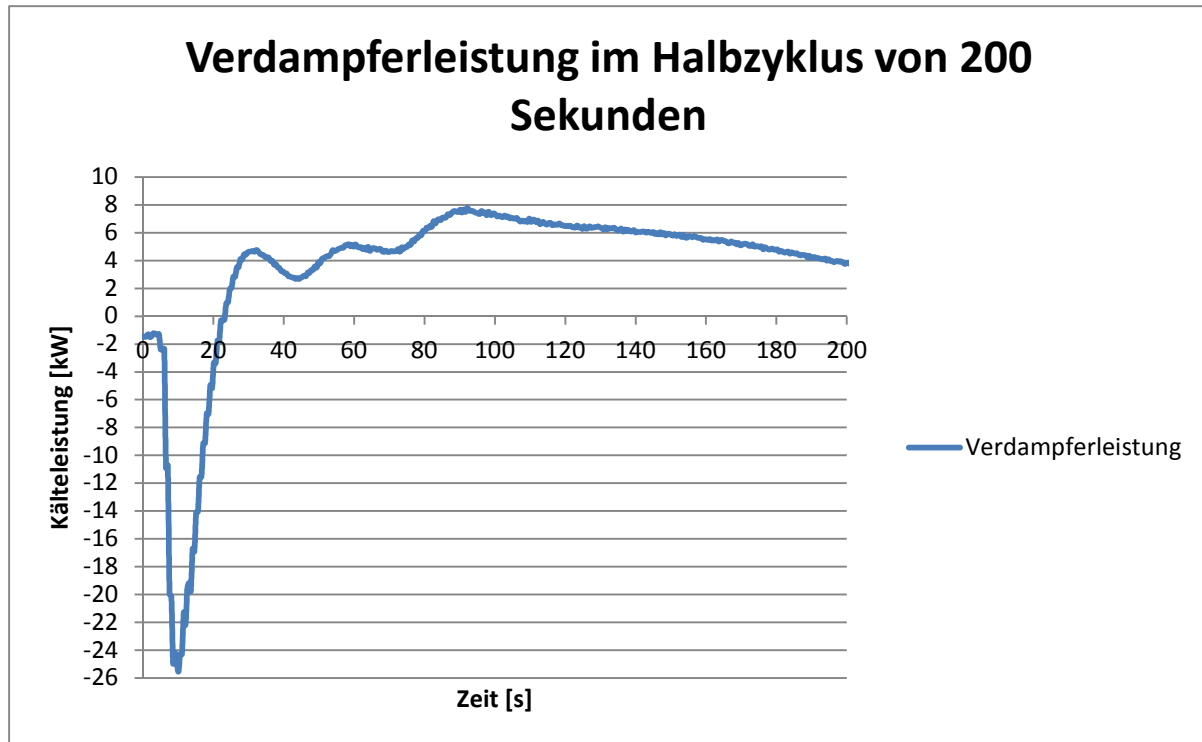


Abbildung 30: Kühlleistung während einer Modulvermessung
(Quelle: eigene Darstellung)

Nach elf Zyklen beträgt die durchschnittliche Kälteleistung 3,4 kW, obwohl der Verdampfer zeitweise eine Kälteleistung von ca. 7,5 kW erzeugt. Die 3,4 kW ergeben sich aus der Summe der Verdampfungswärmen geteilt durch die Halbzykluszeit. In der Summe eines Halbzyklus werden in diesen 200 Sekunden 687 kJ Wärme erzeugt. Werden nur die positiven Werte der Verdampferleistung betrachtet werden 933 kJ erreicht. Durch die ausschließliche Betrachtung der positiven Werte werden genauere Werte ermittelt, da bei einer einfachen Aufsummierung aller Werte ein Teil der positiven Werte mit den Negativen verrechnet werden und somit die Auswertung verfälschen. Gelänge es, die negativen Wärmen vollständig zur Kühlung zu nutzen, wären es 1179 kJ, also 5,8 kW. Wenn diese 1179 kJ für die Berechnung des sorptiven Umsatzes zu Grunde gelegt werden, entspricht das einer Beladung von 0,479 kg. Dazu müsste aber eine 100 prozentige Wärmerückgewinnung (siehe S. 45) realisiert werden, was nicht erreichbar ist. Im real gemessenen Prozess (nur positive Werte) werden nur 0,379 kg adsorbiert. Ein solcher Beladungsverlauf ist in Abb. 31 zu erkennen.

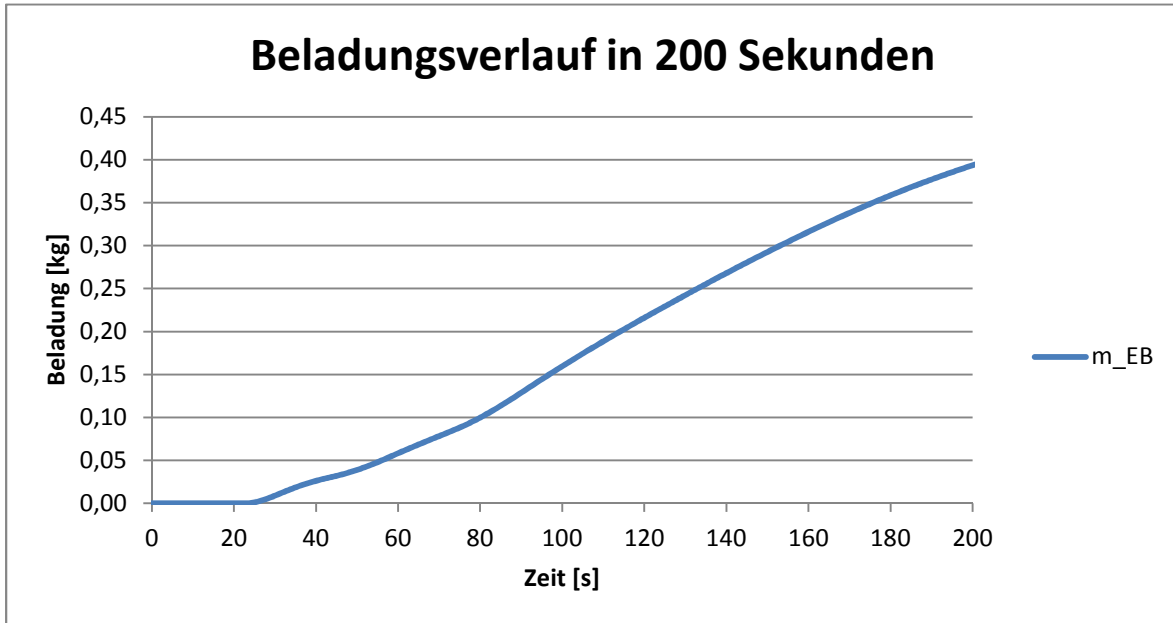


Abbildung 31: Beladungsverlauf einer Modulvermessung (200 Sekunden)
 (Quelle: eigene Darstellung)

In Abb. 31 werden in den ersten Sekunden keine positiven Werte für die erzeugte Wärme im Verdampfer erreicht. Deswegen ist der Massezuwachs mit Null angesetzt. Danach ist der Anstieg der Beladung fast Linear bis ca. 180 Sekunden. Die Annäherung an einen Gleichgewichtswert ist nur in den letzten 20 Sekunden in einer Andeutung zur erkennen. Es kommt demnach nur kurz zur Abflachung der Beladungskurve und nur ein Bruchteil der möglichen Beladung wird erreicht.

Die Kälteleistung erreicht in einem 300-Sekunden-Zyklus eine Spitzenkälteleistung von ca. 6,2 kW, was sich in Abb. 32 zeigt.

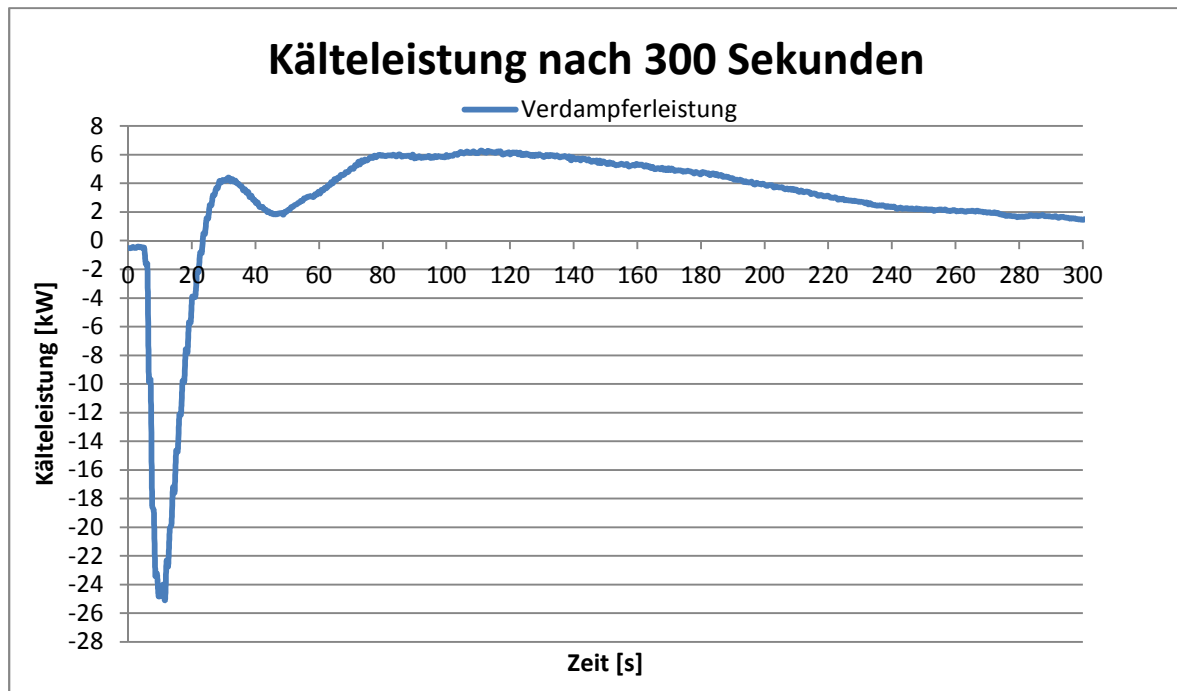


Abbildung 32: Kälteleistung des Verdampfers während eines 300 Sekunden Halbzyklus
(Quelle: eigene Darstellung)

Das entspricht etwa 80 % der Spitzenleistung im 200-Sekunden-Zyklus. Auch die Durchschnittsleistung sinkt von 3,4 kW auf 2,8 kW ab, was ebenfalls in der Größenordnung von 80 % liegt. Die geringere Spitzenleistung hängt mit der unterschiedlichen Vorbeladung zusammen, die durch 200 und 300 Sekunden Adsorptions- und Desorptionsphase erreicht wird. Außerdem führt das Absinken der Verdampferleistung mit zunehmender Zykluszeit dazu, dass die Durchschnittsleistung absinkt. In absoluten Werten werden durch die längere Adsorptions- und damit auch längere Verdampfungsphase 852 kJ Verdampfungswärme nutzbar gemacht. Mit der Betrachtung ausschließlich positiver Werte entzieht der Verdampfer dem LT-Kreislauf durchschnittlich 1091 kJ. Dieser Wert entspricht einer Beladung von 0,443 kg

Wie in Abb. 33 zu erkennen ist, findet bei einer Halbzyklendauer von 300 Sekunden wieder eine Annäherung an einen Grenzwert statt, was mit dem Absinken der Verdampferleistung zu erklären ist.

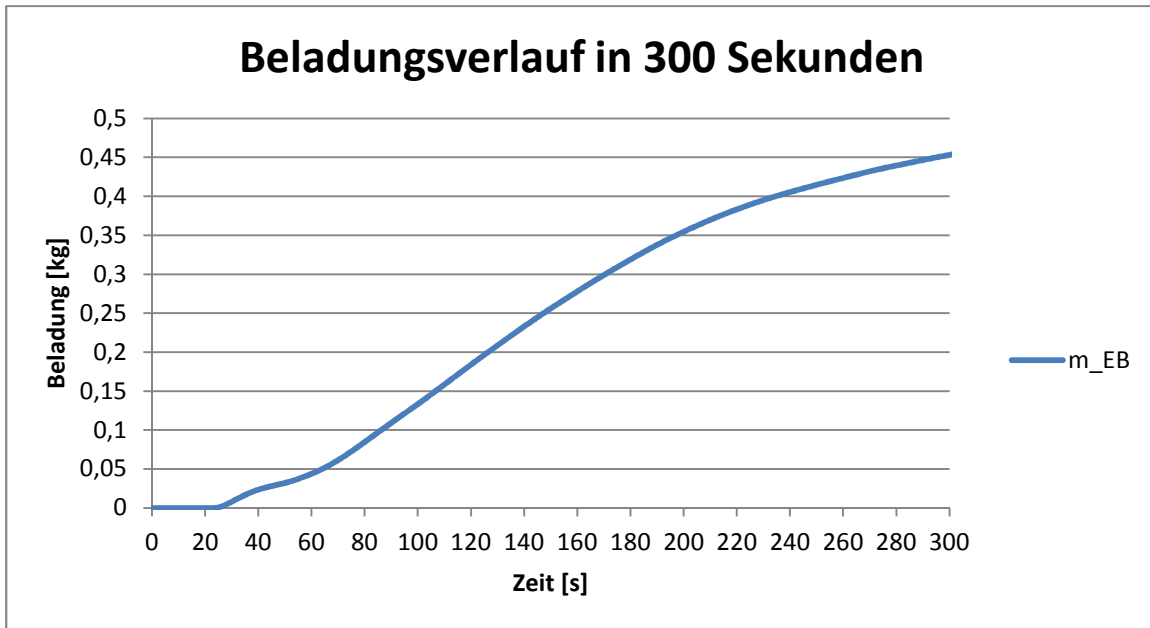


Abbildung 33: Beladungsverlauf bei der Modulvermessung (300 Sekunden)
(Quelle: eigene Darstellung)

Da der Anstieg flacher wird, wird pro Sekunde weniger Wasser verdampft bzw. vom Adsorber aufgenommen. Es ist zu erwarten, dass der Anstieg immer flacher wird. Demnach ist mit höherer Zykluszeit immer weniger Kälteleistung erreichbar.

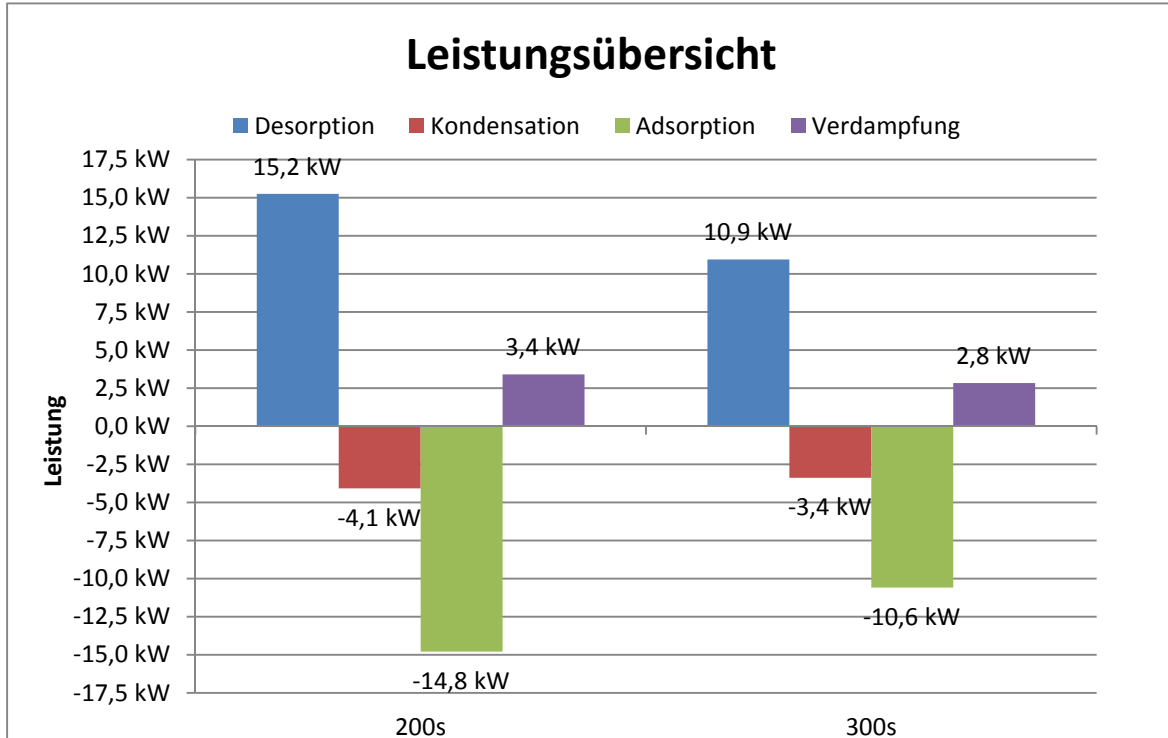


Abbildung 34: Leistungsübersicht nach 200 und 300 Sekunde
(Quelle: eigene Darstellung)

Wie Abb. 34 verdeutlicht, ist die erbrachte Leistung für Adsorption, Desorption, Kondensation und Verdampfung nach 300 Sekunden geringer als nach 200 Sekunden. Obwohl in absoluten Werten mehr Wärme verwendet wurde, sind die Leistungen nach 300 Sekunden schlechter. Da die Vorgänge mit steigender Dauer immer langsamer werden, sinken die Leistungen aller Prozesse bei längeren Laufzeiten ab. Dieser Trend ist auch bei weiterer Erhöhung der Zyklusdauer zu erwarten, weshalb von einer Erhöhung der Zykluszeit auf 400 Sekunden abgesehen wird.

Während bei der Adsorbercharakterisierung versucht wird den Verdampfer so ideal wie möglich arbeiten zu lassen, ist dies im Modul nicht möglich. Ein idealer Verdampfer könnte so viel Dampf erzeugen, dass jederzeit 17 mbar herrschen. Im Modul wird der Druck von 17 mbar nicht einmal nach 300 Sekunden erreicht. Es ergibt sich ein Druckverlauf, wie er in Abb. 35 abgebildet wird.

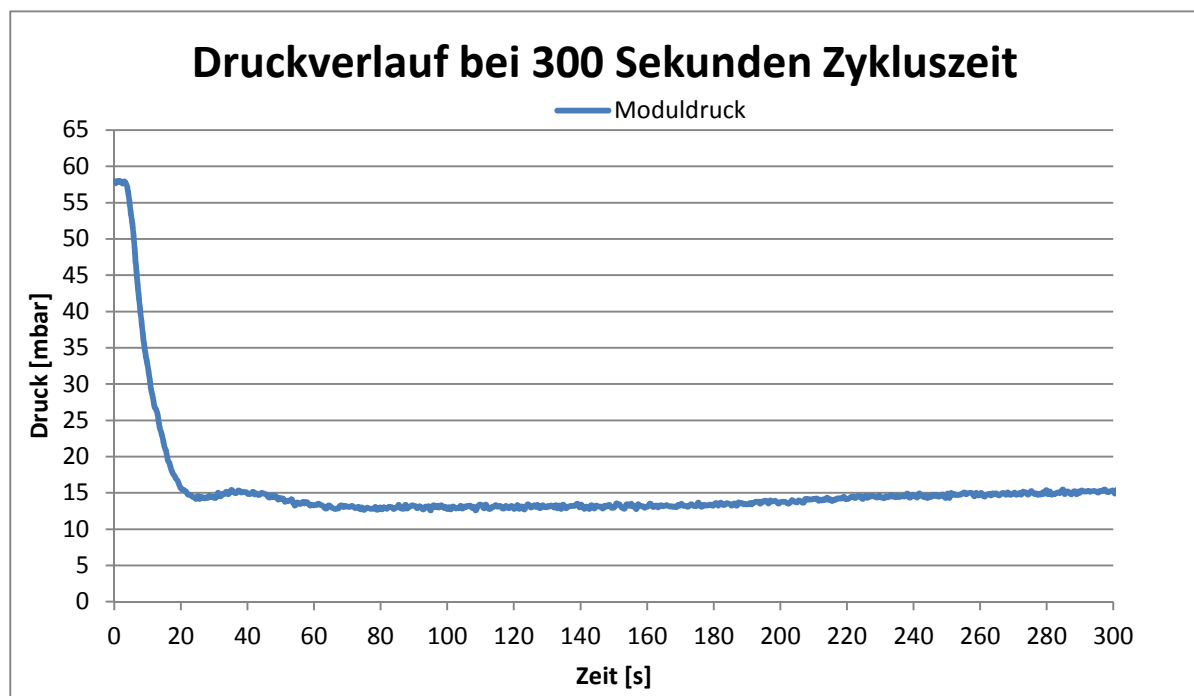


Abbildung 35: Druckverlauf des Moduls bei 200 Sekunden Zykluszeit
(Quelle: eigene Darstellung)

Da der Adsorber deutlich mehr Wasserdampf adsorbieren könnte als der Verdampfer erzeugen kann, sinkt der Druck ab. Je geringer der Druck wird, desto eher ist das Wasser bereit, in die Gasphase überzugehen. Nach einiger Zeit stellt sich dadurch ein Gleichgewicht zwischen Adsorption und Verdampfung ein.

Der $u \cdot A$ - Wert, der in 300 Sekunden erreicht wird, liegt bei 1800 bis 2000 Watt pro Kelvin. Dieser Wert ist unabhängig von den Temperaturen bei denen die Adsorption stattfindet. Er wird hauptsächlich vom Volumenstrom sowie Kältemittelverteilung im Verdampfer

beeinflusst. Der Volumenstrom liegt in der Modulapparatur bei ca. 1900 Liter pro Stunde. Dieser Volumenstrom ermöglicht eine Temperaturdifferenz im Kaltwasser des Verdampfers von ca. drei bis fünf Kelvin. Diese Differenz ist für die beschriebene Anwendung üblich. Ist die Temperaturdifferenz deutlich kleiner, wird die erzeugte Abkühlung schwerer messbar. Ist hingegen die Temperaturdifferenz viel größer, leidet die Adsorption darunter.

Der erreichte thermische COP, also das Verhältnis aus Kälteleistung und Antriebsleistung, beläuft sich bei einer Halbzykluszeit von 200 Sekunden auf 0,22 und bei 300 Sekunden auf 0,26. Dass der COP bei 300 Sekunden um 0,04 größer ist, liegt daran, dass der Verlust durch die thermische Trägheit der Wärmeübertrager bei kurzen Zykluszeiten im Verhältnis größer ist.

Die Wärmemenge, die dadurch verloren geht, stellt einen konstanten Term dar. Im Verhältnis zur Wärmemenge, die der Verdampfer in 300 Sekunden nutzen kann, fällt diese Verlustmenge nicht so stark ins Gewicht wie bei der Verdampfungswärme nach 200 Sekunden. Deswegen steigt der thermische COP mit zunehmender Zyklusdauer. Um den COP weiter zu erhöhen, wird durch eine Wärmerückgewinnung versucht, diese Verlustwärme zu verringern. Bei der Wärmerückgewinnung wird, z.B. beim Verdampfer, das Eintrittsventil von MT auf NT gestellt und das Austrittsventil bleibt weiterhin auf MT eingestellt. Dadurch gelangt das MT-Wasser, was noch in der Verdampferhydraulik vorhanden ist, auch wieder in den Rücklauf des MT-Kreislaufs. Sobald eine Abkühlung des Hydraulikwassers am Austritt gemessen wird, schaltet auch das Austrittsventil auf den LT-Kreislauf um und der kalte Wasserstrom gelangt in den LT-Kreislauf und kann zur Kühlung verwendet werden. Die Durchführung der Wärmerückgewinnung ist am Teststand zur Modulvermessung nicht möglich. Die Erfahrung zeigt aber, dass eine COP-Steigerung um 40 bis 50 % möglich ist. Dabei findet die Wärmerückgewinnung nicht nur im Verdampfer statt. Ebenso wird Adsorber, im Kondensator und im Desorber die Wärme des Hydraulikwassers zurückgewonnen. In Abb. 36 wird zeitliche Abfolge der Phasen veranschaulicht.

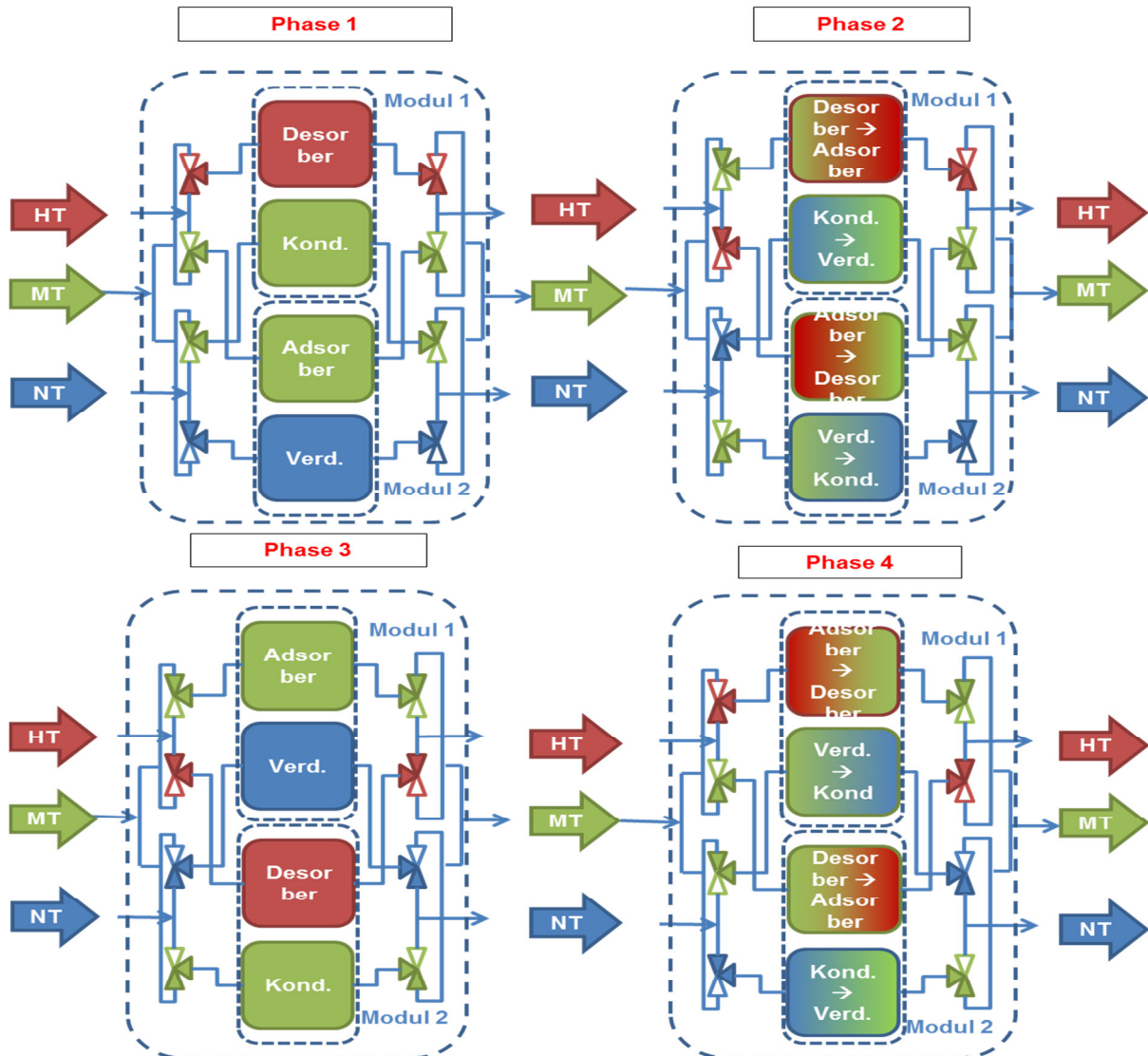


Abbildung 36: Abfolge eines kompletten Zyklus inklusive Wärmerückgewinnung
 (modifiziert übernommen aus: SorTech AG, unveröffentlichtes Dokument, 2014)

In Phase 1 findet im ersten Modul die Desorption und im zweiten Modul die Adsorption statt. In Phase 2 wird der Desorber aus Modul 1 nun mit MT-Wasser gespeist. Damit das HT-Wasser nicht in den MT-Kreislauf gelang, wird das Austrittsventil erst auf MT umgestellt, wenn kühleres Wasser das Ventil erreicht. Damit der Kondensator in der nächsten Phase als Verdampfer fungieren kann, wird er mit LT-Wasser versorgt. Hier wird ebenfalls erst auf NT umgestellt, wenn das MT-Wasser der letzten Phase den Wasserkreislauf verlassen hat. Im zweiten Modul geschieht das Gegenteil zum ersten Modul. Dort werden der Adsorber zum Desorber und der Verdampfer zum Kondensator. Die Wärmerückgewinnungsprozedur geschieht ebenfalls so, dass der Fremdwassereintrag in einen anderen Kreislauf so gering wie möglich ist. Anschließend finden in Phase 3 im ersten Modul die Adsorption und im zweiten Modul die Desorption statt. Zuletzt folgt eine weitere Wärmerückgewinnungsphase und die Module sind wieder bei Phase 1 eingelangt. Die Wärmerückgewinnungsphasen dauern abhängig vom Volumenstrom maximal 30 Sekunden.

Mithilfe der Rückgewinnung sind also nochmal deutliche Leistungssteigerungen möglich. Außerdem ist die Volumenstromoptimierung ebenfalls eine Option zur Verbesserung der Leistungen. Diese beiden Optimierungsmöglichkeiten sind allerdings erst als komplette Maschine, d.h. im Zusammenspiel von zwei Modulen sinnvoll. Bei der Maschinenmessung werden dann Vollzyklen betrachtet. Dadurch werden in einem kompletten Zyklus zweimal die Kälteleistungen erbracht, die in Abb. 34 dargestellt ist.

5 Fazit

Im Teststand zur Adsorbercharakterisierung wurden mehrere Faseradsorber untersucht. Dabei stellt sich heraus, dass die Adsorber deutlich schneller Wasserdampf adsorbieren, als der Verdampfer zur Verfügung stellen kann. Aus diesem Grund wurden verschiedene Umbaumaßnahmen vorgenommen, um die Limitierung des Adsorptionsprozesses durch den Verdampfer entgegenzuwirken. Die Maßnahmen belaufen sich auf zwei wesentliche Änderungen. Ein Teil ist die Umstellung des Messprinzips zur Ermittlung der adsorbierten Wassermenge. Die bisherige Messmethode besteht darin, die Wärmemenge, die zur Verdampfung der Wassermenge notwendig ist, über eine Energiebilanz zu messen und unter der Voraussetzung, dass diese Menge Wasser genau der adsorbierten Wassermenge entspricht, auf die adsorbierte Wassermasse, also die Beladung, zu schließen. Durch den Einbau zweier Lastzellen kann die Beladungsmessung auf eine direkte gravimetrische Methode umgestellt werden. Diese Methode stellt sich als eine deutlich reproduzierbarere Verfahrensweise heraus. Über die Lastzellen ist stets weniger Beladung gemessen worden, da die Energiebilanz auch Kondensat an der Behälterwand der Adsorberkammer mit einschließt. Weiterhin ist es möglich ca. 14 % geringere Zeitkonstanten zu ermitteln, was sich durch die Trägheit der Messstrecke zwischen dem tatsächlichen Ort der Verdampfung und der Messung der Abkühlung des LT-Kreislaufes erklären lässt, die mittels Lastzellen nicht mehr gemessen wird.

Der Zweite Teil der Umbaumaßnahmen stellt die Installation eines Proportionaldruckregelventils dar. Dieses wird zwischen Verdampfer und Adsorberkammer montiert. Durch einen weiteren Drucksensor, der mit dem Ventil verbunden ist, ist das Ventil in der Lage mit Hilfe eines PID-Reglers einen konstanten Druck in der Adsorberkammer herzustellen und zu halten. Dadurch können nochmals deutlich geringere Zeitkonstanten ermittelt werden. Diese sind durchschnittlich dreimal so klein, demnach geht die Adsorption dreimal so schnell von statten. Da aufgrund der Strömungsführung des Dampfes der Adsorber kurzzeitig eine Art Anhebung erfährt sind die ermittelten Zeitkonstanten sehr klein. Durch eine Korrektur der Messwerte wird dieser Effekt rechnerisch entfernt. Die dadurch erzeugten Werte der Zeitkonstante sind größer als sie tatsächlich ist, da die ersten Sekunden der Adsorption nicht

mit berücksichtigt werden. Die gemessene Beladung im Gleichgewichtszustand bleibt von dieser Umstellung unberührt.

Bei der Untersuchung von einem Faseradsorber in Verbindung mit einem Faserverdampfer bzw. –kondensator wurde die mögliche Kälteleistung, sowie der COP ermittelt. Dadurch lässt sich die Eignung als neue Generation für die jetzige Zeolithkältemaschine „eZea“ feststellen. Dazu sind Modulmessungen vorzunehmen, um die Charakterisierung der Leistung im Modul unter realen Bedingungen zu ermöglichen. Die ermittelte Kälteleistung von 3,4 kW in einem Halbzyklus stellt eine gute Basis dar. Dennoch weicht das deutlich von der Zielleistung von 8,0 kW ab. Zum Erreichen der Zielkälteleistung sind entsprechend größere Wärmeübertrager notwendig, die zwar mehr Kälteleistung realisieren könnten, dafür jedoch mehr Bauvolumen in Anspruch nehmen würden.

Dafür erreicht die Maschinenvermessung ein COP von 0,48, der nur 0,02 von dem Zielwert von 0,5 abweicht. Das Erreichen des Wertes 0,5 ist also durchaus realistisch. Bei 6,9 kW Kälteleistung bei 68 Liter Bauvolumen ergibt sich eine Leistungsdichte von 101 Watt pro Liter. Eine herkömmliche eZea erreicht bisher einen Leistungsdichte von nur 46 Watt pro Liter Bauvolumen. Das verdeutlicht, dass die neuartigen Faserwärmeübertrager eine deutliche Steigerung der Effizienz ermöglichen. Auch wenn der Zielwert von 120 Watt pro Liter nicht erreicht wurde, sind diese Werte vielversprechend für die Entwicklung einer neuen Generation an Zeolithkältemaschinen, selbst wenn zum Erreichen der Zielleistung größere Wärmeübertrager notwendig sind.

6 Ausblick

Um noch exaktere Ergebnisse bei Adsorbercharakterisierung zu erreichen, ist eine gleichmäßigere Dampfverteilung notwendig. Dadurch könnte das Anheben des Adsorbers weiter minimiert werden. Durch die Installation einer Begleitheizung und zusätzlicher Isolierung der Rohre sowie der Adsorberkammer selbst können die Verluste verringert werden. Mit der Begleitheizung und den Lastzellen wäre man dazu in der Lage den Adsorptionsprozess ideal zu beschreiben.

In Bezug auf die Leistungen und Kennzahlen der Maschinenvermessung sind durch weitere Optimierungen noch Steigerungen möglich. Allerdings ist die Testphase noch nicht abgeschlossen. Außerdem werden wohlmöglich größere Wärmeübertrager notwendig sein um größere Leistungsbereiche abzudecken. Allerdings sind dazu weitere Prototypen notwendig. Weiterhin ist eine Überprüfung auf Wirtschaftlichkeit notwendig, um den serienmäßigen Einsatz einer solchen Maschine auch finanziell zu überprüfen.

Anhangverzeichnis

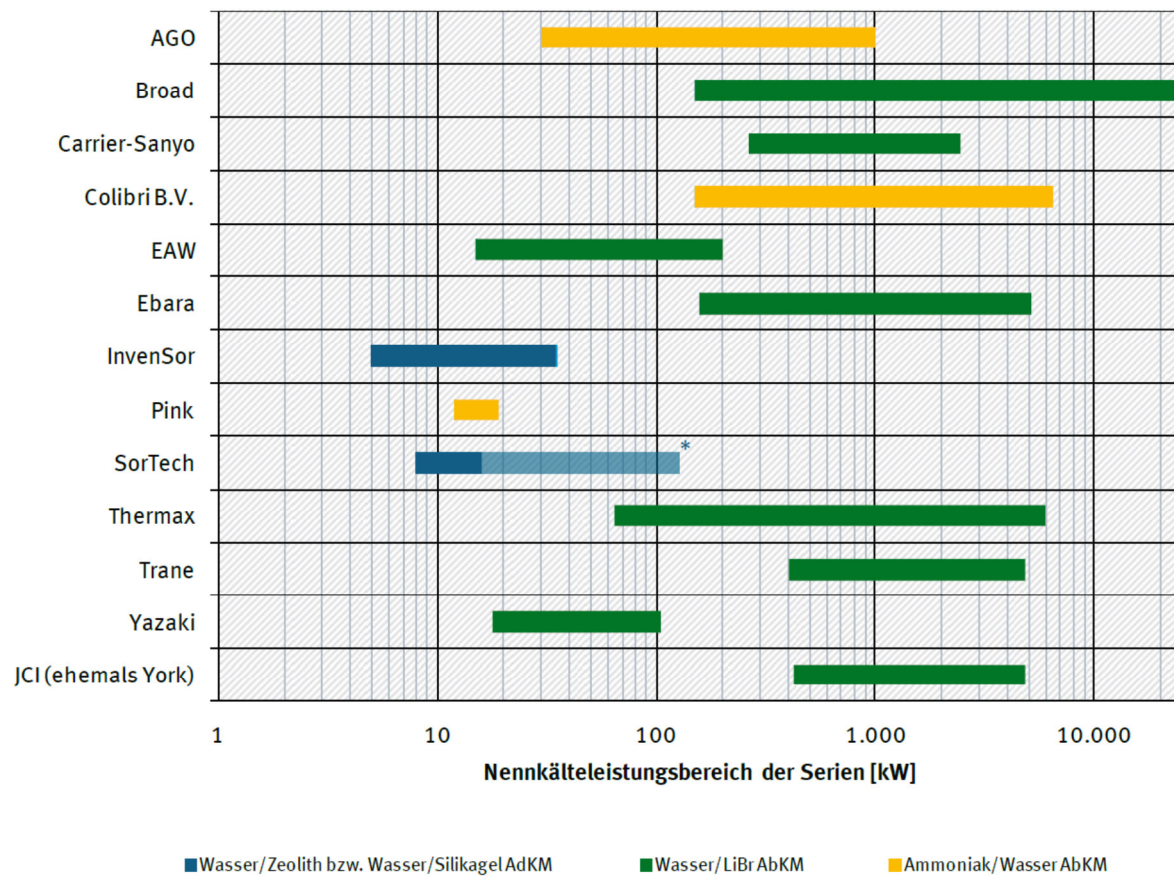
Anhang 1: Konstanten der Antoine-Gleichung	48
Anhang 2: Marktübersicht einstufiger Ab- und Adsorptionskältemaschinen	48
Anhang 3: Vereinfachtes R&I-Fließbild des Teststandes zur Adsorbercharakterisierung	49

Anhang 1: Konstanten der Antoine-Gleichung

Konstante	A	B	C
Wert	5,19625	1730,63	233,426

Quelle: Labuhn & Romberg, 2012, S. 40

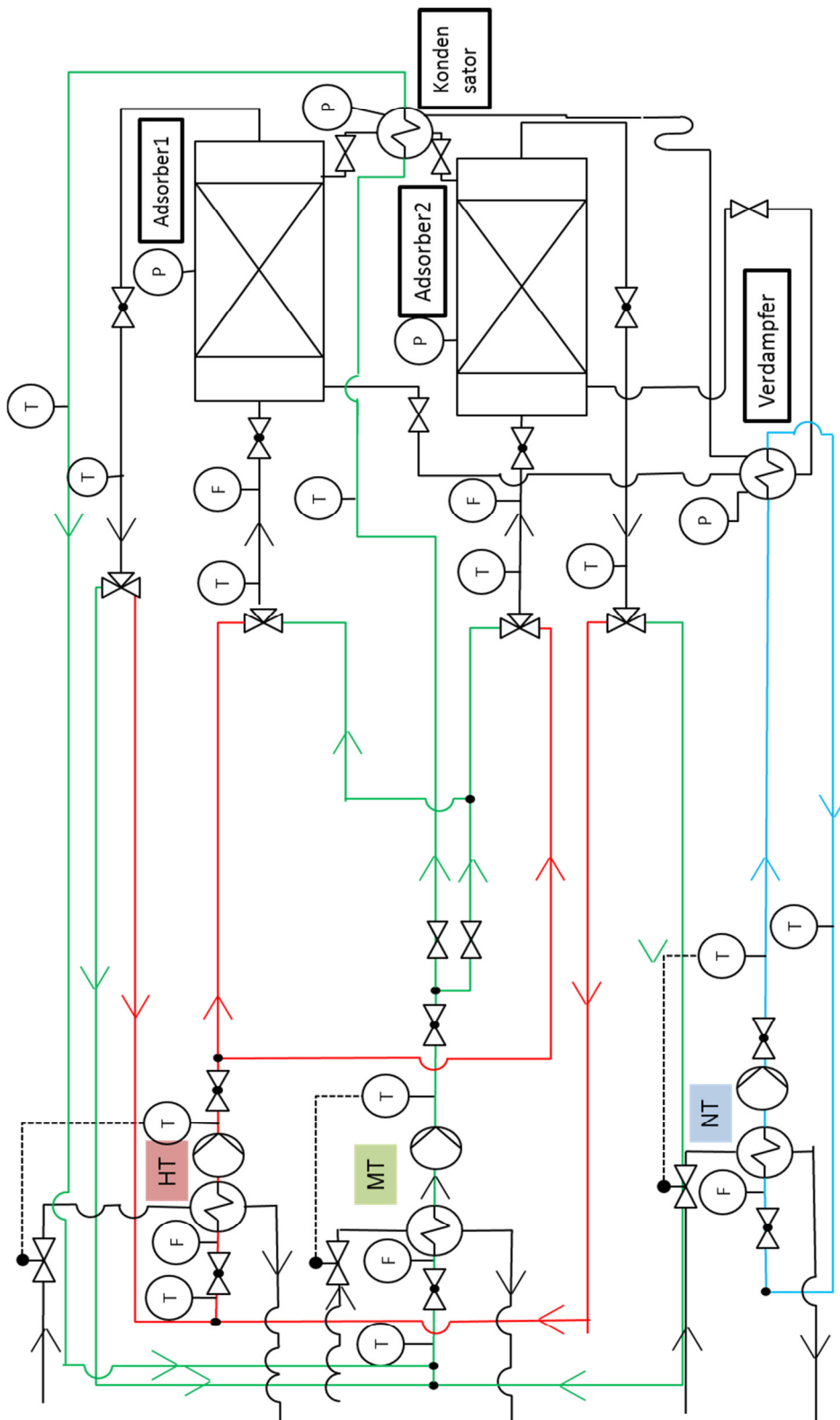
Anhang 2: Marktübersicht einstufiger Ab- und Adsorptionskältemaschinen



* über Kaskadierungspakete eCoo 2.0

Quelle: Richter, et al., 2014 S. 34

Anhang 3: Vereinfachtes R&I-Fließbild des Teststandes zur Adsorbercharakterisierung



Quelle: eigene Darstellung

Literaturverzeichnis

- Baehr, H. D., & Kabelac, S. (2009). *Thermodynamik* (14. Auflage). Bochum, Hamburg: Springer Verlag Berlin Heidelberg.
- Brdicka, R. (1973). *Grundlagen der physikalischen Chemie* (12. Auflage). Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften.
- Hauffe, K., & Morrison, S. R. (1974). *Adsorption*. Berlin, New York: Walter de Gruyter.
- Ignatowitz, E. (2013). *Chemietechnik* (11. Auflage). Haan-Gruiten: VERLAG EUROPA-LEHRMITTEL.
- IKET (Hrsg.). (2013). *Pohlmann-Taschenbuch der Kältetechnik* (21. Auflage). Berlin: VDE VERLAG GMBH.
- Kretzschmar, H.-J., & Kraft, I. (2011). *Kleine Formelsammlung Technische Thermodynamik* (4. Auflage). Leipzig: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG.
- Labuhn, D., & Romberg, O. (2012). *Keine Panik vor Thermodynamik!* (6. Auflage). Bremen: Springer Fachmedien Wiesbaden.
- Möbius, H.-H., & Dürselen, W. (1982). *Lehrwerk Chemie, Lehrbuch 4 Chemische Thermodynamik* (3. Auflage). Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie.
- Nickel, U. (2011). *Lehrbuch der Thermodynamik* (2. Auflage). Erlangen: PhysChem Verlag.
- Núñez, T. (2001). *Charakterisierung und Bewertung von Adsorbentien für Wärmetransformationsanwendung*. Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität in Freiburg im Breisgau, Fakultät für Physik der Albert-Ludwigs-Universität in Freiburg im Breisgau, Freiburg im Breisgau.
- Richter, M., Safarik, M., Heinrich, C., & gGmbH, I. f.-u. (2014). *Klimafreundliche Gebäudeklimatisierung*. (Umweltbundesamt, Hrsg.) Dessau-Roßlau.
- Schmöle GmbH. (2015). *Schmöle - Mittelhochberippte Rohre*. Abgerufen am 3. August 2015 von Schmöle - Mittelhochberippte Rohre: http://www.schmoele.de/produkt-detail-mittelhochberippte_rohre.php
- Tech, T. (2010). Energieeffizienz in der Gewerbe-, Prozess- und Großkälte. *Einführung in das Thema Kälte*. Hamburg.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

Merseburg, den 10.09.2015

Clemens Heiland