

# 1 Einleitung und Zielsetzung

Eine der größten Herausforderungen des 21. Jahrhunderts stellt die Bereitstellung einer langfristig sicheren, umweltverträglichen und wirtschaftlichen Energieversorgung dar. Der steigende Energiebedarf bei gleichzeitig begrenzten fossilen Brennstoffen verlangt nach einem nachhaltigen Einsatz dieser Energieressourcen und der Entwicklung neuer, effizienter und umweltfreundlicher Energiewandlungstechnologien. Den Grundstein für eine nachhaltige und effiziente Nutzung primärer Energieträger und den Ausbau regenerativer Energien, legten die Regierungen der Europäischen Union 2007 mit den gemeinsamen Klimazielen (EK2008 (2008)). Die Reduzierung des Treibhausausstoßes um 20 % bis zum Jahr 2020, bei gleichzeitiger Erhöhung des regenerativen Anteils um ebenfalls 20 % an der Stromerzeugung, erweiterte die Bundesrepublik Deutschland mit ihrem Energiekonzept (Herbst 2010) und dem Energiepaket (Juni 2011). Wesentliche Kernpunkte dieser Einsparungs- und Entwicklungskonzepte sind die Reduktion der Treibhausgasemissionen ( $\text{CO}_2$ ) in Deutschland um 80 % bis 2050 gegenüber dem Basisjahr 1990, das schrittweise Abschalten der verbliebenen Kernkraftwerke bis 2022 und die Steigerung des regenerativen Anteils am Endenergieverbrauch auf 60 % bis 2050.

Für das Jahr 2017 entfielen in Deutschland in den vier großen Sektoren (Industrie, private Haushalte, Verkehr und Gewerbe, Handel und Dienstleistungen) 33 % des gesamten Endenergieverbrauchs auf die Kategorien Raumwärme, Warmwasser und Klimakälte (BMW (2018)). Die Bereitstellung dieser Niedertemperaturwärme erfolgt überwiegend durch das Verbrennen primärer Energieträger. Die bei der Verbrennung bereitgestellte Temperaturdifferenz für die Warmwasserbereitstellung ist sehr groß, wobei der Exergieinhalt des Wärmestroms nur geringfügig genutzt wird. Somit bietet der Wärmesektor ein wesentliches Optimierungspotential durch die zusätzliche Nutzung der Exergie und der damit verbundenen Einsparung von primären Energieträgern. Ein Lösungsansatz ist die Verwendung von thermisch angetriebenen Wärmepumpen, welche Wärme von einem niedrigen Temperaturniveau auf ein höheres pumpen und somit den Exergieinhalt der Antriebswärme nutzbar machen. Technisch wird diese Technologie als Adsorptions-, Absorptionswärmepumpen oder als Kombination von Gasmotor und Kompressionswärmepumpe ausgeführt. Thermisch angetriebene Kälte- und Klimaanlage sowie Wärmepumpen sind schon lange bekannt und hauptsächlich in großen Leistungsklassen als Absorptionsmaschinen oder als Kombination aus Gasmotor und Kompressionsanlage am Markt verfügbar. Allerdings lässt sich diese Technik nur schwer in den benötigten Kleinleistungsbereich bis 15 kW kostengünstig skalieren. Attraktiver sind diesbezüglich zyklisch arbeitende Adsorptionswärmepumpen, die durch Temperaturwechsel ein Kältemittel zwischen dem adsorbierenden Material und einem Kondensator/Verdampfer zyklisieren, um zusätzliche Wärme oder Kälte bereitzustellen. Dieser Prozess wird auch als thermische Verdichtung bezeichnet. Ein Vorteil der Maschinen ist, dass sie ohne schnell bewegte Teile auskommen, was in einer geringen Geräuschemission und einem sehr geringen Wartungsaufwand resultiert. Die Einsatzgebiete von Adsorptionswärmepumpen reichen von der solaren Kühlung, bis hin zur mobilen Klimatisierung von beispielsweise LKW-Fahrerkabinen und der Wärmebereitstellung in Ein- bis Zweifamilienhäusern. Repräsentativ für die stationäre Anwendung ist in Abbildung 1.1 eine Adsorptionwärmepumpe für ein Einfamilienhaus und für die mobile Anwendung ein Konzept für die Klimatisierung einer LKW-Fahrerkabine zu sehen.



Abbildung 1.1: Bestehendes System einer Adsorptionswärmepumpe für die Warmwasserbereitstellung (links, Viesmann (2019)) und das Konzept einer Adsorptionskältemaschine für die Klimatisierung der Fahrerkabine (rechts, MAHLE (2018))

Trotz Fortschritten bei der Entwicklung der adsorbierenden Materialien in den vergangenen Jahren hinsichtlich der Effizienzsteigerung, sowie bei der Entwicklung von Masse- und Wärmerückgewinnungskonzepten, ist eine breite Nutzung der Technologie noch nicht zu beobachten. Grundlegende Voraussetzung ist eine deutliche Steigerung der volumetrischen Leistungsdichte, um die Kosten und den benötigten Bauraum der Anlagen soweit zu senken, dass ohne staatliche Förderung die Konkurrenzfähigkeit gegenüber herkömmlicher Technik gegeben ist.

Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht deshalb die Steigerung der volumetrischen Leistungsdichte. Dies geschieht durch die Auswahl und gezielte Manipulation des adsorbierenden Feststoffs hinsichtlich höherer Aufnahmekapazität des Kältemittels, sowie der Verringerung der Zykluszeit durch die Steigerung des Stoff- und Wärmetransports im adsorbierenden Material. Das Stoffpaar Aktivkohle/Methanol bietet durch seine moderaten Desorptionstemperaturen ( $< 120^{\circ}\text{C}$ ) und niedrigen Systemdruck im Betrieb (max.  $< 1\text{ bar}$ ) und niedrigen Gefrierpunkt von Methanol ( $-97,6^{\circ}\text{C}$ ) optimale Voraussetzungen für Anlagen im Kleinleistungsbereich. Durch zusätzliches Einbringen von thermoaktiven Strukturen in das adsorbierende Material wird der Stoff- und Wärmetransport verbessert, der zyklierende Prozess beschleunigt und somit die volumetrische Leistungsdichte gesteigert. Dies resultiert in einem minimierten Bauraum der Anlage.

Die Optimierung der volumetrischen Leistungsdichte von Adsorptionswärmepumpen mit dem Stoffpaar Aktivkohle/Methanol wird durch gezielte Verbesserung der volumetrischen Beladungskapazität des porösen Feststoffs und dessen Stoff- und Wärmetransporteigenschaften realisiert. Es werden folgende Schwerpunkte gesetzt:

- Untersuchung der prozesstechnischen Herstellungsparameter der Aktivkohleformkörper und deren Einfluss auf die Aufnahmekapazität von Methanol.
- Herstellung und Charakterisierung der Formkörper mit verbesserten Stoff- und Wärmetransporteigenschaften.

- Erstellung und experimentelle Validierung eines mehrskaligen, anisotropen, numerischen Modells für die schichtdickenunabhängige Simulation der verbesserten Stoff- und Wärmetransportmechanismen in Aktivkohleformkörpern.
- Erstellung eines numerischen Adsorptionswärmepumpenmodells mit Kondensator und Verdampfer, für die Bewertung des benötigten Bauraums und der volumetrische Leistungsdichte.

Die folgende Arbeit ist in sechs Teilabschnitte gegliedert. In Kapitel 2 werden die thermodynamischen Grundlagen und der wissenschaftliche Kenntnisstand der Adsorption in Mikroporen sowie der Stoff- und Wärmetransport in porösen Feststoffen erläutert. Auf dieser Basis folgt die Herleitung des neuen Modells für dicke Adsorberschichten mit verbessertem Stoff- und Wärmetransport. In Kapitel 4 werden die verwendeten Messtechniken zur Charakterisierung der Adsorber sowie deren Weiterentwicklung vorgestellt. Die Validierung des neuen Modells, für Formkörper mit variierenden Anteilen an künstlich eingebrachten Poren und Wärmeleitpartikeln, mit den durchgeführten Messungen ist in Kapitel 5 beschrieben. Das validierte Modell wird in Kapitel 6 schließlich für Systemsimulationen und zur Untersuchung der Einflussgrößen auf die volumetrische Leistungsdichte verwendet.

## 2 Grundlagen und wissenschaftlicher Kenntnisstand

### 2.1 Thermisch angetriebene Wärmepumpen und Kälteanlagen

Die thermisch angetriebene Wärmepumpe lässt sich als Kombination aus einem Arbeit erzeugenden (AEP) und Arbeit verbrauchenden (Wärmepumpe, WP) Prozess darstellen (vgl. Abb. 2.1). Der Arbeit erzeugende Prozess läuft zwischen dem oberen und mittleren Temperaturniveau  $T_1$  und  $T_2$  ab und wandelt einen Teil der eingebrachten Wärmemenge  $Q_1$  in die Arbeit  $W$  um. Die Arbeit wird genutzt, um die Wärmepumpe anzutreiben, welche zwischen den Temperaturen  $T_3$  und  $T_4$  betrieben wird und die aufgenommene Wärme  $Q_3$  auf ein höheres Temperaturniveau  $T_4$  anhebt. Das untere Temperaturniveau des Arbeit erzeugenden Prozesses und die obere Temperatur der Wärmepumpe liegen meist auf gleichem Niveau, sodass  $T_2 = T_4$  gilt.

Im Falle einer Wärmepumpe, die als Heizung genutzt werden soll, setzt sich die Nutzwärme aus den Wärmemengen  $Q_2$  und  $Q_4$  zusammen. Die Antriebsenergie ist  $Q_1$ . Damit ergibt sich die Wärmeleistungszahl zu

$$\varepsilon_{\text{WP}} = \frac{Q_2 + Q_4}{Q_1}. \quad (2.1)$$

Bei verlustfreier Übertragung der Arbeit  $W$ , einer einheitlichen Mitteltemperatur ( $T_m = T_2 = T_4$ ) und unter der Annahme, dass beide Teilprozesse Carnotprozesse sind, ergibt sich

$$\varepsilon_{\text{C,WP}} = \frac{Q_2 + Q_4}{Q_1} = \frac{1 - \frac{T_3}{T_1}}{1 - \frac{T_3}{T_m}}. \quad (2.2)$$

Eine analoge Betrachtung für die Kältemaschine, bei der  $Q_3$  den Nutzen darstellt, ergibt:

$$\varepsilon_{\text{C,KM}} = \frac{Q_3}{Q_1} = \frac{1 - \frac{T_m}{T_1}}{\frac{T_m}{T_3} - 1} = \varepsilon_{\text{C,WP}} - 1. \quad (2.3)$$

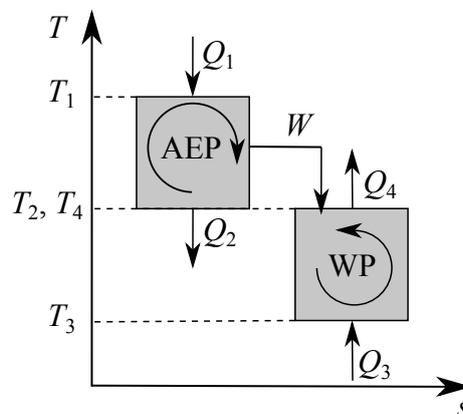


Abbildung 2.1: Thermisch angetriebene Wärmepumpe in einem  $T$ - $s$ -Diagramm

Die theoretischen Grenzwirkungsgrade lassen sich durch das Temperaturtripel ( $T_1$ ,  $T_m$ ,  $T_3$ ) des Prozesses berechnen, wobei diese Betrachtung konstante Temperaturen während der Wärmeübertragung und einen vollständig reversiblen Prozess voraussetzt. Diese Annahme ist bei der Ad- und Desorption nicht erfüllt, sodass diese Bewertung nur als Grenzbetrachtung geeignet ist (Núñez (2001)). Die gewandelte Arbeit in diesem Prozess tritt als Verdichtung des Gases in Erscheinung. Deshalb wird bei Wärmetransformatoren häufig von einer thermischen Verdichtung gesprochen.

## 2.2 Adsorptionswärmepumpe

Eine Möglichkeit der Realisierung von Wärmepumpen auf Basis der Adsorption bietet die Anordnung des porösen Feststoffes (Adsorbens), der Phasenwechselzone (Kondensator / Verdampfer) und des Arbeitsfluids in einem vakuumdichten Modul (Abb. 2.2). Der kombinierte Verdampfer/Kondensator besteht in diesem Fall aus einer Kapillarstruktur, welche das flüssige Arbeitsmittel speichert. Weitere Bauweisen sind z.B. von Wanga et al. (2005), Lambert (2007), Wanga und Zhang (2009) und Maeda et al. (2018) beschrieben, werden im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht näher diskutiert.

Der zyklisch arbeitende Wärmepumpenprozess läuft in folgenden Teilschritten ab:

**1. Adsorption/Verdampfung:** Zu Beginn dieses Teilprozesses befindet sich der Großteil des Arbeitsfluids in der Phasenwechselzone und die Temperatur des Adsorbens wird vom oberen Temperaturniveau  $T_1$  auf das mittlere Niveau  $T_m$  abgesenkt. Das thermodynamische Gleichgewicht verschiebt sich, so dass mehr Fluidmoleküle im Adsorbens gebunden werden. Diese Moleküle werden aus dem Gasraum adsorbiert und der Druck in dem Modul sinkt bis der Sättigungsdampfdruck der Phasenwechselzonentemperatur  $T_3$  erreicht ist. Während der Verdampfer auf dem Temperaturniveau  $T_3$  gehalten wird, verdampft das flüssig gespeicherte Kältemittel und die Wärmemenge  $Q_3$  wird aufgenommen. Dieser Teilschritt kommt zum Erliegen, wenn das Adsorbens keine weiteren Fluidmoleküle adsorbiert oder in der Phasenwechselzone kein flüssiges Kältemittel mehr vorhanden ist.

**2. Desorption/Kondensation:** Für das Austreiben des Kältemittels aus dem Adsorber wird diesem eine Wärmemenge  $Q_1$  bei hoher Temperatur  $T_1$  zugeführt. Die Moleküle desorbieren und der Druck im Modul steigt. Die Phasenwechselzone wird auf Mitteltemperatur  $T_m$  gehalten, bei welcher das Arbeitsfluid bei Erreichen des Sättigungsdampfdrucks kondensiert. Die Kondensationswärme  $Q_4$  wird abgeführt.

Zur Bewertung der Adsorptionswärmepumpe dient in dieser Arbeit sowohl die thermodynamische Effizienz in Form der Leistungszahl als auch die volumetrische Leistungsdichte. Die Bestimmung der Leistungszahl erfordert eine statische thermodynamische Betrachtung der Adsorption, bei der die Wärmemengen  $Q_1$  bis  $Q_4$  berechnet werden, welche unabhängig von der