

Lehrstuhl für Energiesysteme  
der  
Technischen Universität München

**Materialwissenschaftliche Untersuchungen  
an zeolithischen Adsorbentien  
für den Einsatz in offenen Sorptionssystemen  
zur Wärmespeicherung**

**Johann Georg Christoph Storch**

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Maschinenwesen  
der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines  
**Doktor-Ingenieurs**  
genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. W. H. Polifke, Ph. D.  
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. H. Spliethoff  
2. Univ.-Prof. Dr.-Ing. H. Klein

Die Dissertation wurde am 27.10.2009 bei der Technischen Universität München eingereicht  
und durch die Fakultät für Maschinenwesen am 20.07.2010 angenommen.



# Danksagung

Bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Hartmut Spliethoff bedanke ich mich herzlich für die Betreuung der Arbeit. Die angenehme Atmosphäre und Hilfsbereitschaft am Lehrstuhl für Energiesysteme habe ich sehr geschätzt.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Harald Klein danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Dem Vorstand des ZAE Bayern, Herrn Dipl.-Phys. Wolfgang Schölkopf und Dr. Andreas Hauer danke ich für die Möglichkeit, die hier beschriebenen Arbeiten in der Gruppe Sorptionssysteme am ZAE Bayern durchzuführen und Ergebnisse auf verschiedenen Tagungen im In- und Ausland zu präsentieren.

Besonders verpflichtet bin ich Eberhard Lävemann: Den zahllosen Diskussionen mit ihm entsprangen viele Ideen, die Eingang in diese Arbeit gefunden haben.

Auch die folgenden Personen und Institutionen haben zum Erfolg des Projektes erheblich beigetragen:

- Dr. Gudrun Reichenauer und Dr. Jochen Manara (ZAE Bayern, Würzburg).
- Prof. Dr. Franziska Scheffler (vormals ZAE Bayern, Erlangen, jetzt Uni Magdeburg).
- Prof. Michael Hunger (Uni Stuttgart).
- Martin Treder (MVA Hamm Betreiber GmbH) und Herr Markschat (EDG Dortmund).
- Lehrstuhl für Fördertechnik, Materialfluss und Logistik der TU München.
- Die von mir betreuten StudentInnen Roman Keppeler, Peter Aulich, Ji Shi und Jakob Münster.
- Michael Bosse und Andreas Krönauer (ZAE Bayern, Garching).

Verschiedene Zeolithhersteller haben für die hier beschriebenen Untersuchungen kostenlos Probenmaterial zur Verfügung gestellt. Dabei möchte ich Herrn Dr. Baldur Unger (Chemische Werke Bad Köstritz) hervorheben, der mich darüber hinaus auch mit Informationen über Verfahrensweisen und „Allgemeinwissen“ der Zeolithhersteller versorgt hat.

Auch Herrn Wolfgang Teichmann (Fraunhofer IVV, Freising) sowie den Mitarbeitern der Zentralwerkstatt und des Kristalllabors des Physikdepartments der TU München danke ich für die gute Zusammenarbeit.

Abschließend möchte ich meiner Familie danken: Meinen Eltern, die mich während meines gesamten Studiums unterstützt haben, sowie meiner Frau Anja für die Bereitschaft, mich nach München zu begleiten und für ihre Geduld, aber auch für so manch sanften „Schubs“ in der Endphase der Arbeit.



## Kurzzinhalt

Die Wasserdampfadsorption an zeolithischen Adsorbentien kann zur Speicherung von Wärmeenergie in offenen Adsorptionssystemen genutzt werden. In der vorliegenden Arbeit werden verschiedene derartige Materialien Belastungstests unter anwendungsnahen Bedingungen unterzogen.

Die Auswirkungen von mechanischem Stress durch Stöße und Vibrationen, wie z. B. in mobilen Systemen, werden durch Abrieb- und Rüttelversuche ermittelt.

Die Regeneration der Adsorbentien durch Desorption des Wassers kann auch mit Hilfe feuchter, heißer Gase erfolgen. Derartige hydrothermale Bedingungen können jedoch das Material schädigen. Die Auswirkungen wiederholter Adsorptions-Desorptions-Zyklen auf die Sorptionsgleichgewichte und Energiespeicherdichten werden experimentell quantifiziert, Rechenverfahren zur Berücksichtigung des Effekts im Auslegungsprozess werden erarbeitet. Die Ausgangsmaterialien sowie gealterte Proben werden eingehend charakterisiert. Es zeigt sich, dass dem Sekundärporensystem eine wichtige Rolle für die hydrothermale Stabilität zukommt. Simulationsrechnungen am Einzelkorn bestätigen diesen Befund.

Bei der Nutzung von Abgasströmen spielt auch die konkurrierende Adsorption von Wasserdampf und Kohlendioxid eine Rolle. Koadsorptionsexperimente zeigen die entsprechenden Einflüsse auf Energiespeicherdichte und Durchbruchverhalten. Daraus ergeben sich keine Einschränkungen für den Betrieb von Adsorptionswärmespeichersystemen.

## Abstract

The adsorption of water vapour on zeolite-based adsorbents can be used for storing thermal energy in open adsorption systems. The present research focusses on the stability of such materials under typical application conditions.

In mobile systems, mechanical stress due to shocks and vibrations may occur. These effects are quantified by means of abrasion and riddle screen tests.

Regeneration of the adsorbent material can be achieved by application of a hot, moist gas stream. However, under such hydrothermal conditions the structural integrity of the zeolite component may suffer. The resulting reduction in water uptake and heat storage capacity after repeated adsorption-desorption cycling is quantified by adsorption equilibrium measurements and various other techniques. A mathematical tool is proposed to take these effects into account during the planning stage for an application. The comparison of different materials before and after aging indicates an important role of the meso- and macropores. Numerical studies on heat and mass transfer inside a single pellet emphasize this.

When adsorption systems are used with flue gases, water vapour and carbon dioxide are competing for the adsorption sites. Experiments on adsorption from binary mixtures show the resulting effects on heat storage capacity and breakthrough curves. Results indicate that there is no impediment to the successful application of adsorption heat storage systems.



# Inhaltsverzeichnis

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>Einführung</b>   | <b>1</b>  |
| <b>2</b> | <b>Grundlagen und Stand der Forschung</b>   | <b>6</b>  |
| 2.1      | Terminologie . . . . .  | 6         |
| 2.2      | Sorptionsbasierte Energiesysteme . . . . .  | 8         |
| 2.2.1    | Geschlossene Adsorptionssysteme . . . . .   | 8         |
| 2.2.2    | Offene Adsorptionssysteme . . . . .   | 9         |
| 2.2.3    | Beispiele für offene Adsorptionswärmespeichersysteme . . . . .                            | 10        |
| 2.3      | Technische Adsorbenzien . . . . .   | 13        |
| 2.4      | Adsorptionsgleichgewicht . . . . .  | 18        |
| 2.4.1    | Darstellungen des Adsorptionsgleichgewichts . . . . .                                     | 18        |
| 2.4.2    | Mathematische Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichts . . . . .                        | 20        |
| 2.4.3    | Mehrkomponentenadsorption . . . . .   | 23        |
| 2.5      | Adsorptionseenthalpie . . . . .   | 27        |
| 2.6      | Wärme- und Stofftransport im Festbett . . . . .   | 28        |
| 2.6.1    | Sorptionskinetik des Einzelkorns . . . . .  | 29        |
| 2.6.2    | Sorptionskinetik im Festbett . . . . .  | 35        |
| 2.7      | Energiespeicherdichte und Temperaturhub in Adsorptionswärmespeichern . . . . .            | 41        |
| 2.8      | Hydrothermale Stabilität von Zeolithen . . . . .  | 44        |
| 2.8.1    | Chemische Vorgänge beim hydrothermalen Alterungsprozess . . . . .                         | 44        |
| 2.8.2    | Einfluss von Strukturparametern auf die hydrothermale Stabilität . . . . .                | 45        |
| 2.8.3    | Mathematische Modellierung des Alterungsprozesses . . . . .                               | 50        |
| 2.9      | Mechanische Eigenschaften von Festbettschüttungen . . . . .                               | 53        |
| 2.9.1    | Druckverlust . . . . .  | 53        |
| 2.9.2    | Mechanische Stabilität . . . . .  | 54        |
| 2.10     | Ziele der Arbeit . . . . .  | 56        |
| <b>3</b> | <b>Experimentelle Untersuchungen zur mechanischen Stabilität von pelletiertem Zeolith</b> | <b>58</b> |
| 3.1      | Stabilität unterschiedlich verformter Adsorbenzien . . . . .                              | 58        |
| 3.1.1    | Experimentelle Vorgehensweise . . . . .   | 58        |
| 3.1.2    | Ergebnisse . . . . .  | 64        |
| 3.2      | Abriebeffekte in bewegten Festbettschüttungen . . . . .                                   | 68        |
| 3.2.1    | Experimentelle Herangehensweise . . . . .   | 68        |
| 3.2.2    | Ergebnisse . . . . .  | 70        |
| 3.3      | Übertragbarkeit der Laborergebnisse auf reale Systeme . . . . .                           | 73        |

|          |   |            |
|----------|---|------------|
| 3.3.1    | Experimentelle Herangehensweise . . . . .   | 73         |
| 3.3.2    | Ergebnisse . . . . .  | 74         |
| 3.4      | Zusammenfassung des Kapitels 3 . . . . .  | 75         |
| <b>4</b> | <b>Experimente und Simulationsrechnungen zur hydrothermalen Stabilität unter Anwendungsbedingungen</b>  | <b>76</b>  |
| 4.1      | Sorbensalterung durch automatisiertes Zyklieren . . . . .   | 77         |
| 4.2      | Charakterisierung der Wasserdampf-Adsorptionseigenschaften . . . . .                                    | 80         |
| 4.2.1    | Experimentelle Methoden . . . . .   | 80         |
| 4.2.2    | Ergebnisse und Diskussion . . . . .   | 88         |
| 4.3      | Simulationsrechnungen zur Auswirkung der Sorptionsgleichgewichte auf das Systemverhalten . . . . .      | 96         |
| 4.3.1    | Rechenverfahren . . . . .   | 96         |
| 4.3.2    | Ergebnisse . . . . .  | 97         |
| 4.4      | Charakterisierung von Kristallstruktur und Porensystem . . . . .  | 101        |
| 4.4.1    | Experimentelle Methoden . . . . .   | 101        |
| 4.4.2    | Ergebnisse . . . . .  | 112        |
| 4.4.3    | Zusammenfassung und Diskussion . . . . .  | 125        |
| 4.5      | Simulationsrechnungen zum Einfluss des Zugangsporensystems . . . . .                                    | 128        |
| 4.5.1    | Vorgehensweise . . . . .  | 128        |
| 4.5.2    | Ergebnisse und Diskussion . . . . .   | 130        |
| 4.6      | Zusammenfassung des Kapitels 4 . . . . .  | 132        |
| <b>5</b> | <b>Theoretische Überlegungen und Experimente zur Koadsorption von H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub></b> | <b>134</b> |
| 5.1      | Beschreibung der Adsorptionsgleichgewichte . . . . .  | 135        |
| 5.1.1    | Isothermengleichungen für Mehrkomponentensysteme . . . . .  | 135        |
| 5.1.2    | Binäre Adsorption nach IAST . . . . .   | 136        |
| 5.2      | Experimentelle Bestimmung von Durchbruchkurven . . . . .  | 138        |
| 5.2.1    | Experimentelle Vorgehensweise . . . . .   | 138        |
| 5.2.2    | Ergebnisse . . . . .  | 140        |
| 5.3      | Simulationsrechnungen . . . . .   | 141        |
| 5.3.1    | Vorgehensweise . . . . .  | 141        |
| 5.3.2    | Ergebnisse . . . . .  | 142        |
| 5.4      | Zusammenfassung des Kapitels 5 . . . . .  | 144        |
| <b>6</b> | <b>Zusammenfassung und Ausblick</b>   | <b>146</b> |
|          | <b>Literaturverzeichnis</b>   | <b>154</b> |
|          | <b>Verzeichnis der verwendeten Formelzeichen und Symbole</b>  | <b>155</b> |
|          | A. Untersuchte Adsorbentien . . . . .   | 163        |
|          | B. Frühere Arbeiten zur hydrothermalen Alterung . . . . .   | 164        |
|          | C. Charakteristische Kurven . . . . .   | 167        |
|          | D. Ergebnisse der Festbettsimulation . . . . .  | 170        |

# Kapitel 1

## Einführung

Adsorptive Methoden, welche auf der selektiven Anlagerung einzelner Komponenten aus einem Stoffgemisch an einen geeigneten Feststoff beruhen, werden in der Verfahrenstechnik seit vielen Jahren erfolgreich eingesetzt. Die Anwendungsgebiete dieser Technik liegen bis heute jedoch vornehmlich im Bereich der Gastrennung und -reinigung: Die Trocknung von Erdgas vor der Verdichtung zum Pipeline-Transport, die Abtrennung problematischer Stoffe aus der Abluft industrieller Prozesse und die Zerlegung von Luft in sauerstoff- bzw. stickstoffreiche Fraktionen sind dabei nur einige prominente Beispiele.

Ein weiteres, bis heute jedoch nur wenig genutztes Feld für den Einsatz von Adsorptionsverfahren bietet sich im Bereich der Speicherung thermischer Energie: Bei der Adsorption bzw. Desorption von Stoffen mit hoher Verdampfungsenthalpie – wie z. B. Wasser – werden große Wärmemengen umgesetzt. Durch die Trennung der Reaktanden lässt sich ein Speichersystem realisieren, welches im Gegensatz zu konventionellen Systemen auf der Basis sensibler Wärmeaustauschprozesse den Vorteil bietet, dass keinerlei Selbstentladung auftritt. Abbildung 1.1 zeigt die Funktionsweise eines offenen Adsorptionssystems schematisch: Während der Desorptionsphase wird dem Sorptionspeicher Energie in Form eines heißen Gasstroms zugeführt. Dabei wird Wasser aus dem Speicher ausgetrieben und der Wärmespeicher aufgeladen. Zur Wärmeentnahme muss ein feuchter Gasstrom verfügbar sein oder erzeugt werden. Beim Durchgang durch den Speicher nimmt das Sorptionsmaterial (das *Adsorbens*) Wasser auf und setzt im Gegenzug Wärme frei, so dass am Austritt des Speichers ein trockener, heißer Gasstrom entnommen werden kann.

Die ersten Vorschläge für Sorptionswärmespeicher stammen aus den 1970er Jahren [2, 3, 4]: Haupttriebfeder der damaligen Forschungs- und Entwicklungsarbeiten war der Wunsch nach einer Möglichkeit zur effektiven saisonalen Speicherung von Sonnenenergie. Bis in die heutige Zeit befinden sich jedoch entsprechende Systeme, mit der Ausnahme bestimmter Nischenanwendungen, noch immer im Bereich von Forschung und Entwicklung. Die Hauptursache für eine bisher fehlende Durchsetzung auf breiterer Front ist dabei in dem Grundproblem zu finden, dass Systeme zur saisonalen Speicherung prinzipiell sehr niedrige Energieumsätze erzielen, da jährlich nur ein Lade-/Entladezyklus durchlaufen wird. Dies führt zwangsläufig zu hohen energiespezifischen Kosten.

In den letzten Jahren ist das Interesse an innovativen Techniken zur Wärmespeicherung wieder neu erwacht, was in hohem Maß auf die absehbare Verknappung fossiler Wärmeträger und den damit verbundenen Anstieg der Energiepreise zurückzuführen ist. Auch das in jüngster Vergangenheit in den Mittelpunkt des öffentlichen Interesses gerückte Problem der

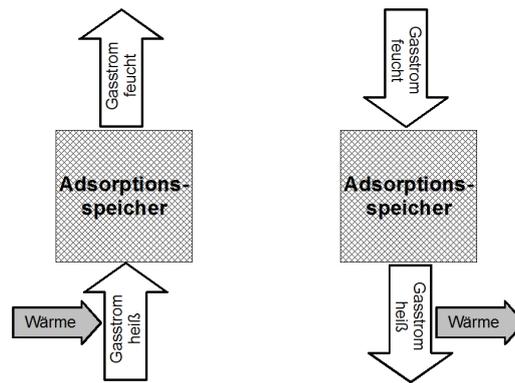


Abbildung 1.1: Grundprinzip offener Sorptionssysteme für das Wärmemanagement. Links: Ladevorgang / *Desorption*. Rechts: Entladevorgang / *Adsorption*.

anthropogenen Klimaerwärmung trägt zu einem verstärkten Bedürfnis nach höherer Energieeffizienz bei. Um dieses Ziel zu erreichen, kommt Energiespeichersystemen eine Schlüsselrolle zu: Sehr häufig fallen Bedarf und Energiebereitstellung zeitlich oder räumlich nicht zusammen. Im Elektrizitätsbereich ist dieses Phänomen gut bekannt, man denke an die prognostizierten Engpässe in der Übertragungsnetzkapazität infolge der Einspeisung von Windenergie [5]. Der Sektor der Wärmebereitstellung steht meist etwas weniger im Fokus, wobei übersehen wird, dass beinahe 60 % des Energiebedarfs der Bundesrepublik auf diesen Bereich entfallen (Abb. 1.2).

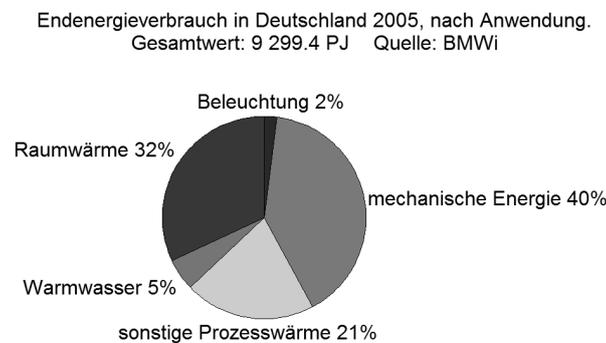


Abbildung 1.2: Zusammensetzung des Endenergiebedarfs in Deutschland 2005 nach Anwendungsgebieten, nach [1]

Bei den meisten thermischen Prozessen wird am Ende ein großer Teil der ursprünglich eingesetzten Energie als Abwärme an die Umgebung abgegeben, da zur entsprechenden Zeit am gleichen Ort kein geeigneter Wärmeverbraucher zur Verfügung steht. Gerade im industriellen Bereich stehen auch auf einem Temperaturniveau über 100 °C beträchtliche Abwärmemengen zur Verfügung. Thermische Speichertechnologien können hier die Nutzungsmöglichkeiten ganz wesentlich erweitern.

Ein besonders attraktives Feld für den Einsatz von adsorptiven Energiesystemen bietet sich

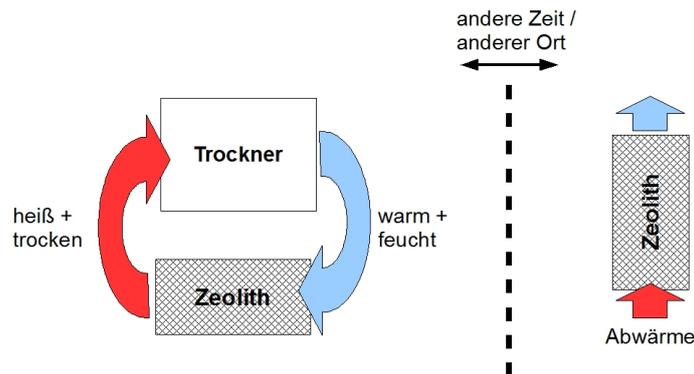


Abbildung 1.3: Einbindung eines Sorptionswärmespeichers in einen Trocknungsprozess.

im Bereich gewerblicher *Trocknungsanwendungen*, bei denen feuchte Abluft entsteht. Durch Nutzung eines Adsorptionswärmespeichers kann die Verdampfungsenthalpie des Wasserdampfanteils der Abluft vollständig zurückgewonnen werden (Abb. 1.3). Während des Trocknungsvorgangs ist dabei keine weitere Energiequelle erforderlich, das aus dem Trocknungsgut ausgetriebene Wasser bindet an das Adsorbens und setzt dabei die notwendige Wärme frei. Der Sorptionspeicher kann dann regeneriert werden, wenn Abwärme zur Verfügung steht. Auch der Einsatz transportabler Speichereinheiten ist denkbar, um eine Distanz von einigen Kilometern zwischen dem Standort des Trocknungsprozesses und einer Abwärmequelle zu überbrücken [7]. Allein im Bereich der Trocknungsanlagen bietet sich damit ein erhebliches Potenzial für den Einsatz von Adsorptionswärmespeichern (Abb. 1.4). Als Abwärmequelle käme z. B. ein gasgefeuertes Motor-BHKW in Betracht. So zeigen die Erfahrungen der letzten Jahre mit Biogasanlagen im ländlichen Raum, dass eine aus energetischer Sicht wünschenswerte Kraft-Wärme-Kopplung oft nicht realisiert werden kann, da geeignete Wärmeverbraucher in unmittelbarer Nähe des BHKW fehlen.

Damit ist ein wichtiger, wenn auch natürlich nicht der einzige Einsatzbereich für Adsorptionswärmespeicher abgesteckt. In früheren Arbeiten wurde gezeigt, dass das Stoffpaar Wasserdampf-Zeolith, insbesondere der Zeolithtyp 13X, für den Einsatz in Wärmespeicheranwendungen besonders gut geeignet ist [8]. In den vorstehend beschriebenen Systemen ist das Adsorbens jedoch erheblichen Beanspruchungen ausgesetzt, die über den Erfahrungsbereich der bisher gängigen verfahrenstechnischen Anwendungen deutlich hinausgehen:

- Bei Trocknungsanwendungen und insbesondere beim Einsatz von Abgasen zur Desorption treten hohe Wassergehalte der Gasphase in Verbindung mit hohen Temperaturen auf. Unter diesen Bedingungen wird die Struktur des Sorptionsmaterials geschädigt.
- Aufgrund der hohen  $\text{CO}_2$ -Konzentration in Verbrennungsabgasen treten möglicherweise Verdrängungsreaktionen auf, da Zeolithe neben Wasserdampf auch  $\text{CO}_2$  adsorbieren. Mögliche Folgen wären deutliche Abweichungen in der Verfahrenskinetik und eventuell eine Verschlechterung der erzielbaren Energiespeicherdichte.
- Bei mobilen Anwendungen, wie z. B. beim Wärmetransport, steht das Adsorbens unter erhöhter mechanischer Beanspruchung. Infolge von Vibrations- und Stoßbelastung kann es zu Abrieb oder Bruch kommen.

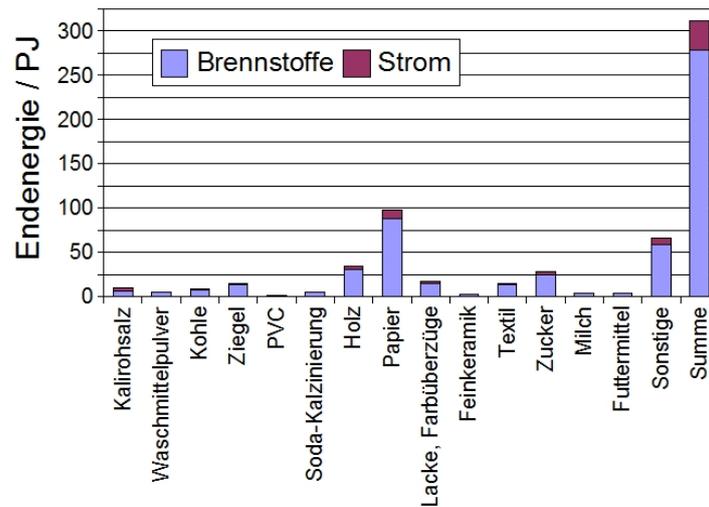


Abbildung 1.4: Jährlicher Endenergieaufwand für Trocknungsprozesse in Deutschland 1998, nach [6].

Belastungen dieser Art beschränken sich dabei nicht auf die in dieser Einführung genannten Beispielanwendungen, sondern sind auch für viele weitere mögliche Systeme von Bedeutung; man denke an direkt gasbefeuerte Wärmepumpen und Wärmespeicher oder an Systeme für das thermische Management in Fahrzeugen, um nur zwei potenzielle Anwendungsfelder zu nennen.

Die vorliegende Arbeit hat deshalb zum Ziel, die Auswirkungen der folgenden drei Belastungssituationen auf die Lebensdauer und auf die Auslegung von wärmetechnischen Adsorptionssystemen zu prüfen:

- hydrothermaler Stress
- Koadsorption von Wasserdampf und  $\text{CO}_2$
- mechanischer Stress

Die Untersuchung erstreckt sich auf das Stoffpaar Wasserdampf-Zeolith, mit dem die bisher besten Erfahrungen in offenen Adsorptionssystemen gemacht wurden. Aufgabe ist es, zu einer realistischen Beurteilung der Einsatzmöglichkeiten und -grenzen von Zeolithen in Wärmespeicheranwendungen zu gelangen. Dazu gilt es, geeignete Daten und Rechenmethoden zu erarbeiten, um die Auslegung von Adsorptionssystemen an erhöhte Belastungssituationen anzupassen sowie um die Machbarkeit zukünftiger potenzieller Anwendungen im Vorfeld prüfen zu können. Die Ergebnisse sollen auch dazu dienen, zukünftigen Forschungsbedarf auf dem Gebiet der Materialsynthese zu identifizieren.

Die einzelnen Abschnitte gliedern sich dabei in folgender Weise: Zunächst wird in Kapitel 2 das für das Verständnis der folgenden Abschnitte erforderliche Rüstzeug bereitgestellt. Nach Klärung grundsätzlicher Begrifflichkeiten werden *offene Adsorptionwärmespeicher*, die im Mittelpunkt dieser Arbeit stehen, unter Zuhilfenahme konkreter Beispiele eingehender beschrieben

und von anderen Formen sorptiver Energiesysteme abgegrenzt. Die besonderen Herausforderungen dieser Systeme in Bezug auf hydrothermale und mechanische Stabilität sowie hinsichtlich der Koadsorption von  $\text{CO}_2$  und Wasser werden herausgestellt. Es wird beschrieben, warum die Familie der Zeolithe als Sorptionsmaterial für den Einsatz in Wärmespeicheranwendungen besonders geeignet ist, wie diese Substanzen aufgebaut sind und was sie auszeichnet. Im Anschluss daran werden die nach aktuellem Stand der Forschung etablierten mathematischen Verfahren zur Beschreibung von Adsorptionsvorgängen erläutert. Insbesondere wird aufgezeigt, welche experimentellen und theoretischen Ergebnisse zur hydrothermalen Stabilität von Zeolithen bzw. zur Koadsorption bereits erzielt wurden. Vor diesem erweiterten Hintergrund werden zum Abschluss des Kapitels Ziele und Vorgehensweise der vorliegenden Arbeit im Kontext der gewünschten Anwendung sowie der wissenschaftlichen Ausgangssituation noch einmal präzise formuliert.

Der Hauptteil der Arbeit beginnt mit Kapitel 3. Hier werden Untersuchungsmethoden und Ergebnisse zum Abriebverhalten von Zeolithen unter Laborbedingungen sowie in einer simulierten Einsatzsituation als bewegte Festbetschüttung beschrieben.

Der folgende Abschnitt 4 ist den Untersuchungen zur hydrothermalen Alterung von Zeolithen gewidmet. Es werden zunächst experimentelle Ergebnisse vorgestellt, die belegen, dass gleiche Zeolithtypen verschiedener Provenienz deutliche Unterschiede in der hydrothermalen Stabilität aufweisen. Zur Berücksichtigung der Alterung bei der Auslegung von Sorptionswärmespeichersystemen werden geeignete Simulationsverfahren erarbeitet und anhand von Versuchsdaten validiert. Anhand zahlreicher Charakterisierungsverfahren wird untersucht, welche strukturellen Merkmale ein stabiles Material kennzeichnen. Im Anschluss daran werden numerische Berechnungen zur Kinetik am Einzelkorn angestellt, um einen möglichen Zusammenhang zwischen dem intrapartikulären Stofftransport durch das Sekundärporensystem und dem Alterungsergebnis zu prüfen.

Den letzten Abschnitt des Ergebnisteils bildet Kapitel 5 mit den rechnerischen und experimentellen Ergebnissen zur Koadsorption von Wasserdampf und  $\text{CO}_2$  an Zeolith 13X. Es werden verschiedene Ansätze zur Beschreibung der Gemischadsorption erprobt. Anhand von Adsorptionsexperimenten mit und ohne  $\text{CO}_2$ -Beimischung wird ermittelt, welche Konsequenzen sich aus der Koadsorption für Sorptionswärmespeichersysteme ergeben. Die Versuchsdaten der Koadsorption werden mit numerischen Berechnungen zum Sorptionsverhalten der Einzelkomponenten verglichen.

Zum Abschluss der Arbeit werden in Kapitel 6 die wesentlichen Erkenntnisse noch einmal zusammengefasst und die Konsequenzen in Bezug auf die praktische Anwendungssituation sowie zukünftige Forschungsaufgaben diskutiert.

# Kapitel 2

## Grundlagen und Stand der Forschung

### 2.1 Terminologie

Jeder Feststoff besitzt die Eigenschaft, an der Phasengrenze zu einer festen oder flüssigen Umgebung andere Stoffe zu binden. Besonders ausgeprägt ist dieses Verhalten bei porösen Materialien, da diese eine besonders große Oberfläche aufweisen. Dieses Phänomen wird heute als *Adsorption* bezeichnet, das entsprechende Verhalten bestimmter Stoffe wie Ton, Sand oder Holzkohle ist jedoch bereits seit der Antike bekannt. Der Beginn der wissenschaftlich motivierten Untersuchung von Adsorptionsphänomenen geht auf das späte 18. Jahrhundert zurück, aus jener Zeit sind experimentelle Arbeiten von Scheel (1773), Priestley (1775) und Fontana (1777) belegt. Der heute gebräuchliche Begriff *Adsorption* geht auf Chappuis und Kayser 1881 zurück [9].

Davon abgeleitet versteht man unter *Adsorbens*<sup>1</sup> einen Feststoff, der Fremdmoleküle aus einem umgebenden Fluid bindet (vgl. Abb. 2.1). Die wechselwirkende Komponente der fluiden Phase wird als *Adsorptiv* bezeichnet, die an das Adsorbens gebundene Schicht ist das *Adsorpt*. Die kondensierte Phase aus Adsorbens und Adsorpt trägt die Bezeichnung *Adsorbat*<sup>2</sup>. Im Rahmen dieser Arbeit wird ausschließlich die Adsorption aus der Gasphase behandelt. Das Mengenverhältnis Adsorpt/Adsorbens wird als *Beladung*  $x_S$  bezeichnet, sowohl molare als auch massen- oder volumenspezifische Einheiten sind gebräuchlich.

Die Bindungskräfte, auf welche das Phänomen der Adsorption zurückgeht, können vielgestaltig sein: Beruht die Anlagerung auf eher schwachen Wechselwirkungen wie London-Kräften oder elektrostatischen Kräften zwischen polaren Molekülen, wird dies als *Physisorption* bezeichnet. Gehen Adsorbens und Adsorpt eine starke, chemische Bindung ein, so spricht man von *Chemisorption*.

Beim Phasenübergang in den adsorbierten Zustand wird die *Adsorptionenthalpie*  $h_{Ads}$  in Form von Wärme frei. Auf diesem Phänomen baut das Konzept der adsorptiven Energiespeicherung auf. Die freigesetzte Wärmemenge setzt sich dabei aus der Kondensationsenthalpie  $h_{ev}$  des Adsorptivs und der Bindungsenergie  $h_{bind}$  zwischen Adsorbens und Adsorpt zusammen:

$$h_{ads} = h_{ev} + h_{bind} \quad (2.1)$$

---

<sup>1</sup>Eine Anmerkung zur Rechtschreibung: Als Pluralform von Adsorbens findet man sehr oft *Adsorbentien*. In dieser Arbeit wird jedoch die Duden-Schreibweise mit *z* verwendet.

<sup>2</sup>Diese Nomenklatur orientiert sich am Buch von Bathen [10]. An anderer Stelle, so auch im Standardwerk von Kast [11], bezeichnet *Adsorbat* lediglich die adsorbierte Phase.

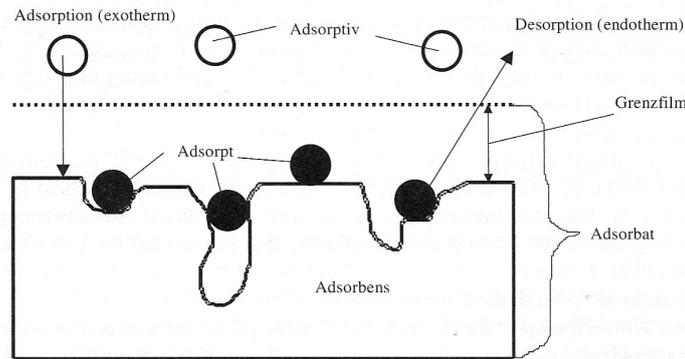


Abbildung 2.1: Zur Terminologie der Adsorption, nach [10]

Im Fall der Chemisorption kann diese Wechselwirkungsenergie die bloße Kondensationsenthalpie deutlich übersteigen. Für energietechnische Anwendungen wird zumeist Wasser als Adsorptiv eingesetzt, da es eine sehr hohe Kondensationsenthalpie aufweist und überdies preiswert, leicht verfügbar, wenig korrosiv und ungiftig ist.

Die *Desorption* stellt den Umkehrprozess zur Adsorption dar, in diesem wird das Adsorpt wieder ausgetrieben. Dies kann durch Wärmezufuhr bewerkstelligt werden, oder über Absenkung des Adsorptiv-Partialdrucks in der Gasphase durch Evakuieren bzw. Spülen.

In der Verfahrenstechnik werden Adsorptionsprozesse seit der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts vermehrt großtechnisch eingesetzt: Die ersten Anlagen machten sich vor allem die Möglichkeit zu Nutze, über Adsorption auch Spuren unerwünschter Gaskomponenten praktisch vollständig aus einem Gasstrom zu entfernen. Mittlerweile können adsorptive Trennverfahren als etabliert gelten, von Bedeutung sind z. B. die Zerlegung von Luft in Stickstoff und Sauerstoff, die Separation von Kohlenwasserstoffen aus Gasgemischen und viele andere mehr. Nach dem Desorptionsverfahren unterscheidet man dabei zwischen *Temperaturwechseladsorption*, englisch *thermal swing adsorption (TSA)*, und *Druckwechseladsorption (pressure swing adsorption/PSA)* [11, 12, 13, 14, 15].

## 2.2 Sorptionsbasierte Energiesysteme

Wird die Adsorption und Desorption aus der Gasphase im Temperaturwechselverfahren betrieben, so ist dies mit einem erheblichen Umsatz an thermischer Energie verbunden: Während der Desorption muss Wärme zugeführt werden, um die Adsorptionsenthalpie aufzubringen und das Adsorpt auszutreiben. Während der Adsorption wird exakt die gleiche Energiemenge wieder freigesetzt. Auf diese Weise lässt sich ein beinahe verlustfreier Wärmespeicher realisieren: Die Desorption entspricht dabei in energetischer Hinsicht dem Ladevorgang, während des Adsorptionsschritts wird die Energie wieder entnommen. Verluste entstehen dabei nur durch Abwärme während des Lade- und Entladevorgangs sowie durch die Abkühlung des dehydrierten Adsorbens zwischen Desorption und Adsorption. Selbstentladung wie z. B. bei Heißwasserspeichern tritt nicht auf, der Speicherwirkungsgrad ist somit von der Zeitspanne zwischen Lade- und Entladevorgang unabhängig. Es verwundert deshalb nicht, dass derartige Systeme zuerst für die saisonale Speicherung von Sonnenenergie vorgeschlagen wurden [2, 3]. Man unterscheidet grundsätzlich *offene* und *geschlossene* Bauformen sorptiver Energiesysteme.

### 2.2.1 Geschlossene Adsorptionssysteme

Bei geschlossenen Adsorptionssystemen befinden sich Adsorbens und Adsorptiv in einem gasdicht abgeschlossenen System, das möglichst frei von Inertgasen sein sollte. Der Adsorptiv-Partialdruck entspricht somit dem Absolutdruck und ist innerhalb des Apparats konstant. Diese Systeme sind eng mit Absorptionswärmepumpen bzw. -kältemaschinen auf der Basis flüssiger Sorptionsmittel verwandt: Neben dem eigentlichen Adsorber ist ein weiterer Wärmetauscher erforderlich, um während der Desorption das ausgetriebene Adsorpt durch Kondensation aus der Gasphase zu entfernen. Im Gegenzug ist eine kontinuierliche Adsorption nur dann gewährleistet, wenn durch Wärmezufuhr von außen fortlaufend Adsorptiv verdampft wird. Abbildung 2.2 zeigt dies schematisch. Durch zyklisches Umschalten lässt sich auf diese Weise eine Wärmepumpe realisieren: Bei der Desorptionstemperatur  $T_{Des}$  wird thermische Antriebsenergie aufgewendet, um Wärme aus dem Verdampfer bei der Temperatur  $T_{Verd}$  zu entziehen und auf dem Temperaturniveau  $T_{Ads}$  im Adsorber bzw. bei  $T_{Kond}$  im Kondensator wieder abzugeben.

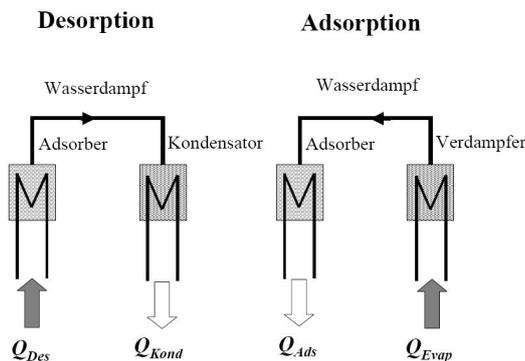


Abbildung 2.2: Geschlossenes Adsorptionssystem, nach [8].

Von *Energiespeicherung* kann man dann sprechen, wenn zwischen Adsorption und Desorption ein längerer Zeitraum liegt [16]. Aufgrund der Anforderungen an Gasdichtigkeit und

Druckbeständigkeit der gesamten Anlage kommen derartige Systeme jedoch vornehmlich für relativ kleinvolumige Spezialanwendungen in Betracht, da die spezifischen Kosten recht hoch liegen. Marktreife hat z. B. ein selbstkühlendes Getränkefass der Firma Zeo-Tech erreicht [17]. Darüber hinaus gibt es nach wie vor Bemühungen im Bereich öffentlich geförderter Forschung, entsprechende Speichersysteme für den Einsatz in Verbindung mit solarthermischer Wärmebereitstellung zu entwickeln [18, 19, 20, 21, 22].

### 2.2.2 Offene Adsorptionssysteme

Das Gegenstück zu den geschlossenen bilden die *offenen* Adsorptionssysteme (Abb. 2.3). Diese Verfahren entsprechen der aus der thermischen Verfahrenstechnik bekannten Festbettadsorption: Das Adsorbens liegt in Form einer Schüttung aus kugel- oder stäbchenförmigen Presslingen vor. Dieses Festbett wird bei Umgebungsdruck von einem Gemisch aus Adsorptiv und einem nicht adsorbierbaren Trägergas durchströmt. In Verbindung mit Wasserdampf als Adsorptiv kommt zumeist Luft als Trägergas zum Einsatz. Bei der Desorption wird die Desorptionswärme  $Q_{Des}$  mit dem Trägergas zugeführt und im Gegenzug das desorbierte Wasser aus dem Adsorbens entfernt. Die Kondensation von Wasser aus dem Abluftstrom ist dabei möglich, wenn eine Nutzungsmöglichkeit für die Kondensationswärme  $Q_{Kond}$  auf einem Temperaturniveau  $T_{kond}$  unterhalb des Taupunkts  $T_{\tau,G,aus}$  der Abluft besteht. Ansonsten kann die feuchte Abluft einfach an die Umgebung abgeblasen werden.

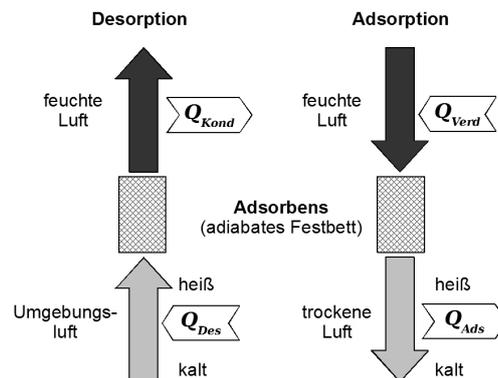


Abbildung 2.3: Offenes Adsorptionssystem, nach [8].

Für den Adsorptionsschritt wird ein mit Wasser möglichst gesättigter Luftstrom in einem geeigneten Befeuchter erzeugt. Die dazu notwendige Wärmemenge  $Q_{Verd}$  muss von einer Niedertemperaturquelle bereit gestellt werden. Auch in diesem Fall spielt der Trägergasstrom die entscheidende Rolle für den Stofftransport des Adsorptivs zum Adsorbens sowie bei der Abfuhr der frei werdenden Adsorptionswärme.

Am Austritt des Festbetts steht somit während der Adsorption ein heißer und trockener Gasstrom zur Verfügung, der direkt für Heizungs- oder Trocknungsanwendungen genutzt werden kann. Derartige Systeme sind geeignet, Wärmemengen im MWh-Bereich über längere Zeiträume zu speichern: Zwischen Desorption und Adsorption muss lediglich das Eindringen größerer Mengen feuchter Luft unterbunden werden, um den Ladezustand des Speichers aufrecht zu erhalten. Das Bayerische Zentrum für angewandte Energieforschung hat eine Demonstrationsanlage mit einem Speichervermögen von 1,25 MWh errichtet und erfolgreich getestet [23].

Ähnlich wie die geschlossenen Absorptions- bzw. Adsorptionswärmepumpen sind auch offene Festbett-Adsorptionssysteme in der Lage, über den Verdunstungskühlungseffekt in dem eigentlichen Adsorber nachgeschalteten klimatechnischen Komponenten Kälte für Klimatisierungszwecke bereit zu stellen (*desiccative evaporative cooling, DEC*). Eine gute Darstellung der entsprechenden Möglichkeiten findet sich bei Hauer [8]. Ähnliche Systeme ohne Energiespeichercharakter in Form sogenannter Sorptionsräder sind heute bereits Stand der Technik und haben Eingang in die grundlegende klimatechnische Fachliteratur gefunden [24]. Dieser Anwendungsfall ist nicht speziell Gegenstand der vorliegenden Untersuchung, da für die Problematik der Adsorbensstabilität lediglich die Vorgänge bei der eigentlichen Ad- und Desorption relevant sind.

### 2.2.3 Beispiele für offene Adsorptionswärmespeichersysteme

Um die Hintergründe dieser Arbeit noch etwas besser zu illustrieren, werden in den folgenden Abschnitten zwei konkrete Beispiele offener Adsorptionssysteme zur Wärmespeicherung detaillierter beschrieben. Dabei handelt es sich zum einen um mobile Wärmespeichermodule für den Wärmetransport, im zweiten Fall wird eine Adsorptionswärmepumpe mit integriertem Kurzzeit-Wärmespeicher vorgestellt.

#### Mobiler Speicher für den Energietransport

Bereits im Einleitungskapitel wurde kurz darauf eingegangen, dass die Nutzung von Abwärme aus industriellen Prozessen oft daran scheitert, dass in unmittelbarer Nachbarschaft der Wärmequelle kein geeigneter Verbraucher zur Verfügung steht. Die Errichtung eines leitungsgebundenen Wärmenetzes ist bei einer zu überbrückenden Entfernung von mehreren Kilometern mit sehr hohen Investitionskosten verbunden. Zudem müssen dabei im Normalfall Grundstücke Dritter gequert werden, was ebenfalls erhebliche Schwierigkeiten – auch rechtlicher Art – mit sich bringt.

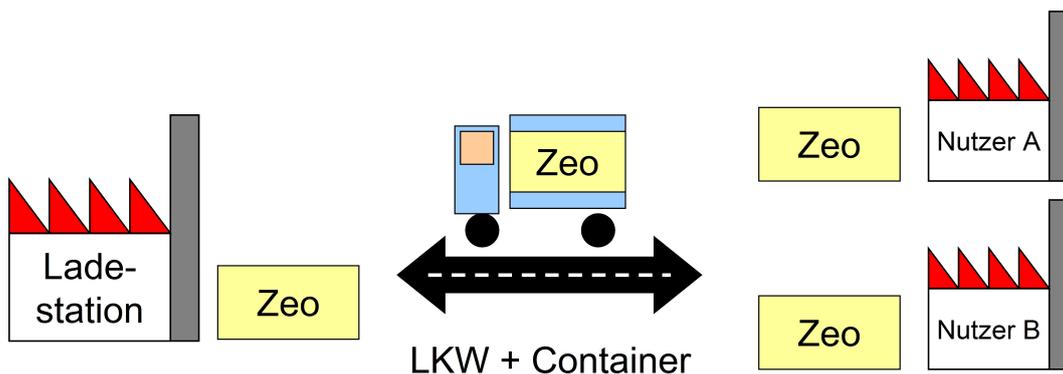


Abbildung 2.4: Grundprinzip des Energietransports mit mobilen Speichermodulen.

Vor diesem Hintergrund gewinnt die Möglichkeit an Attraktivität, die Verbindung zwischen Abwärmequelle und Verbraucher mit Hilfe transportabler Wärmespeichermodule zu realisieren (Abb. 2.4): Eine Speichereinheit wird zunächst mit Überschusswärme aufgeladen. Ist der Prozess abgeschlossen, so wird das Modul von der Wärmequelle getrennt und auf einen LKW verladen. Der Transport zum Abnehmer erfolgt dann unter Nutzung vorhandener öffentlicher

Infrastruktur auf der Straße. Beim Verbraucher wird der Wärmespeicher wieder abgeladen und an das Energiesystem des Nutzers angeschlossen.

Derartige Modelle auf der Basis von Heißwasserspeichern wurden bereits vor einigen Jahren auf ihre Wirtschaftlichkeit hin untersucht [25, 26]. Vorteilhaft schlagen die im Vergleich mit leitungsgebundenen Systemen geringen Investitionskosten sowie die hohe Flexibilität zu Buche: Sollte der Verbraucher wegfallen, so kann in einem Wärmevertriebssystem auf der Basis mobiler Speichereinheiten mit geringem Aufwand ein anderer Abnehmer bedient werden. Bei konventionellen Wärmenetzen wäre die Investition in diesem Fall hingegen verloren. Auf der Gegenseite sind die hohen Betriebskosten aufgrund des erheblichen Personalaufwands für den Umschlag der Speichermodule zu nennen. In jüngster Vergangenheit ist das Interesse an derartigen Systemen aufgrund der im Verhältnis zum Lohnniveau steigenden Energiepreise wieder neu erwacht, verschiedene Anbieter versuchen, entsprechende Speichersysteme auf der Basis von Phasenwechselmaterialien zu kommerzialisieren [27, 28].

Am ZAE Bayern werden die Möglichkeiten untersucht, eine derartige Form der Abwärmenutzung mit mobilen Sorptionsspeichern auf Zeolithbasis umzusetzen [29]. Erste Studien zeigen, dass Zeolithspeicher gegenüber anderen Technologien wie z. B. Latentwärmespeichern deutliche Vorteile aufweisen [7]. Die Energiebilanz fällt günstig aus, woraus im Vergleich zur Verbrennung fossiler Energieträger eine deutliche Reduktion der CO<sub>2</sub>-Emissionen resultiert. Als ideale Anwendung auf der Verbraucherseite wurden dabei industrielle Trocknungsanwendungen identifiziert, da sich hier aufgrund des Vorhandenseins eines feuchten Abluftstroms offene Adsorptionssysteme besonders leicht integrieren lassen.

Infolge des häufigen Transports sowie der Verladevorgänge des Speichers ist die Zeolithschüttung in dieser Art von Anwendung einer erhöhten Belastung durch Stöße und Vibrationen ausgesetzt. Dies wird zum Anlass genommen, in Kapitel 3 dieser Arbeit auch Fragen der mechanischen Stabilität eingehender zu beleuchten, da sich die bisherigen technischen Erfahrungen auf stationäre Systeme beschränken. Besonders großer Bedarf zur Erschließung entfernter Verbraucher zur Abwärmenutzung bietet sich im Zusammenhang mit Biogasanlagen im ländlichen Raum, bei denen Gasmotor-BHKW zur Stromerzeugung eingesetzt werden. In dieser Situation wäre es von Vorteil, die heißen Verbrennungsabgase direkt zur Desorption des Zeolithspeichers zu nutzen. Dabei müssen jedoch aufgrund des hohen Wasserdampf- und Kohlendioxidgehaltes der Abgase auch hydrothermale Alterungseffekte und Koadsorptionsphänomene berücksichtigt werden, womit sich die Abschnitte 4 und 5 beschäftigen.

### **Gasgefeuerte Adsorptionswärmepumpe**

Als ein weiteres Beispiel für energietechnische offene Adsorptionssysteme sei eine gasgefeuerte Adsorptionswärmepumpe zur Beheizung eines Einfamilienhauses angeführt. Ein entsprechendes System wurde von Hauer [8] vorgeschlagen und in Vorversuchen experimentell untersucht. Auch in diesem Prozess wird durch ein Zeolith-Festbett eine Wärmespeicherwirkung erzielt, diese tritt aufgrund einer kontinuierlichen Abfolge von Lade- und Entladeschritt jedoch etwas in den Hintergrund. Die Materialanforderungen sind jedoch auch für „reine“ Wärmespeicheranwendungen charakteristisch: In Anwendungen dieser Art kommt es aufgrund der direkten Nutzung heißer, feuchter Verbrennungsabgase zu einer hydrothermalen Belastung des Adsorbens, zudem treten Kohlendioxidkonzentrationen im Bereich einiger Vol.-% auf, sodass auch die Koadsorption von CO<sub>2</sub> zu untersuchen ist.

Abbildung 2.5 zeigt die Hauptkomponenten und die Funktionsweise des Systems: Die zur Desorption notwendige Wärme liefert ein gasbetriebener Brenner, wobei die Verbrennungsgase



Ein derartiges System wurde bisher noch nicht kommerziell realisiert. Es böte sich jedoch eine Reihe von Vorteilen: Aufgrund des integrierten Zeolithwärmespeichers kann ein taktender Betrieb des Brenners vermieden werden, was z. B. in der Übergangszeit der Heizperiode relevant ist. Die Brennstoffausnutzung ist aufgrund des kondensierenden Betriebs während der Desorption und infolge der Wärmepumpenwirkung im Adsorptionsbetrieb sehr gut. Zum Betrieb des Befeuchters sind nur moderate Temperaturen nötig, was speziell bei der Nutzung solarthermischer Kollektoren zur Heizung im Winter sehr vorteilhaft ist.

Wie eingangs dieses Abschnitts beschrieben, kommt es im Betrieb eines derartigen Systems jedoch zu einer hydrothermalen Belastung des Adsorbens durch den bei der  $\text{CH}_4$ -Verbrennung entstehenden Wasserdampf, auch die konkurrierende Adsorption von  $\text{CO}_2$  ist zu prüfen. Derartige Anwendungen bilden deshalb den Motivationshintergrund für die Kapitel der vorliegenden Arbeit, die sich mit der hydrothermalen Stabilität sowie mit Koadsorptionsphänomenen beschäftigen (Abschnitte 4 und 5).

## 2.3 Technische Adsorbentien

Adsorbentien für verfahrenstechnische Anwendungen zeichnen sich durch eine poröse Mikrostruktur aus, so dass eine möglichst große innere Oberfläche für die Adsorption zur Verfügung steht. Für die Adsorptionseigenschaften eines Materials sind der Porenanteil am makroskopisch messbaren Volumen sowie die Morphologie und die Größenverteilung der Poren maßgeblich. Man unterscheidet nach gängiger Definition [9, 30] *Makroporen*, deren effektiver Durchmesser<sup>4</sup> 50 nm übersteigt, *Mesoporen* im Bereich zwischen 2 und 50 nm und *Mikroporen*, die kleiner als 2 nm sind. Die Mikroporen stellen dabei meist den größten Anteil an aktiver Oberfläche für die Adsorption zu Verfügung, jedoch ist auch eine ausreichende Zahl an größeren Poren für den Stofftransport des Adsorptivs zu den Adsorptionsplätzen unabdingbar.

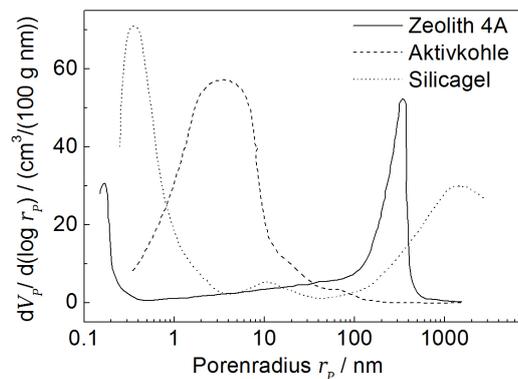


Abbildung 2.6: Porengrößenverteilung für Aktivkohle, Silicagel und Zeolith 4A, nach [10].

Von technischer Bedeutung sind vor allem Silicagel, Aktivkohle und die Familie der Zeolithe. Einen kurzen Überblick über die typischen Eigenschaften einiger dieser Materialien gibt Tabelle 2.1. Silicagel und Aktivkohle sind nicht-kristalliner Natur und weisen deshalb eine recht heterogene Porenstruktur auf, die stark von den Synthesebedingungen abhängt (Abb. 2.6). Aktivkohle adsorbiert Wasserdampf nur in sehr geringem Maß und ist deshalb für den Einsatz

<sup>4</sup>Als effektiver Porendurchmesser wird der kleinste Abstand gegenüberliegender Porenwände bezeichnet [9].

|            | innere<br>Oberfläche<br>(m <sup>2</sup> /g) | Schütt-<br>dichte<br>(kg/m <sup>3</sup> ) | typ. Poren-<br>durchmesser<br>(nm) | hydrophil?               | SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|------------|---|---|------------------------------------|--------------------------|--|
| Aktivkohle | 500-1800                                    | 250-550                                   | breite Verteilung                  | nein                     | -  |
| Silicagel  | 100-850                                     | 300-850                                   | 2-10                               | ja                       | -  |
| Zeolith A  | 800-1000                                    | 750                                       | 0,4                                | ja                       | 2,0  |
| Zeolith X  | 800-1000                                    | 700                                       | 0,74–1,0                           | ja                       | 2,0–3,0  |
| Zeolith Y  |   |   |                                    | je nach Si-Al-Verhältnis | 3,0–6,0  |

Tabelle 2.1: Typische Eigenschaften technischer Adsorbentien, nach [10, 11].

in Adsorptionswärmespeichern nicht geeignet, energietechnische Anwendungen beschränken sich hier auf geschlossene Adsorptionswärmepumpen mit Methanol als Adsorptiv. Im Gegensatz dazu sind Silicagele in der Lage, sehr große Mengen Wasser aufzunehmen. Entsprechend kommen diese Materialien oft in Form von *Trockenperlen* in der Verpackungs- und Verfahrenstechnik zum Einsatz. Auch die Anwendung als Adsorbens für die Wärmespeicherung ist möglich. Das System Wasser-Silicagel weist dabei jedoch einen gravierenden Nachteil auf [8]: Die relativ schwache Ausprägung der Bindungsenergie bei diesem Stoffpaar führt dazu, dass auch während der Adsorptionsphase nur moderate Temperaturen erreicht werden können, die darüber hinaus im Verlauf des Prozessschrittes deutlich abfallen.

Aus diesem Grund beschränken sich die Untersuchungen in dieser Arbeit auf die Gruppe der *Zeolithe*. Bei diesen Materialien, die auch als *zeolithische Molekularsiebe* bezeichnet werden, handelt es sich um Aluminosilikate auf der Basis tetraedischer Grundelemente  $\text{AlO}_4^-$  und  $\text{SiO}_4$ . Neben den ca. 40 natürlich vorkommenden zeolithischen Mineralen, die als technische Adsorbentien wenig geeignet sind, existieren über 140 synthetische Varianten [31]. In allgemeiner Form können diese über die Summenformel  $\text{M}_{x/n}[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y] \cdot m \text{H}_2\text{O}$  beschrieben werden. An die Stelle  $\text{M}^{n+}$  tritt dabei ein ein- oder zweiwertiges Kation aus der Gruppe der Alkali- oder Erdalkalimetalle, in technisch relevanten Typen zumeist  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  oder auch  $\text{Li}^+$ . Dadurch wird die negative Ladung kompensiert, die dadurch entsteht, dass Aluminium nur drei Valenzelektronen aufweist, Silizium hingegen vier. Das adsorbierte Wasser wird bei den hydrophilen Spezies bereits in der Summenformel berücksichtigt. In einschlägigen Tabellenwerken werden hydratisierte und dehydratisierte Formen parallel aufgeführt [31], wobei auch im desorbierten Zustand eine gewisse Menge Kristallwasser im Zeolith verbleibt. Vollständige Dehydratisierung geht bei vielen Zeolithen mit irreversiblen strukturellen Änderungen einher [32].

Für die Zwecke der adsorptiven Energiespeicherung kommen der Zeolith-Typ *A* und die strukturgleichen Varianten *X* bzw. *Y* in Frage. Die Kristallgitter dieser Materialien beinhalten als grundlegende Baugruppe den sogenannten *Sodalith-* oder  *$\beta$ -Käfig* (Abb. 2.7), eine Anordnung aus verschiedenen Ringen von vier bzw. sechs über Sauerstoffatome verbundenen Silizium- oder Aluminiumatomen in Form eines Kuboktaeders.

Beim Zeolith A – oft auch als *LTA* bezeichnet, von *Linde Type A* – sind die  $\beta$ -Käfige über die viereckigen Flächen (*Doppel-4-Ring*) verbunden, so dass eine Elementarzelle aus kubisch angeordneten Sodalith-Gruppen entsteht (Abb. 2.8). Dieser Zeolithtyp weist ein konstantes Si/Al-Verhältnis von 1,0 auf, entsprechend der Summenformel  $[\text{Na}_{12}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}]] \cdot 27 \text{H}_2\text{O}]_8$  in der hydratisierten Form. Der Hohlraum zwischen den Sodalith-Gruppen wird als  $\alpha$ -Käfig bezeichnet und besitzt einen Durchmesser von 1,14 nm. Die Öffnung des 8-eckigen Fensters

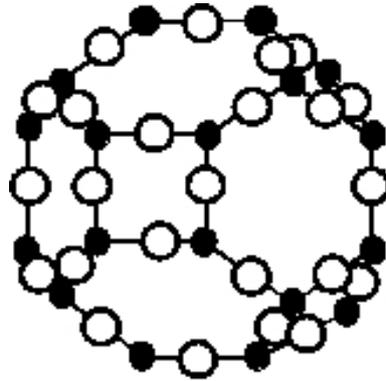


Abbildung 2.7: Der Sodalith- oder  $\beta$ -Käfig, ein sogenannter Kuboktaeder, stellt die grundlegende Baugruppe für die Zeolithe vom Typ LTA und FAU dar. Schwarz: Silizium/Aluminium, Weiß: Sauerstoff.

ist 0,42 nm groß. Das Wassermolekül weist einen kinetischen Durchmesser von 0,26 nm auf, adsorbiertes Wasser ist deshalb sowohl in den  $\alpha$ - als auch in den  $\beta$ -Käfigen lokalisiert. Auch die Art des eingebauten Kations beeinflusst das Adsorptionsverhalten: In der Natrium-Variante (4A) versperren einige der 12  $\text{Na}^+$ -Ionen teilweise die Öffnung des  $\alpha$ -Käfigs. Durch Ionenaustausch mit dem zweiwertigen  $\text{Ca}^{2+}$  werden insgesamt weniger Ionen zur Ladungskompensation benötigt, der effektive Öffnungsdurchmesser der  $\alpha$ -Käfige steigt dadurch auf ca. 0,5 nm. Entsprechend trägt A-Zeolith auf Calcium-Basis auch die Bezeichnung 5A. Durch Einbau von  $\text{K}^+$  lässt sich der umgekehrte Effekt erzielen, der entstandene Zeolith 3A weist nurmehr eine Käfigöffnung von 0,3 nm auf.

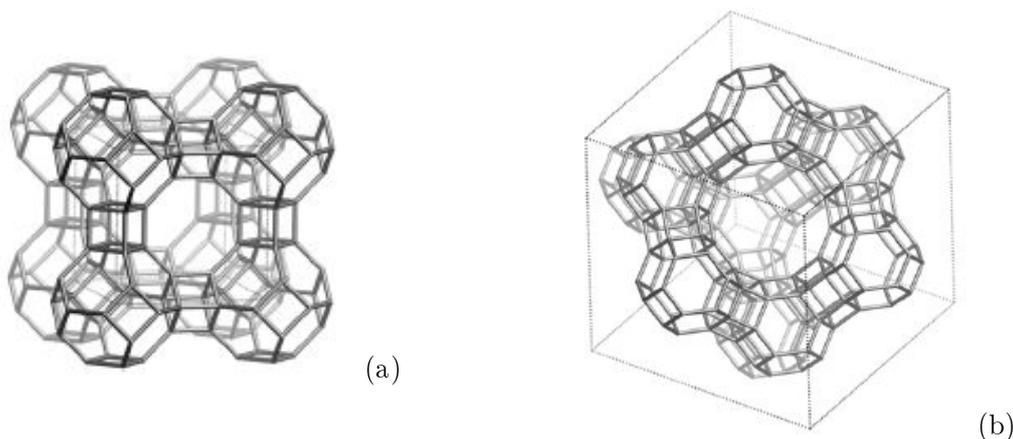


Abbildung 2.8: Die Struktur der Zeolithe vom Typ LTA (a) und FAU (b), nach [87].

Verknüpft man die Kuboktaeder des Sodalith über die sechseckigen Flächen (*Doppel-6-Ring*), so ergibt sich die *Faujasit-Struktur* (FAU) (Abb. 2.8). Auch hier bilden die Sodalith-Käfige größere Hohlräume, deren Durchmesser 1,3 nm beträgt. Die Zugangsöffnungen der großen Käfige messen 0,74 nm. Bei dieser Zeolith-Variante ist das Si/Al-Verhältnis nicht wie beim Typ LTA festgelegt, sondern kann im Bereich 1–3 variieren. Man unterscheidet hier

die Typen  $X$  im Si/Al-Bereich von 1–1,5 und  $Y$  für Werte von 1,5–3. Anstatt des Si/Al-Verhältnisses werden oft auch der so genannte *Modul*  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  oder der Siliziumanteil  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$  angegeben. Mit zunehmendem Silizium-Anteil im Gitter verliert der Zeolith jedoch an Hydrophilität, weshalb für Wärmespeicheranwendungen dem Typ  $X$  meist der Vorzug zu geben ist. Es existieren auch Varianten des Zeolith  $Y$ , bei denen nach der eigentlichen Synthese der Aluminiumanteil nahezu vollständig entfernt und durch Silizium ausgetauscht wird, diese sind für die Wasserdampfadsorption jedoch überhaupt nicht geeignet. Die Natrium-Form des Zeolith  $X$  wird auch als  $13X$  bezeichnet, besonders siliziumarme Varianten mit  $\text{Si}/\text{Al} \approx 1$  sind auch als  $LSX$  (*Low Silica X*) geläufig. Der Einfluss der Kationen auf die Adsorptionseigenschaften ist bei diesem Strukturtyp nicht so deutlich ausgeprägt wie bei LTA.

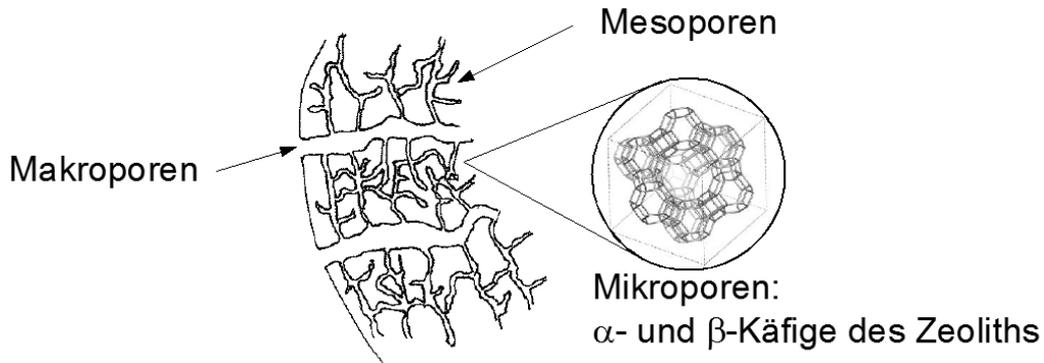


Abbildung 2.9: Hierarchie des Porensystems in Zeolith-Pellets.

Bei der Synthese entstehen typischerweise Zeolithkristallite im  $\mu\text{m}$ -Bereich. Für den technischen Einsatz als Adsorbens werden diese mit anorganischen Bindemitteln zu Formkörpern - Stäbchen oder kugelförmige *Pellets* - verarbeitet. Dabei entsteht ein System sekundärer Meso- und Makroporen, wie Abbildung 2.9 schematisch zeigt. Der Gesamthohlraumanteil innerhalb eines Pellets mit Außendurchmesser  $d_P$  wird durch die Pelletporosität  $\Psi_P$  charakterisiert:

$$\Psi_P = \frac{\text{Gesamtporenvolumen}}{\text{makroskopisches Pelletvolumen}} = \frac{\nu_P m_P}{1/6 \pi d_P^3} \quad (2.2)$$

Hier ist  $\nu_P$  das experimentell zu bestimmende massenspezifische Lückenvolumen in  $\text{cm}^3/\text{g}$ , während  $m_P$  die Masse eines einzelnen Pellets bezeichnet.

Aufgrund des Hohlraumanteils ergibt sich für pelletierte Adsorbentien eine geringere Dichte als der Literaturwert für das „massive“ Adsorbensmaterial (z. B. kristalliner Zeolith), wenn man die Masse auf das Außenvolumen des Pellets bezieht. Man spricht deshalb von der *scheinbaren Dichte*  $\rho_S$ :

$$\rho_S = \frac{\text{Pelletmasse}}{\text{makroskopisches Pelletvolumen}} = \frac{m_P}{1/6 \pi d_P^3} \quad (2.3)$$

Das Sekundärporensystem der Meso- und Makroporen stellt bei Zeolithen zwar nur einen geringen Teil der Adsorptionskapazität zur Verfügung, es ist für die Funktion des Adsorbens jedoch von entscheidender Bedeutung: Um zu den Adsorptionsplätzen der mikroporösen Kristallite im Inneren des Kornes zu gelangen, muss das Adsorptiv aus der Gasphase, welche die

Schüttung in den Zwischenräumen durchströmt, in das Innere der Pellets diffundieren. Dieser Transportprozess wird durch die verfügbaren Zugangsporen maßgeblich bestimmt.

Daneben beeinflussen Art und Menge des verwendeten Binders die mechanischen Eigenschaften der Formkörper ganz erheblich. Genaue Details zur Art der verwendeten Bindemittel fallen in der Regel unter die Betriebsgeheimnisse der Hersteller, generell eignen sich Tonminerale gut zur Herstellung von Formkörpern. Der Binderanteil beträgt meist etwa 20 Gewichtsprozent. Von der Firma Bayer, später von UOP wurde bis in die 90er Jahre unter dem Namen *Baylith WEG 894* ein sogenanntes *bindemittelfreies* Adsorbens vom 13X-Strukturtyp vertrieben. Bei diesem Material wird der Binder während dem Formgebungsprozess in A-Zeolith umgewandelt, die mechanische Stabilität bleibt dabei erhalten. Dieses Adsorbens erwies sich für die Zwecke der adsorptiven Energiespeicherung als besonders geeignet [8], die Produktion ist jedoch leider eingestellt. In dieser Arbeit wird es dennoch an verschiedener Stelle als Referenz mit betrachtet.

Eine vollständige Liste der in dieser Arbeit untersuchten Adsorbentien findet sich in Anhang A.

## 2.4 Adsorptionsgleichgewicht

Die von einem Adsorbens aufgenommene Menge an Adsorpt wird zumeist als Massenbeladung  $x_S$  ausgedrückt, d.h. als Adsorbatmasse bezogen auf die Masse des möglichst vollständig desorbierten Adsorbens. Die Beladung ist sowohl von der Temperatur  $T_S$  des Adsorbens als auch vom in der Gasphase herrschenden Partialdruck  $P$  des Adsorptivs abhängig. Im thermodynamischen Gleichgewicht ist dies durch einen eindeutigen funktionalen Zusammenhang, das *Adsorptionsgleichgewicht* gekennzeichnet:

$$x_S = f(T_S, P) \quad (2.4)$$

### 2.4.1 Darstellungen des Adsorptionsgleichgewichts

Experimentell wird dies zumeist in Form von *Adsorptionsisothermen* ermittelt: Bei konstanter Temperatur  $T_S$  wird der Partialdruck stufenweise von 0 bis zum Sättigungsdampfdruck  $P_0(T_S)$  des reinen Adsorptivs erhöht. Das Verhältnis  $\frac{P}{P_0}$  heißt auch *relativer Druck*.

Der Verlauf der so gewonnenen Isothermen gibt nicht nur Aufschluss über die Wechselwirkung zwischen Adsorptiv und Adsorpt, sondern bietet auch Informationen über die Porenstruktur des Adsorbens: In kleinen Poren kommt es aufgrund der Oberflächenspannung  $\sigma$  zu einer Absenkung des Sättigungsdampfdrucks, so dass bereits bei einem Partialdruck  $P < P_0(T_S)$  *Kapillarkondensation* auftritt. Die Abhängigkeit zwischen Porenradius  $r_P$  und relativem Druck, bei dem Kapillarkondensation auftritt, wird durch die so genannte *Kelvin-Gleichung* beschrieben [10, 11]:

$$\varphi = \frac{P}{P_0} = \exp\left(-\frac{2\sigma M_A}{RT r_P \rho_A}\right) \quad (2.5)$$

Nach internationaler Übereinkunft [33] werden die verschiedenen Typen von Adsorptionsisothermen in sechs Kategorien zusammengefasst (vgl. Abb. 2.10).

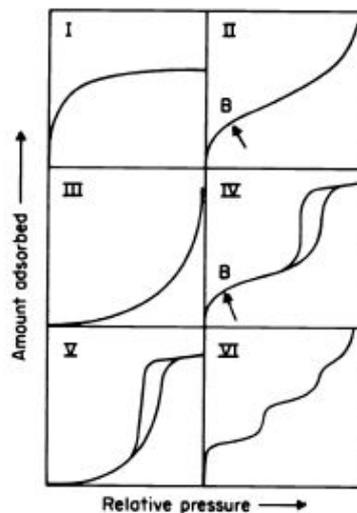


Abbildung 2.10: IUPAC-Klassifikation von Adsorptionsisothermen [33].

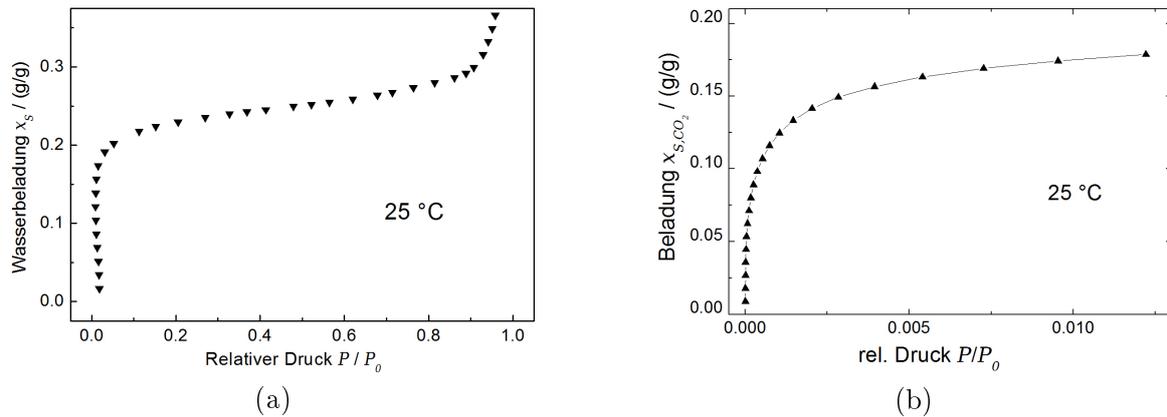


Abbildung 2.11: Gemessene Isothermen von Wasserdampf (a) und Kohlendioxid (b) an Zeolith 13X Pellets.

Die Adsorption an mikroporösen Adsorbentien wie Zeolithen folgt zumeist Isothermen der Kategorie I [12]. Dies gilt insbesondere für die Adsorption von Wasserdampf und Kohlendioxid an hydrophilen Zeolithen, eine Ausnahme bildet hingegen das Verhalten von Wasser an hydrophoben Zeolithen, das eher Klasse III entspricht [30]. Die Isothermen vom Typ I sind durch einen sehr steilen, bei Raumtemperatur experimentell nur schwer aufzulösenden Anstieg bereits bei niedrigen Partialdrücken gekennzeichnet. In diesem Bereich findet die eigentliche Adsorption innerhalb der Käfigstruktur des Zeoliths statt. Mit ansteigendem relativem Druck wird alsbald eine Sättigungsbeladung erreicht. Bei technischen Adsorbentien, die aufgrund des Bindemittels auch größere Hohlräume im Meso- und Makroporenbereich enthalten, kommt es im Bereich  $P/P_0 \approx 1$  zu Kapillarkondensation, bei der diese Zugangsporen aufgefüllt werden. Abbildung 2.11 zeigt typische Isothermen für Kohlendioxid und Wasserdampf an pelletierten Zeolithen.

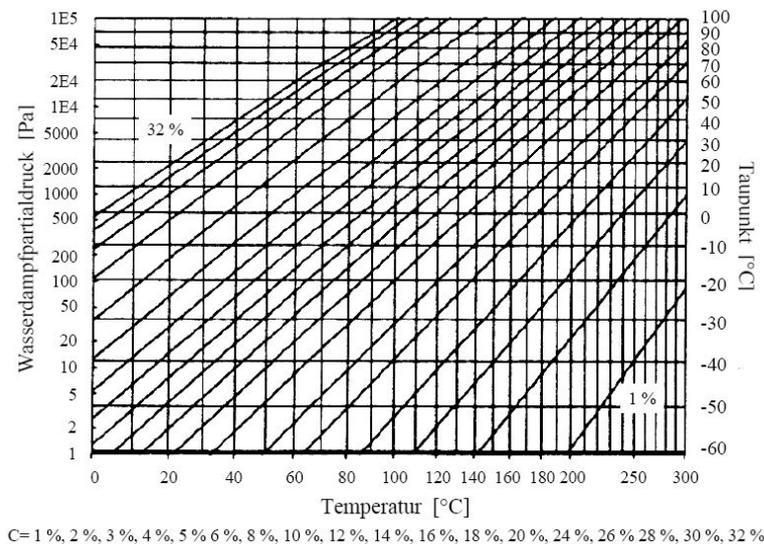


Abbildung 2.12: Isosterendiagramm für Zeolith 13X Pellets [8].

Für den praktischen Gebrauch im Zusammenhang mit Sorptionswärmespeichersystemen und Sorptionswärmepumpen werden die Beladungsgleichgewichte oft in Form von *Isosterendiagrammen* dargestellt (Abb. 2.12). Dabei werden die Linien gleicher Beladung  $x_S$  über einer reziproken Temperaturskala als Abszisse aufgetragen, als Ordinate dient der Logarithmus des Partialdrucks. In dieser  $(-1/T)\text{-ln } P$ -Darstellung nehmen die Isosteren Geradenform an.

## 2.4.2 Mathematische Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichts

Zur kompakten Darstellung sowie zur Interpolation gemessener Adsorptionsgleichgewichte ist eine mathematische Formalisierung unabdingbar. Dies geschieht zumeist in Form von Isothermengleichungen. Entsprechend der Varietät von Stoffpaaren und Isothermentypen existiert eine Vielzahl entsprechender Modelle. Im Folgenden werden die wichtigsten bzw. für die Beschreibung des Stoffsystems  $\text{CO}_2$ -Wasserdampf-Zeolith am besten geeigneten Ansätze vorgestellt. Die Formulierungen in der Literatur unterscheiden sich dabei geringfügig [11, 10, 9, 30]. Für praktische Zwecke ist nicht nur die Interpolation zwischen verschiedenen Messpunkten bei konstanter Temperatur von Bedeutung, sondern insbesondere auch die Prognose des Adsorptionsgleichgewichts für Temperaturen *zwischen* gemessenen Isothermen. Aus diesem Grund sind in der nachfolgenden Darstellung die Temperaturabhängigkeiten von Fitparametern soweit als möglich explizit ausgeführt [30].

Bei niedrigen Adsorptiv-Partialdrücken in der Gasphase genügt es für viele praktische Zwecke, Adsorptionsisothermen durch eine lineare Gleichung zu approximieren. Die entsprechende Beziehung

$$x_S = k_H(T) \cdot P \quad (2.6)$$

wird als *Henry-Gesetz* mit dem Henry-Koeffizient  $k_H(T)$  bezeichnet [10]. Bei energietechnischen Anwendungen der Adsorption sind die Konzentrationen in der Gasphase jedoch in der Regel zu hoch um diese Näherung verwenden zu können.

Aus wissenschaftlicher Sicht besonders interessant ist die *Langmuir-Gleichung*, da diese sich anhand thermodynamischer Gesetzmäßigkeiten herleiten lässt [30, 10, 9, 11]:

$$x_S(T) = x_{S,mono}(T) \cdot \frac{b(T) \cdot P}{1 + b(T) \cdot P} \quad (2.7)$$

Die Temperaturabhängigkeit wird dabei durch den Langmuir-Parameter  $b(T)$  beschrieben [30]:

$$b(T) = \frac{1}{P_{Ref}} \sqrt{\frac{T_{Ref}}{T}} \exp\left(\frac{E_A}{R T}\right) \quad (2.8)$$

Für die Herleitung wird jedoch - neben anderen Annahmen - von einer konstanten Wechselwirkungsenergie  $E_A$  zwischen Adsorbens und Adsorpt ausgegangen. Dies ist bei technischen Adsorbentien jedoch nicht gegeben, so dass spezielle Erweiterungen der Langmuir-Gleichung entwickelt wurden, welche zur Interpolation von Messwerten oft besser geeignet sind. Otten hat eine modifizierte Form des Langmuir-Modells erfolgreich zur Interpolation von Messdaten am Stoffsystem Zeolith 13X-Wasser verwendet [34]. Die Datenbasis beschränkt sich dabei jedoch auf Isothermen bei 20 und 60 °C mit einem maximalen Wasserdampfpartialdruck  $P$  von 8 mbar. Bereits in diesem Bereich zeigen sich deutliche Abweichungen bei der Extrapolation von 20 auf 60 °C. Bessere Ergebnisse erzielte Schadl bei der Anpassung des Langmuir-Ansatzes an Gleichgewichtsdaten des Systems  $\text{CO}_2$ -Zeolith 5A [35]. Im Temperaturbereich

von 0 bis 75 °C bei einem maximalen CO<sub>2</sub>-Partialdruck von 30 mbar wird die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Beladung von Gleichung 2.7 gut wiedergegeben. Der Versuch, die Wasseradsorption am gleichen Zeolith in analoger Weise zu beschreiben, scheitert jedoch.

In der industriellen Praxis findet häufig das *Freundlich*-Modell Anwendung, das auf Freundlich, Ostwald und Boedeker zurückgeht [30]:

$$x_S(T) = k(T) \cdot (b(T) \cdot P)^{n(T)} \quad (2.9)$$

Die Temperaturabhängigkeit wird auch hier teilweise durch den Langmuir-Parameter  $b(T)$  (Gl. 2.8) beschrieben. Schadl [35] hat die Freundlich-Gleichung erfolgreich zur Beschreibung des Stoffpaars Wasserdampf-Zeolith 5A verwendet. Der Vorfaktor  $k(T)$  muss jedoch für jede Isotherme separat ermittelt werden, was es schwierig macht, für nicht durch Messungen abgedeckte Temperaturen zu interpolieren. Bathen weist darüber hinaus darauf hin, dass dieses Modell in der Praxis oft nur abschnittsweise verwendet werden kann, da sich im Grenzfall  $P \rightarrow 0$  nicht der lineare Zusammenhang des Henry-Gesetzes ergibt [10].

Ein weiteres, viel verwendetes Modell ist das von *Brunauer*, *Emmet* und *Teller* (*BET*). Dieses stellt eine Erweiterung der Langmuir-Gleichung 2.7 für die Adsorption in mehreren Schichten dar [9, 30], wobei die Adsorptionsenthalpie der zweiten und aller weiteren Schichten des Adsorbats nur mehr der Kondensationsenthalpie entspricht. Auf diese Weise lassen sich Isothermen des Typs II recht gut abbilden. Die BET-Isothermengleichung wird meist in einer bezüglich  $P/P_0$  linearen Form angegeben:

$$\frac{P}{x_S(T)(P_0 - P)} = \frac{1}{x_{S,mono}(T)C} + \frac{C - 1}{x_{S,mono}(T)C} \frac{P}{P_0} \quad (2.10)$$

Dabei bezeichnet  $x_{S,mono}(T)$  die Adsorbensbeladung bei einer vollständigen Bedeckung der Adsorbensoberfläche mit einer Monolage des Adsorbats. Auch für den BET-Parameter  $C$  existieren physikalische Interpretationen, in der Praxis handelt es es sich jedoch bei beiden Größen um freie Parameter zur Anpassung des Modells an gemessene Daten. Man beachte, dass Gleichung 2.10 auch keine Möglichkeit zur Interpolation von Isothermen verschiedener Temperaturen bietet. Die Relevanz des BET-Modells liegt vor allem darin begründet, dass sich die Stickstoff-Adsorptionsisothermen zahlreicher Adsorbentien zumindest im Bereich niedriger relativer Drücke  $P/P_0$  gut damit beschreiben lassen. Auf diese Weise lässt sich ein Wert  $x_{S,mono}$  für die Beladung im Fall einer abgeschlossenen Monolage ermitteln, welcher unter der Annahme eines Platzbedarfs von  $\sigma_{N_2} = 0,162 \text{ nm}^2$  pro Stickstoffmolekül in die so genannte *BET-Oberfläche* umgerechnet wird. Für Zeolithe und andere mikroporöse Adsorbentien, deren Isothermen eher IUPAC-Typ I entsprechen, ist diese Form der quantitativen Auswertung eigentlich nicht geeignet, da keine hinreichende Linearität nach Gleichung 2.10 gegeben ist. Das Ergebnis ist daher stark von Anzahl und Position der für die Kurvenanpassung herangezogenen Messpunkte abhängig. Dennoch werden in der Literatur auch für diese Materialien häufig BET-Oberflächen genannt, diesen kann jedoch seriöserweise nur die Bedeutung einer abstrakten Maßzahl ohne unmittelbare physikalische Entsprechung zugebilligt werden. Für den Vergleich verschiedener Adsorbentien ist dies oft zweckdienlich, jedoch ist auf die Einhaltung einer in allen Fällen genau identischen Auswertungsprozedur zu achten.

Für den technischen Gebrauch ist an dieser Stelle des Weiteren die Isothermengleichung von *Toth* zu nennen (Gl. 2.11). Diese geht ursprünglich auf die Langmuir-Gleichung zurück [30] und beinhaltet ebenfalls den Parameter  $b(T)$ . Der zusätzliche Exponent  $t$  kann als Maß für die energetische Heterogenität der Adsorptionsoberfläche interpretiert werden, der sinnvolle

Wertebereich liegt im Intervall  $0 \leq t \leq 1$ . Hierdurch entsteht ein weiterer Freiheitsgrad zur Anpassung an Messwerte. Mit  $t = 1$  geht Gleichung 2.11 in die Langmuir-Gleichung 2.7 über.

$$x_S(T) = x_{S,max} \frac{(b(T) \cdot P)}{(1 + (b(T) \cdot P)^t)^{1/t}} \quad (2.11)$$

Für die Beschreibung des Stoffpaars Zeolith-Wasserdampf hat sich der auf Dubinin zurückgehende Formalismus der *charakteristischen Kurve* besonders bewährt [36, 8, 37, 21]. Diese Beschreibung ermöglicht es, die Gesamtinformation über das Gleichgewichtsadsorptionsverhalten eines Stoffpaares in einer einzigen, temperaturunabhängigen Kurve zusammenzufassen. In dieser Darstellung dient die *freie Energie*  $\Delta F$  als Abszisse.

$$\Delta F = RT \ln \frac{P_0(T_S)}{P(T_S)} \quad (2.12)$$

Auf der Ordinate wird anstatt der Beladung  $x_S$  eine Hilfsgröße, das *adsorbierte Volumen*  $W$  aufgetragen:

$$W = \frac{x_S}{\rho_{ads}(T_S)} \quad (2.13)$$

Dabei bezeichnet  $\rho_{ads}$  die Dichte der adsorbierten Phase. Die in der Literatur verwendeten Zahlenwerte orientieren sich zumeist an der Dichte von flüssigem Wasser. Angesichts der sehr geringen Porendurchmesser bei Zeolithen, die nur die Aufnahme relativ weniger Wassermoleküle an durch Wechselwirkung mit dem Gitter genau festgelegten Plätzen erlauben, gelangt der konventionelle Dichtebegriff für Flüssigkeiten jedoch an seine Grenzen.

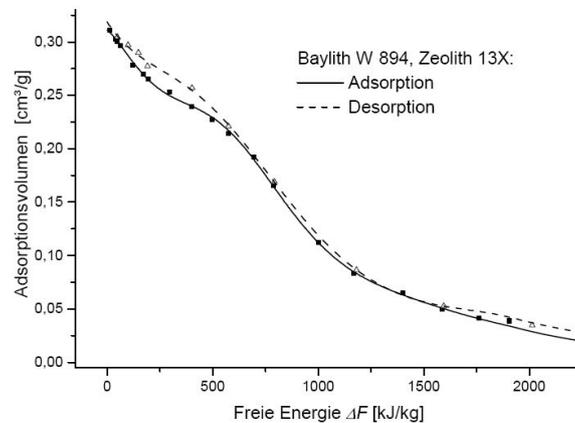


Abbildung 2.13: Charakteristische Kurve für Zeolith 13X Pellets, nach [8].

Nach den Arbeiten von Hauer [8] ergeben sich für das Stoffpaar Zeolith-Wasserdampf sehr gute Ergebnisse, wenn für die Temperaturabhängigkeit der Dichte des Adsorbats ein linearer Zusammenhang angenommen wird. Abbildung 2.13 zeigt ein Beispiel einer charakteristischen Kurve für Zeolith-Pellets. In der gleichen Arbeit findet sich auch eine eingehendere Darstellung der thermodynamischen Grundlagen des Formalismus der charakteristischen Kurve sowie der Grenzen des Dubininschen Ansatzes. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die charakteristische Kurve für technische Belange ein sehr nützliches Werkzeug darstellt, um die Gleichgewichtsadsorptionseigenschaften eines Stoffpaares in komprimierter Form als zweidimensio-

nen Zusammenhang wiederzugeben. Dies gilt insbesondere für die Berechnung von stark nichtisothermen Prozessen wie der adsorptiven Wärmespeicherung: Hier müssen die Adsorptionsgleichgewichte innerhalb eines großen Temperatur- und Druckbereichs ( $0 \leq T_S \leq 300^\circ\text{C}$ ,  $0 \leq P \leq 350\text{ mbar}$ ) abgedeckt werden und zuverlässig interpolierbar sein. Der Formalismus der charakteristischen Kurve leistet dies als einzige der hier vorgestellten Beschreibungsformen.

### 2.4.3 Mehrkomponentenadsorption

In den weitaus meisten technischen Anwendungen der Adsorption liegen in der Gasphase mehrere adsorbierbare Komponenten vor. Im Fall der Adsorption von Wasserdampf aus Luft an hydrophilen Zeolithen ist die Adsorptionskapazität für Wasser jedoch um Größenordnungen stärker als für die Luftbestandteile, so dass in guter Näherung von der Adsorption einer Einzelkomponente aus einem inerten Trägergasstrom ausgegangen werden kann. Die Anwesenheit des Inertgases verändert das Adsorptionsgleichgewicht gegenüber der Messung im luftfreien System nicht signifikant [8].

Liegen dagegen mehrere stark adsorbierende Spezies gleichzeitig vor, so kommt es zu einer konkurrierenden Adsorption, bei der sich die Adsorptionsgleichgewichte der Einzelkomponenten wechselseitig beeinflussen. Hydrophile Zeolithe adsorbieren sowohl Wasser als auch Kohlendioxid als Einzelkomponente in erheblichem Maß (vgl. Abb. 2.11), so dass z. B. bei Anwendungen mit der Direktnutzung feuchter Verbrennungsabgase (Abschnitt 2.2.3) mit Ko-adsorptionsphänomenen zu rechnen ist.

Die experimentelle Bestimmung von Gleichgewichten bei der Gemischadsorption ist sehr aufwendig [30], entsprechende Messungen liegen bisher nur für wenige Systeme vor. Es sind deshalb Verfahren erstrebenswert, welche die Prognose der Adsorption mehrerer Komponenten anhand experimenteller Daten der Reinstoffe ermöglichen.

Zu diesem Zweck werden verschiedene grundsätzliche Ansätze verfolgt. Sind die Adsorptionsgleichgewichte der Einzelkomponenten in Form von Isothermengleichungen verfügbar, so kann versucht werden, diese rein algebraisch zu *Gemischisothermen* zu kombinieren. Liegen z. B. sämtliche Einkomponentengleichgewichte in Form der Langmuir-Gleichung 2.7 vor, so lässt sich die Adsorption des Gemischs wie folgt beschreiben [30]:

$$x_{S,i}(T) = x_{S,mono,i}(T) \cdot \frac{b_i(T) \cdot P_i}{1 + \sum_{k=1}^N b_k(T) \cdot P_k} \quad i \in \{1, \dots, N\} \quad (2.14)$$

Für die meisten Isothermengleichungen existieren ähnliche Formulierungen für Mehrkomponentensysteme, als ein weiteres Beispiel sei die Toth-Gleichung 2.11 genannt. Deren Verallgemeinerung für  $N$  adsorbierende Spezies lautet [30]:

$$x_{S,i}(T) = x_{S,max,i} \frac{(b_i(T) \cdot P_i)}{\left(1 + \sum_{k=1}^N (b_k(T) \cdot P_k)^t\right)^{1/t}} \quad i \in \{1, \dots, N\} \quad (2.15)$$

Derartige Modelle weisen jedoch gravierende Nachteile auf, so kann die Beschreibung der Mehrkomponentenadsorption auf diese Weise nur gelingen, wenn alle Einzelkomponenten in Form einer *einheitlichen* Isothermengleichung abgebildet werden können. Angesichts der mitunter erheblich abweichenden Charakteristik ist dies oft problematisch, wie das Beispiel  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  an Zeolith zeigt: Die Adsorptionsisothermen beider Adsorptive weisen bei niedrigem relativem Druck sehr unterschiedliche Steigungen auf und unterscheiden sich auch

in Bezug auf die Krümmung stark (vgl. Abb. 2.11). Schon bei Einkomponentensystemen geben viele Isothermengleichungen die Messdaten nur in einem begrenzten Parameterbereich zufriedenstellend wieder [11]. Wechselwirkungen zwischen den Molekülen in der adsorbierten Phase finden in diesen Modellen generell keine Berücksichtigung.

Ohne zusätzliche Experimente zur Gemischadsorption sind derartige Ansätze für die technische Praxis aus diesen Gründen kaum geeignet. Es wurden deshalb auch verschiedene Theorien zur Berechnung von Mehrkomponentenisothermen auf der Basis thermodynamischer Prinzipien erarbeitet, hier sind insbesondere die Theorie der idealen adsorbierten Lösung (*Ideal Adsorbed Solution Theory, IAST*) und die Theorie der Leerstellenlösung (*Vacancy Solution Theory*) zu nennen [10, 11, 38]. Mit dem IAST-Modell, welches auf Myers und Prausnitz zurückgeht [39], wurden bereits gute Erfahrungen in der industriellen Praxis gesammelt [10, 11], so dass dieser Ansatz an dieser Stelle kurz vorgestellt wird. Dabei werden die wesentlichen Gleichungen für den Fall zweier adsorbierender Komponenten wiedergegeben, für eine ausführliche Ableitung sei auf die Originalarbeit [39] bzw. ausführlichere Werke zum Thema Adsorption [11, 38] verwiesen.

Entsprechend der Namensgebung wird bei der IAST von einer idealen Lösung der Moleküle in der adsorbierten Phase ausgegangen. Dies bedeutet, dass keinerlei Wechselwirkung zwischen den Spezies berücksichtigt wird, die Adsorptionsgleichgewichte ergeben sich lediglich aus der Interaktion mit dem Sorbens.

Zur thermodynamischen Beschreibung der adsorbierten Phase wird der sogenannte *Spreizdruck*  $\pi$  neu eingeführt. Dabei handelt es sich um eine intensive Zustandsgröße, entsprechend dem Druck  $P$  bei der Betrachtung eines idealen Gasgemisches. Die physikalische Bedeutung des Spreizdrucks ist der Unterschied in der Oberflächenspannung, der sich infolge der Belegung der Adsorbensoberfläche mit Adsorptmolekülen ergibt. Entsprechend tritt für die Berechnung thermodynamischer Potentiale der adsorbierten Phase die Adsorbensoberfläche  $A$  an die Stelle des Gasvolumens  $V$ , die von der Komponente  $i$  des Adsorpts belegte Fläche wird folglich mit  $A_i$  bezeichnet.

Die Berechnung des Spreizdrucks erfordert die Integration der Isothermengleichung  $x_{S,i}(P_i)|_{T=\text{cnst}}$ :

$$\frac{\pi(P_{i,0})A}{RT} = \int_0^{P_{i,0}} \frac{x_{S,i}(P_{i,0})}{P_{i,0}} dP_{i,0} \quad (2.16)$$

Der Index 0 kennzeichnet dabei die Stoffdaten des Einkomponentensystems. Als intensive Zustandsgröße ist der Spreizdruck konstant und von der Komponente  $i$  unabhängig, bei zwei Komponenten ergibt sich also die Integralgleichung:

$$\int_0^{P_{1,0}} \frac{x_{S,1}(P_{1,0})}{P_{1,0}} dP_{1,0} = \int_0^{P_{2,0}} \frac{x_{S,2}(P_{2,0})}{P_{2,0}} dP_{2,0} \quad (2.17)$$

Die Partialdrücke in der Gasphase ergeben sich aus dem Wert  $P_{i,0}(\pi)$ , der sich im Reinstoffsystem beim Spreizdruck  $\pi$  einstellen würde, und dem Stoffmengenanteil  $X_i$  der Komponente im Adsorpt:

$$P_i = X_i \cdot P_{i,0}(\pi) \quad \text{mit} \quad X_i = \frac{n_{ads,i}}{\sum_{k=1}^N n_{ads,k}} \quad (2.18)$$

Die Summe der  $X_i$  addiert sich dabei entsprechend der Definition zu eins. Unter Berücksichtigung der molaren Massen lassen sich aus den Relativbeladungen  $X_i$  die Massenbeladun-

gen des Adsorbens mit den einzelnen Komponenten berechnen. Auch für die Gasphase lassen sich entsprechende Stoffmengenanteile  $Y_i$  definieren:

$$Y_i = \frac{n_{G,i}}{\sum_{k=1}^N n_{G,k}} \quad \text{mit} \quad \sum_{k=1}^N Y_k = 1 \quad (2.19)$$

Die Beziehungen 2.16 bis 2.19 bilden ein Gleichungssystem, welches die Berechnung der Gleichgewichtseigenschaften des Mehrkomponentensystems auf der Basis der Reinstoffisothermen erlaubt. In manchen Spezialfällen ist sogar eine analytische Lösung möglich, dies hängt von der Integrierbarkeit der Isothermengleichungen bei der Berechnung des Spreizdrucks (Gl. 2.16) ab. Im Allgemeinen ist jedoch eine numerische Lösung erforderlich.

Was die Koadsorption von Wasserdampf und Kohlendioxid an hydrophilen Zeolithen betrifft, so existieren bisher nur wenige Beschreibungen des binären Gleichgewichts. Bei Raumtemperatur werden beide Spezies in ähnlichem Umfang adsorbiert (vgl. Abb. 2.11), während das gewinkelte  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül jedoch ein permanentes elektrisches Dipolmoment aufweist, ist  $\text{CO}_2$  unpolar. Dies führt zu einer erheblich stärkeren Wechselwirkung des Zeolithgitters mit Wasser als mit Kohlendioxid. Bei Vorliegen eines Gasgemisches wird Wasser deshalb bevorzugt angelagert, es sind auch Verdrängungsreaktionen zu erwarten. Kohlendioxid löst sich gut in flüssigem Wasser, dabei bildet sich jedoch Kohlensäure bzw. das Anhydrid  $\text{HCO}_3^-$ . Inwieweit die Vernachlässigung zwischenmolekularer Wechselwirkungen in der adsorbierten Phase für dieses System der Realität entspricht, ist zu hinterfragen.

Münstermann wendet das IAST-Modell jedoch erfolgreich an, um die Adsorption von  $\text{CO}_2$  an Zeolith 5A bei unterschiedlicher Vorbeladung des Molekularsiebs mit Wasser zu beschreiben [40]. Dabei wird eine starke Abhängigkeit der Aufnahmekapazität für  $\text{CO}_2$  von der Wasserbeladung festgestellt, umgekehrt wurde keine Verdrängung des Wassers bei der Kohlendioxidadsorption beobachtet.

Von Vahdat et al. existiert ein Bericht über die erfolgreiche Modellierung des Festbettverhaltens bei der Koadsorption von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  an Zeolith 4A [41], dabei wurde ebenfalls die IAST verwendet und die Resultate mit früheren experimentellen Arbeiten verglichen [42]. Allerdings wurden hier nur sehr niedrige Eintrittskonzentrationen von 390 ppm betrachtet.

Experimentelle Arbeiten zur Festbettadsorption liegen von Haefner [43] und Ghosal [44] vor. Dabei wurde ein starker Einfluss der Wasserdampfkonzentration auf das Adsorptionsverhalten von  $\text{CO}_2$  beobachtet, während umgekehrt die Präsenz von Kohlendioxid in der Gasphase die Durchbruchkurven der Wasserkomponente nur wenig beeinflusst.

In jüngerer Vergangenheit wurde das Materialsystem Zeolith/Wasserdampf/Kohlendioxid vor allem im Zusammenhang mit der Abtrennung von  $\text{CO}_2$  aus Verbrennungsabgasen zum Zweck der Sequestrierung untersucht [45, 46, 47]. Dabei handelt es sich um rein experimentelle Arbeiten, eine Modellierung der Gemischgleichgewichte oder der Durchbruchkurven erfolgt nicht. Insgesamt werden die früheren Ergebnisse bestätigt, dass die konkurrierende Adsorption vor allem das Verhalten des  $\text{CO}_2$  beeinflusst, die  $\text{H}_2\text{O}$ -Adsorption hingegen kaum.

Zusammenfassend lässt sich in Hinblick auf die Thematik energietechnischer Sorptionsysteme sagen, dass zur Koadsorption von Wasser und Kohlendioxid an Zeolith bereits einige Erkenntnisse vorliegen. Mit einer starken Veränderung des Adsorptionsverhaltens bei der Wasserdampfadsorption ist demnach nicht zu rechnen, allerdings können sich bei  $\text{CO}_2$ -Gehalten im zweistelligen Prozentbereich Gaszusammensetzung und Volumenstrom im Verlauf des Sorptionsvorgangs erheblich ändern. Aufgrund der hohen Adsorptionenthalpie müssen auch bei der Adsorption von  $\text{CO}_2$  stark exotherme Effekte einkalkuliert werden (vgl. [35]). Da bereits kleine

Änderungen der Wasserbeladung bei der Adsorption erheblichen Einfluss auf die realisierbare Energiespeicherdichte haben können, ist eine experimentelle Prüfung unter für energietechnische Anwendungen relevanten Bedingungen in jedem Fall anzuraten, derartige Arbeiten sind in der Literatur bisher nicht dokumentiert. Was die rechnerische Beschreibung der Gemischgleichgewichte betrifft, so scheint das IAST-Modell für das Stoffsystem geeignet zu sein, aber auch an dieser Stelle besteht noch wissenschaftlicher Handlungsbedarf.

## 2.5 Adsorptionseenthalpie

Die Gleichgewichts-Adsorptionseigenschaften eines Adsorbens werden von der Wechselwirkungsenergie Adsorptionsoberfläche-Adsorpt, der Adsorptionseenthalpie, maßgeblich bestimmt. Dementsprechend beinhalten die meisten theoretischen Ansätze zur Beschreibung von Isothermen, wie z. B. die Langmuir-Gleichung, einen entsprechenden Exponentialterm  $\exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$ , der die thermische Energie  $RT$  ins Verhältnis zu einer charakteristischen Energie  $E_A$  setzt.

Im Fall des Stoffpaares Wasserdampf-Zeolith versagen diese einfachen Modelle jedoch meist: Bei niedrigen Beladungen ist die Interaktion zwischen den polaren Wassermolekülen und dem Zeolithgerüst zunächst sehr stark, was auch den steilen Anstieg der Isothermen in diesem Bereich bedingt. Mit zunehmender Wasseraufnahme wird bei der Adsorption deutlich weniger Energie freigesetzt. Bei sehr hohen Beladungen geht die Adsorption in die Kondensation über, da sich Adsorpt und freie Flüssigkeit energetisch nicht mehr unterscheiden. Diese Situation herrscht z. B. bei der Kapillarkondensation in Makroporen vor.

Die unterschiedlichen Adsorptionsplätze für Wasser in Zeolithen sind damit energetisch stark heterogen, was es auch erschwert, die Adsorptionsegleichgewichte über den gesamten  $P/P_0$ -Bereich aus einfachen Gesetzmäßigkeiten abzuleiten. Vor dem Hintergrund energetischer Anwendungen ist vielmehr umgekehrt die Berechnung der *differenziellen Adsorptionseenthalpie*  $\Delta h_{ads}(x, T)$  anhand von Messdaten von Interesse. Man bedient sich dazu des Zusammenhangs der *Clausius-Clapeyron-Gleichung*, welche die Umwandlungseenthalpie beim Phasenübergang kondensiert-gasförmig mit der Steigung der Dampfdruckkurve verknüpft:

$$\Delta h_{ads} = -R \left. \frac{\partial(\ln P)}{\partial(1/T)} \right|_{x_S} \quad (2.20)$$

Die auf diese Weise berechnete differenzielle Adsorptionseenthalpie für ein Adsorbens auf der Basis von 13X-Zeolith sowie für ein Silicagel ist in Abbildung 2.14 dargestellt. Die Verdampfungseenthalpie  $h_{ev}$  von Wasser ist ebenfalls gekennzeichnet. Man erkennt deutlich, dass die Adsorptionseenthalpie bei dem zeolithischen Material die Verdampfungseenthalpie in einem weiten Beladungsbereich deutlich übertrifft – entsprechend der starken Bindung der Wassermoleküle an die Adsorbensoberfläche. Bei Silicagel ist dies weniger stark ausgeprägt, was zu einem niedrigeren Temperaturhub in Wärmespeicheranwendungen führt.

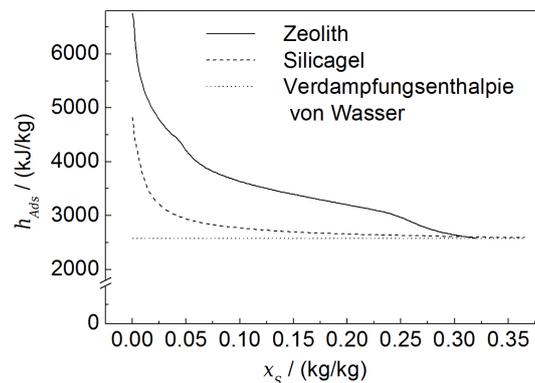


Abbildung 2.14: Differenzielle Adsorptionseenthalpie für Zeolith 13X und Silicagel als Funktion der Sorbensbeladung, nach [8].

## 2.6 Wärme- und Stofftransport im Festbett

Aus der Verfahrenstechnik ist der *Festbettadsorber* als Standardapparat bekannt. Das Adsorbens liegt dabei als ruhende Kugelschüttung vor und wird von der Gasphase angeströmt. Diese Bauform kommt auch in offenen Adsorptionssystemen zur Wärmespeicherung zur Anwendung. Die Funktionsweise von Adsorptionwärmespeichern basiert dabei grundlegend auf der Ausnutzung *nichtisothermer* Effekte, dies stellt einen gewissen Gegensatz zu konventionellen adsorptiven Trennverfahren dar, bei denen Wärmetönungen zumeist nur als Störeffekt Bedeutung zukommt.

Große Festbetten im Bereich von 100 kg Adsorbens und mehr tauschen aufgrund des kleinen Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen nur wenig Wärme mit der Umgebung aus, sie können deshalb als näherungsweise *adiabat* betrachtet werden. Zumeist kommen dabei radialsymmetrische Bauformen zum Einsatz, aufgrund der Adiabasis können die Vorgänge im Festbett deshalb als *eindimensional* in axialer Richtung behandelt werden.

Dementsprechend widmet sich der folgende Abschnitt der rechnerischen Behandlung der nichtisothermen Ad- und Desorption am eindimensionalen, adiabaten Festbett.

Wird eine Sorbensschüttung mit einem Gasstrom beaufschlagt, kommt es zu Wärme- und Stoffaustauschprozessen zwischen Gasphase und fester Phase. Dies findet so lange statt, bis sich im thermodynamischen Gleichgewicht Adsorbentemperatur und Gaseintrittstemperatur angeglichen haben und sich im Adsorbens die zur Temperatur und zum Adsorptivpartialdruck gehörige Gleichgewichtsbeladung einstellt.

Der Zustand der Gasphase ist dabei charakterisiert durch Leerrohrgeschwindigkeit  $w$ , Absolutdruck  $P_0$ , Temperatur  $T_G$  sowie über die Adsorptivbeladungen der Gasphase  $x_{G,i}$  bzw. die Partialdrücke  $P_i$ . Über die Länge  $0 \leq z \leq L$  des Festbetts entwickelt sich ein zeitlich variables Temperatur- und Beladungsprofil.

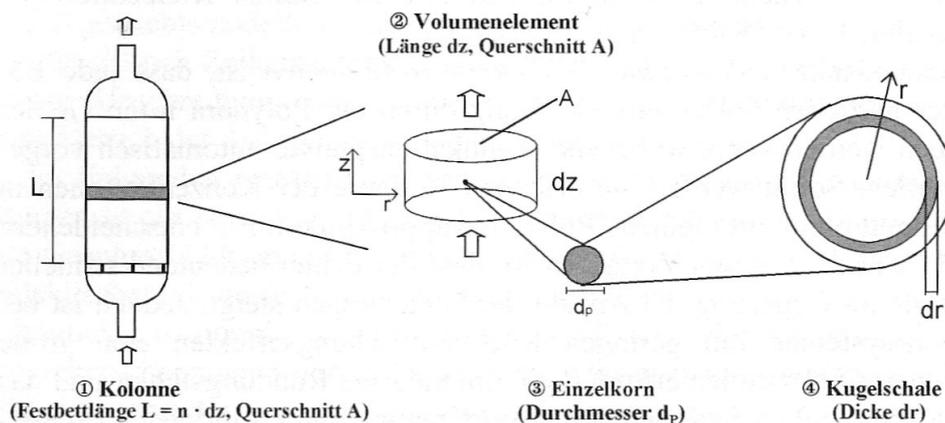


Abbildung 2.15: Modellierungsebenen bei der Adsorption am Festbett, nach [10].

Das Ziel der rechnerischen Modellierung des Sorptionsvorgangs ist es, diese Felder  $T_G(z, t)$ ,  $x_{G,i}(z, t)$ ,  $x_{S,i}(z, t)$  zu berechnen. Von besonderem Interesse für praktische Anwendungen ist dabei die Zeitentwicklung von Temperatur und Konzentrationen in der Gasphase am Fest-

bettende, die sogenannte *Durchbruchkurve*. Zu diesem Zweck werden differenzielle Längenelemente  $dz$  des Festbettadsorbers betrachtet (Abb. 2.15) und anhand von Bilanzgleichungen ein System von Differenzialgleichungen (*DGL*) aufgestellt. Zur korrekten Beschreibung der Vorgänge bei der Ad- und Desorption ist dabei zunächst eine detaillierte Analyse der Prozesse innerhalb der Adsorbenspellets selbst nötig. Zur Ermittlung der DGL zur Beschreibung der maßgeblichen Prozesse innerhalb eines Einzelkorns wird dieses wiederum in Kugelschalen zerlegt.

Zur rechnerischen Behandlung von Adsorptionsvorgängen existiert umfangreiche Literatur [10, 11, 34, 35]. Die Ableitung der Differenzialgleichungen in den folgenden Abschnitten orientiert sich an den Büchern von Otten [34] und Kast [11], dort finden sich auch detaillierte Begründungen zu den zu treffenden Näherungen und Vereinfachungen.

### 2.6.1 Sorptionskinetik des Einzelkorns

Die Vorgänge am Einzelkorn (Abb. 2.16) sind maßgeblich für die Kinetik des Sorptionsprozesses: Bei der Adsorption müssen Adsorptivmoleküle (1) zunächst durch Diffusion die das Pellet umgebende, an Adsorptiv verarmte Grenzschicht überwinden (2→3). Es schließt sich ein ebenfalls diffusiver Transportprozess im Inneren der Zugangsporen des Adsorbens an (3→4), bis schließlich ein Adsorptionsplatz innerhalb der Mikroporen erreicht ist (4). Der eigentliche Adsorptionsvorgang geschieht quasi-instantan, dabei wird die Adsorptionswärme freigesetzt. Diese wird durch Wärmeleitung im Inneren des Kornes (4→5) und konvektiven Energietransport in der Grenzschicht (5→6) wieder an die Gasphase abgegeben. Im Fall der Desorption kehrt sich die Richtung der Transportprozesse entsprechend um.

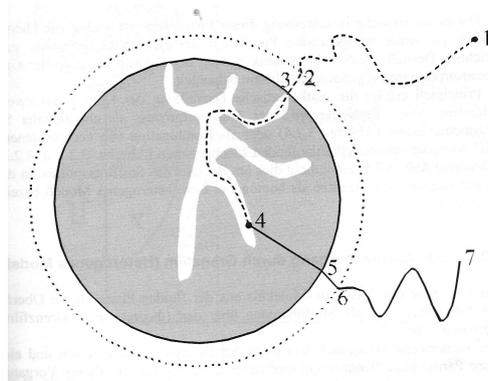


Abbildung 2.16: Teilvorgänge beim Adsorptionsvorgang am Einzelkorn, nach [10].

Zur Aufstellung der Bilanzgleichungen am Einzelkorn betrachtet man am besten ein Kugelschalenmodell (vgl. Abb. 2.15). Ziel ist dabei die Berechnung des zeitlichen Verlaufs der Beladungen  $x_{S,i}(r, t)$  und der Temperatur  $T_S(r, t)$  als Funktion des Ortes  $r$  im Pellet (Abb. 2.17).

Durch die am Korn vorbeiströmende Gasphase werden Konzentrations- und Temperaturgradienten aufgeprägt. Zur Beschreibung des Wärme- und Stoffübergangs in der Grenzschicht bedient man sich linearisierter Ansätze mit entsprechenden Wärme- bzw. Stoffübergangskoeffizienten  $\alpha_{GS}$  und  $\beta_{GS}$ .

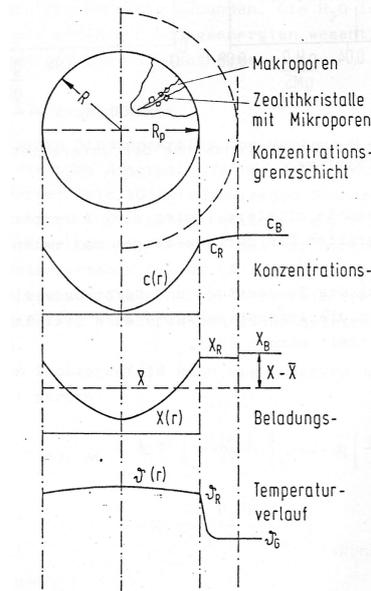


Abbildung 2.17: Konzentrations- und Temperaturverlauf innerhalb des Einzelkorns, nach [35].

Die Stromdichten für den Materie- und Energieaustausch an der Kornoberfläche berechnen sich somit als:

$$\dot{q}_{EK,GS} = -\alpha_{GS}(T_G - T_{S,0}) \quad (2.21)$$

$$\dot{m}_{EK,GS} = -\beta_{GS}(P_A(r \gg r_P) - P_A(r_P)) \quad (2.22)$$

Als Austauschfläche kann dabei die Außenoberfläche  $A_P = 4\pi r_P^2$  des Pellets eingesetzt werden. Der ausgetauschte Wärmestrom wird damit  $\dot{Q}_{EK,GS} = A_P \cdot \dot{q}_{EK,GS}$ , entsprechendes gilt für den Stofftransport.

Zur Berechnung der Übergangskoeffizienten können Kennzahlenbeziehungen für die den Wärmetransport beschreibende Nußelt-Zahl bzw. die Sherwood-Zahl des Stoffaustauschs herangezogen werden. Der Austausch hängt dabei wesentlich von der Geschwindigkeit ab, mit der das Fluid das Pellet umströmt. Beim Einzelkorn ist diese mit der Leerrohrgeschwindigkeit  $w$  identisch, die folgenden Beziehungen gelten jedoch auch für Festbettschüttungen. In diesem Fall erhöht sich die Gasgeschwindigkeit um den Faktor  $1/\Psi$ . Entsprechend gilt allgemein für die Reynoldszahl:

$$Re = \frac{w d_P}{\nu} \quad (2.23)$$

Des weiteren fließt die Prandtlzahl  $Pr$  in die Berechnungen ein:

$$Pr = \frac{\nu c_{p,G} \rho_G}{\lambda_G} \quad (2.24)$$

Im Übergangsbereich zwischen laminarer und turbulenter Strömung gilt dann für die Nußelt-Zahl  $Nu$  [11]:

$$Nu = \underbrace{1 + 1,5 (1 - \Psi)}_{\text{Korrekturterm für Kugelschüttung}} \cdot \left( Nu_{min} + \sqrt{Nu_{lam}^2 + Nu_{turb}^2} \right) \quad (2.25)$$

Für kugelförmige Adsorbentien ist hier  $Nu_{min} = 2$  einzusetzen. Die einzelnen Terme in Gleichung 2.25 setzen sich dabei folgendermaßen zusammen [34]:

$$Nu_{lam} = 0,664 \cdot \sqrt{Re \cdot Pr} \quad (2.26)$$

$$Nu_{turb} = \frac{0,037 \cdot Re^{0,8} \cdot Pr}{1 + 2,443 \cdot Re^{-0,8} \cdot (Pr^{2/3} - 1)} \quad (2.27)$$

Mit Hilfe der Nusselt-Zahl ergibt sich für den Wärmeübergangskoeffizienten in der Gasgrenzschicht:

$$\alpha_{GS} = \frac{Nu \lambda_G}{d_P} \quad (2.28)$$

Aufgrund der Analogie von Wärme- und Stofftransport kann der Stoffübergangskoeffizient  $\beta_{GS}$  aus dem Wärmeübergangskoeffizienten ermittelt werden. An Stelle der bekannten Lewis-Beziehung nennt Kast für die Berechnung von Sorptionsvorgängen folgende Beziehung [11]:

$$\frac{\alpha_{GS}}{\beta_{GS}} = c_{p,G} \rho_G \left( \frac{\lambda_G}{\delta_{Diff} c_{p,G} \rho_G} \right)^{2/3} \quad (2.29)$$

Zur Analyse der Vorgänge im Korninneren zerlegt man jedes Kugelschalenelement des Volumens  $4\pi r^2 dr$  in einen Sorbensanteil  $\epsilon_S$  und das Porenvolumen  $\epsilon_G$ , wobei  $\epsilon_S + \epsilon_G = 1$  gilt. Die aufzustellenden Bilanzgleichungen für das Kontrollvolumen  $4\pi r^2 dr$  müssen sowohl Austauschprozesse mit benachbarten Kugelschalen als auch zwischen der Gasphase innerhalb der Pore und dem eigentlichen Sorbens berücksichtigen (vgl. Abb. 2.18).

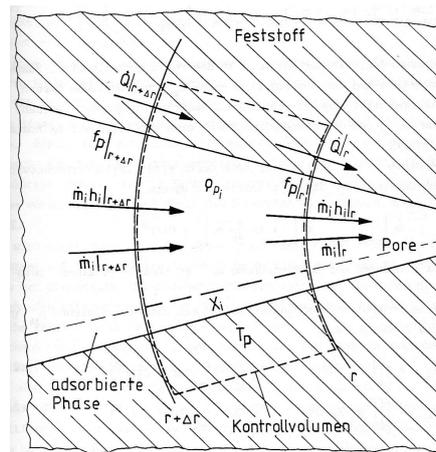


Abbildung 2.18: Austauschprozesse innerhalb eines Volumenelements des Einzelkorns, nach [34].

### Massenbilanz

Bei den in offenen Systemen auftretenden geringen Drücken unterscheiden sich die Dichten von Sorbens und Gasphase um etwa drei Zehnerpotenzen. Selbst bei niedrigen Beladungen  $x_S$  wird deshalb die Adsorptivmasse im Kontrollvolumen maßgeblich durch das Adsorbat bestimmt, die Konzentration in der Gasphase kann demgegenüber vernachlässigt werden. Der zeitlichen Änderung der Sorbensbeladung stehen die radialen Diffusionsströme über die Grenzen zu den benachbarten Kugelschalen gegenüber, ein Stofftransport in der sorbierten Phase tritt nur bei sehr hohen Beladungen auf und wird ebenfalls vernachlässigt. Damit ergibt sich folgende Massenbilanz am Einzelkorn:

$$\underbrace{\rho_S \frac{\partial x_{S,i}}{\partial t}}_{\text{Wasserbeladung Adsorbat}} = \underbrace{\epsilon_G \delta_i \left( \frac{\partial^2 \rho_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \rho_i}{\partial r} \right)}_{\text{diffusiver Transport}} \quad (2.30)$$

Die Diffusion innerhalb des Adsorbenspellets wird dabei von der Größe der Zugangs-poren beeinflusst: Ist die *mittlere freie Weglänge*  $\lambda_{MFP}$  der Gasmoleküle deutlich größer als die Porenweite  $d_{Pore}$ , so finden im wesentlichen Stöße der Moleküle mit den Porenwänden statt, man spricht von molekularer oder *Knudsen-Diffusion*. In diesem Fall gilt für den Diffusionskoeffizienten  $\delta_i$  der Adsorptivkomponente  $i$  folgender Zusammenhang:

$$\delta_i = \delta_{i,Kn} = \frac{4}{3} \frac{d_{Pore}}{\mu_{Kn}} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_i}} \quad (2.31)$$

Gilt hingegen  $\lambda_{MFP} < d_{Pore}$ , so überwiegen Kollisionen der Adsorptivmoleküle mit den Inertgasteilchen und untereinander. Dadurch wird der Diffusionskoeffizient vom Porendurchmesser unabhängig, stattdessen gewinnt der Absolutdruck Bedeutung. In diesem Regime der *freien Diffusion* kann der Diffusionskoeffizient wie folgt angegeben werden [11, 35]:

$$\delta_i = \delta_{i,Diff} = \frac{\delta_{i,I,Ref}}{\mu_{Diff}} \frac{P_{ges,Ref}}{P_{ges}} \left( \frac{T}{T_{Ref}} \right)^{1,75} \quad (2.32)$$

Der Basiswert für die binären Diffusionskoeffizienten  $\delta_{i,I,Ref}$  der Adsorptivkomponente  $i$  in einem bestimmten Inertgas hängt wiederum von den Molekulargewichten sowie den Stoßquerschnitten der beteiligten Gase ab und kann einschlägigen Tabellenwerken entnommen werden, für die Diffusion von Wasserdampf in Luft bei 1 bar und 0 °C gilt  $\delta_{i,I,Ref} = 22,6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  [11]. Für Gemische aus mehr als zwei Komponenten ergeben sich überdies Konzentrationsabhängigkeiten [11], auf diese kann aber an dieser Stelle mangels praktischer Relevanz für die Belange dieser Arbeit nicht eingegangen werden.

Die *Tortuositätsfaktoren*  $\mu_{Kn}$  und  $\mu_{Diff}$  berücksichtigen die Tatsache, dass sich innerhalb des Porensystems die von den Adsorptivmolekülen durch Diffusion zurückzulegende Weglänge gegenüber einer reinen Radialbewegung vergrößert (*Labyrinthfaktor*). Diese Werte können nicht anhand anderer Größen abgeleitet werden und stellen deshalb rein empirische Korrekturfaktoren dar [10], eine Sammlung von Zahlenwerten findet sich bei Kast [11].

Die den Transportvorgang bestimmende mittlere freie Weglänge  $\lambda_{MFP}$  hängt von Molekülsorte, Druck und Temperatur ab. Ausgehend von einem bekannten Tabellenwert  $\lambda_{MFP,Ref}$  bei einem Referenzdruck  $P_{ges,Ref}$  und (Kelvin-)Temperatur  $T_{Ref}$  gilt folgender Zusammenhang:

$$\lambda_{MFP} = \lambda_{MFP,Ref} \cdot \frac{P_{Ref}}{P} \frac{T}{T_{Ref}} \quad (2.33)$$

Als Basiswert für Wasser nennt Kast [11]  $\lambda_{MFP,Ref} = 39,5$  nm bei 1 bar und 25 °C. Da in Sorptionswärmespeichersystemen, insbesondere bei der Desorption, Temperaturen von bis zu 300 °C auftreten, erreicht die freie Weglänge Werte von bis zu 80 nm. Dies liegt im Größenbereich der Mesoporen, welche in vielen Adsorbentien den Hauptanteil des Sekundärporensystems bilden. In dieser Situation ist weder von reiner Knudsen-Strömung noch von völlig freier Diffusion auszugehen. Als Näherung für den Übergangsbereich zwischen beiden Regimes kann man die verschiedenen Diffusionskoeffizienten kombinieren:

$$\delta_i = \left( \frac{1}{\delta_{i,Diff}} + \frac{1}{\delta_{i,Kn}} \right)^{-1} \quad (2.34)$$

### Energiebilanz

Zur Aufstellung der Energiebilanz über das Kontrollvolumen müssen die Enthalpie in der Gasphase, die Wärmekapazität des Adsorbats sowie die bei der Adsorption freigesetzte Energie  $h_{ads}$  berücksichtigt werden. Energietransport erfolgt zum einen durch Wärmeleitung in der festen Phase, zum anderen durch den stoffgebundenen Enthalpiestrom in der Gasphase. Wie im Fall der Massenbilanz spielt die Wärmekapazität des Gases gegenüber der festen Phase aufgrund des Dichteunterschieds keine signifikante Rolle. Es ergibt sich somit folgender Zusammenhang:

$$\underbrace{\rho_S \left( c_{p,S} + \sum_i c_{p,ads,i} x_{S,i} \right)}_{\text{Wärmekapazität Adsorbat}} \frac{\partial T_S}{\partial t} = \underbrace{\lambda_S \left( \frac{\partial^2 T_S}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T_S}{\partial r} \right)}_{\text{Wärmeleitung}} + \underbrace{\sum_i (-h_{ads,i}(x_{S,i}, T_S)) \rho_S \frac{\partial x_{S,i}}{\partial t}}_{\text{Adsorptionenthalpie}} \quad (2.35)$$

Dabei ist strenggenommen zu beachten, dass die Wärmekapazität des Adsorbats im Allgemeinen nicht der der freien Flüssigkeit entspricht [48], als Näherung ist diese Annahme jedoch verbreitet und ermöglicht zufrieden stellende Simulationsergebnisse [34].

### Gleichgewicht

Als zusätzliche Gleichung ist zur Lösbarkeit des Differenzialgleichungssystems die Annahme nötig, dass an jeder Stelle im Korninneren zu jeder Zeit ein lokales Adsorptionsgleichgewicht herrscht, d. h. die Beladungen  $x_{S,i}(r, t)$  sind mit den Temperaturen  $T_S(r, t)$  und Partialdichten  $\rho_i$  in eindeutiger Weise gekoppelt.

### Annahmen und Randbedingungen

Zur Lösbarkeit des Problems müssen zudem noch Anfangs- und Randbedingungen definiert werden. Der Anfangszustand des Adsorbens sowie die zeitlichen Profile von Temperatur und Konzentrationen in der Gasphase außerhalb der Gasgrenzschicht sind dabei entsprechend der zu modellierenden Situation vorzugeben. An der Außenoberfläche des Pellets gilt zudem zu allen Zeiten  $t$  Gleichheit zwischen dem Stoff- und Wärmetransport durch die Gasgrenzschicht gemäß Gl. 2.22 und 2.21 auf der einen Seite sowie andererseits dem Transport im Korninneren nach Gl. 2.30 und 2.35. In der Kornmitte müssen die Ableitungen von Partialdichte und Temperatur notwendigerweise verschwinden.

Damit ist ein vollständiges System partieller Differenzialgleichungen zur Beschreibung von Sorptionsvorgängen im Einzelkorn gegeben. Die Gültigkeit folgender Annahmen ist für die erfolgreiche Anwendung des Modells erforderlich:

- kugelförmige Adsorbenspellets mit homogener Porosität
- Transportprozesse in der sorbierten Phase nicht relevant
- Adsorptivmasse im Adsorbat viel größer als in der Gasphase der Poren, Wärmekapazität der Gasphase vernachlässigbar
- Dichten, Wärmekapazitäten, Wärmeleitfähigkeiten konstant
- Gemischte Ableitungen vernachlässigbar
- Adsorption/Desorption instantan

In Anwendungssituationen von technischer Relevanz stellt zumeist der Diffusionsprozess in den Zugangsporen den limitierenden Faktor für den Stofftransport dar, während im Falle des Wärmetransports in erster Linie der Übergangswiderstand in der Gasgrenzschicht maßgeblich ist [35, 11, 34, 10]. Dies kommt in den *Biot-Zahlen*  $Bi^*$  und  $Bi$  für Stoff- und Wärmetransport zum Ausdruck, welche die Widerstände in der Gasgrenzschicht sowie im Korninneren ins Verhältnis setzen. Für das Stoffpaar Wasserdampf/Zeolith bei typischen Einsatzbedingungen sorptiver Wärmespeichersysteme ergeben sich folgende Zusammenhänge und Zahlenbereiche:

$$Bi^* = \frac{1}{2} \frac{\beta d_P \mu_P}{\delta_{i,I,0} \epsilon_G} \in [30 \dots 120] \quad (2.36)$$

$$Bi = \frac{1}{2} \frac{\alpha d_P}{\lambda_P} \in [0, 5 \dots 2] \quad (2.37)$$

Aus dem hohen Wert von  $Bi^*$  kann abgeleitet werden, dass der Stoffübergangswiderstand in der Gasgrenzschicht vernachlässigbar ist. Der niedrige Zahlenwert von  $Bi$  hingegen zeigt an, dass bei der rechnerischen Behandlung der Festbettadsorption die einzelnen Adsorbens-Pellets in guter Näherung als isotherm betrachtet werden können. Dieser Umstand ermöglicht die Einführung so genannter *linear-driving-force-Ansätze* ohne eine detaillierte Berücksichtigung der Vorgänge innerhalb des Kornes, was Gegenstand des folgenden Abschnittes sein wird.

Zur Beurteilung der Alterung von Zeolithen unter hydrothermalen Bedingungen, d. h. unter hohen Temperaturen in Verbindung mit hohen Wasserdampf-Partialdrücken, kommt den Temperatur- und Feuchteprofilen innerhalb des Adsorbenspellets jedoch erhebliche Bedeutung zu: Nach den bisher bekannten Modellen, auf die in Abschnitt 2.8 eingegangen wird, sind hier die *lokalen* Temperaturen und Dampfdrücke maßgeblich. Insbesondere bei der Desorption mit heißen, feuchten Gasströmen ist aufgrund des diffusiv limitierten Stofftransports ein „Wasserstau“ innerhalb des Kornes nicht auszuschließen, womit eine Verschärfung der hydrothermalen Belastung einherginge. Deshalb werden in Kapitel 4 Rechnungen zur Sorptionskinetik von Wasserdampf am Zeolith-Einzelkorn auf der Basis des hier abgeleiteten Modells beschrieben.

### 2.6.2 Sorptionskinetik im Festbett

Im folgenden Abschnitt werden die Grundlagen für die Berechnung der zeitabhängigen Temperatur- und Beladungsprofile entlang der axialen  $z$ -Richtung radialsymmetrischer, adiabater Festbetten vorgestellt.

#### Durchbruchkurven

Ziel ist dabei insbesondere die Ermittlung des Austrittszustands der Gasphase am Bettende als Funktion der Zeit: Bei der Adsorption wird zunächst ein großer Teil des am Festbetteintritt in der Gasphase vorhandenen Adsorptivs im Adsorbens zurückgehalten, die Adsorptivkonzentration im Austrittsstrom ist entsprechend sehr niedrig. Erschöpft sich die Aufnahmekapazität des Adsorbens, so steigt die Austrittskonzentration stark an, das Adsorptiv *bricht durch*. Bei der Auslegung der Adsorbergröße ist die Kenntnis dieser *Durchbruchkurve*, d. h. des zeitlichen Verlaufs der Austrittskonzentration sowie der Austrittstemperatur – bei nichtisothermen Vorgängen – von entscheidender Bedeutung.

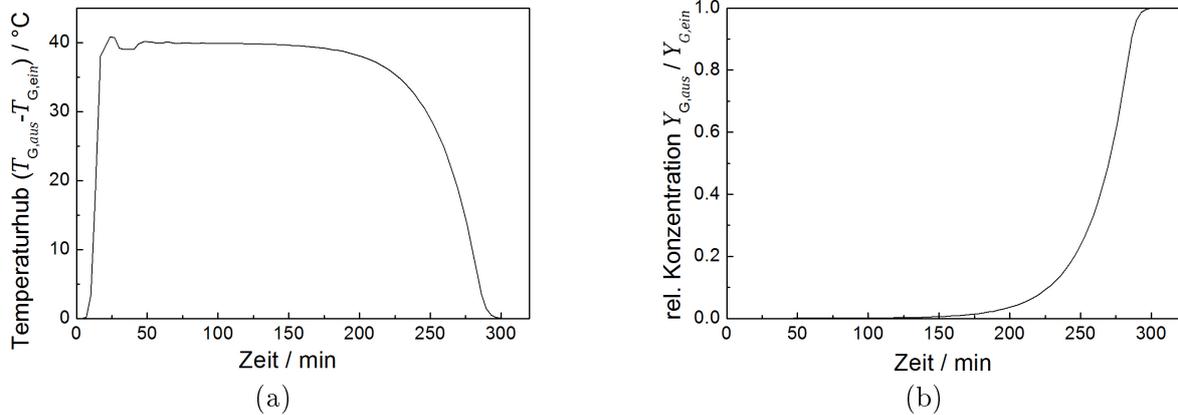


Abbildung 2.19: Typische Durchbruchkurven bei der Adsorption von Wasserdampf an Zeolith 13X. a) Temperaturverlauf, b) Konzentrationsprofil.

Das Festbett untergliedert sich während des Adsorptionsvorgangs in drei Abschnitte: Im Eintrittsbereich stellt sich alsbald das durch den Eintrittszustand der Gasphase festgelegte Adsorptionsgleichgewicht ein. Am Ende des Festbetts ist das Adsorbens noch unbeladen. Zwischen diesen beiden Bereichen erfolgt der Adsorptionsvorgang in Form einer sich zum Bettende hin fortpflanzenden Beladungsfront. Dieser Abschnitt, in dem die maßgeblichen Stoff- und Wärmetransportvorgänge stattfinden, wird als *Massentransferzone*, englisch *mass transfer zone (MTZ)* bezeichnet.

Bei der nichtisothermen Adsorption von Stoffen mit hoher Adsorptionsenthalpie, wie im Fall der adsorptiven Wärmespeicherung, entsteht aufgrund der freigesetzten Wärme nicht nur eine Beladungsfront, sondern zusätzlich noch eine *Temperaturfront*, welche sich in der *heat transfer zone (HTZ)* aufbaut.

Die Wanderungsgeschwindigkeit der Konzentrationsfront hängt dabei nach Arbeiten von Pan und Basmadjian [49, 50] von der Steigung  $\frac{\partial x_{S,i}}{\partial P_i}$  der Sorptionsisothermen ab:

$$w_{MTZ} = \frac{w_G}{1 + \frac{1-\Psi}{\Psi} \cdot \rho_S \cdot \frac{\partial x_{S,i}}{\partial P_i}} \quad (2.38)$$

Bei der nichtisothermen Adsorption und Desorption ist zu beachten, dass sich die lokalen Temperaturen innerhalb des Festbetts unterscheiden. An die Stelle der Isothermen tritt dann der *Sorptionspfad*, die adiabate Gleichgewichtskurve, die bei der Adsorption im  $x_S$ - $P_i$ -Diagramm durchlaufen wird. Je nach Verlauf des Sorptionspfads – in Abhängigkeit von der Krümmung der Isothermen und vom Ausmaß der Wärmefreisetzung – führt dies zu einer *Aufrichtung* oder zum *Auseinanderlaufen* der Konzentrationsfront [11, 34, 35].

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Temperaturfront  $w_{HTZ}$  korreliert mit dem Verhältnis der Wärmekapazitäten von Gasmassenstrom und Adsorbens:

$$w_{HTZ} = \frac{\dot{m}_G \cdot c_{p,G}}{(1 - \epsilon) \cdot \rho_S \cdot c_{p,S}} \quad (2.39)$$

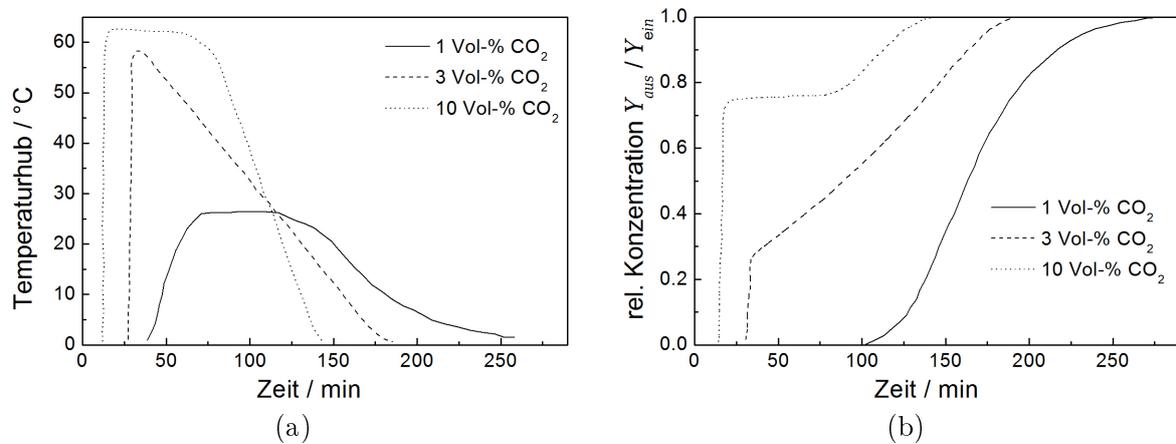


Abbildung 2.20: Durchbruchkurven bei der Adsorption von CO<sub>2</sub> an Zeolith 5A, nach [35]. a) Thermische Durchbruchkurve, b) Durchbruchkurve der Konzentration.

Aufgrund der sehr steilen Adsorptionsisothermen beim Stoffpaar Zeolith-Wasserdampf breitet sich die thermische Front in diesem Fall sehr viel schneller aus als die Sorbensbeladung [8], man spricht von einer *pure thermal wave*. Dies ist für die Anwendung in Wärmespeichersystemen sehr vorteilhaft: Kurz nach Beginn des Adsorptionsvorgangs steht am Austritt des Festbetts ein heißer, trockener Gasstrom zur Verfügung (Abb. 2.19). Das Temperaturniveau bleibt dabei solange näherungsweise konstant, bis auch die Massentransferzone das Bettende erreicht und der Stoffumsatz zwischen Gasphase und Adsorbens zum Erliegen kommt.

Im Gegensatz dazu verlaufen bei der Adsorption von CO<sub>2</sub> an Zeolith vom Typ LTA nach Schadl [35] Temperatur- und Beladungsfront parallel. Dies gilt insbesondere für hohe CO<sub>2</sub>-Konzentrationen im Bereich mehrerer Volumen-% und führt dazu, dass sich zunächst die gesamte Adsorbens-Schüttung schnell erwärmt (Abb. 2.20). Es kommt zu einem schnellen Durchbruch des Adsorptivs, die CO<sub>2</sub>-Beladung des Festbetts ist durch die Erwärmung zunächst erheblich eingeschränkt. Man kann von *Wärmehemmung* des Adsorptionsvorgangs sprechen.

## Mathematische Modellierung

Die mathematische Beschreibung der Festbettvorgänge bei  $n$  adsorbierenden Komponenten erfordert die Abbildung der Orts- und Zeitentwicklung von  $2n + 2$  Variablen durch ein System von  $2n + 2$  partiellen Differentialgleichungen: Die Temperatur der festen Phase  $T_S(z, t)$ ,

die Temperatur der Gasphase  $T_G(z, t)$ , die  $n$  Beladungswerte des Sorbens  $x_{S,i}(z, t)$  sowie die Adsorptivbeladung der Gasphase  $x_{G,i}(z, t)$  für die jeweilige Komponente  $i$ .

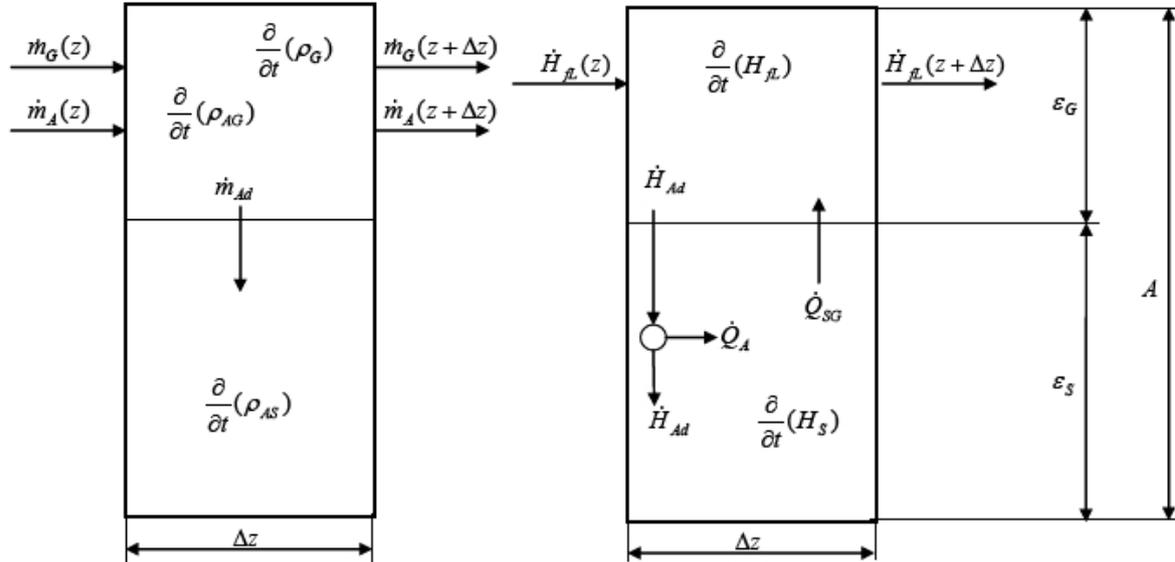


Abbildung 2.21: Bilanzierung von Wärme- und Stoffaustausch am Volumenelement  $dV = A \cdot dz$  des Festbetts.

Zur Ableitung des DGL-Systems wird ein differenzielles Volumelement  $dV = A \cdot dz$  des Festbetts betrachtet (Abb. 2.21): Trägergas und Adsorptiv treten mit den auf die Querschnittsfläche  $A$  bezogenen Massenstromdichten  $\dot{m}_G$  bzw.  $\dot{m}_{A,i} = x_{G,i} \dot{m}_G$  in den Bilanzraum ein. Das Gesamtvolumen teilt sich dabei in den vom Sorbens eingenommenen Anteil  $\epsilon_S \cdot dV$  und den Gasraum  $\epsilon_G \cdot dV$  auf, wobei  $\epsilon_G + \epsilon_S = 1$  gilt.

Dem Wärme- und Stoffaustausch zwischen Gasphase und Adsorbens kommt eine Schlüsselrolle zu: Prinzipiell ist zu deren Berechnung außer der Kenntnis der Adsorptionsgleichgewichte auch eine detaillierte Berücksichtigung der Sorptionskinetik am Einzelkorn notwendig [34]. Wie im vorangegangenen Kapitel 2.6.1 gezeigt, können die einzelnen Pellets innerhalb eines Adsorbens jedoch in guter Näherung als isotherm betrachtet werden. Vernachlässigt man darüber hinaus auch das Beladungsprofil innerhalb des Kornes und ordnet jedem Abschnitt  $dz$  des Festbettes eine homogene Beladung  $x_{S,i}(z, t)$  zu, so vereinfacht sich das Problem erheblich: Der Wärme- und Stoffübergang zwischen den Phasen reduziert sich dann auf eine einfache lineare Proportionalitätsbeziehung zum treibenden Temperatur- bzw. Konzentrationsgefälle zwischen Gasphase und Adsorbens. Der festen Phase wird dabei eine Gasphasenkonzentration  $x_{G,i}^*(T_S(t, z), x_{S,i}(t, z))$  zugeordnet, die sich bei der aktuellen Beladung und Temperatur des Sorbens im thermodynamischen Gleichgewicht einstellen würde<sup>5</sup>:

<sup>5</sup>Für den Stoffaustausch muss streng genommen anstatt eines Konzentrationsgefälles die *Partialdichtedifferenz* als treibende Kraft eingesetzt werden [10]. Für technische Zwecke ist die hier gewählte Formulierung jedoch ausreichend.

$$\dot{m}_{GS,i}(z,t) = \beta_{GS,i} \cdot a_S \cdot \rho_G \cdot (x_{G,i} - x_{G,i}^*(T_S(z,t), x_{S,i}(z,t))) \quad (2.40)$$

$$\dot{q}_{GS}(z,t) = \alpha_{GS} \cdot a_S \cdot (T_G(z,t) - T_S(z,t)) \quad (2.41)$$

Diese häufig getroffene Vereinfachung ist in der Literatur als *kinetischer Ansatz* [11] oder *LDF (linear driving force)-Ansatz* [10] bekannt und findet auch in kommerziellen Berechnungswerkzeugen wie z. B. *AdSim* der Firma Aspen Verwendung [10]. Die Größe  $a_S$  bezeichnet dabei die spezifische Oberfläche des Adsorbens in  $\text{m}^2/\text{m}^3$ , hier kann die geometrische Außenoberfläche der Pellets eingesetzt werden. Man beachte, dass die Größen  $\dot{m}_{GS,i}$  und  $\dot{q}_{GS}$  deshalb jeweils den *volumenspezifischen* Stoff- bzw. Wärmestrom bezeichnen.

Otten vergleicht in seiner Arbeit [34] ein *vollständiges* mathematisches Modell, in dem die Einzelkorngleichungen für jede Schicht  $dz$  der Adsorptionskolonne gelöst werden, mit einer vereinfachten Berechnung auf der Basis des kinetischen Ansatzes. Die Anwendbarkeit der Vereinfachung wurde anhand mehrerer Stoffpaare, u. a. Zeolith/Wasser im Konzentrationsbereich bis 0,5 Vol.-% experimentell validiert. Auch für höhere Konzentrationen liegen gute Erfahrungen vor [51, 35].

Für die Ableitung der Bilanzgleichungen werden über den LDF-Ansatz hinaus weitere Vereinfachungen getroffen, deren Zulässigkeit durch bisherige Arbeiten in der Literatur als abgesichert gelten kann:

- Diffusion und Wärmeleitung in axialer Richtung sind gegenüber dem konvektiven Transport in der Gasphase vernachlässigbar.
- Der Absolutdruck ist im gesamten Adsorber näherungsweise konstant.
- Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazitäten von Sorbens und Gasphase kann vernachlässigt werden, Rechnungen erfolgen auf Mittelwerten für den auftretenden Temperaturbereich.
- Die Übergangskoeffizienten  $\alpha_{GS}$  und  $\beta_{GS,i}$  können innerhalb des Festbetts als konstant angenommen werden. Das ist insofern nicht selbstverständlich, als sich infolge der starken Temperaturgradienten die Gasdichte erheblich ändert, und damit auch die Leerrohrgeschwindigkeit. Diese Annahme ist durch die Tatsache gerechtfertigt, dass die Kinetik des Vorgangs maßgeblich durch die Diffusion innerhalb der Adsorbenspellets bestimmt ist.

## Massenbilanz

Anhand von Abbildung 2.21 lässt sich zunächst die Massenbilanz für die zeitliche Änderung der Adsorptivmenge im auf die Gasphase entfallenden Anteil des Kontrollvolumens ableiten. Das Trägergas wird dabei als inert betrachtet, d. h.  $\dot{m}_G = \text{const}$  für alle Zeiten  $t$  und an allen Stellen  $z$  des Festbetts. Auch Terme, die eine Zeitableitung  $\frac{\partial \rho_G}{\partial t}$  der Gasdichte beinhalten, werden vernachlässigt. Zur Änderung der Adsorptivkonzentration tragen deshalb nur der konvektive Transport durch das strömende Trägergas und der eigentliche Adsorptionsvorgang bei. Für die im Kontrollvolumen pro Zeiteinheit zwischen Gasphase und Sorbens ausgetauschte Masse  $\dot{m}_{Ad,i}$  gilt der kinetische Ansatz nach Gleichung 2.40.

$$\underbrace{\epsilon_G \rho_G \frac{\partial x_{G,i}}{\partial t}}_{\text{Beladungsänderung Gasphase}} = \underbrace{-\dot{m}_{GS,i}}_{\text{Austausch Gasphase-Adsorbat}} - \underbrace{\dot{m}_G \frac{\partial x_{G,i}}{\partial z}}_{\text{konvektiver Transport}} \quad (2.42)$$

Im Umkehrschluss führt die zwischen Gasphase und Adsorbat ausgetauschte Stoffmenge  $\dot{m}_{Ad,i}$  zur Veränderung der adsorbierten Menge der Komponente  $i$  und damit der entsprechenden Beladung  $x_{S,i}$  der festen Phase:

$$\underbrace{\epsilon_S \rho_S \frac{\partial x_{S,i}}{\partial t}}_{\text{Beladungsänderung Adsorbat}} = \underbrace{\dot{m}_{GS,i}}_{\text{Austausch Gas-Sorbens lt. Gl. 2.40}} \quad (2.43)$$

### Energiebilanz

Die Temperatur der Gasphase wird von zwei Faktoren beeinflusst: Zu dem konvektiven Wärmetransport in der strömenden Gasphase addiert sich der Wärmeaustausch zwischen Gasphase und Adsorbens.

$$\underbrace{\epsilon_G \rho_G c_{p,G}^* \frac{\partial T_G}{\partial t}}_{\text{sensible Wärme Gasphase}} = \underbrace{-\dot{m}_G c_{p,G}^* \frac{\partial T_G}{\partial z}}_{\text{konvektiver Transport}} + \underbrace{\alpha_{GS} a_S (T_S - T_G)}_{\text{Wärmeübergang Gas-Sorbens lt. Gl. 2.41}} \quad (2.44)$$

Dabei ist zu berücksichtigen, dass die spezifische Wärmekapazität  $c_{p,G}^*$  der Gasphase von der Zusammensetzung, d. h. von den Adsorptivkonzentrationen  $x_{G,i}$  und den Wärmekapazitäten  $c_{p,v,i}$  der dampfförmigen Komponenten abhängt:

$$c_{p,G}^* = c_{p,G} + \sum_{i=1}^n x_{G,i} c_{p,v,i} \quad (2.45)$$

Entsprechend gilt für die Wärmekapazität der festen Phase als Funktion der Beladungen  $x_{S,i}$  und der Wärmekapazitäten  $c_{p,ads,i}$  der kondensierten Teilkomponenten<sup>6</sup> im Adsorbat:

$$c_{p,S}^* = c_{p,S} + \sum_{i=1}^n x_{S,i} c_{p,ads,i} \quad (2.46)$$

Damit ergibt sich die Änderung der Sorbenstemperatur aus dem Wärmeaustausch mit der Gasphase, zusätzlich ist die Adsorptionsenthalpie zu berücksichtigen. Diese wird bei der Adsorption im Adsorbens freigesetzt, bei der Desorption führt die notwendige Energie für den Phasenübergang entsprechend zu einer Abkühlung.

$$\underbrace{\epsilon_S \rho_S c_{p,S}^* \frac{\partial T_S}{\partial t}}_{\text{sensible Wärme Sorbens}} = \underbrace{\sum_{i=1}^n \dot{m}_{GS,i} h_{ads,i}}_{\text{Adsorptionsenthalpie}} - \underbrace{\alpha_{GS} a_S (T_S - T_G)}_{\text{Wärmeübergang Gas-Sorbens lt. Gl. 2.41}} \quad (2.47)$$

Bei  $n$  adsorbierenden Komponenten der Gasphase ergeben sich auf diese Weise  $2n$  Gleichungen für die Massenbilanzen sowie zwei Gleichungen für die Energiebilanzen von Gasphase und Festbett. Das geforderte System  $2n+2$  partieller Differentialgleichungen ist damit vollständig. Zu weiteren Details der vorstehenden Ableitung siehe auch [52]. Außer für bestimmte Spezialfälle des Sorptionsgleichgewichts, wie z. B. im Fall linearer Adsorptionsisothermen, kann das

<sup>6</sup>An dieser Stelle ist anzumerken, dass die Wärmekapazität im adsorbierten Zustand i. A. nicht mit der im flüssigen Aggregatzustand identisch ist, diese Annahme wird jedoch zumeist getroffen.

Problem nur numerisch gelöst werden. Algorithmen zur Behandlung partieller DGL-Systeme liegen für viele Programmiersprachen in Funktionsbibliotheken vor [53], die Berechnung von Durchbruchkurven kann deshalb im Regelfall auf einem handelsüblichen Desktop-Rechner erfolgen.

## 2.7 Energiespeicherdichte und Temperaturhub in Adsorptionswärmespeichern

Die Hauptkriterien für die Auswahl eines geeigneten Adsorbens für Wärmespeichersysteme stellen der beim Adsorptionsvorgang erreichbare *Temperaturhub* sowie die erzielbare *Energiespeicherdichte* des Materials dar.

Beide Größen ergeben sich aus der thermischen Durchbruchkurve beim Adsorptionsvorgang (Abb. 2.22): Der Temperaturhub  $\Delta T = T_{G,aus} - T_{G,ein}$  errechnet sich unmittelbar aus der Temperaturdifferenz der Gasphase zwischen Ein- und Austritt des Festbetts. Zur Ermittlung der Energiespeicherdichte  $\rho_Q$  wird das Integral über die Durchbruchkurve gebildet:

$$\rho_Q = \frac{1}{m_{Zeol}} \int_{t_{start}}^{t_{stop}} \dot{m}_G \Delta T \cdot c_{p,G,aus}^* dt \quad (2.48)$$

Für technische Zwecke ist es dabei in der Regel angebracht, eine *nutzbare Speicherdichte* zu definieren: Dabei wird die Auswertung auf das Zeitintervall beschränkt, während dem die Austrittstemperatur am Bettende über der angestrebten Nutztemperatur liegt (vgl. Abb. 2.22).

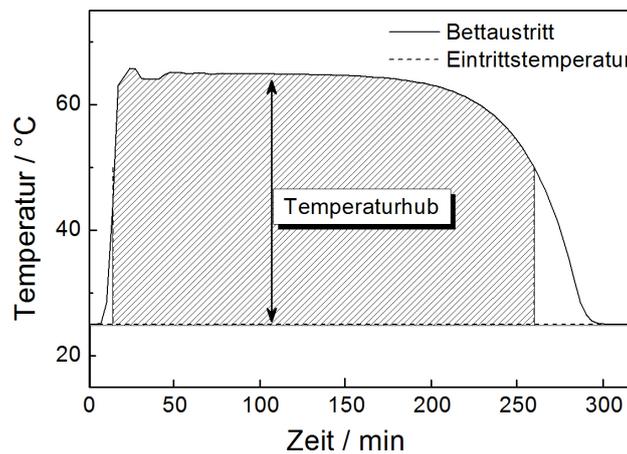


Abbildung 2.22: Temperaturhub (Pfeil) und nutzbare Speicherdichte bei einer geforderten Mindesttemperatur von 50 °C (Schraffur) am Beispiel einer Durchbruchkurve der Adsorption von Wasserdampf an Zeolith 13X.

Da die Durchführung präziser Festbett-Sorptionsversuche experimentell recht aufwändig ist, kommen auch Verfahren zur Bestimmung von Temperaturhub und Speicherdichte anhand der Sorptionsgleichgewichte zum Einsatz. So lässt sich die maximal erreichbare Energiespeicherdichte auch durch Integration der differentiellen Adsorptionsenthalpie  $\Delta h_{ads}(x_S)$  bestimmen [21, 37, 8, 20]:

$$\rho_Q = \Delta H_{ads} = \int_{x_{S,min}}^{x_{S,max}} \Delta h_{ads} dx_S \quad (2.49)$$

Die Integrationsgrenzen, d. h. die bei der Desorption erreichte minimale Beladung  $x_{S,min}$  sowie der nach der Adsorption vorgefundene Maximalwert  $x_{S,max}$ , sind dabei durch das Adsorptionsgleichgewicht festgelegt, welches sich unter den jeweiligen Prozessbedingungen einstellt.

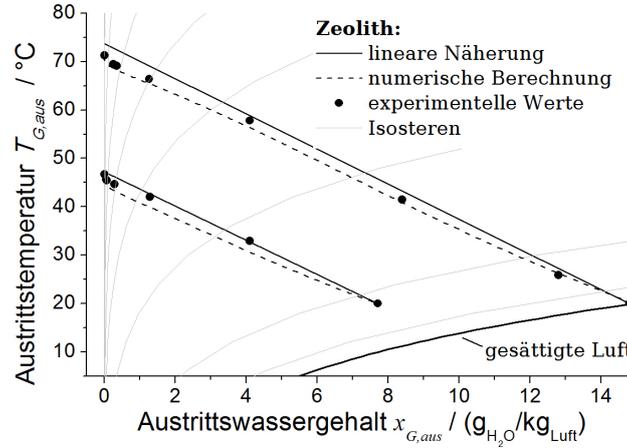


Abbildung 2.23: Ermittlung des Temperaturhubes bei der Adsorption von Wasserdampf an Zeolith 13X im T-x-Diagramm, nach [8]. Eingezeichnet sind zusätzlich die Isosteren des Adsorbens.

Der erzielbare Temperaturhub bei der Adsorption im adiabaten Festbett hängt somit vom Verhältnis der freigesetzten Energiemenge zur Wärmekapazität des Inertgasstromes ab, also sowohl von der integralen Adsorptionsenthalpie nach Gl. 2.49 als auch von der aus der Gasphase aufgenommenen Wassermenge:

$$\Delta T \approx \frac{(x_{G, \text{ein}} - x_{G, \text{aus}}) \Delta H_{\text{ads}}}{c_{p, G, \text{aus}}^* (x_{S, \text{max}} - x_{S, \text{min}})} \quad (2.50)$$

Dieser Wert gilt natürlich nur für das stationäre Temperaturniveau, welches sich nach Durchlauf der thermischen Front durch das Festbett einstellt (vgl. Abb. 2.22). Hauer hat gezeigt, dass sich ein Näherungswert für den maximalen Temperaturhub bei der Adsorption sehr anschaulich anhand eines T-x-Diagramms für feuchte Luft ermitteln lässt [8]: In das aus der Psychrometrie bekannte Diagramm werden zusätzlich die Isosteren für das verwendete Adsorbens eingezeichnet, d. h. die Kurven gleicher Beladung als Funktion von Temperatur und Wassergehalt  $x_G$  der Gasphase (Abb. 2.23). Zur Bestimmung des Temperaturhubes wird zunächst der Eintrittszustand des feuchten Gasstroms bei der Adsorption markiert. Von diesem Punkt aus wird eine Gerade in Richtung niedrigerer Wasserbeladungen und höherer Temperaturen angetragen, entsprechend dem Vorgang der Wärmefreisetzung bei gleichzeitiger Entfeuchtung des Gasstroms. Die Steigung hängt dabei vom Maximalwert der integralen Adsorptionsenthalpie  $\Delta H_{\text{Ads, max}}$  sowie von den Wärmekapazitäten von Gasphase und Adsorbens ab:

$$\frac{\Delta T}{\Delta x_G} = \frac{\Delta H_{\text{ads, max}}}{c_{p, G, \text{aus}}^* - x_{G, \text{ein}}/x_{S, \text{max}} \cdot c_{p, S}} \quad (2.51)$$

Der erzielte Temperaturhub ergibt sich aus dem Schnittpunkt dieser Geraden mit derjenigen Isostere, die zur Anfangsbeladung  $x_S$  des Adsorbens gehört.

Die Gültigkeit dieses Näherungsverfahrens ist für den Temperaturbereich bis 80°C experimentell verifiziert [8].

Zeolithe ermöglichen jedoch prinzipiell noch deutlich höhere Temperaturen bei der Adsorption, was in Bezug auf Wärmespeicheranwendungen einen deutlichen Vorteil z. B. gegenüber Silicagelen darstellt. Bei hohen Eintrittsfeuchten und den entsprechenden Temperaturen im

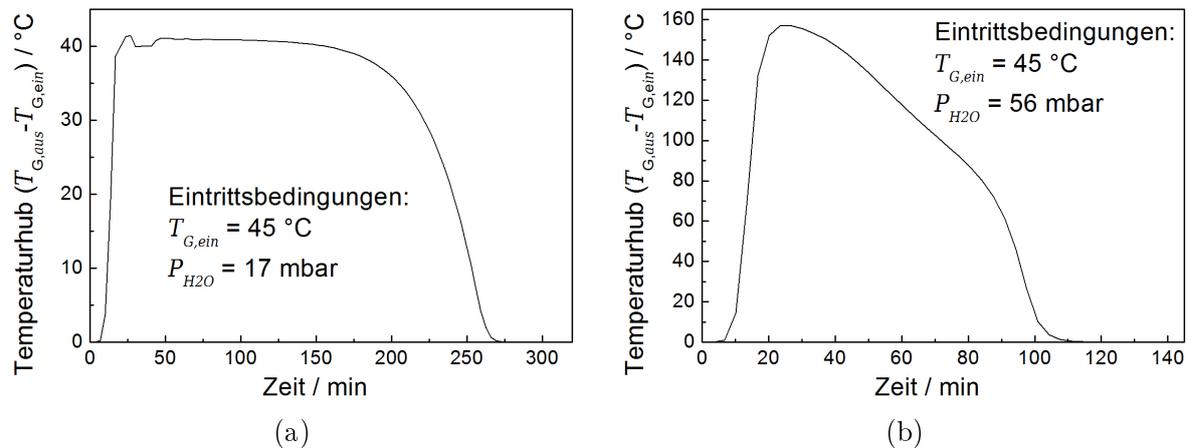


Abbildung 2.24: Vergleich thermischer Durchbruchkurven an Zeolith 13X bei verschiedenen Adsorptionsbedingungen.

Bereich von über  $100^\circ\text{C}$  kommt es jedoch zu einer Verbreiterung der Massentransferzone, und die hier beschriebenen einfachen Verfahren verlieren ihre Aussagekraft. Dies wird am Vergleich zweier Durchbruchkurven mit unterschiedlichen Eintritsbedingungen in Abbildung 2.24 deutlich: Bei einem Wasserdampf-Partialdruck im Eintritsgasstrom von 17 mbar – entsprechend einem Taupunkt von  $15^\circ\text{C}$  – bildet sich ein Plateau mit konstanter Austrittstemperatur aus, entsprechend dem nach obigem Verfahren ermittelten Temperaturhub. Wird bei ansonsten gleichen Bedingungen der Partialdruck auf 56 mbar erhöht (Taupunkttemperatur  $35^\circ\text{C}$ ), so steigt der Maximalwert der Temperatur deutlich an. Dieses Niveau wird jedoch nur kurze Zeit gehalten und die Austrittstemperatur sinkt während des gesamten Adsorptionsvorgangs kontinuierlich. Aufgrund der höheren Luftfeuchtigkeit ist die Adsorptionskapazität des Festbetts entsprechend schneller erschöpft. Dieses Beispiel macht deutlich, dass zur Auslegung von Wärmespeichersystemen numerischen und experimentellen Verfahren zur Ermittlung der Durchbruchkurven große Bedeutung zukommt, dies gilt insbesondere bei der Adsorption mit hoher Wasserkonzentration am Festbetteintritt und den damit einhergehenden Temperaturen im Bereich  $> 100^\circ\text{C}$ .

## 2.8 Hydrothermale Stabilität von Zeolithen

In den vorangehenden Kapiteln wurde dargelegt, dass für Wärmespeicheranwendungen zeolithische Materialien mit einer hohen Wasseraufnahmekapazität sowie einer möglichst großen Bindungsenthalpie bei der Wasserdampfadsorption benötigt werden. Diese Anforderungen werden insbesondere von den Materialien der Strukturtypen X/Y und LTA erfüllt. Diese Adsorbentien zeichnen sich alle durch ein vergleichsweise niedriges Si/Al-Verhältnis aus, da durch die  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen die für die Bindung der Wassermoleküle notwendige Polarität des Kristallgitters induziert wird. Aluminiumreiche Zeolithe zeigen sich jedoch leider anfällig für eine Zerstörung des Kristallgitters unter *hydrothermalen* Bedingungen, d. h. bei gleichzeitiger Einwirkung hoher Temperaturen und großer Wasserdampfpartialdrücke. In vielen Wärmespeicheranwendungen sind derartige Bedingungen jedoch unvermeidlich: Dies gilt insbesondere, wenn der Desorptionsschritt mit heißen und feuchten Gasströmen erfolgen soll, z. B. bei der Nutzung von Verbrennungsabgasen. Entsprechende Untersuchungen sind deshalb von großer Bedeutung. Im folgenden Abschnitt wird der Stand des Wissens zur hydrothermalen Alterung aluminiumreicher Zeolithe beleuchtet und der Forschungsbedarf in Bezug auf Wärmespeicheranwendungen präzisiert.

### 2.8.1 Chemische Vorgänge beim hydrothermalen Alterungsprozess

Der Chemismus des Alterungsprozesses aluminiumreicher Zeolithe unter hydrothermalen Bedingungen wird mit einem Angriff von Protonen auf die Al-O-Si-Bindungen der Gerüststruktur erklärt [54, 55, 56], das Wasser agiert demnach als Säure:

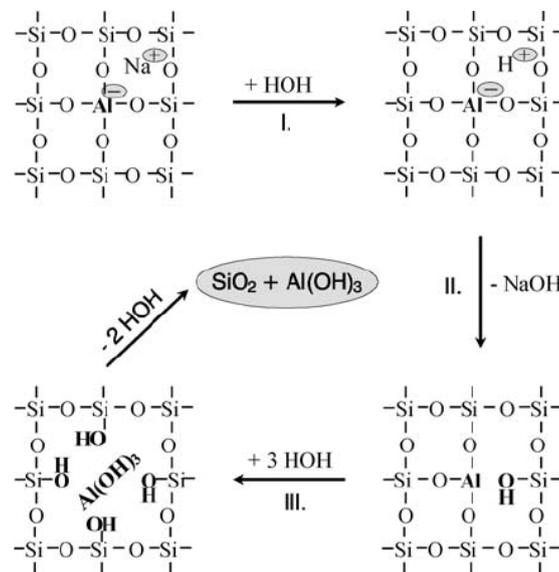


Abbildung 2.25: Prozess der hydrothermalen Schädigung Al-reicher Zeolithe, nach [55].

Nach der gängigen Vorstellung nehmen bei Angebot von Wasser Protonen die Kationenplätze in der Zeolithstruktur ein (Abb. 2.25). In wässriger Phase werden die ursprünglichen Kationen als Hydroxid aus dem Zeolithgitter ausgewaschen. Die Protonen brechen von dieser

Stelle aus Al-O Bindungen auf, sodass letztlich die Aluminiumionen aus dem Gitter entfernt werden,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  wird entweder ausgewaschen oder verbleibt innerhalb des Festkörpers auf Plätzen außerhalb der ursprünglichen Gerüststruktur. Man kann deshalb von einer *Dealuminierung* des Zeolithen sprechen. Die entstehenden OH-Gruppen sind ihrerseits nicht stabil, es bilden sich stattdessen unter Wasserabspaltung Si-O-Si Bindungen aus. Dem Wasser kommt demnach eine katalytische Wirkung zu, da die ursprünglich gebildeten Hydroxidgruppen schließlich wieder in Form von Wasser abgegeben werden. Als Resultat dieser Zerstörung des ursprünglichen Kristallgitters verbleibt schließlich eine amorphe Phase aus  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Wolf et al. identifizierten das Endprodukt bei der hydrothermalen Alterung von Zeolith LTA als Nephelin [56], das gleiche Mineral entsteht beim rein thermisch induzierten Zerfall. Im Gegensatz dazu nennen Lutz et al. rein amorphe Phasen von Silica- und Alugel als Zerfallsprodukte des gleichen Prozesses [57], kristallines Nephelin wird erst bei Temperaturen ab  $600^\circ\text{C}$  gebildet [58]. In jüngerer Zeit wiesen Dimitijevic et al. für Zeolith Y neben der Bildung von Silicagel auch Kaolin und Metakaolin als Produkte des hydrothermalen Zerfalls nach [59].

Nach Ruthven und Breck kommt es bei der hydrothermalen Alterung von A-Zeolithen darüber hinaus zu einer Erscheinung, die als *Porenverschluss* bezeichnet wird [38, 32]: Die Materialien verhalten sich so, als wären die Öffnungen der Mikroporen verkleinert. Dies äußert sich z. B. darin, dass größere Moleküle nicht mehr adsorbiert werden. Auch bestimmte Reflexe bei der röntgenkristallographischen Untersuchung verändern sich dabei, die Wasseradsorption bleibt jedoch unbeeinträchtigt. Der Effekt ist teilweise reversibel und wird auf eine Positionsänderung der Kationen infolge der hydrothermalen Behandlung zurückgeführt.

Richter-Mendau et al. [60] beschreiben die Umwandlung verschiedener Zeolithe in amorphe bzw. andere kristalline Folgeprodukte bei der hydrothermalen Alterung als *pseudomorph*: Trotz erheblicher struktureller Veränderungen ändert sich das Erscheinungsbild der Kristallite auf elektronenmikroskopischen Aufnahmen nur wenig, da die Umwandlungsreaktionen langsam ablaufen und nur wenige wasserlösliche Zwischenprodukte auftreten. Bei der Reaktion in der Gasphase ist ein derartiges Verhalten umso mehr zu erwarten, denn mangels Lösungsmittel kann keinerlei Massentransport von Bestandteilen der Gerüststruktur erfolgen, da die entsprechenden Spezies unter den Versuchsbedingungen keinen nennenswerten Dampfdruck aufweisen.

## 2.8.2 Einfluss von Strukturparametern auf die hydrothermale Stabilität

Für Wärmespeicheranwendungen kommen die hydrophilen Zeolithe vom Strukturtyp LTA und X/Y in Frage. Infolge der Möglichkeit, das Metallkation durch Ionenaustausch zu variieren, ergibt sich dabei eine ganze Anzahl möglicher Varianten. Im Fall des Faujasit-Gitters der X- bzw. Y-Zeolithe bietet die Variation des Si/Al-Verhältnisses innerhalb der Kristallstruktur einen weiteren Freiheitsgrad.

Zum Einfluss des Kations auf die hydrothermale Alterung hydrophiler Zeolithe wurden in den vergangenen Jahren bereits mehrfach Arbeiten veröffentlicht, in den meisten Fällen wurde dabei der Strukturtyp LTA untersucht.

Das Ausmaß der Schädigung der Kristallstruktur und die Auswirkungen auf die Materialzusammensetzung wurden dabei mit einer ganzen Reihe verschiedener Charakterisierungsmethoden bestimmt. Alterungseffekte können über Infrarot-Spektroskopie, Festkörper-Kernspinresonanz (MAS-NMR), Röntgenstrukturanalyse sowie anhand der Molybdat-Methode<sup>7</sup>

<sup>7</sup>Bei diesem Verfahren wird die Kettenlänge von Polysilikaten aus der Reaktionsgeschwindigkeit einer Lö-

detektiert werden. Eine einfache und sehr direkte Aussage über die Restkristallinität einer hydrophilen Zeolithstruktur liefert die Bestimmung der Adsorptionskapazität für Wasser, entsprechend fand dieses Verfahren in allen hier zitierten Arbeiten Anwendung, während andere Techniken lediglich komplementär eingesetzt wurden.

Die Arbeit von Wolf et al. [56] geht auf das Jahr 1967 zurück, die Autoren untersuchten Zeolith LTA in Pulverform mit verschiedenen Kationen. Die Alterung wurde im befeuchteten Luftstrom, d. h. im offenen System, bei 600 °C und Wasserdampfpartialdrücken im Bereich von 122 bis 813 mbar unter atmosphärischem Gesamtdruck durchgeführt. Die Behandlungsdauer betrug 7 h, die Charakterisierung erfolgte über die Wasseraufnahmekapazität sowie über Röntgenstrukturanalyse. Als Ergebnis zeigte sich eine starke Abhängigkeit des Grads der Gitterzerstörung vom Wasserdampfpartialdruck und von der Art des Kations (Abb. 2.26 a): So ließ sich durch Ionenaustausch die Stabilität gegenüber der ursprünglichen Natriumform deutlich erhöhen, wobei die Stabilisierungswirkung bei Erdalkalitionen mit zunehmendem Ionenradius abnimmt. Die Magnesiumform des Molekularsiebs A erwies sich folglich am stabilsten.

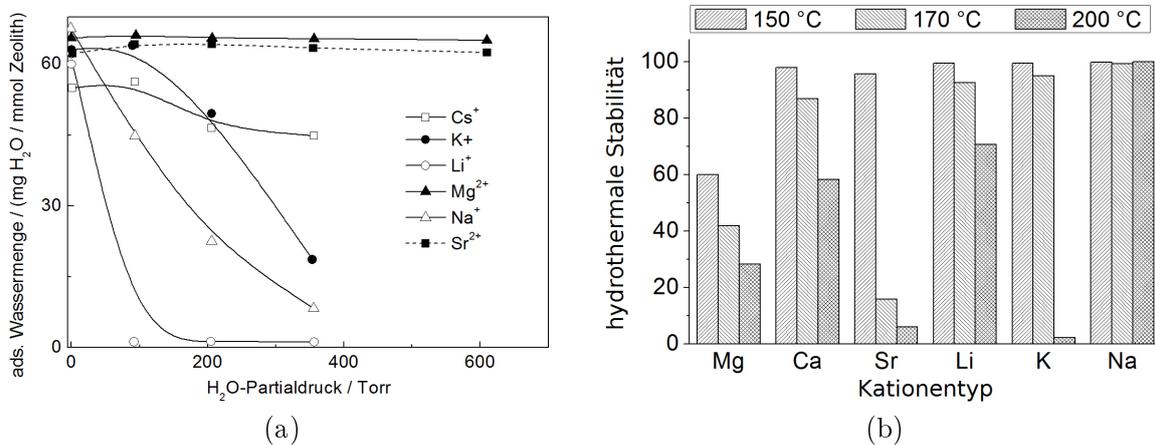


Abbildung 2.26: Literaturdaten zur Abhängigkeit der hydrothermalen Stabilität von der Kationenspezies bei Zeolith A: a) nach [56], b) nach [62]

Einen Zusammenhang zwischen hydrothormaler Stabilität bei Zeolith A und der Natur des Kations fanden auch Lutz [57] bzw. Fichtner-Schmittler et al. [62], allerdings interessanterweise mit gegensätzlichem Ergebnis: In diesen Untersuchungen erwies sich die Na-Form am stabilsten, durch Ionenaustausch wurde das Material *anfälliger* für hydrothermale Schädigung (Abb. 2.26 b). Im Fall von Mg<sup>2+</sup>-Ionen wurde die Stabilität besonders stark herabgesetzt. Dies ist möglicherweise auf Unterschiede im angewendeten Alterungsverfahren zurückzuführen, in dieser Studie wurden pulverförmige Zeolithe nicht einem feuchten Gasstrom ausgesetzt, sondern in flüssigem Wasser unter Sattedampfbedingungen bei Temperaturen zwischen 150 und 200 °C über einen Zeitraum von 80 bzw. 72 h autoklaviert. Die Autoren selbst erklären den Unterschied mit der hohen Behandlungstemperatur von 600 °C in [56], da in diesem Bereich bereits die rein thermische Zersetzung des Zeoliths einsetzt.

In einer anderen Arbeit der Gruppe um Lutz wurde auch ein etwaiger Unterschied zwischen den bis dato verwendeten pulverförmigen Proben und mit Hilfe von Tonmineralen als Binder zu Pellets verformten Zeolithen untersucht [63]. Zusätzlich wurden kommerzielle Molekularsieb-Pellets verschiedener Hersteller einbezogen.

sungsreaktion bestimmt, als Maß für den Reaktionsgrad gilt die Lichtabsorption bei 400 nm [61].

Die hydrothermale Alterung erfolgte im Dampfstrom bei 300°C und Umgebungsdruck sowie im Autoklaven, d. h. in flüssigem Wasser bei 170 °C und 200 °C, die Einwirkungszeit betrug jeweils 80 h. An kommerziellen Molekularsieben vom Typ 5A wurde bei der Behandlung unter Dampf und bei 160 °C in Wasser keine nennenswerte Degradation festgestellt, die Exposition unter Sattdampfbedingungen bei 200 °C führt hingegen zu einer starken Zerstörung. An pulverförmigen NaA- und NaCaA-Zeolithen sowie bei Pellets aus dem jeweils gleichen Ausgangsmaterial ist prinzipiell das gleiche Verhalten festzustellen. Bemerkenswert ist jedoch die Beobachtung, dass die hydrothermale Stabilität von der thermischen Vorbehandlung des als Bindemittel verwendeten Tons abhängen kann, dieser Effekt trifft jedoch nur bei der Alterung im Autoklaven auf und scheint deshalb für die Beurteilung von Adsorbentien für offene Systeme nicht relevant.

Auch den Einfluss des Si-Al-Verhältnisses auf die hydrothermale Stabilität von Faujasiten haben verschiedene Autoren untersucht [32, 54, 55, 64, 65].

Im Standardwerk von Breck [32] werden experimentelle Befunde aufgeführt, nach denen die Stabilität mit steigendem Siliziumgehalt im Bereich  $1,1 < \text{Si}/\text{Al} < 2,7$  zunimmt. Die untersuchten X- und Y-Zeolithe wurden dabei unter Sättigungsdruck in reiner Dampfatmosfera bei 410 °C behandelt, die Einwirkdauer betrug 7 h. Als Kriterium für die Kristallinität der Zeolithstruktur wurde die Adsorptionskapazität für Sauerstoff herangezogen.

Die von Breck gefundene Korrelation zwischen Siliziumanteil und hydrothormaler Stabilität wurde von Stamires bestätigt [64], der auch das gleiche Verfahren zur Alterung verwendete (Abb. 2.27). Der Autor berichtet an gleicher Stelle auch über einen negativen Einfluss von Verunreinigungen durch Eisen oder Einschlüsse amorpher Natriumsilikate in den Kristalliten auf die Stabilität.

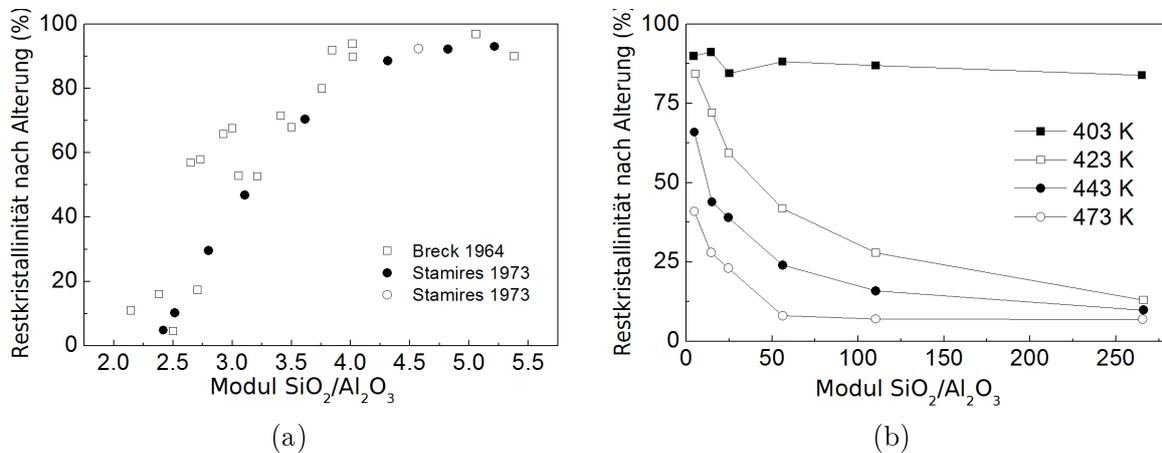


Abbildung 2.27: Literaturdaten zur Abhängigkeit der hydrothermalen Stabilität vom Si-Al-Verhältnis bei Zeolith X/Y: a) nach [64], b) nach [55].

In jüngerer Zeit wurden verschiedentlich Untersuchungen an im Anschluss an die Synthese nachträglich dealuminierten Y-Zeolithen durchgeführt [54, 66]. Im Gegensatz zu den Resultaten von Breck und Stamires wurde dabei eine *Abnahme* der Stabilität mit zunehmendem Si-Anteil konstatiert. Dies ist möglicherweise auf Unterschiede im verwendeten Alterungsverfahren zurückzuführen, in den neueren Arbeiten wurden die Zeolithe einer Behandlung im Autoklaven unter Sättigungsbedingungen unterzogen. Zudem ergibt sich eine starke Abhängigkeit von der Dealuminierungsprozedur [66, 54], offensichtlich ist die Präsenz von Aluminium

auf Zwischengitterplätzen ebenfalls von erheblicher Bedeutung für die Widerstandsfähigkeit der Struktur gegenüber hydrothermalen Attacken [54, 59, 67, 68].

Um den Einfluss des Aluminiumanteils von dem des Kations zu separieren, wird in neueren Arbeiten zu diesem Thema oft eine  $H^+$ -Form der Molekularsieve untersucht [55, 59]. Dabei werden die Natriumionen vor der hydrothermalen Behandlung gegen Protonen ausgetauscht. Derartige H–Y Zeolithe erweisen sich jedoch in der Regel als deutlich anfälliger für hydrothermale Zerstörung als die ursprüngliche Natriumform. Die Ergebnisse der entsprechenden Studien zeigen ebenfalls eine *Abnahme* der Stabilität mit zunehmendem Siliziumanteil (vgl. Abb. 2.27).

Für Praxiszwecke im Bereich hydrothermalen Wärmespeicherung ist die Arbeit von Buhl et al. [65] relevanter, hier wurde die hydrothermale Stabilität der kommerziell verfügbaren und stark hydrophilen Zeolithe NaX (Si:Al = 1, 2) und NaLSX (Si:Al = 1) verglichen. Auch in dieser Studie wurden Pulverproben einer hydrothermalen Behandlung von 80 h in Wasser unter Sättigungsbedingungen bei 200 °C im Autoklaven unterzogen. In der Natriumform war unter diesen Bedingungen jedoch bei keinem der untersuchten Zeolithe eine Degradation feststellbar. Eine Zerstörung tritt bei beiden Materialien erst bei einer höheren Behandlungstemperatur von 220 °C auf, dann wird das Gefüge in beiden Varianten jedoch bereits stark geschädigt. Hieraus folgern die Autoren, dass sich der Aluminiumanteil der betrachteten X-Zeolithe kaum auf die hydrothermale Stabilität auswirkt. Auch beim Ionenaustausch von Natrium gegen Lithium oder Kalzium wurde in dieser Arbeit keine signifikante Veränderung der hydrothermalen Widerstandsfähigkeit beobachtet, der Einbau besonders großer Ionen wie  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  oder  $K^+$  bewirkt hingegen eine deutliche Herabsetzung der Stabilität. Da frühere Untersuchungen an Zeolith LTA bei sehr ähnlichen Alterungsbedingungen durchgeführt wurden [62], stellen die Autoren auch einen Vergleich der hydrothermalen Stabilität der Faujasite mit den A-Zeolithen des jeweiligen Kations an. Dabei zeigt sich tendenziell eine etwas bessere Beständigkeit der X-Zeolithe. Dies gilt jedoch nicht für die Natrium-Varianten, da auch der NaA-Zeolith in der Arbeit von Fichtner-Schmittler bis zu einer Autoklaventemperatur von 200 °C nahezu keine Degradation aufweist (vgl. Abb. 2.26 b).

Die Arbeit von Suckow et al. [69] zeichnet sich gegenüber den bisher angeführten Untersuchungen dadurch aus, dass sowohl Temperatur als auch Wasserdampfpartialdruck als unabhängige Einflussparameter variiert wurden. Dazu wurden NaCa-A-Zeolithe einer hydrothermalen Behandlung im offenen System bei Umgebungsdruck unterzogen, die Temperatur betrug zwischen 570 und 670 °C bei einem molaren Wasserdampfanteil zwischen 0,2 und 1 in der Gasphase. Dabei wurden stetige Zusammenhänge zwischen dem Grad der Zerstörung des Kristallgitters und den drei Parametern Temperatur, Wasserdampfpartialdruck und Einwirkdauer gefunden. Aufbauend auf diesen experimentellen Daten wurde von den Autoren ein reaktionskinetisches Rechenmodell entwickelt, auf welches im nächsten Abschnitt noch detailliert eingegangen werden wird.

Die Zyklenstabilität zeolithischer Adsorbentien in Bezug auf Wärmespeichersysteme wurde von Stach et al. untersucht [70]. Dabei standen jedoch geschlossene Systeme im Blickpunkt, die Desorption erfolgte bei 350 °C in reiner Wasserdampf-atmosphäre bei einem sich dynamisch einstellenden Druck zwischen 5 und 28 mbar – die Partialdrücke in offenen Systemen betragen bei der Desorption mit feuchten Gasströmen demgegenüber ein Vielfaches. Es wurden pelletierte Standardzeolithe der Strukturtypen NaX, NaA und NaY sowie unterschiedlich stark dealuminierte NaY-Zeolithe über 250 Adsorptions-Desorptionszyklen betrachtet. Der auftretende Alterungseffekt ist dabei generell gering, einzig mit  $K^+$  ionengetauschter A-Zeolith wird unter diesen Bedingungen stärker zerstört. Kommerzielle NaY- und NaX-Materialien liegen

nach diesen Ergebnissen hinsichtlich der Stabilität etwa gleichauf, während sich der Typ NaA als besonders widerstandsfähig erweist und keinerlei Abnahme der Sorptionskapazität zeigt. Bei den dealuminierten Y-Zeolithen verringert sich die Zyklenstabilität mit zunehmendem Si/Al-Verhältnis.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass bereits einige Erkenntnisse zur Abhängigkeit der hydrothermalen Beständigkeit hydrophiler Zeolithe von Zeolithtyp, Ionenaustausch und Aluminiumanteil vorliegen. Die Ergebnisse sind dabei jedoch teilweise widersprüchlich (vgl. Abb. 2.26 und 2.27). Dies ist möglicherweise auf die unterschiedlichen Verfahren zur hydrothermalen Behandlung der Proben zurückzuführen: Bei der Alterung im Autoklaven wurde in Abhängigkeit von der Temperatur zumeist eine schlagartig einsetzende, dann jedoch sehr weitgehende Zerstörung beobachtet, der Schadeffekt war dabei deutlich höher als bei der Behandlung in reinem Wasserdampf im offenen System [63, 54].

Die Experimente, bei denen Temperatur und Wasserdampfpartialdruck als unabhängige Parameter in einem offenen System variiert wurden, sind deutlich weniger zahlreich. Im Gegensatz zu den Studien im Autoklaven ergibt sich dabei ein deutlich differenzierteres Bild, nach dem die hydrothermale Stabilität in stetiger Weise sowohl von den Randbedingungen als auch von der Einwirkdauer abhängt. Die Versuchsbedingungen weichen dabei jedoch erheblich von der Situation in wärmetechnischen Sorptionssystemen ab.

Zu allen bisher genannten Untersuchungen ist anzumerken, dass aufgrund der kontinuierlichen hydrothermalen Belastung – sei es im Dampfstrom oder im Wasserbad – keinerlei Einfluss von Stofftransportprozessen innerhalb der Pellets detektiert werden kann, eine wichtige mögliche Ursache für Unterschiede im Alterungsverhalten zwischen Formkörpern und dem zeolithischen Basismaterial blieb damit bisher unbeachtet.

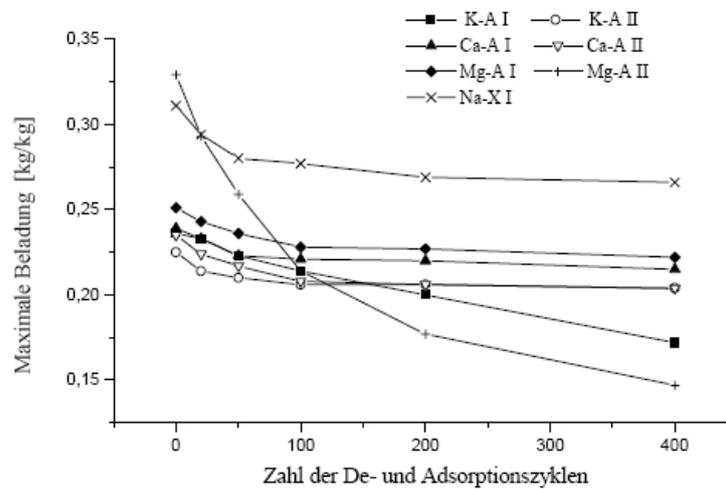


Abbildung 2.28: Hydrothermale Schädigung verschiedener pelletierter Zeolithe über mehrere Adsorptions-Desorptions-Zyklen, nach [8].

Die Alterung kommerzieller Adsorbentien in Pelletform durch wiederholte Desorptions-Adsorptions-Zyklen im offenen System wurde von Spehr untersucht [8, 71]. Dabei wurden verschiedene ionengetauschte A-Zeolithe unterschiedlicher Hersteller sowie ein 13X-Zeolith einem Alterungsprogramm von bis zu 400 Zyklen unterzogen. Um hydrothermale Bedingungen

zu schaffen, wurde die Desorption bei einem Wasserdampfpartialdruck von 42,5 mbar und einer Temperatur von 300 °C durchgeführt, die Adsorption erfolgte bei einer Lufteintrittstemperatur von 33 °C bei unverändertem Taupunkt. Die Ergebnisse sind insofern überraschend, als keinerlei systematische Abhängigkeit der hydrothermalen Stabilität von der Kationenart festgestellt werden kann: Die Abweichungen zwischen formal gleichen Materialien verschiedener Hersteller sind deutlich stärker ausgeprägt als etwaige Einflüsse des Ionenaustauschs (vgl. Abb. 2.28). Dies legt die Vermutung nahe, dass die Art des zur Formgebung verwendeten Bindemittels erheblichen Einfluss auf die hydrothermale Stabilität hat. In dieser Vergleichsstudie schnitt das 13X-Material deutlich am besten ab, ob dies ursächlich auf den Strukturtyp zurückzuführen ist oder mit Unterschieden im Formgebungsverfahren zusammenhängt, kann mangels Vergleichsmaterialien im Test nicht beurteilt werden.

### 2.8.3 Mathematische Modellierung des Alterungsprozesses

Nach derzeitigem Kenntnisstand hängt die hydrothermale Schädigung eines gegebenen zeolithischen Materials von den drei Faktoren Wasserdampfpartialdruck, Temperatur und Einwirkdauer ab. Um verschiedene Prozessführungsvarianten in ihrer Auswirkung auf die Lebensdauer des Adsorbens vergleichen zu können, wäre ein mathematisches Modell zur relativen Gewichtung dieser drei Parameter von großer Bedeutung.

Von einer Autorengruppe existieren drei Veröffentlichungen, die sich mit der reaktionskinetischen Modellierung des Alterungsvorgangs beschäftigen [55, 54, 69]. Während in [69] die Alterung hydrophilen NaCa-A-Zeoliths nach dem in Abschnitt 2.8.1 erläuterten Chemismus beschrieben wird, liegt der Fokus in der Arbeit von Ehrhardt et al. [54] auf dealuminierten Y-Zeolithen, deren Reaktion mit Wasser nach einem anderen Prozess verläuft. Die jüngste Publikation [55] widmet sich dementsprechend der Vereinheitlichung beider Modellansätze, dabei bleibt jedoch der Einfluss unterschiedlicher Wasserdampfkonzentrationen unberücksichtigt. Für die Belange adsorptiver Wärmespeicheranwendungen erscheint deshalb der ursprüngliche Ansatz von Suckow [69] am aussichtsreichsten, diese Vorgehensweise soll deshalb an dieser Stelle erläutert und kritisch diskutiert werden.

Ziel des Rechenansatzes ist die Berechnung der nach einer Einwirkzeit  $t$  verbliebenen Restkristallinität  $z(t)$  des Materials. Diese ist aus experimenteller Sicht gekennzeichnet durch das Verhältnis der nach der Alterungsbehandlung erreichbaren Wasserbeladung zum entsprechenden Wert des Ausgangsmaterials, folglich gilt  $z(0) = 1$  :

$$z(t) = \frac{x_S(t)}{x_S(0)} \quad (2.52)$$

Die Hydrolyse des Zeolithgitters entspricht einer *Reaktion 1. Ordnung*, was bedeutet, dass die Zerfallsrate der Kristallinität  $z(t)$  proportional ist. Die Abnahme der Kristallinität  $z$  mit der Zeit folgt deshalb dem Ansatz:

$$\frac{dz(t)}{dt} = -k^* z(t) \quad (2.53)$$

Die Reaktionskonstante  $k^*$  beschreibt die Reaktionsgeschwindigkeit, dabei müssen jedoch auch die Einflüsse von Temperatur  $T$  und Wasserdampfkonzentration  $w$  berücksichtigt werden:

$$k^* = k(T) \cdot g(w) \quad (2.54)$$

Die Temperaturabhängigkeit folgt dabei der Arrhenius-Gleichung, welche durch eine charakteristische Aktivierungsenergie  $E_A$  gekennzeichnet ist:

$$k = k_0 \exp\left(\frac{E_A}{RT}\right) \quad (2.55)$$

Die Aktivierungsenergie  $E_A$  ihrerseits ist dabei von der Beladung des Zeoliths mit adsorbiertem Wasser abhängig, da dieses katalytisch wirkt und somit die Zerstörung des Gitters begünstigt:

$$E_A = E/(1 + \gamma n^*) \quad (2.56)$$

Hier bezeichnet  $n^*$  die relative Beladung des Adsorbens, die über das Adsorptionsgleichgewicht gegeben ist und von Temperatur und Wasserdampfpartialdruck abhängt:

$$n^* = \begin{cases} n/n_\infty & \text{für } n < n_{max} < n_\infty \\ n_{max}/n_\infty & \text{für } n_{max} < n < n_\infty \end{cases} \quad (2.57)$$

Dabei gilt es zu beachten, dass nur bis zu  $n_{max}$  adsorbierte Wassermoleküle pro Elementarzelle zu einer Erhöhung der Aktivität führen. Für Zeolith vom Typ LTA nennt Suckow [69] den Wert  $n_{max} = 8$ .

Die Abhängigkeit der Schädigung vom Wasserdampfpartialdruck wird nach Gl. 2.54 durch den Faktor  $g(w)$  beschrieben, für diesen gilt:

$$g(w) = (1 + w)^\Theta \quad (2.58)$$

Das Maß  $w$  für die Wasserdampfkonzentration stellt dabei den auf den Sättigungsdruck bei einer Referenztemperatur normierten Dampfdruck dar:

$$w = \frac{P_{H_2O}}{P_{sat}(T_{Ref})} \frac{T_{Ref}}{T} \quad (2.59)$$

Unter konstanten Bedingungen hinsichtlich Temperatur und Wasserdampfpartialdruck lässt sich Gleichung 2.53 unter Zuhilfenahme von Gl. 2.54 bis 2.59 analytisch integrieren. Die sich ergebende Funktion  $z(t)$  (Gl. 2.60) muss an Messdaten angepasst werden, um die freien Parameter  $\alpha$ ,  $k_0$ ,  $\beta$  und  $E$  festzulegen. Nach der Definition in Gleichung 2.52 nimmt  $z_0$  den Wert 1 an.

$$z(t) = z_0 \exp\left[k_0 e^{-\frac{E}{(1+\gamma n^*)RT}} (1 + w)^\Theta t\right] \quad (2.60)$$

Die Anpassung des hier beschriebenen Rechenmodells an Versuchsergebnisse im Temperaturbereich zwischen 570 und 670 °C bei Wasserdampfpartialdrücken zwischen 0,2 und 1 bar gelingt Suckow [69] auf überzeugende Weise. Was die Übertragbarkeit der Ergebnisse für die Zwecke adsorptiver Wärmespeichersysteme anbelangt, sind jedoch gewisse Zweifel angebracht.

So ist anzumerken, dass der Einsatzbereich derartiger Systeme deutlich von den Versuchsbedingungen differiert, unter denen das Modell angepasst wurde (vgl. Abb. 2.29). Extrapoliert man das Suckow'sche Rechenverfahren auf die Region um 250 °C, so ergibt sich ein auffälliges Maximum der Schädigung  $dz/dt$  des Zeolithmaterials bei 230-250 °C (Abb. 2.29). Das Ausmaß der Zerstörungswirkung hängt dabei sehr deutlich von der Wasserdampfkonzentration ab, die Temperatur des Maximums verschiebt sich bei einer Variation des Partialdrucks hingegen nur leicht. Der  $n^*$ -Term in Gl. 2.56 führt dazu, dass oberhalb einer bestimmten

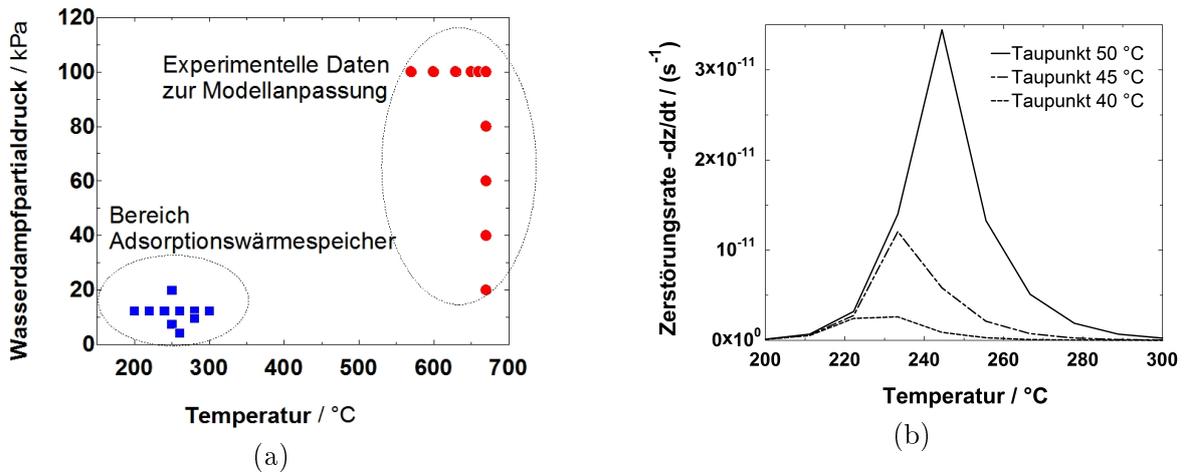


Abbildung 2.29: Rechenmodell zur Quantifizierung des Einflusses von Feuchte und Temperatur auf die hydrothermale Alterung, nach [69]. (a) Zur Modellanpassung verwendeter Parameterbereich im Vergleich mit den Einsatzbed. von Adsorptionswärmespeichern. (b) Extrapolation des Modells auf den für Adsorptionswärmespeicher relevanten Bereich

Temperatur die hydrothermale Empfindlichkeit wieder deutlich abnimmt, da dann die Wasserbeladung des Adsorbens sehr klein wird. Nach der zu Grunde liegenden Modellvorstellung fehlt dann die katalytische Wirkung der Wassermoleküle.

Die bisherige am ZAE Bayern gesammelte Erfahrung mit offenen Sorptionssystemen zeigt jedoch, dass dieser prognostizierte Rückgang der Materialschädigung bei hohen Temperaturen nicht auftritt. Die Zerstörung scheint vielmehr mit steigender Temperatur kontinuierlich zuzunehmen. Angesichts der Diskrepanz zwischen den zur Anpassung des Modells gewählten Versuchsbedingungen und dem anwendungsrelevanten Parameterbereich überrascht dieser Befund nicht. Es bleibt damit jedoch festzuhalten, dass bis zum heutigen Zeitpunkt keine Möglichkeit besteht, die Einflüsse von Feuchtigkeit und Temperatur auf die hydrothermale Alterung hydrophiler Zeolithe zueinander zu gewichten.

## 2.9 Mechanische Eigenschaften von Festbettschüttungen

Bei der Auslegung und Konstruktion sorptionstechnischer Apparate spielen aus den eigentlichen Adsorptionsvorgängen auch Aspekte der Fluidmechanik und der Festigkeit eine wichtige Rolle. Im folgenden Abschnitt wird deshalb kurz auf den Kenntnisstand und die maßgeblichen Zusammenhänge eingegangen.

### 2.9.1 Druckverlust

Offene Adsorptionssysteme zur Wärmespeicherung erfordern den Einsatz eines Trägergasstroms, um Stoff- und Wärmetransport zu ermöglichen. Die Entnahmeleistung von Wärme aus dem Speicher skaliert dabei mit dem Durchsatz. Aufgrund des Druckverlustes bei der Durchströmung einer Festbettschüttung steigt jedoch mit zunehmendem Gasstrom auch der Bedarf an Hilfsenergie für die zur Förderung notwendigen Gebläse oder Kompressoren. Schließlich wird bei großen Durchsatzraten auch die *Lockerungsgrenze* des Festbetts erreicht, es kommt zur Fluidisierung der Adsorbensschüttung bis hin zum Austrag von Sorptionsmaterial aus dem Apparat. Aus diesen Gründen ist die Kontrolle des Druckverlustes bei der Durchströmung der Adsorbensschüttung unerlässlich, es stehen jedoch auch gut validierte Rechenbeziehungen zu dessen mathematischer Behandlung zur Verfügung [11, 72].

Eine Festbettschüttung wird in fluiddynamischer Hinsicht charakterisiert durch die Fläche  $A_{FB}$  des Anströmquerschnitts und die Schütthöhe  $h_{FB}$ , sowie durch den volumetrischen Sorptionsanteil  $\Psi_S$  und das spezifische Lückenvolumen  $\Psi_G$ . Normalerweise gilt dabei  $\Psi_S + \Psi_G = 1$ , nötigenfalls ist jedoch auch ein Volumenanteil von Einbauten zu berücksichtigen.

Die etablierten Rechenverfahren wurden für *monodisperse* Schüttungen erarbeitet, d. h. für Haufwerke kugelförmiger Partikel mit einheitlichem Durchmesser  $d_P$ . In technischen Adsorbentien ist der Pelletdurchmesser jedoch nicht klar definiert, es liegt vielmehr eine Korngrößenverteilung vor. Es muss deshalb mittels Korrekturfaktoren oder anhand von Experimenten ein *Effektivdurchmesser* bestimmt werden, dieser hat entscheidenden Einfluss auf den Druckverlust. Bei kugelförmigen Pellets mit schmaler Größenverteilung ist der Effektivdurchmesser dem mittleren Durchmesser vom Zahlenwert her ähnlich, aber nicht mit diesem identisch.

Nach Kapitel 2.6.1 führt eine Pelletkörnung mit kleinerem Durchmesser  $d_P$  zu einer schnelleren Adsorptionskinetik, im Gegenzug steigt jedoch der Druckverlust bei der Durchströmung der Festbettschüttung deutlich. Hier gilt es insbesondere bei adsorptiven Energiespeichersystemen sorgfältig abzuwägen, um den Hilfsenergiebedarf zusätzlicher Gebläse zu begrenzen.

Die Gasphase ist charakterisiert durch Viskosität  $\eta_G$ , Dichte  $\rho_G$  und Massenstrom  $\dot{m}_G$ . Je nach Dichte und Anströmquerschnitt folgt damit für die *Leerrohrgeschwindigkeit*  $w = \dot{m}_G \cdot \rho_G / A_{FB}$ .

Der Druckverlust  $\Delta P_{ges}$  unter diesen Bedingungen kann beispielsweise nach der *Molerus-Gleichung*<sup>8</sup> berechnet werden [72]:

---

<sup>8</sup>Es existieren auch alternative Berechnungsmethoden nach Ergun [11] oder nach Kaskas [12]. Für technische Belange sind die Formulierungen gleichwertig, Unterschiede bestehen vor allem in der Verknüpfung mit physikalischen Sachverhalten.

$$\frac{\Delta P_{ges}}{L} = Eu \cdot \frac{\rho_G \cdot w^2}{4/3 \cdot d_{P,eff}} \cdot \frac{1 - \Psi}{\Psi^2} \quad (2.61)$$

$$\begin{aligned} \text{mit der Euler-Zahl } Eu = \frac{24}{Re} \cdot (1 + 0,692 \cdot (\Omega + 0,5 \cdot \Omega^2)) + \\ + \frac{4}{\sqrt{Re}} \cdot (1 + 0,12 \cdot \Omega^{1,5}) + \\ + (0,4 + 0,891 \cdot \Omega \cdot Re^{-0,1}) \end{aligned} \quad (2.62)$$

$$\text{wobei } \Omega = \frac{1}{0,95 \cdot (1 - \Psi)^{-1/3} - 1} \quad (2.63)$$

$$\text{sowie } Re = \frac{w}{\Psi} \cdot \frac{d_{P,eff}}{\nu_G} \quad (2.64)$$

*Fluidisierung* tritt ein, wenn die Kraft  $A_{FB} \cdot \Delta P_{ges}$  auf das Festbett infolge des Druckverlustes das Eigengewicht der Schüttung kompensiert. Dieser Zustand ist beim Betrieb von Adsorptionswärmespeichern unbedingt zu vermeiden, da ansonsten die Gefahr besteht, dass es zu einem Austrag von Material und langfristig zur Zerstörung der Adsorbenspellets infolge erhöhter Reibung kommt. Gegebenenfalls kann durch Einspannen der Schüttung Abhilfe geschaffen werden, im Regelfall ist der Hilfsenergiebedarf bei derartigen Betriebszuständen jedoch für wärmetechnische Anwendungen prohibitiv hoch.

## 2.9.2 Mechanische Stabilität

Die mechanische Stabilität von Adsorbentien, insbesondere die Bruch- und Abriebfestigkeit, ist für viele technische Anwendungen von großer Bedeutung. Im Fall pelletierter Zeolithe, wie sie in der Verfahrenstechnik zum Einsatz kommen, werden die Eigenschaften dabei maßgeblich durch den Formgebungsprozess und das verwendete Bindemittel geprägt. Für die bereits etablierten PSA- und TSA-Verfahren wie z.B. die Luftzerlegung oder -reinigung kommen teilweise bereits sehr große Adsorbereinheiten zum Einsatz, Schütthöhen von einigen Metern sind heute Stand der Technik [10, 73]. Technische Adsorbentien werden deshalb mit einer ausreichenden *Bruchfestigkeit* hergestellt, um der statischen Belastung durch die Auflast der Schüttung standzuhalten. Daten zur Bruchfestigkeit werden von den Herstellern erhoben und den Kunden in Datenblättern zur Verfügung gestellt, für desorbierte 13X-Pellets im Durchmesserbereich zwischen 1,6 und 2,5 mm tritt Bruch typischerweise bei einer Beanspruchung von rund 40 N auf, dieser Wert steigt mit zunehmender Pelletgröße [74, 75]. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die Bruchhärte mit zunehmender Wasserbeladung abnimmt [76], Datenblattwerte beziehen sich dabei auf den desorbierten Zustand. Veröffentlichungen mit verallgemeinerbaren quantitativen Aussagen hierzu existieren bisher nicht, zumal der Wassergehalt ja einen freien Parameter darstellt, der bei entsprechenden Messungen mitberücksichtigt werden müsste.

Was die *Abriebfestigkeit* bei der Belastung durch Vibrationen und Stöße betrifft, so ist diese im Gegensatz zur Bruchhärteprüfung keine Standarduntersuchung der Produzenten technischer Adsorbentien, es existieren jedoch etablierte, einfach zu realisierende Testverfahren [77]. Ebenso wie die Bruchhärte verschlechtert sich die Abriebfestigkeit pelletierter Zeolithe in Folge der Wasseradsorption erheblich.

In den bislang verbreiteten Anwendungen treten Stoß- und Vibrationsbelastungen von Adsorbentenschüttungen kaum auf, die bisherigen Kenntnisse in Form statischer Belastungsgrenzen

sind deshalb vollauf ausreichend. Vor dem Hintergrund des angestrebten Einsatzes mobiler Adsorptionswärmespeicher für den Energietransport gewinnt das Thema der Abriebfestigkeit jedoch deutlich an Gewicht: Durch Schwingungen und Stöße beim Bewegen eines Speichermoduls kommt es zu einer erhöhten Reibung der Zeolith-Pellets aneinander sowie zwischen den Adsorbenskörnern einerseits und der Einfassung des Festbetts bzw. gegebenenfalls zusätzlich vorhandenen Wärmetauscherstrukturen andererseits. Ein gewisses Maß an Abrasion ist dabei unvermeidlich, es kann in der Folge zu Setzungserscheinungen oder zur partiellen Verblockung der für den Gastransport notwendigen Zwischenräume durch den entstehenden Staub kommen.

Auch für zukünftig denkbare Anwendungen bewegter Speichersysteme, z. B. im Bereich des Wärmemanagements im Automobil, kommt Aussagen zu den Konsequenzen von Abriebeffekten erhebliche Bedeutung zu. Kapitel 3 der vorliegenden Arbeit ist deshalb der experimentellen Untersuchung dieser Phänomene gewidmet.

## 2.10 Ziele der Arbeit

In den vorangegangenen Abschnitten wurden die Grundlagen technischer Adsorbentien und offener Adsorptionsverfahren vorgestellt und der Stand der Forschung herausgearbeitet. An dieser Stelle soll nun dieser Kenntnisstand mit den Erfordernissen offener Adsorptionssysteme zur Wärmespeicherung auf der Basis zeolithischer Adsorbentien verglichen und der wissenschaftliche Handlungsbedarf präzisiert werden. Daraus ergeben sich konkrete Fragestellungen, denen in den folgenden Kapiteln der vorliegenden Arbeit nachgegangen wird.

Hinsichtlich der *mechanischen Stabilität* kommerziell verfügbarer, pelletierter zeolithischer Adsorbentien ergibt sich durch aktuelle Ansätze zum Einsatz mobiler Speicher zum Wärmetransport (vgl. Abschnitt 2.2.3) eine neuartige Einsatzsituation: Zwar existieren bereits etablierte Methoden zur Prüfung von Bruchhärte bzw. Abriebfestigkeit, und Schütthöhen im Bereich mehrerer Meter sind Stand der Technik. Bisher handelt es sich dabei jedoch stets um ortsfeste Adsorber.

Auf dem Gebiet der *hydrothermalen Stabilität* von Zeolithen ist die Zahl der wissenschaftlichen Publikationen vergleichsweise groß. Allerdings unterscheiden sich die Untersuchungsbedingungen oft stark von der Anwendungssituation offener wärmetechnischer Sorptionssysteme. Als bisher einziger Autor beschäftigt sich Hauer [8] explizit mit diesem Thema. Für den Einsatz von Zeolithen in Sorptionswärmespeichern ist die Frage der hydrothermalen Alterung jedoch von großer Bedeutung, da dieser Effekt immer auftreten kann, wenn feuchte Gasströme, insbesondere Verbrennungsabgase, zur Desorption genutzt werden sollen. Als Beispiel wurde in Abschnitt 2.2.3 eine mit Erdgas betriebene Sorptionswärmepumpe angeführt.

Im Bereich der *Koadsorption von Kohlendioxid und Wasserdampf* an Zeolithen beschränken sich die bisherigen Untersuchungen auf den Bereich der CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus Rauchgasen zum Zweck der Sequestrierung. Dabei steht die Separation im Vordergrund, im Gegensatz zu wärmetechnischen Sorptionssystemen wird eine möglichst isotherme Adsorption angestrebt. Während die Adsorptionsisothermen der Einzelkomponenten recht gut bekannt sind, wurden bisher keine binären Adsorptionsgleichgewichte oder entsprechende Rechenmodelle zur Prognose von Durchbruchkurven am adiabaten Festbett publiziert. Die konkurrierende Adsorption von H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> ist für energietechnische Sorptionssysteme dann relevant, wenn das Adsorbens mit Verbrennungsabgasen in Kontakt tritt. Als Beispiele wären die Adsorptionswärmepumpe aus Abschnitt 2.2.3 oder die Zwischenspeicherung von Abwärme bei Gasmotor-BHKW zu nennen.

Angesichts dieser Sachlage werden für die vorliegende Arbeit folgende Aufgaben und Ziele definiert:

- *Bereich mechanische Stabilität:* Auf diesem Gebiet ist es die Aufgabe dieser Arbeit zu klären, ob es bei regelmäßiger Vibrations- und Stoßbelastung, wie sie im Straßentransport auftreten, zu Bruch- und Abriebeffekten in nennenswertem Ausmaß kommt. Dabei wird auch untersucht, wie sich Differenzen im Herstellungsverfahren auf die Ergebnisse auswirken. Ziel ist es, mögliche Probleme anhand experimenteller Arbeiten zu identifizieren, soweit möglich zu quantifizieren und darauf aufbauend Möglichkeiten zur antizipierenden Berücksichtigung entsprechender Effekte im Auslegungsprozess zu erarbeiten.
- *Bereich hydrothermale Stabilität:* Aufbauend auf die Arbeiten von Hauer [8] sollen die Ursachen für den Unterschied in der hydrothermalen Beständigkeit zwischen chemisch analogen Zeolithen unterschiedlicher Hersteller untersucht werden. Dabei soll die hydrothermale Alterung unter realistischen Bedingungen erfolgen, wie sie auch in konkreten

wärmetechnischen Anwendungen auftreten. Es ist insbesondere ein Einfluss des Bindemittels zu erwarten. Für die vergleichende Analyse der Adsorbenzien gilt es deshalb, geeignete experimentelle Verfahren zur Untersuchung bindemittelhaltiger zeolithischer Materialien zu identifizieren. Im Hinblick auf die Berücksichtigung von Alterungseffekten in technischen Systemen ist es Ziel, Veränderungen der Adsorptionsgleichgewichte infolge der hydrothermalen Schädigung zu quantifizieren. Darauf aufbauend sollen Rechenverfahren erarbeitet werden, die es ermöglichen, Veränderungen der Durchbruchkurven zu prognostizieren, so dass diese bereits im Auslegungsstadium berücksichtigt werden können. Die Qualität der numerischen Verfahren ist am Experiment zu validieren.

- *Bereich Koadsorption:* Im Rahmen dieser Arbeit soll die Veränderung der Durchbruchkurven bei der Adsorption von Wasserdampf aus einem CO<sub>2</sub>-haltigen Gasstrom experimentell untersucht werden. Dabei sollen Wasserdampf- und Kohlendioxidkonzentrationen bis zu 10 % berücksichtigt werden, was einer typischen Situation bei der Nutzung von Abgas der Methanverbrennung entspricht. Ziel ist es dabei zunächst, die Auswirkungen der zusätzlichen CO<sub>2</sub>-Komponente auf die stofflichen und thermischen Durchbruchkurven im Vergleich zum reinen Wasserdampfsystem qualitativ zu erfassen und potenzielle Probleme in Bezug auf Energiespeicheranwendungen zu identifizieren. Begleitend zu den experimentellen Arbeiten wird überprüft, ob sich in der Literatur empfohlene Ansätze zur Beschreibung von Koadsorptionsgleichgewichten für die rechnerische Behandlung des Systems Wasserdampf-Kohlendioxid-Zeolith eignen.

## Kapitel 3

# Experimentelle Untersuchungen zur mechanischen Stabilität von pelletiertem Zeolith

Wie in Kapitel 2.9.2 dargelegt, kommt der mechanischen Stabilität technischer Adsorbentien in bewegten Systemen besondere Bedeutung zu. Als konkretes Beispiel seien z. B. die in Abschnitt 2.2.3 beschriebenen transportablen Adsorptionswärmespeicher für die Abwärmennutzung genannt. Im folgenden Kapitel wird untersucht, inwieweit sich *pelletierte Zeolithe verschiedener Hersteller* hinsichtlich der Abriebfestigkeit unterscheiden. Es wird darüber hinaus geprüft, ob sich die mechanischen Eigenschaften durch *Variation des Bindemittelgehalts* verbessern lassen, und wie sich derartige Maßnahmen gegebenenfalls negativ auf das Verhalten als Adsorptionswärmespeichermaterial auswirken.

In einer weiteren Versuchsreihe wird der Frage nachgegangen, welche Konsequenzen sich aus dem Auftreten von Abrieb für *bewegte Festbettschüttungen* ergeben. Der letzte Teil des Kapitels ist der experimentellen Überprüfung der *Übertragbarkeit der Laborergebnisse* auf reale Systeme gewidmet.

### 3.1 Stabilität unterschiedlich verformter Adsorbentien

#### 3.1.1 Experimentelle Vorgehensweise

##### Probenauswahl und Präparation

Zur Untersuchung der Abriebfestigkeit wurden zwei Zeolith 13X Standardprodukte verschiedener Hersteller herangezogen. Es handelt sich dabei um großtechnisch hergestellte Zeolithpellets, zur Verformung kommen Tonminerale als Binder zum Einsatz. Der Bindemittelanteil beträgt etwa 20 % der Masse, genauere Angaben zu den eingesetzten Mineralien und zur Rezeptur unterliegen zumeist dem Informationsschutz der Hersteller.

Um zu prüfen, ob sich die mechanische Qualität in Bezug auf die Abriebfestigkeit durch eine Variation der Rezeptur verbessern lässt, stellte ein Produzent modifizierte Materialien zur Verfügung. In einem Fall wurde dabei insgesamt der Binderanteil etwas erhöht (von 17 auf 25 %). Bei einer weiteren Charge wurden zunächst Pellets mit der herkömmlichen Zusammensetzung hergestellt und anschließend mit einer dünnen Schicht aus reinem Bindemittel überzogen.

| Kennung | Strukturtyp | Hersteller | Besonderheiten                                |
|---------|-------------|------------|---|
| M1      | 13X         | Tricat     | Serienprozess                                 |
| M2      | 13X         | CWK        | Serienprozess, 17 % Binder                    |
| M3      | 13X         | CWK        | 25 % Binder, Technikumsprozess                |
| M4      | 13X         | CWK        | 17 % Binder, Binderüberzug, Technikumsprozess |
| M5      | 13X         | CWK        | 17 % Binder, Technikumsprozess                |

Tabelle 3.1: Proben zur Untersuchung der Abriebfestigkeit.

Anders als das Standardmaterial aus der Serienproduktion des Herstellers wurden diese Sondermaterialien in einer kleineren Technikumsanlage produziert. Um verfahrensbedingte Unterschiede detektieren zu können, wurde mit der gleichen Anlage auch ein Referenzmaterial nach der gleichen Rezeptur wie das Serienprodukt angefertigt. Tabelle 3.1 gibt einen Überblick über die untersuchten Proben, Abbildung 3.1 veranschaulicht die Probencharakteristika noch einmal bildlich.



Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der zur Untersuchung der Abriebfestigkeit verwendeten Proben: Standardmaterialien zweier Hersteller, Material mit insgesamt erhöhtem Binderanteil, Material mit Binderüberzug, Referenzmaterial für Technikumsproduktion.

Da sich die Festigkeit pelletierter Zeolithe bei der Wasseraufnahme reduziert, werden die zu untersuchenden Proben vor jedem mechanischen Belastungstest zunächst in einem mit Wasser gesättigten Luftstrom adsorbiert. Auf diese Weise wird die maximale Wasserbeladung und damit die höchste Sensitivität in Bezug auf die Materialbeanspruchung erreicht.

### Abriebtest

Das hier angewendete Verfahren zur Bestimmung der Abriebeigenschaften orientiert sich an einer Versuchsvorschrift zur Qualitätssicherung eines Zeolithherstellers [76]. Zur Bestimmung des Abriebs dient ein Rüttelsieb der Firma Retsch, Typ AS 200 Basic. Von dem zu untersuchenden Material werden im adsorbierten Zustand ca. 100 g abgewogen und in ein Analysensieb mit 0,5 mm Maschenweite eingebracht. Zusammen mit einer Siebpfanne zur Aufnahme des Abriebs und einem gasdicht schließenden Deckel wird das Sieb auf dem Gerät eingespannt und 30 min lang bei einer Schwingungsamplitude von 1,6 mm gerüttelt.

Nach Ablauf des Rüttelintervalls wird die Siebpfanne entfernt und die Abriebmenge bestimmt. Dieser Prozess wird mehrfach wiederholt, um unterscheiden zu können, ob es sich bei dem entstehenden Abrieb um anfänglich den Pellets anhaftenden Staub handelt oder ob dieser kontinuierlich durch das Rütteln erzeugt wird.



Abbildung 3.2: Rüttelsieb zur Untersuchung der Abriebfestigkeit.

### Wasseraufnahme bei kontrollierter Luftfeuchte

Bei allen untersuchten Proben handelt es sich um Zeolith des Strukturtyps 13X. Dennoch können diese sich im Hinblick auf die Wasserdampf-Adsorptionseigenschaften unterscheiden. Dies liegt daran, dass der Massenanteil der aktiven Zeolith-Komponente aufgrund des variierenden Bindemittelanteils nicht identisch ist, auch das Si-Al-Verhältnis des Zeoliths selbst kann aufgrund von unterschiedlichen Synthesebedingungen von Hersteller zu Hersteller etwas abweichen.

Ein einfaches Maß für die Qualität eines Adsorbens für Wärmespeicheranwendungen ist die Bestimmung der Wasseraufnahmekapazität bei einem fest definierten Zustand hinsichtlich Temperatur und Wasserdampf-Partialdruck. Dies entspricht der Aufnahme *eines* Punktes der Wasserdampf-Adsorptionsisotherme. Derartige Verfahren sind gängige Praxis in der Forschung und bei Zeolithherstellern [21, 76].

Um dies experimentell zu realisieren, ist zunächst die Trockenmasse der Zeolithprobe zu bestimmen. Dazu wird das Material in einem Laborofen bei 400 °C über mindestens 2 h ausgeheizt und anschließend der Probenbehälter verschlossen. Dabei werden Wägegläser mit Schliffdeckel eingesetzt. Vor dem Wiegen wird die Probe in einem Exsiccator abgekühlt. Um währenddessen Adsorption von Wasserdampf aus der Umgebungsluft zu unterbinden, befindet sich in dem Gefäß desorbiertes Zeolith als Trocknungsmittel. Auf diese Weise wird der Wasserdampfpartialdruck im Exsiccator extrem abgesenkt, innerhalb der Abkühlzeit tritt deshalb aus kinetischen Gründen keine Veränderung der Wasserbeladung der Proben auf – unerwünschtes Wasser müsste trotz des sehr geringen treibenden Partialdichtegefälles in erheblichen Mengen durch den Schliffdeckel des Wägeglasses diffundieren (Abb. 3.3). Nach einer Abkühlzeit von mindestens 1 h wird der Exsiccator wieder geöffnet und die Wägegläser entnommen. Mittels einer Analysewaage lässt sich das Trockengewicht bis auf ca.  $5 \cdot 10^{-4}$  g genau bestimmen.

Zur Adsorption werden die Wägegläser wieder in den Exsiccator eingebracht und geöffnet. Ein zusätzliches Gefäß mit Schwefelsäure (Abb. 3.3) dient dazu, einen definierten Wasserdampf-Partialdruck zu erzeugen: Die Abhängigkeit des Dampfdrucks über Schwefelsäure von deren Konzentration und Temperatur ist gut bekannt [78], über Messung der Dichte lässt sich die gewünschte Konzentration präzise einstellen. Für die Versuche in dieser Arbeit

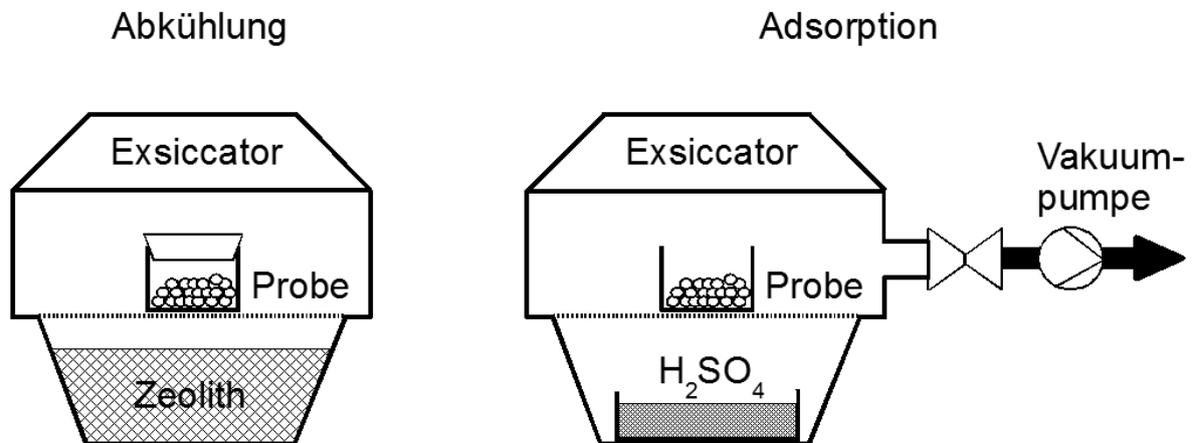


Abbildung 3.3: Versuchsanordnung zur Bestimmung des Wasserdampf-Adsorptionsgleichgewichts bei Raumtemperatur und definiertem Wasserdampf-Partialdruck.

wurde eine Dichte von  $1312 \text{ kg/m}^3$  gewählt, was einer Konzentration von 41 mol-% entspricht. Bei Raumtemperatur ( $20^\circ\text{C}$ ) beträgt der Wasserdampf-Partialdruck einer derartigen Lösung 12,9 mbar, für den relativen Druck  $P/P_0$  resultiert ein Wert von 0,55. Diese Wahl des Partialdrucks hat den Vorteil, dass die Adsorptionsisothermen von Zeolithen in diesem Bereich bereits sehr flach verlaufen, es ergibt sich deshalb eine hohe, gut messbare Beladung bei geringer Sensitivität hinsichtlich des Partialdrucks (Abb. 3.4). Der auf diese Weise bestimmte Wert stellt deshalb ein gutes Maß für die Wasseraufnahme in den Mikroporen des Zeolith selbst dar.

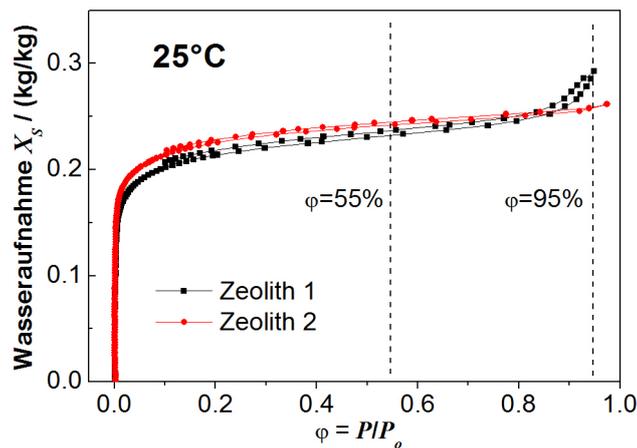


Abbildung 3.4: Lage des für die Bestimmung der Wasserdampfadsorption ausgewählten Punktes auf einer typischen Adsorptionsisotherme von Wasser an Zeolith.

In technischen Anwendungen, bei denen die Adsorption mit beinahe gesättigter Luft erfolgt, spielt jedoch auch die Kapillarkondensation eine Rolle ( $P/P_0 \rightarrow 1$ ). Auch dies wird aus Abbildung 3.4 deutlich: Bei  $P/P_0 = 0,55$  ermittelt man für den Zeolith „1“ eine etwas

geringere Beladungskapazität als für die Type „2“, im Bereich der Kapillarkondensation kehrt sich dies jedoch infolge eines unterschiedlichen Mesoporenvolumens um.

Um die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts zu beschleunigen, wird der Exsiccator bis zum Siedebeginn der Schwefelsäure evakuiert. Die Wartezeit bis zur Öffnung des Exsiccators und Bestimmung des Probengewichts im adsorbierten Zustand beträgt mindestens 24 h. Die Beladung berechnet sich abschließend als:

$$x_S = \frac{m_{ads} - m_{des}}{m_{des}} \quad (3.1)$$

Die beobachtete Reproduzierbarkeit des auf diese Weise ermittelten Wertes für  $x_S$  beläuft sich auf  $\pm 0,003$ .

### Adsorptionskinetik und Energiespeicherdichte

Die vorstehend beschriebene Messung der Wasseraufnahmefähigkeit liefert zwar eine aussagekräftige und verhältnismäßig einfach zu bestimmende Kennzahl, zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit eines Adsorbens in Wärmespeicheranwendungen ist diese jedoch allein nicht ausreichend. Aufgrund der verschiedenen Formgebungsverfahren unterscheiden sich die untersuchten Proben nicht nur im Massenanteil an aktivem Material, sondern möglicherweise auch in ihrer *Zugangsporenstruktur*, die ja maßgeblich vom Pelletierungsprozess bestimmt wird. Besonders augenscheinlich ist dies bei der Variante  $M_4$ , bei der die einzelnen Körner mit einer zusätzlichen Bindemittelschicht versehen sind: Es ist zu klären, ob es nicht infolgedessen zu einer starken Verschlechterung der Wasserdampfdiffusion in das Korn und zu einer Beeinträchtigung der Festbettcharakteristik beim Adsorptionsprozess kommt.

Um dies zu untersuchen, wurden für alle Materialien mit Hilfe des in Abb. 3.5 gezeigten Aufbaus Durchbruchkurven bei der Wasserdampfadsorption bestimmt. Die Versuchsanlage besteht dabei aus einem Gebläse mit regelbarem Durchsatz, einem Luftbefeuchter mit thermostatisiertem Wasserumlauf und einer nachgeschalteten Heizung. Durch Messung von Temperatur, Luftfeuchte und Absolutdruck im Anschlussstutzen des Volumenstromzählers kann der Luftmassenstrom  $\dot{M}_G = \rho_G \cdot \dot{V}_G$  aus dem gemessenen Volumenstrom  $\dot{V}_G$  und der Luftdichte  $\rho_G(P_{ges}, T_G, x_G)$  berechnet werden.

Das zu charakterisierende Adsorbens befindet sich in einer isolierten, zylindrischen Testkolonne mit 120 mm Innendurchmesser, die Schütthöhe beträgt ca. 140 mm. Die Temperaturen und Taupunkte am Ein- und Austritt des Festbetts werden gemessen und aufgezeichnet. Für die Temperaturmessung kommen dabei Pt100-Widerstandsthermometer zum Einsatz. Die Messunsicherheit wird in diesem Fall weniger durch die Sensorgenauigkeit, sondern vielmehr durch schwer quantifizierbare Einflüsse wie die Durchmischung des Luftstroms, Ankopplung des Sensors an das Fluid sowie Wärmeverluste zwischen Messstelle und Betteintritt bestimmt. Es ist deshalb mit einem Messfehler von mehreren Kelvin zu rechnen. Aus diesem Grund wurde streng darauf geachtet, alle Versuche bei möglichst gleichen Randbedingungen durchzuführen. Auf diese Weise ist die relative Vergleichbarkeit in jedem Fall gegeben. Die Taupunktmessung erweist sich deutlich weniger problematisch, hier kann von einer Genauigkeit von  $\pm 0,2^\circ\text{C}$  ausgegangen werden.

Nach der Befüllung der Testkolonne wird zunächst bei einer Temperatur von  $300^\circ\text{C}$  und einem Taupunkt von  $16^\circ\text{C}$  ein definierter Gleichgewichtszustand des Adsorbens mit niedriger Wasserbeladung eingestellt. Als Kriterium hierfür dient die Gleichheit des Taupunkts im Luftstrom am Ein- und Austritt der Kolonne. Anschließend wird die Testkolonne mit dem

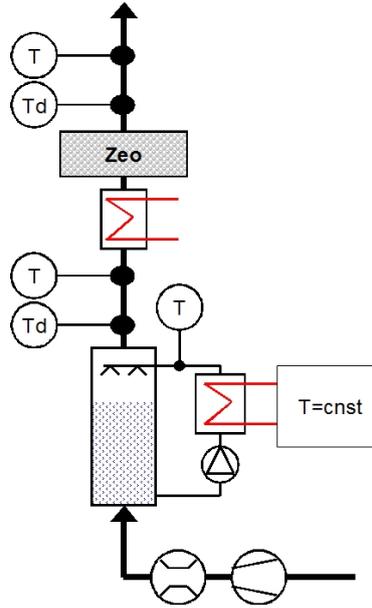


Abbildung 3.5: Versuchsaufbau zur Untersuchung der Adsorptionskinetik der Proben aus den Abriebtests.

Adsorbens ausgebaut, luftdicht verschlossen und auf Raumtemperatur abgekühlt. In diesem Zustand wird die Zeolith-Einwaage  $m_{Zeo,FB}$  auf einen für alle Proben einheitlichen Wert von 1000 g angepasst. Es ist jedoch davon auszugehen, dass in diesem Zustand aufgrund der niedrigeren Ausheiztemperatur im Vergleich zu dem im vorangegangenen Abschnitt 3.1.1 beschriebenen Exsiccatorversuch noch eine gewisse Restbeladung des Zeoliths vorhanden ist, vermutlich im Bereich von 1–2 %. Eine höhere Desorptionstemperatur kann mit dem Aufbau jedoch aus technischen Gründen nicht realisiert werden.

Die solchermaßen vorbereitete Adsorptionskolonne wird wieder in die Versuchsanlage eingesetzt. Der Adsorptionsschritt erfolgt mit annähernd gesättigter Luft bei einem Taupunkt von  $16\text{ }^{\circ}\text{C}$  und einem Luftmassendurchsatz  $\dot{M}_G$  von  $6,8\text{ kg/h}$ , dabei werden wiederum die Temperaturen und Taupunkte vor und hinter dem Festbett aufgezeichnet.

Die Regelgenauigkeit des Luftdurchsatzes beträgt  $\pm 0,1\text{ m}^3/\text{h}$ , der Taupunkt am Kolonnen-eintritt wird auf  $\pm 0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$  konstant gehalten. Die Variation der Lufttemperatur beläuft sich auf  $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$  während der Desorption und  $\pm 0,3\text{ }^{\circ}\text{C}$  beim Adsorptionsvorgang.

Die bei der Adsorption aufgezeichneten Durchbruchkurven werden zur Beurteilung der Adsorbenzien herangezogen. Um kleinere Ungenauigkeiten zu kompensieren, die z. B. durch Änderungen der Raumtemperatur zwischen den einzelnen Versuchen entstehen, werden für das Festbett Wärme- und Wassermassenbilanzen erstellt. Für den Vergleich der einzelnen Messergebnisse werden also nicht die absoluten Temperaturen und Luftfeuchtigkeiten am Betteintritt verglichen, sondern die vom Adsorbens abgegebene Wärmeleistung  $\dot{Q}_{FB}$  bzw. die pro Zeiteinheit aufgenommene Wassermenge  $\dot{M}_{H_2O,ads}$ :

$$\dot{Q}_{FB} = \dot{M}_G \cdot c_{p,G,aus} \cdot (T_{G,aus} - T_{G,ein}) \quad (3.2)$$

$$\dot{M}_{H_2O,ads} = \dot{M}_G \cdot (x_{G,aus} - x_{G,ein}) \quad (3.3)$$

Durch Integration der Gleichung 3.2 kann mit der Einwaage  $M_{Zeo,FB}$  die Energiespeicherdichte  $\rho_Q$  gemäß Gleichung 2.48 ermittelt werden.

Für technische Zwecke ist es in der Regel angebracht, eine *nutzbare Speicherdichte* zu definieren: Dabei wird die Auswertung auf das Zeitintervall beschränkt, während dem die Wärmeleistung einen bestimmten Schwellwert überschreitet. Die Austrittstemperatur am Bettende muss also über der angestrebten Nutztemperatur liegen. Für die Auswertung der Speicherdichten in diesem Kapitel wurde eine thermische Mindestleistung von 50 W gefordert, was einem Temperaturhub von rund 26 °C entspricht.

Die Integration der gemessenen Daten zur Wasserbeladung nach Gleichung 3.3 liefert einen rechnerischen Wert für die unter Betriebsbedingungen, also nahe der Sättigung erreichte Wasserbeladung des Adsorbens  $x_S$ :

$$x_S = \frac{1}{M_{Zeo,FB}} \int_{t_{start}}^{t_{stop}} \dot{M}_{H_2O,ads} dt \quad (3.4)$$

Ein zusätzliches Maß für die insgesamt adsorbierte Wassermenge ergibt sich durch Auswiegen der Testkolonne nach dem Adsorptionsschritt. Der Vergleich zwischen dem experimentell bestimmten Wert und dem Rechenergebnis dient zur Prüfung der Präzision der Messung. Die Abweichung der Ergebnisse beider Verfahren von dem jeweils aus beiden Werten gebildeten Mittel beträgt bis zu 7,5 %.

### 3.1.2 Ergebnisse

Im Abriebversuch zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen den Proben (Abb. 3.6): Das Material M2 schneidet hier deutlich besser ab als das Produkt M1 des anderen Herstellers, im betrachteten Intervall von 8 Rüttelzyklen mit insgesamt 4 h Dauer unterscheidet sich die Abriebmenge der beiden Proben um den Faktor 2. Gegen Ende des betrachteten Testzeitraums nähern sich die Abriebmengen pro Testzyklus jedoch einander an, möglicherweise ist die erhöhte Gesamtabriebmenge im Fall des Materials M1 deshalb auf eine vermehrte Anhaftung von Staub auf den Adsorbenspellets dieses Typs zurückzuführen.

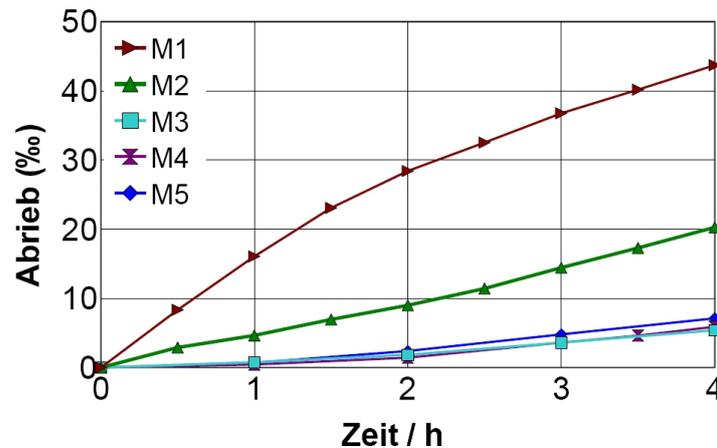


Abbildung 3.6: Gegenüberstellung der Ergebnisse des Nassabriebtests mit dem Rüttelsieb.

Die modifizierten Materialien M3 und M4 zeigen nochmals deutlich bessere Testergebnisse, die Gesamtabriebmenge beträgt nur etwa 1/4 im Vergleich mit Probe M2. Untereinander sind die beiden Variationen kaum unterscheidbar. Allerdings ergeben sich auch für das Vergleichsmaterial M5 mit gleicher Zusammensetzung wie beim Serienprodukt M2 beinahe ebenso gute Werte. Dies muss dahingehend interpretiert werden, dass neben dem Mengenverhältnis Zeolith/Bindemittel offensichtlich auch andere Details des Verformungsprozesses Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften nehmen, denkbar sind z. B. Unterschiede zwischen Serienfertigung und Technikumsmaßstab hinsichtlich Temperatur und/oder Expositionszeit bei der so genannten „Kalzinierung“, dem abschließenden Sinterschritt. Auch der Eintrag an mechanischer Energie während der Granulierung beeinflusst die Dichte des erzeugten Korns und damit die mechanischen und kinetischen Eigenschaften des Produkts [79], auch hierdurch ergeben sich mögliche Unterschiede.

Die erste Spalte in Tabelle 3.2 gibt die Ergebnisse zur Bestimmung der Wasseraufnahmekapazität bei kontrollierter Luftfeuchte wieder. Vergleicht man zunächst die Standardprodukte der beiden Hersteller, M1 und M2, so zeigt das Material M2 eine etwas geringere Wasseraufnahme. Ein detaillierter Blick auf die Proben M3 bis M5 belegt jedoch, dass daraus nicht unbedingt auf einen Unterschied im Zeolithanteil geschlossen werden kann:

So zeigt das Referenzmaterial M5 aus der Technikumsanlage im Vergleich zum Serienprodukt M2 des gleichen Herstellers ebenfalls eine um 1,4 Prozentpunkte signifikant höhere Beladungskapazität, obwohl beide Adsorbentien den gleichen Bindemittelanteil aufweisen. Insofern wird das Ergebnis des Abriebversuchs dahingehend bestätigt, dass sich die Materialien aus Technikums- und Serienprozess trotz gleicher Rezeptur doch erheblich unterscheiden. Die wahrscheinlichste Ursache für die beobachtete Diskrepanz der Wasseraufnahme ist ein erhöhtes Mesoporenvolumen im Fall des Technikumsprozesses. Der Grenzwert für den Porendurchmesser, damit es unter den Versuchsbedingungen im Exsiccator bereits zu Kapillarkondensation kommt, beträgt Gleichung 2.5 zufolge 3,6 nm. Die beobachtete erhöhte Wasserbeladung ist deshalb ein Indiz für ein größeres Porenvolumen des Materials M5 in diesem Bereich.

| Probe | $x_S$            | $x_S$               | $\rho_Q$ |
|-------|------------------|---------------------|----------|
|       | $\varphi = 0,55$ | $\varphi \approx 1$ | Wh/kg    |
| M1    | 26,4 %           | 28,3 %              | 190      |
| M2    | 25,7 %           | 29,1 %              | 199      |
| M3    | 25,0 %           | 27,1 %              | 192      |
| M4    | 26,4 %           | 28,5 %              | 202      |
| M5    | 27,1 %           | 29,0 %              | 216      |

Tabelle 3.2: Wasseraufnahme der einzelnen Proben unter statischen Bedingungen im Exsiccator (55 % r. F., Raumtemperatur) sowie unter Betriebsbedingungen ( $\varphi \approx 1$ ). Man beachte auch die für beide Verfahren unterschiedlichen Desorptionsbedingungen. Die angegebene Speicherdichte  $\rho_Q$  bezieht sich auf eine nutzbare Wärmeleistung von  $>50$  W.

Diese Deutung wird durch den Befund untermauert, dass selbst die Beladungskapazität der Probe M3 mit erhöhtem Binderanteil noch im Bereich des Wertes für das Serienprodukt M2 liegt: Angesichts der um 10 % verringerten Menge an aktivem Material pro kg Adsorbens wäre ein Einbruch der Wasserbeladung gleicher Größenordnung, d. h. um etwa 2,5 Prozentpunkte zu erwarten. Offensichtlich führen die Verfahrensparameter des Technikumsprozesses zu einer systematischen Vergrößerung des Wasseraufnahmevermögens. Die Adsorptionskapazität der

Probe M4, welche abgesehen von einem dünnen Überzug die gleiche Grundzusammensetzung wie M5 aufweist, erreicht entsprechend einen Wert deutlich über dem des Materials M3.

Abbildung 3.7 zeigt die im Kinetikversuch gemessenen Durchbruchkurven der Proben M1 und M2, d. h. der beiden Serienprodukte verschiedener Hersteller. Die Adsorption erfolgt dabei mit bis zur Sättigung befeuchteter Luft. Auf der Ordinate sind die aus den gemessenen Temperatur- und Taupunktwerten berechneten Wärme- und Stoffbilanzwerte über das Festbett aufgetragen, also die vom Adsorbens abgegebene Wärmeleistung und die pro Zeiteinheit aufgenommene Wassermenge.

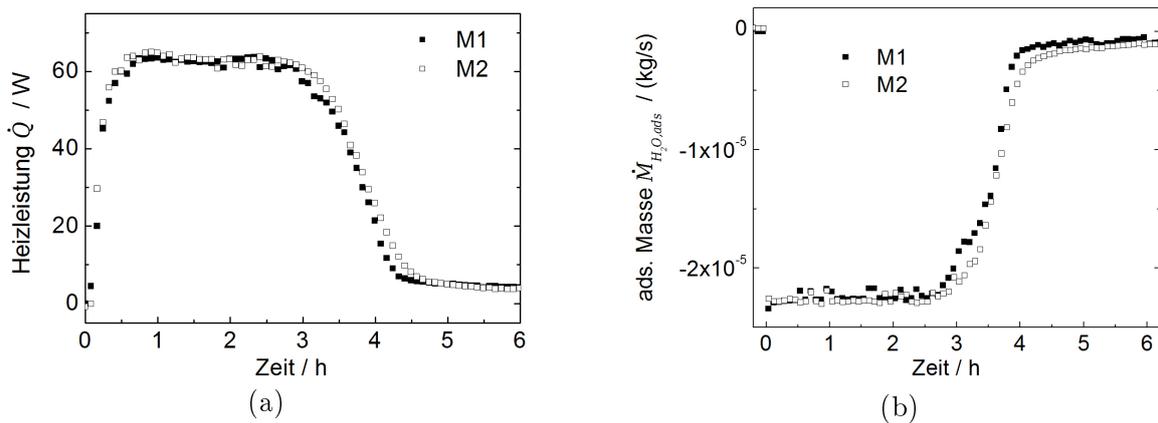


Abbildung 3.7: Vergleich der Durchbruchkurven bei der Adsorption für die Materialien M1 und M2 aus der Serienproduktion zweier Hersteller. a) Temperaturverlauf, b) Konzentrationsfront.

Bei beiden Adsorbentien beginnt der Anstieg der Wasserbeladung am Betaustritt gleichzeitig. Dies deutet auf einen in beiden Fällen sehr ähnlichen Anteil an aktiver Komponente im Pellet hin. Die integral aufgenommene Wassermenge ist im Fall des Materials M2 etwas größer (vgl. Tabelle 3.2, Spalte 2). Dies entspricht genau der umgekehrten Reihenfolge wie bei der Ermittlung der Sorptionskapazität im Exsiccator (Tab. 3.2, Spalte 1). Hier kommen vermutlich Unterschiede in der Mesoporenverteilung und daraus resultierend eine unterschiedlich stark ausgeprägte Kapillarkondensation zum Tragen, da die Adsorption im hier vorliegenden Fall der Testkolonne aus einem nahezu gesättigten Luftstrom erfolgt (vgl. Abb. 3.4). Hinsichtlich der Eignung für den technischen Einsatz als Wärmespeichermaterial können beide Materialien als gleichwertig gelten: Für die nutzbare Energiespeicherdichte bei einer Heizleistung  $> 50$  W ergeben sich Werte von 190 bzw. 199 Wh/kg (Tabelle 3.2, Spalte 3) – der Unterschied von knapp 5 % liegt im Bereich der Messunsicherheit, wenn man als deren Maßstab die Diskrepanzen zwischen der integralen Wassermassenbilanz und dem Auswiegen der Kolonne heranzieht.

Zur detaillierteren Untersuchung der Auswirkung von Unterschieden beim Formgebungsprozess auf die Adsorptionseigenschaften werden in Abbildung 3.8 die Ergebnisse der Proben M2 bis M5 verglichen: Bei der Variante M3 mit erhöhtem Binderanteil von 25 % erfolgt der Durchbruch der feuchten Luft erheblich früher, aufgrund des geringeren Anteils an aktiver Zeolith-Komponente ist dieser Befund auch augenscheinlich nachzuvollziehen.

Die Materialien mit gleichem Binderanteil von 17 % im Korn, M2, M4 und M5, zeigen in Bezug auf die Wasserbilanz sehr ähnliches Verhalten. Da auch die Varianten M4 und M5 kaum zu unterscheiden sind, kann der Schluss gezogen werden, dass sich der Binderüberzug im Fall des Materials M4 praktisch nicht auf das Adsorptionsverhalten auswirkt.

Was die thermische Leistung des Festbetts betrifft, so fällt die Differenz zwischen den Ma-

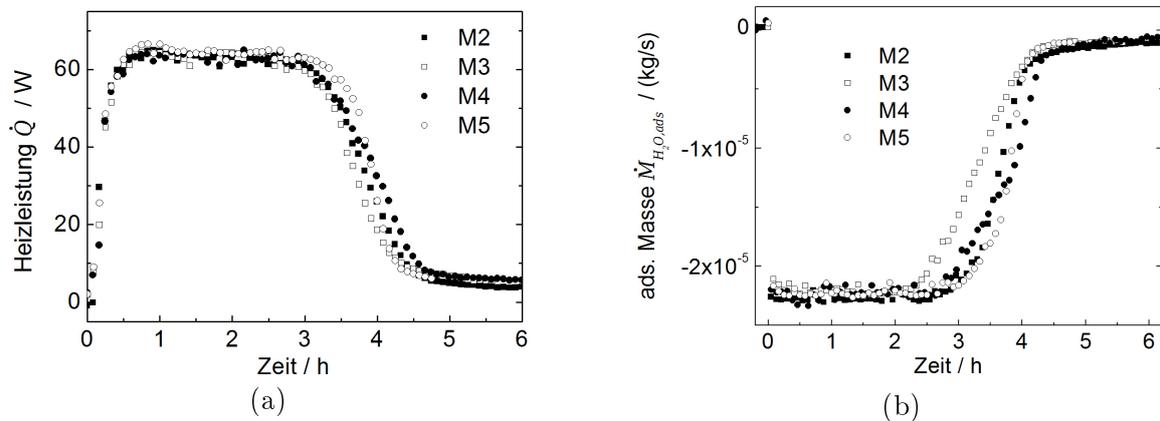


Abbildung 3.8: Vergleich der Adsorptions-Durchbruchkurven der Materialien M2 aus der Serienproduktion sowie M3-M5 mit unterschiedlichem Bindergehalt aus einer Technikumsanlage des gleichen Herstellers. a) Thermische Leistung, b) pro Zeiteinheit adsorbierte Wassermenge.

Materialvarianten weniger markant aus. Dies überrascht insofern, als auch bei dem Adsorbens M3, welches einen geringeren Zeolithanteil aufweist, trotz des vorzeitigen Durchbruchs der Beladungsfront zunächst kein Einbruch der abgegebenen Heizleistung feststellbar ist. Im Zuge der quantitativen Auswertung ist der entsprechende Effekt jedoch sichtbar: Beim Vergleich der nutzbaren Energiespeicherdichten im Leistungsbereich  $>50$  W weist die Probe M3 mit  $192$  Wh/kg das schlechteste Ergebnis auf (Tabelle 3.2, Spalte 3). Der Unterschied zum besten Material M5 beträgt mit  $24$  Wh/kg über  $10\%$ . Dies entspräche in etwa dem zu erwartenden Unterschied auf Grund des höheren Bindemittelanteils. Auch bei dieser Auswertungsmethode fällt jedoch die Diskrepanz zwischen der im Technikumsprozess hergestellten Probe M5 und dem von der Rezeptur her identischen Standardmaterial M2 ins Auge. Wie für die Wasseraufnahme spielen offensichtlich auch für die Energiespeicherdichte neben dem Bindemittelanteil noch andere Parameter des Herstellungsprozesses eine Rolle. Angesichts dieses Umstands sowie eingedenk der nicht unerheblichen Bestimmungsunsicherheit bei der Bildung der integralen Bilanzen kann keines der Materialien den anderen gegenüber als deutlich besser bezeichnet werden. Was das Sorptionsverhalten betrifft, so erscheinen alle untersuchten Adsorbentien für den Einsatz in Sorptionswärmespeichersystemen in gleicher Weise gut geeignet.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass hinsichtlich der Abriebfestigkeit deutliche Unterschiede zwischen zeolithischen Adsorbentien des gleichen Strukturtyps von verschiedenen Herstellern bestehen. Für den Einsatz in diesbezüglich sensiblen Anwendungen sind deshalb entsprechende Vorversuche zur Materialauswahl empfehlenswert. Der Ansatz, die mechanische Belastbarkeit durch eine Erhöhung des Binderanteils bzw. durch eine Oberflächenvergütung zu erhöhen, erweist sich prinzipiell als erfolgversprechend: Durch beide Maßnahmen kann die Abriebfestigkeit in ähnlichem Maß gesteigert werden. Die Variante des Überzugs aus reinem Bindemittel ist dabei insofern vorzuziehen, als dadurch die Gesamtmenge an aktivem Zeolith im Festbett und somit auch die Energiespeicherdichte weniger stark reduziert wird. Allerdings wirken sich andere Parameter des Formgebungsprozesses offensichtlich mindestens genauso stark auf die mechanischen Eigenschaften des Adsorbens aus wie der Bindemittelgehalt. Die Sorptionseigenschaften werden demzufolge neben der Rezeptur auch vom Herstellungsverfahren beeinflusst.

## 3.2 Abriebeffekte in bewegten Festbettschüttungen

Im vorangegangenen Abschnitt wurde die Abriebfestigkeit verschiedener zeolithischer Adsorbentien bei Vibrationsbelastung untersucht. Beim Einsatz in Festbettadsorbern sind die Adsorbentpellets jedoch einer zusätzlichen Druckbelastung durch das Eigengewicht des Adsorbentens ausgesetzt: Wie in Kapitel 2.9.2 geschildert, kann die Schütthöhe in Festbettadsorbern mehrere Meter betragen. Dies trifft auch im Fall von Wärmespeicheranwendungen zu, sodass für eine korrekte Beurteilung der Auswirkungen von Stößen und Erschütterungen auf mobile Sorptionswärmespeicher neben reinen Abriebversuchen auch die Auflast der Festbettschüttung selbst berücksichtigt werden muss. Hinzu kommt eine mögliche Beeinträchtigung der Funktion des Systems durch Bruch oder Abrieb der Adsorbentpellets: Die Bildung von Staub oder Bruchstücken kann eine Erhöhung des Druckverlustes bei der Durchströmung des Festbetts zur Folge haben, im Extremfall bis hin zur vollständigen Verblockung. Im folgenden Abschnitt werden deshalb die Auswirkungen von mechanischem Stress durch Vibration auf Festbetten untersucht.

### 3.2.1 Experimentelle Herangehensweise

Um den Einfluss von Unterschieden in der Abriebfestigkeit verschiedener Adsorbentien auf das Verhalten im Festbett zu untersuchen, wurden Zeolith 13X Pellets aus der Serienproduktion zweier verschiedener Hersteller verglichen, entsprechend den Proben M1 und M2 des vorangegangenen Kapitels (vgl. Tabelle 3.1).

Die Versuche wurden an Festbetten mit 50 mm Durchmesser und Schütthöhen von 0,75 m, 1,5 m und 2 m durchgeführt, wobei jeweils zwei Versuchsröhre der unterschiedlichen Längen mit den beiden zu vergleichenden Materialien befüllt wurden. Um die in Bezug auf Abriebeffekte besonders kritische Situation in adsorbiertem Zustand nachzubilden, wurden die Adsorbentien mit gesättigter feuchter Luft bis zum Erreichen der maximalen Wasserbeladungskapazität durchströmt.



Abbildung 3.9: Rütteltisch zur Prüfung der Auswirkungen von Beschleunigungsbelastungen auf unterschiedlich hohe Festbettschüttungen.

Zur Prüfung der mechanischen Beanspruchung diente ein Rütteltisch, der auch zur Qualitätsprüfung von Transportverpackungen dient<sup>1</sup>. Dazu wurden die Versuchsrohre gemeinsam in einem Gestell montiert und dieses auf dem Rütteltisch befestigt (Abb. 3.9).

Die Versuchsbedingungen orientieren sich dabei an Norm DIN EN ISO 22247 zur Stabilitätsprüfung von Verpackungen beim LKW-Transport: 30 min Rüttelbeanspruchung bei einer Beschleunigung von 0,5 bis 1,1 g gelten dabei als Test, ob ein Prüfling 1000 km Transportweg im innereuropäischen Straßenverkehr ohne Schaden übersteht [80]. Als mögliche Prüfergebnisse kommen dabei üblicherweise nur „bestanden“ und „nicht bestanden“ vor. Es handelt sich demnach eigentlich *nicht* um ein Verfahren zur beschleunigten Alterung: Ein solches müsste die im realen Einsatz auftretenden Schädigungen im Zeitraffer nachvollziehen und daraus die Ableitung eines quantitativen Zusammenhangs zwischen den Prüflingeigenschaften und der Einsatzdauer – d. h. in diesem Fall der LKW-Fahrleistung – ermöglichen. Für die Untersuchung der prinzipiellen Auswirkungen von Stößen und Vibrationen auf Festbetten scheint die Methode dennoch zweckmäßig. Die Experimente wurden bei einer Rüttelfrequenz  $f$  von 10 Hz mit einer Schwingungsamplitude  $x_0$  von 2,7 mm durchgeführt, daraus resultiert eine Beschleunigung  $a_0 = (2\pi f)^2 x_0$  von  $10,7 \text{ m/s}^2$ , was 1,1 g entspricht.

Die Testrohre wurden zwei Rüttelintervallen von 30 min ausgesetzt. Zur Untersuchung der Abriebeffekte wurde für die einzelnen Schüttungen nach jedem Rüttelvorgang die Menge des im Rohrboden angesammelten Staubs bestimmt. Nach Abschluss der Testreihe wurden die Versuchsrohre der Länge nach aufgeschnitten und auf Pelletbruch und Staubansammlungen innerhalb des Festbetts kontrolliert.

Als Kriterium für Setzungs- und Verblockungseffekte wurde der Druckverlust über die Festbetten vor und nach dem Vibrationstest bestimmt. Zu diesem Zweck kam ein drehzahlge-regeltes Gebläse mit angeschlossenem Volumenstromzähler (Fa. Elster, Messgenauigkeit  $\pm 3\%$  vom Messwert) zum Einsatz. Der Volumenstrom wurde bei  $1 \text{ m}^3/\text{h}$  konstant gehalten und der Druckverlust zwischen Betteintritt und Umgebung mit verschiedenen Differenzdrucksensoren (Fa. Greisinger, Messgenauigkeit  $\pm 0,17$  mbar im Bereich bis 25 mbar bzw.  $\pm 2,1$  mbar für Drücke über 25 mbar) bestimmt. Die Ablesegenauigkeit des Druckmesswerts beträgt  $\pm 0,1$  mbar für alle Sensoren.

Zur Auswertung der Druckverlustmessung wird die Molerus-Gleichung 2.64 herangezogen. Nach dieser Beziehung wird der Druckverlust bei der Durchströmung des Festbetts maßgeblich durch zwei geometrische Parameter bestimmt, Partikeldurchmesser  $d_P$  und Porosität  $\Psi$ . Der einzusetzende *effektive* Pelletdurchmesser wird dabei durch die Korngrößenverteilung festgelegt und ändert sich infolge von Abrieb nur wenig, während aufgrund des erzeugten Staubs eine zunehmende, deutliche Verringerung des Hohlraumanteils der Schüttung zu erwarten ist. Der für die getesteten Adsorbenzien maßgebliche effektive Pelletdurchmesser wurde deshalb anhand von kleinen Laborkolonnen (Durchmesser 120 mm, Höhe 100 mm) experimentell bestimmt. Der für  $d_{P,\text{eff}}$  bei Anwendung von Gleichung 2.64 einzusetzende Wert ergibt sich dabei durch simultane Parameteranpassung an den gemessenen Druckverlust bei verschiedenen Durchsätzen. Durch Einrütteln der Schüttung mit dem in Abschnitt 3.1.1 beschriebenen Gerät wurde dabei eine optimale Packungsdichte angestrebt (Abb. 3.10). Ein derartiger, kontrollierter Einrüttelprozess ist bei der Befüllung der Testrohre für den Belastungsversuch aus apparativen Gründen jedoch nicht möglich.

---

<sup>1</sup>Die entsprechenden Versuche wurden am Fraunhofer Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung (IVV) in Freising durchgeführt.

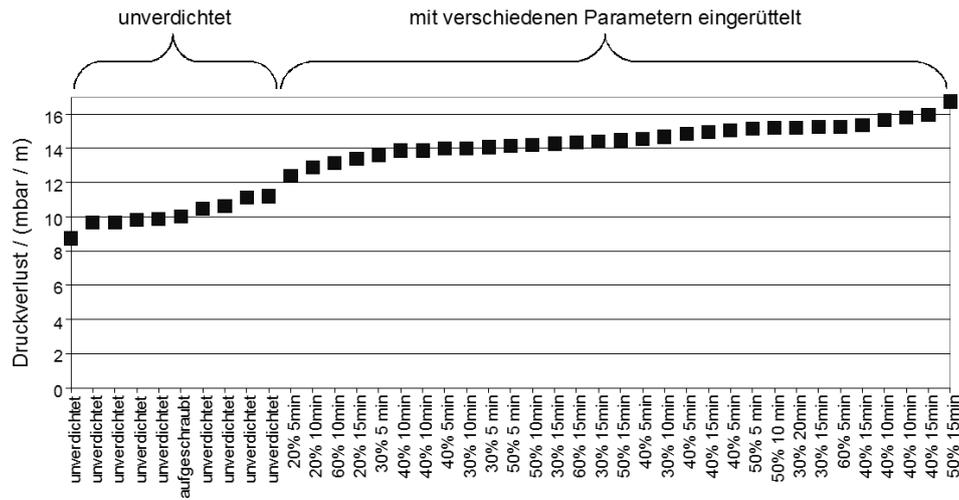


Abbildung 3.10: Erhöhung des spezifischen Druckverlustes eines Festbetts (Material M1, Leerrohrgeschwindigkeit 0,17 m/s) durch Einrütteln mit verschiedenen Amplituden und über unterschiedliche Intervalle.

### 3.2.2 Ergebnisse

Bereits bei der Bestimmung des spezifischen Druckverlustes der neu befüllten Versuchsröhre fällt auf, dass der Wert für das Adsorbens M2 den des Materials M1 deutlich übertrifft (vgl. Abb. 3.11). Dies lässt auf eine etwas andere Korngrößenverteilung und einen etwas kleineren Effektivdurchmesser der Pellets im Fall von Probe M2 schließen. Dabei tritt jedoch auch eine erhebliche Streuung der Messergebnisse für die verschiedenen Rohrlängen auf, dieser Effekt ist insbesondere für das Material M1 ausgeprägt.

Die Ursachen hierfür sind nicht ganz klar, es ist aber ein Zusammenhang mit dem Befüllungsvorgang denkbar: Bereits die anfängliche Verdichtung nach dem Einbringen des Zeolith in ein Festbett schwankt deutlich. Dies illustriert Abbildung 3.10 recht anschaulich, durch Rütteln kann der Druckverlust gegenüber einer lockeren Schüttung um bis zu 60 % zunehmen. Auch beim Einrütteln ergeben sich je nach Vorgehensweise noch erhebliche Schwankungen von rund 10 %, sodass sich keine klar definierte „verdichtete Schüttung“ herstellen lässt.

Bereits der anfängliche Druckverlust der ohne besondere Verdichtungsmaßnahmen befüllten Testrohre übersteigt jedoch deutlich den Wert, den man für ein verdichtetes Festbett auf der Basis der Vorversuche über die Molerus-Gleichung berechnet (Abb. 3.11). Dies ist möglicherweise zum Teil auf eine etwas zu niedrige Anzeige des Volumenstromzählers zurückzuführen, da am unteren Ende des Messbereichs gearbeitet wird und Turbinenradzähler in diesem Fall dazu tendieren, den tatsächlichen Durchfluss zu unterschätzen. In der Kolonne läge dann eine etwas höhere Leerrohrgeschwindigkeit vor, als bei der Berechnung zu Grunde gelegt wurde, was eine Erhöhung des Druckverlustes zur Folge hat. Es ist dennoch davon auszugehen, dass in den Kolonnen für den Rütteltest bereits ein Ausgangszustand hoher Packungsdichte vorliegt, da der spezifische Druckverlust für lockere Schüttungen in den Vorversuchen ja nochmals deutlich geringer ausfiel.

Infolge der Vibration auf dem Rütteltisch steigt der Druckverlust bei beiden Materialien

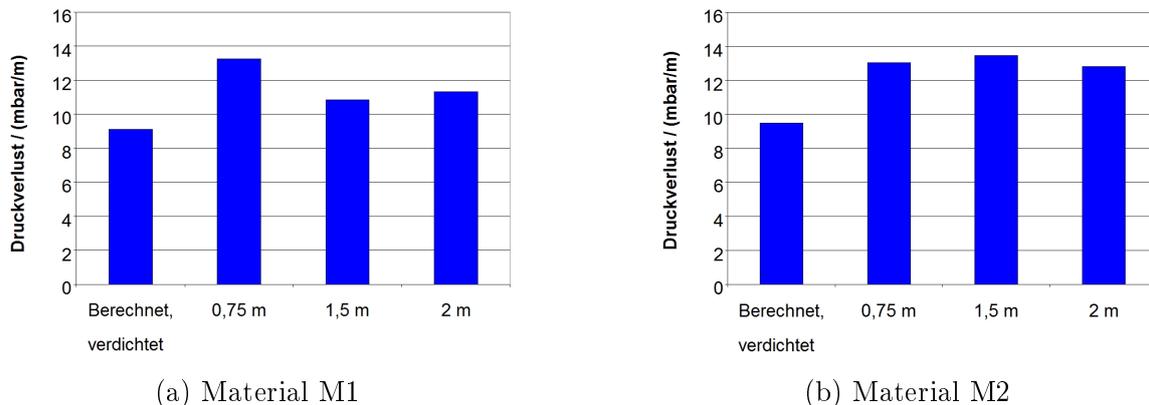


Abbildung 3.11: Berechneter und gemessener spezifischer Druckverlust der Testrohre nach der Befüllung.

und für alle Schütthöhen deutlich an (vgl. Abb. 3.12). Bei Material M1 ist dieser Effekt erheblich stärker ausgeprägt, hier beträgt der Zuwachs gegenüber dem Ausgangswert für alle Rohrlängen zwischen 45 und 70 %. Demgegenüber erhöht sich der Druckverlust der mit dem Adsorbens M2 befüllten Rohre nur um 7 bis 17 %. Nach dem Rüttelvorgang weist damit das Material M2 einen insgesamt niedrigeren Druckverlust als das Konkurrenzprodukt auf.

Die Schütthöhe wirkt sich in der Zusammenschau der Ergebnisse für beide Adsorbentien nicht systematisch auf die Zunahme des Druckverlustes aus, das Eigengewicht des Festbettes ist deshalb offensichtlich nur von geringer Bedeutung für die mechanisch induzierten Veränderungen in der Schüttung. Eine Wiederholung des Rüttelvorgangs bewirkt einen weiteren Anstieg des Druckverlustes, der Zuwachs fällt jedoch bei weitem geringer aus als beim ersten Durchgang. Dies kann zwei mögliche Ursachen haben: Zum einen geht beim ersten Belastungstest die Schütthöhe um einige Zentimeter zurück, sodass die Adsorbenssäule frei zwischen den Sieben der oberen und unteren Festbetteinspannung beweglich ist. Vor dem Wiederholungsdurchgang wurde die Einspannung neu justiert und damit die Bewegungsfreiheit der Adsorbenspellets gegeneinander deutlich eingeschränkt. Dies reduziert die Reibung innerhalb des Festbettes und damit potenziell auch den Abrieb. Die Tatsache, dass die Schütthöhe zunächst abnimmt, ist jedoch auch ein Indiz dafür, dass sich das Festbett zunächst *setzt*, d. h. es kommt zu einer weiteren Erhöhung der Packungsdichte der Pellets.

Vergleicht man die Ergebnisse zum Druckverlust mit den Beobachtungen zum Nassrieb auf der Siebwurfmaschine in Abschnitt 3.1.2, so zeigt sich, dass das Material M1, welches beim Rütteln einen besonders starken Anstieg des Druckverlustes aufweist, auch anfälliger für Abrieb ist. Es liegt deshalb nahe, auch die Staubbildung durch Reibung der Adsorbenspellets aneinander für den steigenden Strömungswiderstand verantwortlich zu machen.

Untersucht man die Auffangschalen an den Rohrenden nach dem Rüttelvorgang, so ist jedoch festzustellen, dass es dort nur zu einer sehr geringen, kaum messbaren Bildung von Staubansammlungen kommt. Dies ist angesichts der doch erheblichen Abriebmengen im Laborversuch mit der Siebwurfmaschine in Abschnitt 3.1.2 etwas überraschend. Schneidet man die Testrohre jedoch seitlich auf, so findet man erhebliche Staubanhaftungen an den Pellets innerhalb der Festbettschüttungen. Hierin ist auch die Erklärung für die Zunahme des Druckverlustes infolge des Rütteltests zu suchen, der sich bildende Abrieb verbleibt innerhalb der Schüttung und bewirkt dort eine Reduktion des Lückenvolumens in den Zwischenräumen der

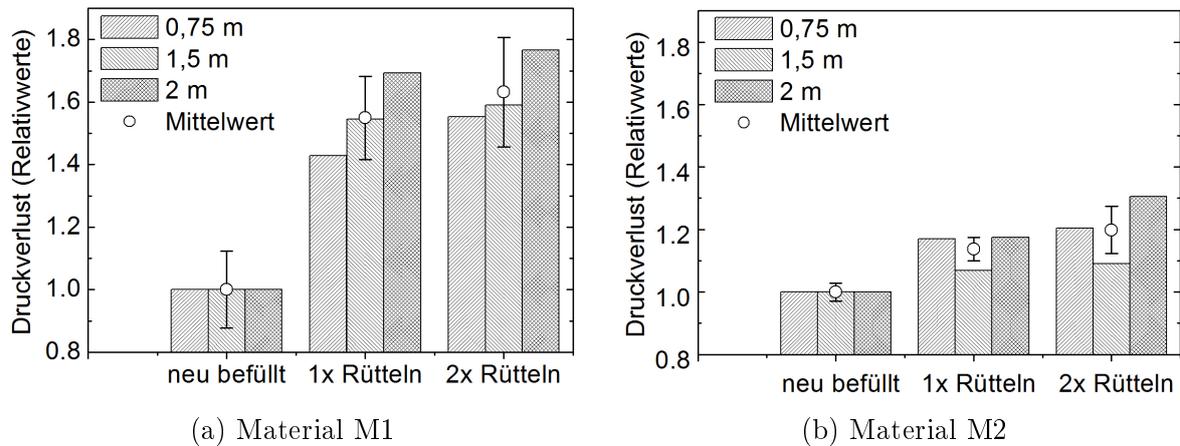


Abbildung 3.12: Entwicklung des spezifischen Druckverlustes für verschieden hohe Festbett-schüttungen beim Belastungstest. Säulen: Relativwerte für die einzelnen Rohrlängen, bezogen auf den jeweiligen Druckverlust nach Befüllung. Kreise: Mittelwert über alle drei Rohre, bezogen auf den Mittelwert nach Befüllung.

Pellets. Zusätzliche Setzungseffekte sind nicht auszuschließen, diese verstärken die Tendenz zu abnehmendem Hohlraumanteil und steigenden Druckverlusten.

Ein weiterer Befund ist die Feststellung, dass es in der Schüttung auch nach dem Rüttelversuch *keine* auffällige Häufung *zerbrochener* Pellets auftritt. Für den Einsatz in mobilen Sorptionswärmespeichersystemen ist dies positiv zu werten, da auf diese Weise die Menge an aktivem Material in der Schüttung auch unter Belastung durch Vibration praktisch unverändert bleibt. Die Zunahme des Druckverlustes muss jedoch bei der Auslegung entsprechender Systeme durch ausreichende Bemessung der Gebläseleistung berücksichtigt werden.



Abbildung 3.13: Seitlich aufgeschnittenes Rohr einer 75 cm Festbettschüttung nach dem Belastungstest. Es ist kein Bruch von Pellets feststellbar.

### 3.3 Übertragbarkeit der Laborergebnisse auf reale Systeme

Die Versuchsparameter der im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Rüttelprüfung orientieren sich an Prüfnormen für den Logistikbereich. Es handelt sich dabei jedoch um eine reine Zuverlässigkeitsprüfung, die keine quantitative Korrelation mit der auftretenden Schädigung in einer tatsächlichen Einsatzsituation ermöglicht. Zur Überprüfung der Aussagekraft der Laborversuche wurde deshalb ein Langzeitexperiment unter realitätsnahen Bedingungen durchgeführt.

#### 3.3.1 Experimentelle Herangehensweise

Die zu prüfende Einsatzsituation bezieht sich auf den LKW-Transport großer mobiler Speichermodule (vgl. Abschnitt 2.2.3): In dieser Situation werden Festbetten mit Schütthöhen von mehreren Metern im Verlauf mehrerer Jahre häufig umverladen und über kurze bis mittlere Strecken auf der Straße transportiert [7].

Für einen Langzeittest wurde analog zum Vorgehen im vorangegangenen Abschnitt 3.2 Testrohre von 0,75, 1,5 und 2 m Länge mit den zwei Adsorptionsmaterialien M1 und M2 befüllt und unter gesättigten Bedingungen adsorbiert. Angesichts der Erfahrungen des Laborversuchs wurden die Festbetten mit einer *elastischen* Einspannung versehen, um eine makroskopische Bewegung der gesamten Adsorbenssäule im Rohr auch bei Veränderungen der Schütthöhe zu unterbinden. Bei allen Testrohren wurde der Druckverlust nach dem Füllvorgang ermittelt, anschließend erfolgte die Montage in einem Gestell am Führerhaus eines LKW (Abb. 3.14).



Abbildung 3.14: Montage verschieden hoher Festbettschüttungen ans Führerhaus eines LKW zur Beurteilung der mechanischen Langzeitstabilität.

Die Befestigungsposition ist dabei insofern etwas problematisch, als die Fahrerkabine eine bessere Federung als der Lastanhänger aufweist. Dieser Umstand ist jedoch, im Interesse einer nennenswerten Fahrleistung innerhalb des Versuchszeitraums sowie aufgrund der Erfordernis, die Alltagsarbeit des LKW durch den Versuchsaufbau nicht zu beeinträchtigen, unvermeidbar.

Nach einem Zeitraum von 12 Monaten, mit einer Fahrleistung von rund 35000 km, wurden die Testrohre vorsichtig demontiert, der Druckverlust über den Festbetten sowie die Abrieb-

menge in den Verschlusskappen bestimmt und der Rohrinhalt auf Auffälligkeiten wie Pelletbruch hin untersucht.

### 3.3.2 Ergebnisse

Die Ergebnisse des Langzeitversuchs bestätigen die Befunde des Versuchs mit dem Rütteltisch: Es kommt infolge der fortwährenden Belastung der Festbettschüttungen durch Schwingungen und Stöße zu Setzungserscheinungen in Verbindung mit einer Erhöhung des Druckverlustes (Abb. 3.15). Analog zum Rüttelversuch ist auch bei diesem Experiment nahezu kein Abrieb in den Auffangbehältern an den Rohrenden feststellbar, hingegen findet man erhebliche Mengen anhaftenden Staubs an den Adsorbenspellets innerhalb der Festbetten.

Auch was den Widerstand bei der Durchströmung betrifft, findet man die Ergebnisse der Untersuchungen am Rütteltisch bestätigt: Die Zunahme des Druckverlustes infolge des LKW-Transports bewegt sich für das Material M1 im Bereich zwischen 62 und 75 %. Im Fall des Adsorbens M2, welches nach Abschnitt 3.1.1 eine bessere Abriebfestigkeit aufweist, fällt die Erhöhung mit Werten zwischen 11 und 19 % deutlich geringer aus. Dies entspricht in guter Näherung den Ergebnisintervallen, die im Laborversuch in Abschnitt 3.2 gefunden wurden. In Abbildung 3.15 sind die entsprechenden Werte nach zwei Rütteldurchgängen zum Vergleich mit eingezeichnet.

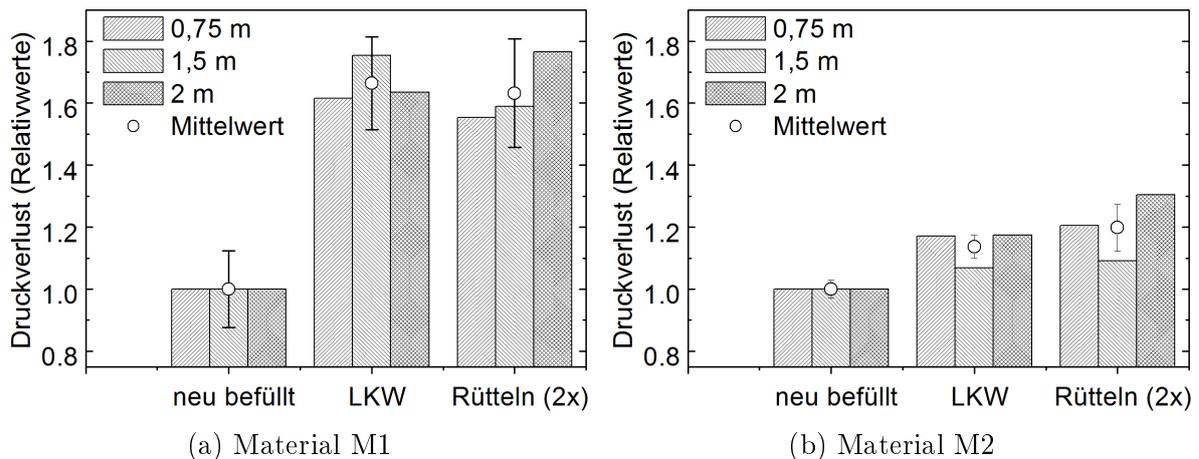


Abbildung 3.15: Entwicklung des Druckverlusts bewegter Adsorbenschüttungen im Langzeitversuch, in Gegenüberstellung mit dem Ergebnis des Rütteltisches. Säulen: Relativwerte für die einzelnen Rohrlängen, bezogen auf den jeweiligen Druckverlust nach Befüllung. Kreise: Mittelwert über alle drei Rohre, bezogen auf den Mittelwert nach Befüllung.

Die Tatsache, dass die Ergebnisse des Langzeitversuchs sogar in quantitativer Hinsicht mit den Resultaten der Laborversuche mit dem Rütteltisch korrelieren, ist überraschend: Es besteht keinerlei Zusammenhang zwischen der Fahrleistung von 35000 km und den Parametern des Laborversuchs – das Rütteltischexperiment zielt ja eher auf eine Transportstrecke von 1000 km ab. Aus diesem Grund liegt der Schluss nahe, dass eine obere Grenze für die Zunahme des Druckverlustes besteht. Dieser Eindruck wird durch die Tatsache bestärkt, dass auch die Wiederholung der Rütteltischprozedur nur noch einen geringen Effekt auf die Durchströmungseigenschaften der Festbetten hat. Aufgrund der großen Unterschiede zwischen den Materialien mit verschieden stark ausgeprägter Abriebempfindlichkeit ist jedoch nicht davon

auszugehen, dass ein reiner Setzungseffekt vorliegt. Möglicherweise reduzieren Staubanhaftungen an den Pellets und in den Zwischenräumen des Festbetts den direkten Kontakt zwischen den Adsorbenspellets und wirken damit der weiteren Bildung von Abrieb entgegen. Auf diese Weise würde im Festbett nach relativ kurzer Zeit ein stabiler Zustand erreicht.

### 3.4 Zusammenfassung des Kapitels 3

Es wurden verschiedene Experimente zur Auswirkung von Vibrations- und Stoßbelastung auf zeolithische Adsorbentien durchgeführt. Im Vergleich der Materialien zweier unterschiedlicher Hersteller sowie verschiedener Varianten mit erhöhtem Binderanteil zeigte sich, dass deutliche Unterschiede in der Abriebfestigkeit bestehen. Der Ansatz, die mechanischen Eigenschaften durch Binderzugabe zu verbessern, erscheint prinzipiell vielversprechend, da sich nur geringe Einbußen bei der Energiespeicherdichte ergeben. Es wurde jedoch auch gezeigt, dass neben dem Zeolith-/Binder-Verhältnis offensichtlich auch andere, in dieser Arbeit nicht untersuchte Parameter des Formgebungsprozesses eine wichtige Rolle spielen, so dass auf Basis der vorliegenden Ergebnisse noch keine Empfehlung für eine bestimmte Zusammensetzung gegeben werden kann.

Bei der Untersuchung bewegter Festbettschüttungen wird eine gute Übereinstimmung zwischen Labor- und Langzeitversuch erzielt. Als positives Ergebnis ist festzuhalten, dass es weder zum Bruch von Adsorbenspellets noch zu einem nennenswerten Austrag von Staub – und damit von aktivem Sorptionsmaterial – aus dem Adsorber kommt. Der sich bildende Abrieb verbleibt vielmehr im Festbett, in Verbindung mit einer ebenfalls beobachteten Setzung der Schüttung führt dies zu einer deutlichen Erhöhung des Druckverlustes bei der Durchströmung. Der Strömungswiderstand erhöht sich mit zunehmender Betriebsdauer nicht beliebig, sondern erreicht nach einiger Zeit ein stationäres Niveau.

Dieser Effekt muss bei der Auslegung von Sorptionswärmespeichersystemen auf jeden Fall berücksichtigt werden, damit es im Lauf der Lebensdauer nicht zu einer unerwünschten Reduktion der Leistung kommt. Die Schwankungsbreite der Messergebnisse ist zwar bei allen durchgeführten Ergebnissen hoch, trotz dieser Unsicherheit lässt sich anhand dieser unterschiedlichen Verfahren dennoch ein signifikanter Unterschied zwischen den beiden untersuchten Materialien belegen. Es zeigt sich, dass die Zunahme des Druckverlustes bei demjenigen Material deutlich stärker ausfällt, welches bereits bei den Versuchen mit der Siebwurfmachine den stärkeren Abrieb zeigte. Die qualitative Klassifikation der Adsorbentien in Bezug auf die Auswirkung von Vibrations- und Stoßbelastungen auf bewegte Festbettschüttungen lässt sich deshalb bereits anhand dieser vergleichsweise einfachen Experimente treffen.

## Kapitel 4

# Experimente und Simulationsrechnungen zur hydrothermalen Stabilität unter Anwendungsbedingungen

Wie in den einführenden Kapiteln beschrieben wurde, spielt die hydrothermale Stabilität für viele wärmetechnische Anwendungen von Adsorbentien eine besonders wichtige Rolle. In der bisherigen Forschung wurde dabei jedoch zumeist unter Bedingungen gearbeitet, welche die tatsächliche Einsatzsituation offener Adsorptionssysteme nur unzureichend abbilden. Insbesondere der Einfluss des zur Herstellung von technisch nutzbaren Formkörpern eingesetzten Bindemittels ist noch kaum beschrieben.

Die in diesem Kapitel beschriebenen Arbeiten haben deshalb die Beantwortung folgender Fragen zum Ziel:

- Welche kommerziell verfügbaren Adsorbentien sind für den Einsatz in offenen Adsorptionssystemen der Energietechnik besonders gut geeignet?
- Wie kann der Alterungseffekt bei der Planung und Auslegung von technischen Systemen prognostiziert und berücksichtigt werden?
- Mit welchen experimentellen Methoden lassen sich die Unterschiede zwischen verschiedenen Adsorbentien und die Vorgänge bei der hydrothermalen Alterung nachweisen?
- Welche Veränderungen des Zeolithgefüges und der Zugangsporenstruktur erfolgen im Verlauf der hydrothermalen Alterung?
- Durch welche strukturellen Eigenschaften zeichnen sich die Materialien mit einer guten hydrothermalen Stabilität aus?

Um diesen Themenkreis zu beleuchten, wird wie folgt vorgegangen:

Verschiedene Zeolithe werden unter Bedingungen gealtert, die potenzielle tatsächliche Anwendungen simulieren, d. h. durch wiederholte Adsorptions-/Desorptionszyklen bei realitätsnahen Prozessparametern (Abschnitt 4.1).

Die so hergestellten Paare aus neuen und gealterten Materialproben werden eingehenden Untersuchungen unterzogen. Zunächst werden die konkreten Auswirkungen der partiellen Zerstörung des Adsorbens auf das Verhalten der Adsorbentien in Wärmespeicheranwendungen untersucht, d. h. inwieweit Adsorptionsgleichgewicht, Durchbruchkurve und Energiespeicherdichte bei der Wasserdampfadsorption beeinflusst werden (Abschnitt 4.2).

Zum Vergleich mit diesen experimentellen Ergebnissen werden Simulationsrechnungen zum Festbettverhalten auf der Basis der veränderten Adsorptionsgleichgewichte durchgeführt, um ein rechnerisches Werkzeug zur Prognose negativer Effekte auf die Systemleistung für konkrete Auslegungsaufgaben zu gewinnen (Abschnitt 4.3).

Durch Einsatz verschiedenster komplementärer Charakterisierungsverfahren zur Poren- und Kristallstruktur wird im Folgenden der Einfluss der hydrothermalen Alterung auf die Zeolith-Kristallite sowie auf die Struktur des Zugangsporensystems ergründet (Abschnitt 4.4). Auf diese Weise kann festgestellt werden, wodurch sich besonders stabile Adsorbentien von weniger gut geeigneten Materialien unterscheiden.

Im abschließenden Abschnitt 4.5 wird der Zusammenhang der beobachteten Unterschiede hinsichtlich der hydrothermalen Stabilität der Adsorbentien mit den Strukturmerkmalen eingehend erörtert und anhand von Modellrechnungen am Einzelkorn untersucht.

#### 4.1 Sorbensalterung durch automatisiertes Zyklieren

Zum Nachweis des Alterungseffektes wurden mehrere Materialproben simultan im Wechsel adsorbiert und desorbiert. Die zu untersuchenden Adsorbentien befinden sich dabei als Festbettschüttung in Testadsorbern von 5 cm Durchmesser und 20 cm Länge. Dies entspricht einer Adsorbensmasse von rund 180 g je Probe, welche für die anschließenden Charakterisierungsexperimente zur Verfügung steht.

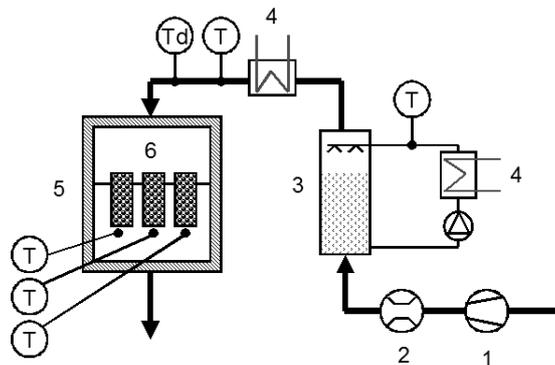


Abbildung 4.1: Versuchsanlage zur automatisierten Adsorptions-/Desorptionszyklierung von Adsorbentien. 1 Gebläse, 2 Volumenstromzähler, 3 Luftbefeuchter, 4 Heizung, 5 Isolierung, 6 Testkolonnen.

Die eingesetzte Versuchsanlage (Abb. 4.1) besteht aus einem Gebläse mit angeschlossenem Volumenstromzähler, einer Luftbefeuchtereinheit sowie einer Luftheizung. Der Befeuchter ist als Füllkörperlösung ausgeführt und erlaubt es, den Taupunkt der Luft am Eintritt in die Testadsorber über eine Thermostatregelung vorzugeben, die nachgeschaltete Heizung dient der Regelung der Eintrittstemperatur. Im Abluftstrom der Probenrohre befindet sich jeweils ein

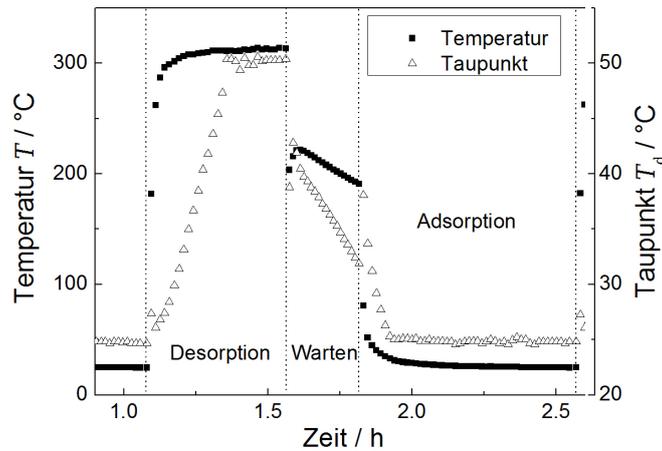


Abbildung 4.2: Temperatur- und Feuchteverlauf bei der zyklierenden Alterung.

Thermoelement, um den Abschluss der Verfahrensschritte Adsorption/Desorption detektieren zu können.

Um der Gefahr zu begegnen, dass der Austrittsbereich der Testadsorber aufgrund von Wärmeverlusten bei der Desorption systematisch niedrigeren Temperaturen ausgesetzt ist, wird die gesamte Mantelfläche der Probenrohre vom heißen Zuluftstrom umspült. Tests mit in die Schüttung integrierten Thermoelementen zeigen, dass sich am Ende der Desorption die Temperaturen am Ein- und Austritt der Festbetten bis auf 3 °C annähern, sodass von vernachlässigbaren Wärmeverlusten über die Mantelfläche der Testadsorber und damit von einem homogenen Alterungseffekt ausgegangen werden kann (Abb. 4.3).

Zur Desorption der Zeolithproben wird die Lufteintrittstemperatur zügig auf rund 300 °C hochgeregelt. Durch die nicht unerheblichen Wärmekapazitäten und Abstrahlungsverluste nimmt dieser Aufheizvorgang jedoch etwa 5 Minuten in Anspruch (Abb. 4.2).

Um eine Situation erhöhter hydrothormaler Belastung zu schaffen, wird der Taupunkt der Eintrittsluft während des Desorptionsvorgangs über einen Zeitraum von 15 min linear von 25 °C auf 50 °C erhöht und anschließend bis zum Abschluss der Desorption konstant gehalten. Der Desorptionsschritt wird mit Überschreiten einer Temperaturschwelle von 250 °C am Austritt aller Testadsorber beendet.

Im Anschluss an die Desorption wird der Prozess für 15 min unterbrochen, um die Proben etwas abkühlen zu lassen, bevor der folgende Adsorptionsvorgang gestartet wird.

Die Adsorption erfolgt bei abgeschalteter Luftheizung mit einer Befeuchtertemperatur von 25 °C, auf diese Weise werden am Eintritt der Testadsorber praktisch Sättigungsbedingungen erreicht.

Der Luftdurchsatz beträgt bei der Adsorption ca. 38 m<sup>3</sup>/h, während der Desorption aufgrund des höheren Druckverlustes 36 m<sup>3</sup>/h. Der Volumenstrom bezieht sich dabei auf den Ansaugzustand der Luft, d. h. bei Raumtemperatur und mäßiger Feuchte. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Luftdichte infolge der Aufheizung bzw. der Befeuchtung ergibt sich eine durchschnittliche Leerrohrgeschwindigkeit in den Testadsorbern von etwa 0,6 m/s während der Adsorption bzw. von 1,2 m/s bei der Desorption. Aufgrund unvermeidbarer Differenzen im Druckverlust der verschiedenen Festbetten verteilt sich der Luftstrom jedoch nicht exakt gleichmäßig auf die Proben. Unter den beschriebenen Bedingungen werden für einen

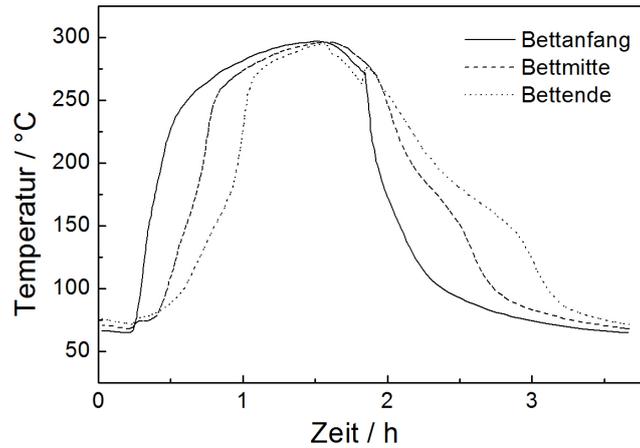


Abbildung 4.3: Temperaturverlauf an verschiedenen Stellen des Festbetts. Es handelt sich hierbei um einen separaten Testversuch mit etwas anderen Einstellungen, wodurch sich die Abweichungen des Profils von Abb. 4.2 erklären.

Adsorptions-/Desorptions-Zyklus rund 130 min benötigt.

Für eine detaillierte Charakterisierung wurden drei Materialien vom Strukturtyp 13X ausgewählt (Tabelle 4.1), da ein derartiges Adsorbens in früheren Versuchen zur hydrothermalen Stabilität [8, 71] besonders gut abgeschnitten hatte. Das damals untersuchte Material zeichnet sich des weiteren dadurch aus, dass bei der Pelletierung ein so genanntes „bindemittelfreies“ Formgebungsverfahren zum Einsatz kam. Dabei wird das Bindemittel beim Herstellungsprozess in A-Zeolith umgewandelt. Ein derartiges Produkt wurde deshalb auch für die Versuche dieser Arbeit ausgewählt (Probe 3). Bei den anderen beiden Proben handelt es sich um Standardprodukte anderer Hersteller, bei denen ebenfalls 13X-Zeolith als aktive Komponente enthalten ist. Als Bindemittel dienen in diesen Fällen jedoch Tonminerale. Was das Silizium-Aluminium-Verhältnis betrifft, so liegt nur im Fall des Adsorbens 1 a eine Aussage des Herstellers vor. Bei diesem Material wird für die aktive 13X-Komponente im unverformten Zustand ein Wert von  $1,15 \leq \text{Si}/\text{Al} \leq 1,18$  angegeben.

| Kennung | Typ | Hersteller       | Handelsname      | Binder     | Zustand     |
|---------|-----|------------------|------------------|------------|-------------|
| 1 a     | 13X | CWK Bad Köstritz | Köstrolith 13XK  | Tonmineral | neu         |
| 1 b     | 13X | CWK Bad Köstritz | Köstrolith 13XK  | Tonmineral | 1600 Zyklen |
| 2 a     | 13X | Grace Davison    | Sylobead MS C542 | Tonmineral | neu         |
| 2 b     | 13X | Grace Davison    | Sylobead MS C542 | Tonmineral | 3500 Zyklen |
| 3 a     | 13X | UOP              | WEG 894          | Zeolith A  | neu         |
| 3 b     | 13X | UOP              | WEG 894          | Zeolith A  | 3500 Zyklen |

Tabelle 4.1: Proben zur Charakterisierung der hydrothermalen Alterung.

Materialproben von allen drei Adsorbensen wurden einem Alterungsprozess von bis zu 3500 Adsorptions-Desorptions-Zyklen der oben beschriebenen Art unterzogen. Auf diese Weise stehen drei Probenpaare, jeweils bestehend aus dem Adsorbens im Neuzustand sowie nach der hydrothermalen Alterung, für vergleichende Experimente zu Natur und Ausmaß auftretender Schädigungseffekte zur Verfügung.

## 4.2 Charakterisierung der Wasserdampf-Adsorptionseigenschaften

Für die Beurteilung von Adsorbentien für Wärmespeichersysteme sind die Auswirkungen der hydrothermalen Schädigung auf die Wasserdampf-Adsorptionseigenschaften von unmittelbarer Bedeutung, da die im Sorptionsprozess umgesetzte Wärmemenge an die Wasseraufnahme gekoppelt ist. Bei der Auslegung entsprechender Sorptionssysteme muss eine eventuelle Abnahme der Leistungsfähigkeit infolge hydrothermalen Alterung unbedingt berücksichtigt werden. Im Folgenden werden deshalb verschiedene Methoden vorgestellt, um die Auswirkung des Schadprozesses auf die Wasserdampf-Adsorptionseigenschaften sowie auf das Verhalten von Wärmespeichersystemen experimentell zu untersuchen. Die Ergebnisse sollen als Basis dienen, um Rechenverfahren zur Berücksichtigung der hydrothermalen Alterung im Auslegungsprozess zu entwickeln und zu validieren.

### 4.2.1 Experimentelle Methoden

#### Wasseraufnahme bei kontrollierter Luftfeuchte

Auch zur Charakterisierung von Zeolithen in Bezug auf die Auswirkungen hydrothermalen Schädigung bietet sich eine Bestimmung der Wasseraufnahmekapazität in einer Referenzatmosphäre als einfach zu realisierendes Experiment an. Die entsprechenden Versuche wurden analog zu der in Abschnitt 3.1.1 beschriebenen Vorgehensweise im Exsiccator mit Schwefelsäure als Trocknungsmittel bei Raumtemperatur und 55 % relativer Luftfeuchtigkeit durchgeführt.

#### Wasserdampf-Adsorptionsisothermen

Die Aufnahme kompletter Adsorptionsisothermen des Stoffpaars Zeolith-Wasserdampf bietet gegenüber der Bestimmung einzelner Punkte des Adsorptionsgleichgewichts im Exsiccator nach der vorstehend beschriebenen Methode verschiedene Vorteile: Die Variation des relativen Druckes führt zu einer erheblichen Zusatzmenge an Information. Die Analyse der genauen Form der Adsorptionsisotherme ermöglicht eine Reihe von „klassischen“ quantitativen Auswertungsmethoden zur Bestimmung der Adsorptionsoberfläche, des Mikroporenvolumens und der Porengrößenverteilung. Diese Methoden sind allerdings hauptsächlich im Zusammenhang mit der Adsorption von Stickstoff als Referenzadsorptiv verbreitet. Darüber hinaus ist aus den umfangreichen Datensätzen derartiger Messungen erkennbar, ob die Messpunkte tatsächlich dem thermodynamischen Gleichgewicht entsprechen. Bei der Exsiccatormethode kommt es oft zu Messfehlern durch zu frühen Abbruch der Adsorption bzw. Desorption. Auch was die apparative Messgenauigkeit und Reproduzierbarkeit betrifft, sind moderne automatisierte Geräte dem einfachen Verfahren deutlich überlegen. Ein Nachteil der meisten kommerziellen Geräte ist jedoch die Einschränkung der Proben temperatur auf deutlich unter 100 °C. Der für sorptive Wärmespeichersysteme relevante Temperatur- und Partialdruckbereich kann deshalb nicht vollständig abgebildet werden.

Zur Untersuchung der hydrothermalen Stabilität wurden Wasserdampf-Adsorptionsisothermen bestimmt. Dabei kam das so genannte *volumetrische* Messprinzip zum Einsatz (Abb. 4.4). Bei diesem Verfahren wird die zu untersuchende Probe zunächst möglichst vollständig desorbiert und zur Bestimmung des Trockengewichts gewogen. Anschließend wird das Adsorbens in die thermostatisierte Messkammer eingebracht und diese evakuiert.

Ein zusätzliches, mit einem Ventil abgetrenntes Vorlagevolumen wird nun bis zu einem bestimmten Druck mit Adsorptivdampf gefüllt. Anschließend öffnet das Ventil zur Messkammer

hin, sodass Druckausgleich erfolgt. Ein Teil des Adsorptivs adsorbiert dabei an der Probe, es stellt sich das Adsorptionsgleichgewicht aus Druck und Beladung bei vorgegebener Messkammertemperatur ein. Da Vorlage- und Messkammervolumen genau bekannt sind, kann aus dem sich neu einstellenden Messkammerdruck die Menge des adsorbierten Gases berechnet werden. Die Abfolge von Dosierschritten wird fortgesetzt, bis der Messkammerdruck annähernd den Sättigungswert erreicht. Bei der Verwendung von Wasserdampf als Adsorptiv bedeutet dies, dass zur Vermeidung von Kondensation sämtliche Anlagenteile beheizt werden müssen. Zur Untersuchung des Desorptionsvorgangs wird das Vorlagevolumen wiederum von der Messkammer getrennt und evakuiert, anschließend erfolgt erneut Druckausgleich durch Öffnen des Verbindungsventils.

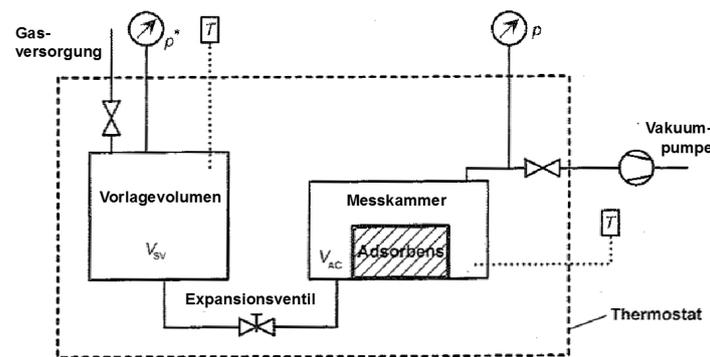


Abbildung 4.4: Prinzipieller Aufbau einer Apparatur zur volumetrischen Messung von Adsorptionsgleichgewichten, nach [30].

Die in dieser Arbeit beschriebenen volumetrischen Messungen der Wasserdampfadsorption wurden mit einem Gerät vom Typ *Belsorp Aqua*<sup>3</sup> der Firma Bel durchgeführt. Die Desorption der Proben erfolgte bei einer Temperatur von 350 °C im Stickstoffstrom über Nacht. Der Messbereich erstreckt sich bei einer Messkammertemperatur von 25 °C über den Bereich  $0 < P/P_0 < 0,95$ .

### Charakteristische Kurve

Um den gesamten technisch relevanten Partialdruck- und Temperaturbereich abdecken zu können, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine neue Versuchsapparatur zur Bestimmung der Adsorptionsgleichgewichte aufgebaut. Dabei kommt das so genannte *gravimetrische Verfahren* zur Anwendung, d. h. die Beladung einer Probe wird durch fortlaufende Messung des Gewichts bestimmt.

Die Probe befindet sich auf einem Wägeteller in einer thermostatisierten Messkammer (Abb. 4.5). Die Temperatur der Kammer kann durch Heizelemente im Bereich zwischen Raumtemperatur und 300 °C geregelt werden. Die Probentemperatur wird durch ein in unmittelbarer Nähe angebrachtes Pt100-Widerstandsthermometer bestimmt. Die Messgenauigkeit beträgt  $\pm 0,5$  °C, bei einer Messkammertemperatur von 160 °C liegt die Konstanz der Regelung ebenfalls bei  $\pm 0,5$  °C.

Zur Einstellung eines definierten Wasserdampf-Partialdrucks wird die Messkammer mit einem Luftstrom beaufschlagt. Ein Teil des Gasstroms durchläuft dabei zur Befeuchtung ei-

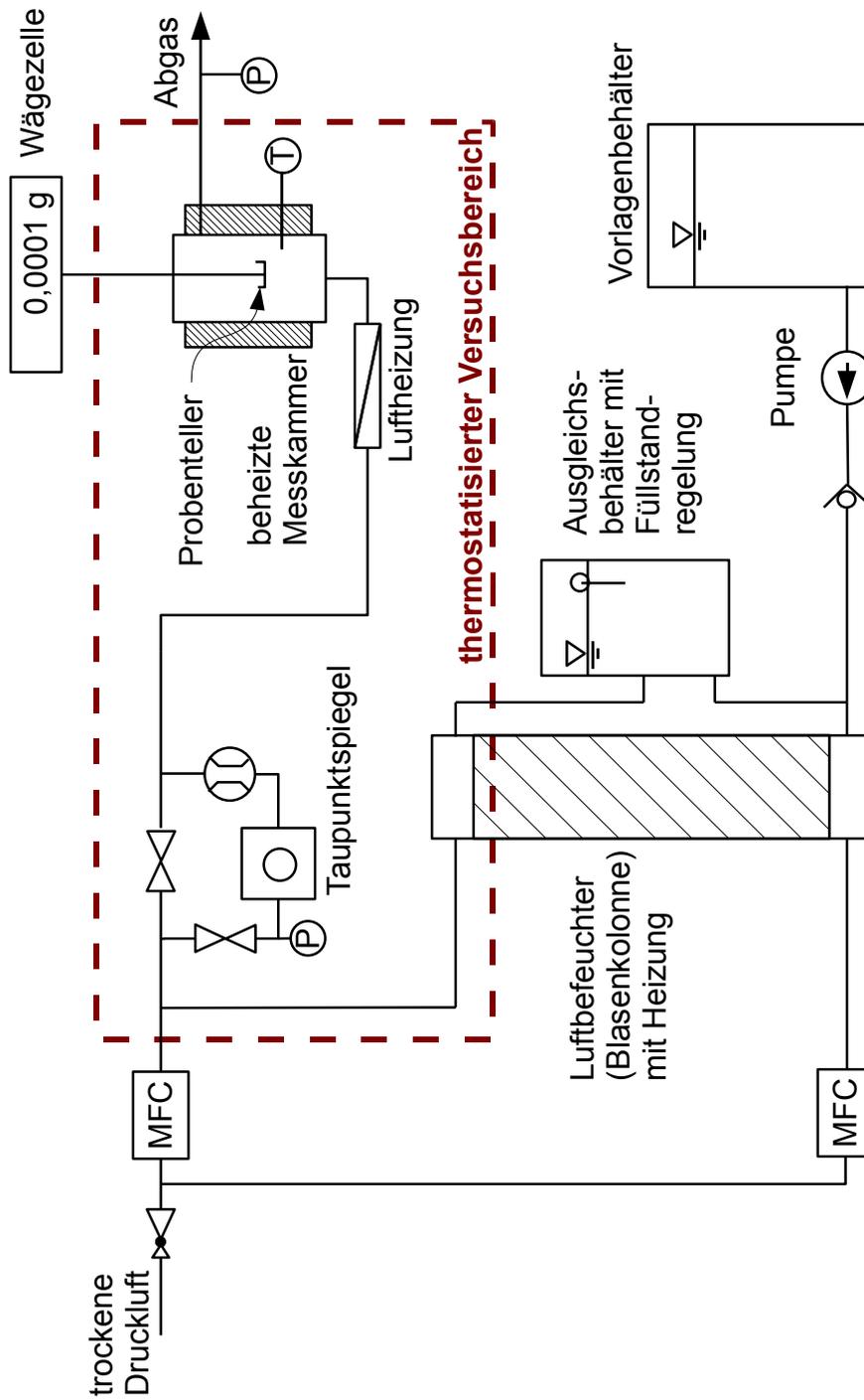


Abbildung 4.5: Versuchsanlage zur Bestimmung von Adsorptionsgleichgewichten.

ne beheizte Blasenkolonne. Der trockene und der befeuchtete Teilstrom werden anschließend gemischt. Mittels eines Taupunktspiegel-Hygrometers (Typ D2, Fa. General Eastern) kann der resultierende Wasserdampf-Partialdruck bestimmt werden. Messgröße ist dabei der Taupunkt, die Genauigkeit liegt bei  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ . Um einen gewünschten Taupunkt einzustellen, wird das Mischungsverhältnis über elektronische Durchflussregler geregelt. Auf diese Weise kann der Taupunkt im Bereich zwischen  $-10$  und  $60^\circ\text{C}$  variiert werden, was einem Partialdruckbereich von  $2,6 \text{ hPa} \leq P \leq 200 \text{ hPa}$  entspricht.

Um Kondensation zu vermeiden, befinden sich die Messkammer sowie die Gasmischstrecke innerhalb eines beheizten Versuchsbereichs. Der Wägeteller, auf dem sich die Probe befindet, ist über einen Draht mit dem Unterflurhaken einer Präzisionswaage verbunden. Die verwendete Wägezelle der Fa. Sartorius vom Typ WZ64-CW ermöglicht eine Auflösung von  $0,1 \text{ mg}$ . Die dauernde Anströmung des Probetellers sowie die wechselnde Temperatur und Gaszusammensetzung in der Messkammer machen jedoch eine umfangreiche Kalibrierung notwendig, die letztendlich erzielte Messgenauigkeit beträgt  $\pm 1 \text{ mg}$ . Bei einem typischen Probengewicht von  $1 \text{ g}$  sind damit Änderungen der Beladung von  $0,1 \%$  detektierbar [81].

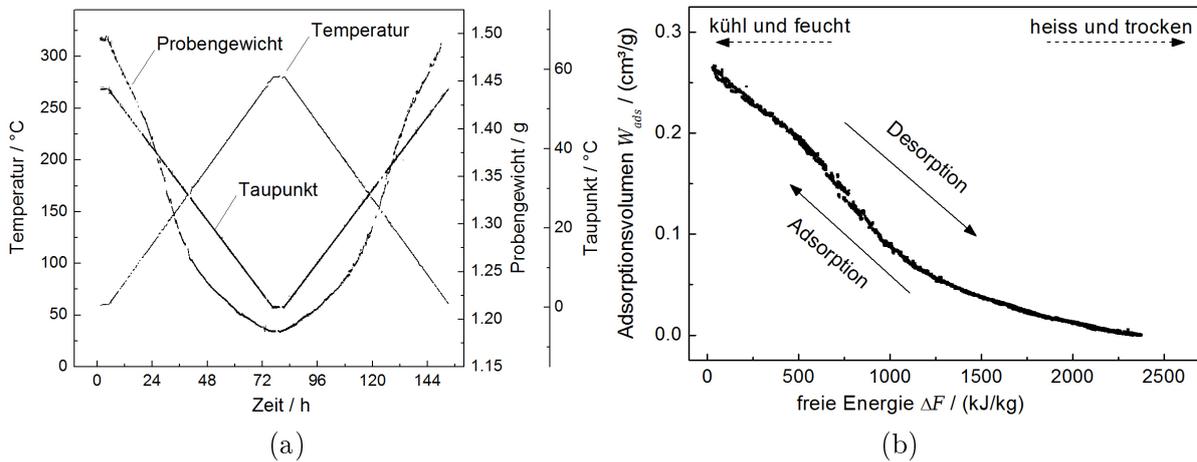


Abbildung 4.6: Beispiel für die gravimetrische Messung der charakteristischen Kurve. a) Temperatur- und Taupunktprofil sowie Probengewicht während der Messung, b) resultierende charakteristische Kurve.

Die Versuchsanlage ermöglicht es, durch Variation von Partialdruck oder Temperatur Isothermen bzw. Isobaren aufzuzeichnen. Dies ist jedoch vergleichsweise zeitaufwändig, da die vollständige Erfassung des Parameterbereichs mehrere derartige Messungen erfordert. Es bietet sich deshalb an, Temperatur und Partialdruck gleichzeitig zu verändern. Auf diese Weise lässt sich gemäß des Dubinin'schen Formalismus der charakteristischen Kurve (vgl. Abschnitt 2.4.2) das adsorbierte Volumen  $W_{ads}$  als Funktion der freien Energie  $\Delta F$  bestimmen. Aus den so gewonnenen Daten kann das gesamte Beladungsfeld in beliebiger Darstellungsform berechnet werden, ebenso wie die differentielle Adsorptionsenthalpie. Dabei ist es jedoch wichtig, die Parameter hinreichend langsam zu variieren, sodass in der Messkammer quasistationäre Bedingungen herrschen. Die Probe befindet sich dann zu jedem Zeitpunkt im thermodynamischen Gleichgewicht. Dies hat den Vorteil, dass keinerlei Einschwingvorgänge aufgrund sprunghafter Parameteränderungen auftreten, wie z. B. bei der konsekutiven Messung verschiedener Isothermen. Auf diese Weise tragen alle Messpunkte zum Ergebnis bei, was die statistische Belastbarkeit deutlich verbessert. Als Kriterium für quasistationären Betrieb

empfiehlt es sich, Adsorption und Desorption aufzuzeichnen: Bei ausreichend langsamer Variation der Parameter liegen beide Äste der Kurve  $W_{ads}(\Delta F)$  aufeinander. Für die Messung der charakteristischen Kurven an Zeolithen in dieser Arbeit wurde die freie Energie innerhalb von 72 h von 30 kJ/kmol (entsprechend einer Temperatur von 60 °C bei einem Taupunkt von 55 °C) durch lineare Änderung von Temperatur und Taupunkt auf 2385 kJ/kmol ( $T_G = 270$  °C;  $T_{\tau,G} = 0$  °C) erhöht, die Probe wurde dabei desorbiert (vgl. Abb. 4.6). Nach einer Haltezeit von mindestens 5 h wurde wiederum innerhalb von 72 h der Adsorptionsast aufgezeichnet. Die zur Berechnung der Beladung notwendige Trockenmasse der Probe wurde außerhalb der Apparatur nach dem in Kapitel 3.1.1 beschriebenen Verfahren bestimmt: Die Wägung erfolgt nach Desorption im Muffelofen bei 400 °C und Abkühlung im verschlossenen Wägeglaß im Inneren eines mit Trocknungsmittel versehenen Exsiccators.

### Durchbruchkurven

Die thermische und stoffliche Durchbruchkurve eines Festbetts bei der Wasserdampfsorption spiegelt exakt die Einsatzsituation des Adsorbens als Adsorptionswärmespeicher wider: Bei der Desorption wird Wärme in das Festbett eingebracht, der Speicher aufgeladen; während der Adsorption setzt das Adsorbens Wärme frei, was dem Entladevorgang entspricht. Die genaue Bestimmung der Temperatur- und Konzentrationsprofile bei diesen Prozessschritten ist deshalb das zuverlässigste Werkzeug beim Vergleich verschiedener Materialien hinsichtlich der Eignung für den Einsatz als Wärmespeichermedium. Um die Interpretation der Messwerte und den Vergleich mit Rechenmodellen möglichst einfach zu gestalten, wird ein *adiabates Festbettverhalten* angestrebt, den direkten Wärmeaustausch mit der Umgebung über die Mantelfläche der Sorptionskolonne gilt es deshalb durch geeignete Maßnahmen zu unterbinden.

Adiabates Adsorptionsverhalten ist in großen technischen Anlagen aufgrund des geringen Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen zumeist intrinsisch gegeben. Die hier beschriebene Versuchsanlage soll jedoch die Bestimmung der Durchbruchkurve anhand der verhältnismäßig geringen Probenmengen ermöglichen, welche nach der simulierten Alterung gemäß Abschnitt 4.1 zur Verfügung stehen. Bei den sich ergebenden kleinen Abmessungen ist allein aufgrund des Verhältnisses von Mantelfläche zu Sorbensvolumen über konventionelle Isolierungsmaßnahmen keine zufriedenstellende Adiabasie erreichbar [34, 35]. Vakuumisolierte Glaskolonnen, die für derartige Versuche oft zum Einsatz kommen, scheidet aufgrund der angestrebten kleinen Abmessungen in Verbindung mit einem Temperaturniveau von bis zu 300 °C bei der Desorption aus, zudem bringen derartige Aufbauten durch die erhebliche Wärmekapazität der Glaswand weitere Probleme mit sich.

Den Aufbau der Versuchsanlage zur experimentellen Ermittlung der Durchbruchkurven gibt Abbildung 4.7 wieder. Zur Herstellung eines definierten Luftzustands in Bezug auf Temperatur und Wassergehalt kommt die bereits im vorangegangenen Abschnitt 4.2.1 beschriebene Gasmischstrecke für trockene und befeuchtete Luft zum Einsatz. Nach der Luftheizung befindet sich jedoch, anstatt der Messkammer im Falle der Sorptionswaage, eine Versuchskolonne (Abb. 4.8).

Die Versuchskolonne kann ein Festbett von maximal 200 mm Schütthöhe aufnehmen, der Durchmesser beträgt 28 mm. Dies entspricht einer Probenmenge von rund 80 g Zeolith-Pellets. Da Kugelschüttungen an glatten Wänden eine verringerte Porosität aufweisen [11], ist die Mantelfläche der Kolonne zur Unterdrückung derartiger Randeffekte als Edelstahlfolie mit eingepprägten Noppen – so genannte *Kalottenfolie* – ausgeführt. Die geringe Wandstärke von 0,1 mm wurde gewählt, um Wärmekapazität und axiale Wärmeleitung der Wandung im Verhältnis zur

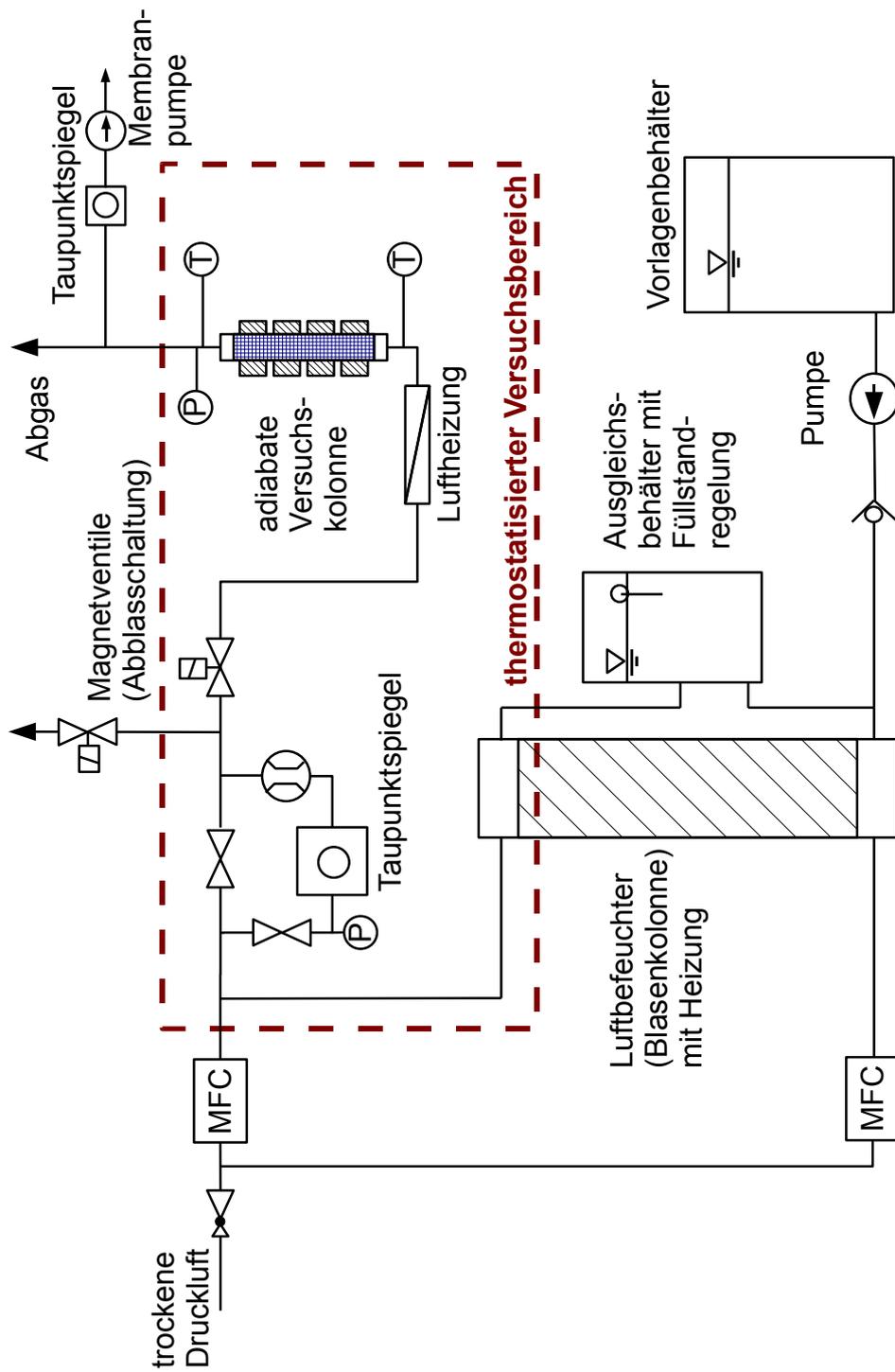


Abbildung 4.7: Versuchsanlage zur Bestimmung von Durchbruchkurven.



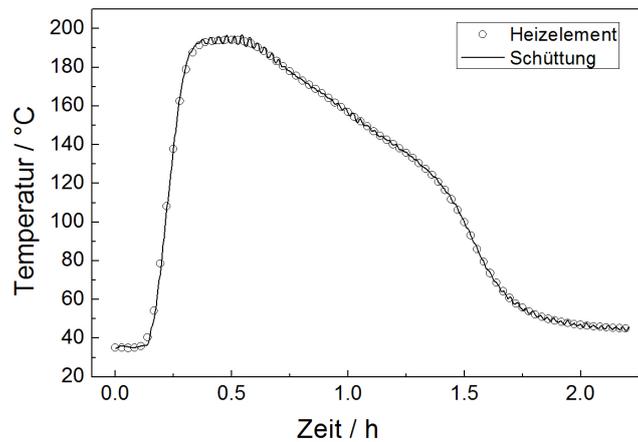


Abbildung 4.9: Beispiel zur Funktionsweise der aktiven Isolierung: Temperaturverlauf im Inneren der Sorbensschüttung (Symbole) und am zugehörigen Heizelement (Linie) während eines typischen Adsorptionsvorgangs.

cke in Verbindung mit einem Absolutdrucksensor erfasst. In analoger Weise wird die Feuchtigkeit des Abluftstroms gemessen, sodass die Durchbruchkurve der Wasserdampfkonzentration ermittelt werden kann.

Aus den kombinierten Messdaten für Druck und Taupunkt kann die molare Wasserdampfkonzentration  $Y_{H_2O}$  am Ein- und Austritt unmittelbar berechnet werden. Dieses Maß wurde auch für die Darstellung der Durchbruchkurven gewählt.

$$Y_{H_2O} = P_0(T_{\tau,G})/P_{ges} \quad (4.1)$$

Die Effektivität der Maßnahmen zur aktiven Isolierung zeigt Abbildung 4.9 beispielhaft: Dargestellt sind die Temperaturen im Inneren der Schüttung sowie am zugehörigen Heizelement für das erste Regelsegment bei einem typischen Adsorptionsvorgang. Der Temperaturunterschied aufgrund der Regelungsgenauigkeit beträgt maximal  $5^\circ\text{C}$ , der Wärmestrom über die Mantelfläche des betreffenden Segments<sup>1</sup> beläuft sich damit auf etwa  $0,1\text{ W}$ , also weniger als 1% der in der Adsorptionsfront freigesetzten Wärmeleistung bei typischen Versuchsbedingungen.

Aufgrund der limitierten Anzahl der Regelzonen sowie unvermeidlicher Einschwingvorgänge und Verzögerungen bei der Regelung wird die Messung der thermischen Durchbruchkurve durch die aktive Isolierung beeinträchtigt. Angesichts der erzielten geringen Verlustwärmeströme stellt die realisierte Anordnung jedoch einen guten Kompromiss dar, zumal die Konzentrationsmessung durch die beschriebenen Maßnahmen nur indirekt betroffen ist.

Insbesondere für den Vergleich von Messdaten mit räumlich eindimensionalen Simulationsmodellen ist eine aktiv isolierte Versuchsanordnung dem Ansatz, Wärmeverluste rein rechnerisch zu behandeln, deutlich vorzuziehen: Derartige Rechenverfahren berücksichtigen lediglich die axiale Temperaturverteilung im Festbett, wohingegen Wärmeverluste über die Mantelfläche der Sorptionskolonne zwangsläufig zur Ausprägung eines radialen Temperaturprofils führen.

<sup>1</sup>Bei 10 mm Mineralfaserisolierung ergibt sich ein Wärmedurchgangskoeffizient von etwa  $5\text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$ .

Um Durchbruchkurven verschiedener Adsorbentien untereinander sowie vor und nach der Alterungsprozedur vergleichen zu können, müssen einheitliche Versuchsbedingungen festgelegt werden. Diese sollten für den Einsatz in Sorptionswärmespeichersystemen repräsentativ sein, d. h. es sollte ein deutlicher Temperaturhub erzielt werden, bei Leerrohrgeschwindigkeiten im Bereich  $< 0,5$  m/s. Als Standardbedingungen wurden für die Desorption Gaseintrittsbedingungen von  $T_{G, ein} = 250$  °C und  $T_{\tau, G, ein} = 0$  °C bei einem Luftmassenstrom von  $1,08 \cdot 10^{-4}$  kg/s festgelegt, die Leerrohrgeschwindigkeit  $w$  beträgt dabei 0,28 m/s. Was die Adsorption betrifft, so wurden für jede Probe zwei Versuche bei unterschiedlichen Eintrittsbedingungen durchgeführt. Im einen Fall wurden Werte von  $T_{G, ein} = 45$  °C und  $T_{\tau, G, ein} = 35$  °C eingestellt, für den Wiederholungsversuch wurden als Parameter  $T_{G, ein} = 30$  °C und  $T_{\tau, G, ein} = 20$  °C gewählt, was einen erheblich geringeren Temperaturhub zur Folge hat. Der Massendurchsatz entsprach in beiden Fällen dem Wert bei der Desorption, was unter diesen Bedingungen Leerrohrgeschwindigkeiten  $w$  von 0,18 bzw. 0,16 m/s entspricht. Die Eintrittskonzentration  $Y_{H_2O, ein}$  des Wasserdampfes beträgt bei einem Taupunkt von 35 °C rund 6 mol-%, im anderen Fall mit  $T_{\tau} = 20$  °C ergibt sich ein Wert von  $Y_{H_2O, ein} = 2,5$  mol-%.

#### 4.2.2 Ergebnisse und Diskussion

Alle getesteten Adsorbentien büßen infolge der hydrothermalen Behandlung deutlich an Adsorptionskapazität ein. Dies belegt Tabelle 4.2, welche die Wasseraufnahme der Materialien unter statischen Bedingungen im Neuzustand und nach der Adsorptions-Desorptions-Zyklisierung wiedergibt. Der Effekt der hydrothermalen Alterung ist im Fall von Adsorbens 3 jedoch deutlich geringer als bei den anderen Materialien, welche beide einen Schadeffekt in ähnlicher Höhe aufweisen. Dabei ist jedoch zu beachten, dass Adsorbens 1b nur rund halb so lange zyklisiert wurde wie das Material 2b. Von daher ist bereits aus dem einfachen Exsiccatorversuch von Material 1 über 2 zu 3 eine Rangfolge deutlich zunehmender hydrothermalen Stabilität zu konstatieren.

| Probe | $x_S/(g/g)$ | Relativwert |
|-------|-------------|-------------|
| 1a    | 0,27        | 100 %       |
| 1b    | 0,18        | 67 %        |
| 2a    | 0,27        | 100 %       |
| 2b    | 0,17        | 63 %        |
| 3a    | 0,28        | 100 %       |
| 3b    | 0,23        | 82 %        |

Tabelle 4.2: Wasseraufnahme  $x_S$  unter statischen Bedingungen (Raumtemperatur,  $P/P_0 = 55$  %) vor (a) und nach (b) der hydrothermalen Alterung.

Dieser Befund wird anhand der vollständigen Adsorptionsisothermen (Abb. 4.10) noch bestärkt: Im Neuzustand zeigen alle drei Materialien ein sehr ähnliches Sorptionsverhalten. Lediglich im Bereich bei  $P/P_0 \rightarrow 1$  zeigt Probe 3 als einzige *keine* Kapillarkondensation. Dies deutet darauf hin, dass alle Adsorbentien in ähnlichem Massenanteil aktiven Zeolith beinhalten, Probe 3 weist jedoch sehr viel weniger durch das Bindemittel erzeugte Mesoporen auf. Dieses Ergebnis macht den Einfluss des Formgebungsprozesses auf die Porenstruktur sehr deutlich.

Die hydrothermale Alterung führt bei allen drei Materialien zu einer Reduktion der Adsorption im gesamten  $P/P_0$ -Bereich. Analog zum Ergebnis der Wasseraufnahme im Exsiccator

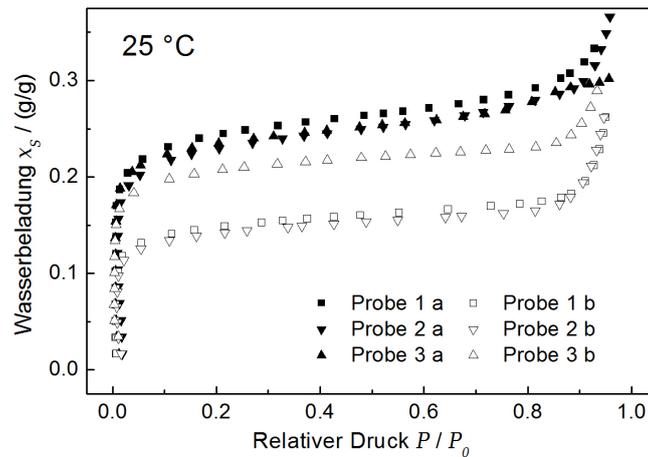


Abbildung 4.10: Wasserdampf-Adsorptionsisothermen vor und nach hydrothormaler Zyklisierung.

ist der Einbruch bei den Proben *1 b* und *2 b* ähnlich ausgeprägt, wohingegen sich das Adsorbens *3 b* als deutlich stabiler erweist.

Bildet man für verschiedene  $P/P_0$ -Werte das Verhältnis zwischen der Wasserbeladung im Neuzustand und dem Ergebnis der gealterten Substanzen, so findet man, wie Abbildung 4.11 anschaulich darstellt, beinahe konstante Werte. Daraus kann geschlossen werden, dass im Bereich der Mikroporenadsorption in gleichmäßiger Art und Weise Adsorptionsoberfläche verloren geht. Da sich die Form der Isothermen nicht verändert, kann ausgeschlossen werden, dass bestimmte Adsorptionsplätze bevorzugt geschädigt werden. Für technische Anwendungen wirkt sich dies als ein Verlust an aktivem Material aus, während andere Eigenschaften wie z. B. die Wärmekapazität des Adsorbens unverändert bleiben. Die Zahlenwerte der ermittelten Reduktionsfaktoren sind in Tabelle 4.3 aufgeführt.

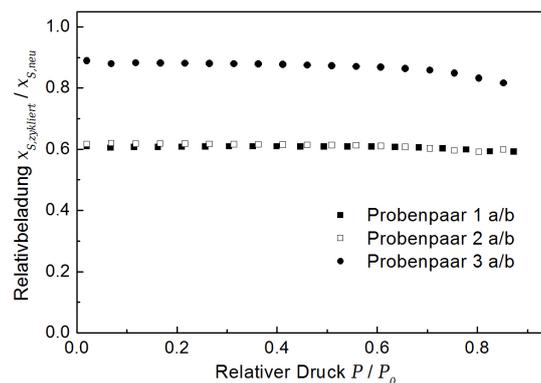


Abbildung 4.11: Relativwerte der Wasserbeladung nach hydrothormaler Zyklisierung für verschiedene  $P/P_0$ -Werte, ohne den Bereich der Kapillarkondensation.

Betrachtet man den Bereich der Kapillarkondensation genauer, so stellt man hingegen fest, dass hier das Wasseraufnahmevermögen infolge der hydrothermalen Behandlung sogar *zunimmt*. Offensichtlich werden beim Alterungsprozess Hohlräume im Mesoporenbereich neu geschaffen. Folgende Interpretation bietet sich an: Die ursprüngliche Gerüststruktur des Zeo-

| Probenpaar | Verhältnis Sorptionsisothermen<br>(Mittelwert) |
|------------|--|
| 1 a/b      | 0,61   |
| 2 a/b      | 0,61   |
| 3 a/b      | 0,87   |

Tabelle 4.3: Verhältnis der Sorptionsisothermen vor und nach der hydrothermalen Alterung (Mittelwert für  $0,02 \leq P/P_0 \leq 0,85$ ).

liths kollabiert unter hydrothermalen Bedingungen zu einer kompakteren amorphen Phase, wodurch sich größere Agglomerate mit Zwischenräumen im Mesoporenbereich bilden. Das Adsorptionsvolumen innerhalb der Zeolithkäfige geht dabei jedoch verloren.

Die beobachteten Veränderungen im Zugangsporensystem sowie die erhöhte Stabilität des Materials 3 sind deutliche Indizien dafür, dass die durch das Bindemittel induzierte Sekundärporenstruktur eine wesentliche Rolle beim Alterungsprozess spielt. Diese wechselseitige Beeinflussung von Porosität und Hydrothermalbehandlung wird in Abschnitt 4.4 noch eingehender untersucht. Zunächst stehen nun die Auswirkungen der Sorbensalterung auf das Festbettverhalten im Mittelpunkt.

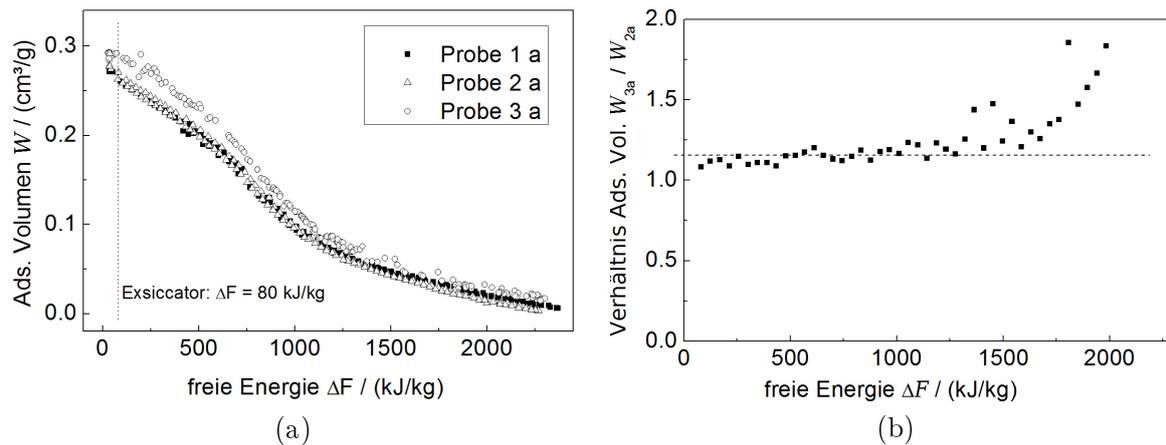


Abbildung 4.12: Charakteristische Kurven der verschiedenen Adsorbenzien im Ausgangszustand: a) Vergleich der Messwerte. b) Verhältnis der Wasserbeladung zwischen den Proben 3 a und 2 a.

Zu diesem Zweck werden die charakteristischen Kurven betrachtet, da diese die Adsorptionseigenschaften der Sorbenzien beinahe vollständig abbilden und als Datenbasis für Simulationsrechnungen dienen. Anhand von Abbildung 4.12 a ist zunächst eine sehr gute Übereinstimmung der charakteristischen Kurven der neuwertigen Materialien 1 a und 2 a zu beobachten, in der Darstellung sind die beiden Datensätze kaum unterscheidbar. Die Wasseraufnahme im Fall von Probe 3 a fällt hingegen im gesamten  $\Delta F$ -Bereich etwas größer aus. Dies entspricht dem Ergebnis der Bestimmung der Wasseraufnahmekapazität im Exsiccator und ist auf die Sorptionskapazität des als Bindemittel fungierenden A-Zeoliths zurückzuführen. Eine genauere Betrachtung zeigt, dass der Unterschied in einem weiten  $\Delta F$ -Bereich durch einen konstanten Faktor von 1,15 ausgedrückt werden kann (Abb. 4.12 b). Deutliche Abweichungen ergeben sich erst bei hohen freien Energien und entsprechend niedrigen Absolutwerten

des adsorbierten Volumens, diese sind jedoch vermutlich auf Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der Trockenmasse zurückzuführen, welche sich bei der Division kleiner Beladungswerte besonders stark auf das errechnete Verhältnis auswirken. Der Zahlenwert, der anhand der vollständigen charakteristischen Kurve ermittelt wird, unterscheidet sich jedoch deutlich von den Ergebnissen des Exsiccatorversuchs und der volumetrischen Isothermenmessung. Hier werden die erheblichen Schwierigkeiten bei der Bestimmung *absoluter* Beladungswerte deutlich, die auch immer von der Wägegenauigkeit der Trockenmasse und damit von den Trocknungsbedingungen beeinflusst werden.

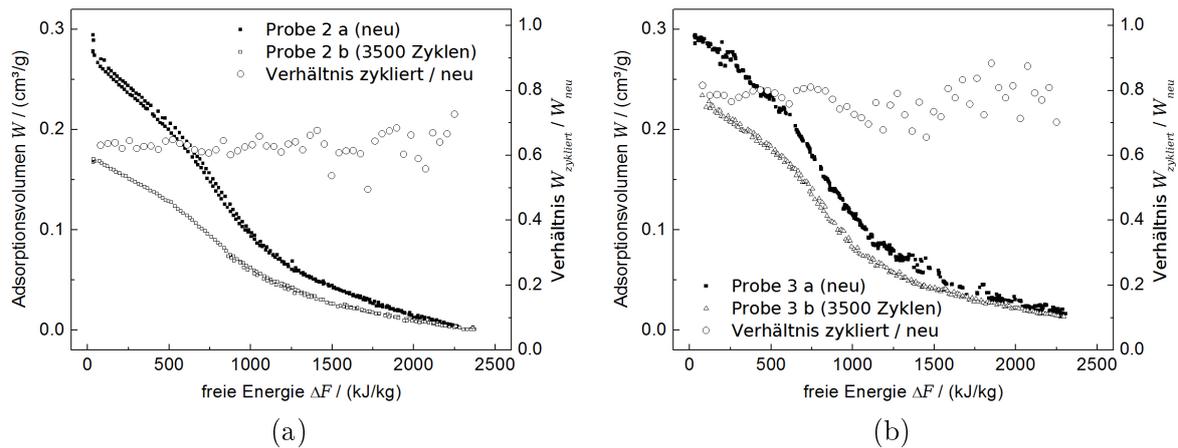


Abbildung 4.13: Veränderung der charakteristischen Kurve infolge der hydrothermalen Alterung (a) Probenpaar 2 a/b (b) Probenpaar 3 a/b

Vergleicht man die charakteristischen Kurven vor und nach der hydrothermalen Behandlung, so ist auch bei dieser Charakterisierungsmethode – analog zum Ergebnis der Isothermenmessung – eine gleichmäßige Schädigung im gesamten untersuchten Bereich der freien Energie festzustellen. Abbildung 4.13 zeigt dies exemplarisch für die Probenpaare 2 und 3.

Auf der rechten Ordinate ist dabei jeweils das Verhältnis des adsorbierten Volumens nach der Alterung zum Messwert am Ausgangsmaterial aufgetragen: Im Bereich der freien Energie zwischen 100 und 2000 kJ/kg ergibt sich dabei in beiden Fällen ein näherungsweise konstanter Faktor. Die numerischen Mittelwerte (vgl. Tab. 4.4) stimmen auch recht gut mit der im Exsiccator bestimmten Relativbeladung nach Tabelle 4.2 überein.

| Probenpaar | Verhältnis der char. Kurven<br>(Mittelwert) |
|------------|---|
| 1 a/b      | 0,72  |
| 2 a/b      | 0,63  |
| 3 a/b      | 0,77  |

Tabelle 4.4: Verhältnis der charakteristischen Kurven vor und nach der hydrothermalen Alterung (Mittelwert für  $100 \text{ kJ/kg} < \Delta F < 2200 \text{ kJ/kg}$ ).

Beim Vergleich aller drei Untersuchungsmethoden – statische Adsorption, Isothermenmessung und charakteristische Kurve – stellt sich die Frage, welche Art der Charakterisierung bei der Auswahl eines Adsorbens für eine konkrete technische Anwendung zu bevorzugen ist. In Abbildung 4.14 sind für Probe 1 a noch einmal die Ergebnisse aller drei Verfahren in ei-

ner gemeinsamen  $W_{ads}(\Delta F)$ -Darstellung eingezeichnet. Dabei ist zu sehen, dass im Bereich der Exsiccatormessung alle drei Methoden gut übereinstimmen. Die korrekte Berechnung der charakteristischen Kurve anhand der Isothermendaten gelingt jedoch nur für niedrige freie Energien. Dies liegt daran, dass die Einstellung geringer Wasserbeladungen bei den moderaten Temperaturen, wie sie im Isothermenversuch herrschen, die extrem genaue Einstellung und Messung sehr niedriger relativer Drücke erfordert. Dies ist offensichtlich selbst in hoch entwickelten kommerziellen Geräten nicht ohne weiteres möglich, von daher ist der Aufzeichnung der kompletten charakteristischen Kurve über das hier angewendete gravimetrische Verfahren der Vorzug zu geben.

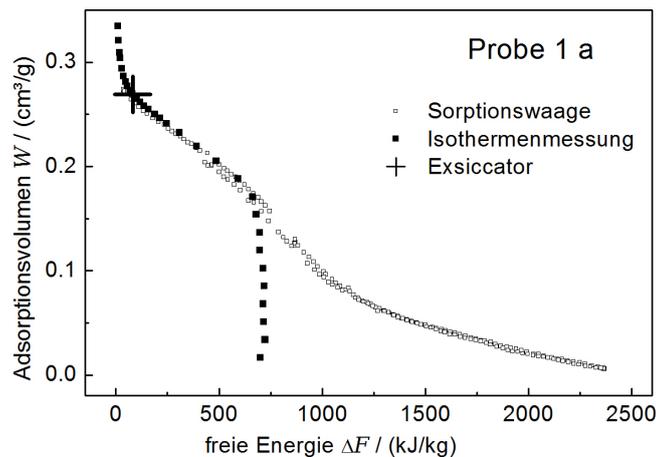


Abbildung 4.14: Gegenüberstellung der Ergebnisse der verschiedenen Versuche zur Wasserdampfsorption im  $W_{ads}(\Delta F)$ -Diagramm am Beispiel von Probe 1 a.

Die Stärke der volumetrischen Isothermenbestimmung liegt im Bereich der Kapillarkondensation, dieser Bereich hoher Sättigung kann mit der Sorptionswaage nicht abgedeckt werden. Gegebenenfalls kann die gravimetrisch bestimmte charakteristische Kurve hier mit Hilfe von Isothermendaten für  $\Delta F \rightarrow 0$  ergänzt werden. Die Wasseraufnahme infolge der Kapillarkondensation beträgt bei den hier untersuchten Proben 5 Massenprozent und mehr, was angesichts typischer Beladungswerte von rund 25-30 % durchaus erheblich ist. Auf diese Thematik wird in Abschnitt 4.3 noch eingegangen.

Bei Betrachtung der Abbildungen 4.12 und 4.13 fällt die geringe Variabilität in der Form der charakteristischen Kurven ins Auge: Es wurde gezeigt, dass sowohl die Unterschiede zwischen den Ausgangsmaterialien als auch die Auswirkung der hydrothermalen Behandlung auf die charakteristische Kurve in guter Näherung durch konstante Faktoren beschrieben werden können. Dieser Befund ermöglicht es, die Sorptionseigenschaften eines unbekanntes Adsorbens zu approximieren, indem man die charakteristische Kurve eines verwandten Materials anhand einfacher Versuche zur Wasseraufnahme im Exsiccator entsprechend skaliert. Dies ermöglicht z. B. die Berücksichtigung unterschiedlicher Bindemittelanteile, ohne dass aufwendige Messungen zur charakteristischen Kurve notwendig sind. Voraussetzung ist dabei jedoch, dass in beiden Fällen eine vergleichbare aktive Zeolithkomponente in Bezug auf Struktur, Si/Al-Verhältnis und Ionenaustausch vorliegt. Angesichts der bereits diskutierten Fehlerquellen bei der Bestimmung der Trockenmasse bietet die tatsächliche *Messung* der charakteristischen Kurve allerdings den Vorteil, dass Daten für den gesamten Beladungsbereich erhoben werden. Auf

diese Weise wird die Beladungs*differenz* zwischen desorbiertem und adsorbiertem Zustand und damit auch die Energiespeicherdichte für Sorptionswärmespeichersysteme bei weiterführenden Berechnungen in jedem Fall korrekt wiedergegeben.

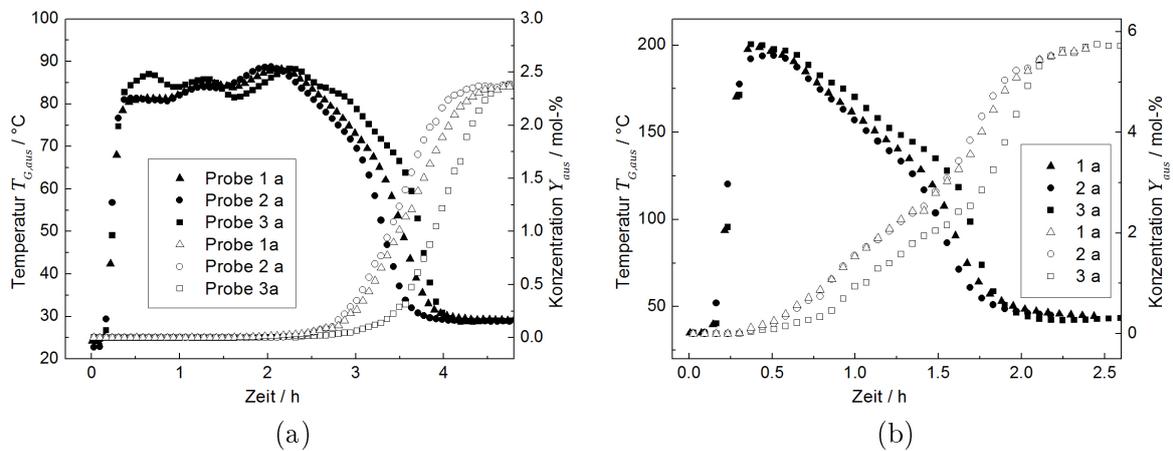


Abbildung 4.15: Durchbruchkurven bei der Adsorption an verschiedenen Zeolithen im Neuzustand. Gefüllte Symbole: Betaustrittstemperatur, offene Symbole: Austrittskonzentration. a) Eintrittswassergehalt 2,5 %, Eintrittstemperatur 30 °C, Bettanfangstemperatur 25 °C. b) Eintrittswassergehalt 6 %, Eintrittstemperatur 45 °C, Bettanfangstemperatur 35 °C.

Die experimentelle Bestimmung der Durchbruchkurven an der adiabaten Testkolonne bildet die tatsächliche Einsatzsituation der Adsorbentien in Wärmespeichersystemen unmittelbar ab. Die Ergebnisse der entsprechenden Versuche für die Ausgangsmaterialien zeigt Abbildung 4.15 im Vergleich. Dabei ist zu erkennen, dass sich für alle untersuchten Materialien der erzielte Temperaturhub kaum unterscheidet. Dies trifft unabhängig von den gewählten Adsorptionsbedingungen zu. Im Fall der hohen Eintrittsfeuchte wird der Maximalwert der Temperatur nur für kurze Zeit erreicht, anschließend fällt die Austrittstemperatur kontinuierlich ab. Bei niedrigerer Wasserbeladung am Adsorbereintritt wird das Temperaturniveau am Austritt über längere Zeit gehalten. Die beobachtete Welligkeit der thermischen Durchbruchkurve – stärker sichtbar im Fall des niedrigeren Temperaturhubs – ist auf die Beeinflussung der Betttemperatur durch Regelungungenauigkeiten der aktiven Isolierung zurückzuführen. Unterschiede zwischen den Adsorbentien werden bei der Betrachtung des Integrals über die thermische Durchbruchkurve deutlich: Hier führt die höhere Wasserbeladungskapazität des Materials *3a*, die auch in den Charakterisierungsversuchen zum Beladungsgleichgewicht festgestellt wurde, zu einer zeitlichen Verlängerung des Adsorptionsvorgangs. Entsprechend ergibt sich bei der Bestimmung der Energiespeicherdichte nach Gleichung 2.48 für Adsorbens *3a* der höchste Wert, gefolgt von Probe *1a*, während Material *2a* am schlechtesten abschneidet (vgl. Tabelle 4.5). Die Resultate der beiden Adsorptionsläufe mit unterschiedlichen Randbedingungen unterscheiden sich bei allen Adsorbentien um weniger als 1 %, in Tabelle 4.5 sind jeweils die Mittelwerte aufgeführt.

Abbildung 4.16 zeigt am Beispiel des Probenpaares *2a/b* die Durchbruchkurven bei der Adsorption vor und nach der Alterungsprozedur. Es ist deutlich zu sehen, dass das maximal erreichte Temperaturniveau nur wenig einbricht, das Integral und damit die insgesamt freigesetzte Wärmemenge geht jedoch deutlich zurück. Bei der quantitativen Auswertung der Energiespeicherdichte ergibt sich eine Reduktion um den Faktor 0,62. Für die anderen Materialien ergeben sich qualitativ ähnliche Befunde, die Unterschiede in der hydrothermalen Stabilität,

| Probe | $\rho_Q / (\text{Wh/kg})$ | Relativwert |
|-------|---------------------------|-------------|
| 1 a   | 224                       | 100 %       |
| 1 b   | 139                       | 62 %        |
| 2 a   | 213                       | 100 %       |
| 2 b   | 131                       | 62 %        |
| 3 a   | 230                       | 100 %       |
| 3 b   | 184                       | 80 %        |

Tabelle 4.5: Quantitative Auswertung der Speicherdichten anhand der thermischen Durchbruchkurven. a) Ausgangsmaterialien, b) hydrothermal gealterte Proben.

die bereits in den anderen Versuchen konstatiert wurden, finden sich jedoch auch hier wieder: Tabelle 4.5 zeigt die quantitativen Ergebnisse zur Reduktion der Energiespeicherdichte infolge der Alterung. Am stabilsten erweist sich wiederum das Material 3.

In der Zusammenschau der Ergebnisse stellt man fest, dass anhand jeder der angewandten Methoden eine einzelne prozentuale Kennzahl zur Charakterisierung der nach der Alterungsprozedur verbleibenden Leistungsfähigkeit eines Adsorbens ermittelt werden kann. Vergleicht man die Werte der Tabellen 4.2, 4.3 und 4.4, so findet man eine gute qualitative Übereinstimmung der Ergebnisse für alle drei Charakterisierungsverfahren (Abbildung 4.17). In jedem Fall wird das Probenpaar 3 a/b als das hydrothermal beständigste identifiziert. Die Unterschiede zwischen den Methoden können jedoch einige Prozentpunkte betragen. Die Ursachen hierfür sind zum einen in den bereits erwähnten Schwierigkeiten bei der Bestimmung zu suchen. Ein weiterer möglicher Grund kann darin liegen, dass für die meisten Methoden nur sehr kleine Probenmengen verwendet werden: Bei der Materialentnahme für die Untersuchungen wurden die Stichproben teilweise von verschiedenen Stellen des Festbetts entnommen. Falls die hydrothermale Schädigung nicht an allen Stellen des Adsorbens gleich stark ausgeprägt ist, kann dies die Ergebnisse etwas verzerren.

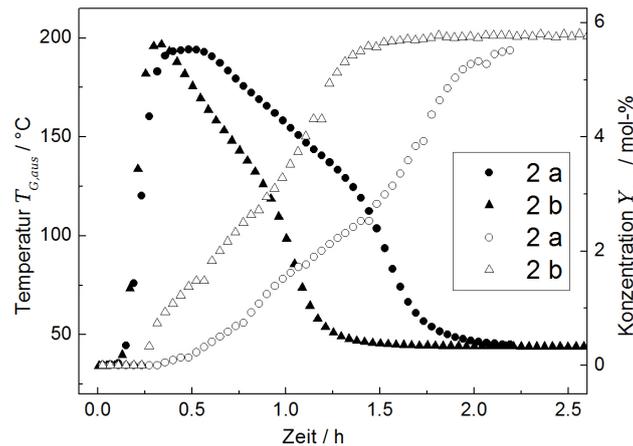


Abbildung 4.16: Durchbruchkurven bei der Adsorption an Material 2 a im Neuzustand und an dem gleichen Material 2 b nach Alterung über 3500 Zyklen. Gefüllte Symbole: Betaustrittstemperatur, offene Symbole: Austrittskonzentration.

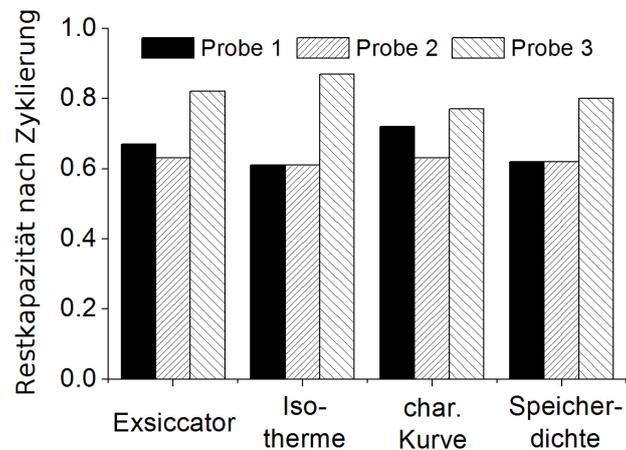


Abbildung 4.17: Vergleich der Ergebnisse der unterschiedlichen Untersuchungsmethoden zur Wasseradsorption.

Im Vergleich der Methoden erscheint die Bestimmung der Adsorptionskapazität im Exsiccator als einfachste und dennoch sehr zweckmäßige Methode zum relativen Vergleich der erzielbaren Energiespeicherdichten verschiedener Materialien untereinander und zur Quantifizierung hydrothormaler Schädigungseffekte. Dies gilt jedoch nur für Adsorptionsbedingungen, bei denen keine Kapillarkondensation auftritt. Es bleibt allerdings zu klären, inwieweit dieser Bereich hoher Sättigung für die Festbettadsorption überhaupt von Bedeutung ist. Mit der genutzten Versuchsanlage können derartige Durchbruchkurven bei  $\varphi \approx 1$  nicht experimentell bestimmt werden, aus diesem Grund werden zu dieser Frage im folgenden Abschnitt 4.3 detaillierte Simulationsrechnungen durchgeführt.

### 4.3 Simulationsrechnungen zur Auswirkung der Sorptionsgleichgewichte auf das Systemverhalten

Gegenstand des folgenden Abschnitts ist die Berechnung von Durchbruchkurven neuer und gealterter Sorbenzien auf der Basis der experimentell bestimmten Adsorptionsgleichgewichte. Die Ergebnisse der Modellierung werden mit den experimentellen Daten abgeglichen und gegebenenfalls notwendige Anpassungsparameter ermittelt. Ziel ist es, ein zuverlässiges Rechenwerkzeug zur Berücksichtigung von Alterungseffekten bei der Auslegung von Sorptionswärmespeichersystemen zu erhalten. Eine unmittelbare Anwendung finden die Modellrechnungen in der Klärung der Frage, inwieweit die Kapillarkondensation bei den Sorptionsvorgängen in Wärmespeichersystemen von Bedeutung ist.

#### 4.3.1 Rechenverfahren

Das verwendete Rechenmodell bildet die Stoff- und Wärmeaustauschvorgänge im adiabaten Festbett räumlich eindimensional ab. Wärmeverluste über die Mantelfläche der Sorptionskolonne und radiale Unterschiede in der Durchströmung werden somit vernachlässigt. Die Bilanzräume und die Ableitung des beschreibenden Systems partieller Differenzialgleichungen sind in Kapitel 2.6.2 ausführlich beschrieben.

Die numerische Lösung des Differenzialgleichungssystems erfolgt über das Softwarewerkzeug *Matlab* [82] unter Verwendung eines Standard-Algorithmus. Dabei handelt es sich um ein Prediktor-Korrektor-Verfahren mit festem Ortsgitter und automatischer Anpassung der Zeitschrittweite (zu weiteren Details siehe [82]). Als Datenbasis für die Adsorptionsgleichgewichte wurden die Ergebnisse der Messung in Abschnitt 4.2.1 zu Grunde gelegt, zur Interpolation zwischen den Messpunkten wurden die charakteristischen Kurven  $\Delta F(W_{ads})$  als Polynome 7. Ordnung abgebildet (vgl. Anhang C).

Um einen Vergleich zwischen Simulationsrechnung und Experiment gewährleisten zu können, wurden die Anfangs- und Randbedingungen sowie die Festbettgeometrie an die in Abschnitt 4.2.1 beschriebenen Versuche an neuen und gealterten Adsorbentien im adiabaten Festbett angepasst. Entsprechend wurden für jedes der in Tabelle 4.1 aufgeführten Materialien zwei Adsorptionsvorgänge berechnet. Die Anfangsbeladung des Adsorbens entspricht dem Gleichgewichtszustand nach einer Desorption bei  $T_{G, ein} = 250\text{ °C}$  und  $T_{\tau, G, ein} = 0\text{ °C}$ , die Starttemperatur des Adsorbens wird entsprechend der Messraumthermostatisierung im realen Experiment festgelegt. Um den Gaseintrittszustand  $T_{G, ein}(t)$  und  $T_{\tau, G, ein}(t)$  während des Sorptionsvorgangs möglichst genau an die experimentellen Werte anzupassen, wurden die entsprechenden Messdatensätze eingelesen und in die Simulation eingesetzt, mit linearer Interpolation zwischen den Messpunkten. Die Sollwerte der Versuche betragen  $T_{G, ein} = 45\text{ °C}$  und  $T_{\tau, G, ein} = 35\text{ °C}$  im einen sowie  $T_{G, ein} = 30\text{ °C}$  und  $T_{\tau, G, ein} = 20\text{ °C}$  im anderen Fall bei einem Luftmassenstrom von  $1,08 \cdot 10^{-4}\text{ kg/s}$ . Aus numerischen Gründen erweist es sich jedoch als zweckmäßig, die Randbedingungen (d. h. den Gaseintrittszustand) zum Zeitpunkt  $t = 0$  mit dem durch den Sorbenzszustand festgelegten Gleichgewichtszustand gleichzusetzen, die tatsächlichen Werte für  $T_{G, ein}$  und  $T_{\tau, G, ein}$  werden in Form einer linearen Rampe erst nach einigen Sekunden erreicht. Durch diese Maßnahme wird eine Diskrepanz zwischen Randbedingungen in der Gasphase und Anfangsbedingungen im Festbett am Ort  $z = 0$  zum Zeitpunkt  $t = 0$  vermieden. Dies hat nur geringen Einfluss auf das Ergebnis, die Rechenzeit verkürzt sich jedoch erheblich.

Neben den Anfangs- und Randbedingungen müssen zahlreiche Konstanten wie Materialei-

genschaften sowie Wärme- und Stoffübergangskoeffizienten spezifiziert werden. Teilweise wurden diese experimentell bestimmt, zum Großteil wurde jedoch auf Literaturangaben [11, 34, 35] zurückgegriffen. In Anhang D findet sich ein Überblick der verwendeten Werte. Die örtliche Diskretisierung wurde zu Versuchszwecken variiert, ab einer Anzahl von etwa 50 Stützstellen ergibt sich weitgehende Unabhängigkeit des Rechenergebnisses von der räumlichen Auflösung. Mit den beschriebenen Einstellungen beträgt die Rechenzeit für die Simulation eines Adsorptionsvorgangs von 2,5 h auf einem zeitgenössischen PC (2 GHz, 1 GB RAM) typischerweise rund eine Minute.

### 4.3.2 Ergebnisse

Mit Hilfe des beschriebenen Rechenmodells gelingt es, die experimentellen Ergebnisse in zufriedenstellender Weise rechnerisch abzubilden. Dies zeigt Abbildung 4.18 exemplarisch am Beispiel des Adsorbens 2a: Dargestellt sind die thermische und stoffliche Durchbruchkurve im Vergleich zwischen Modellrechnung und Experiment. Die Übereinstimmung der Resultate ist als gut zu bezeichnen, der Unterschied in der integralen Energiespeicherdichte beträgt rund 2%. Lediglich im Verlauf der Austrittskonzentration  $Y_{aus}$  kommt es gegen Ende des Adsorptionsvorgangs zu einer deutlichen Abweichung zwischen simulierter und gemessener Durchbruchkurve. Dies ist hauptsächlich auf die Kapillarkondensation zurückzuführen, die in der Simulation nicht berücksichtigt wird.

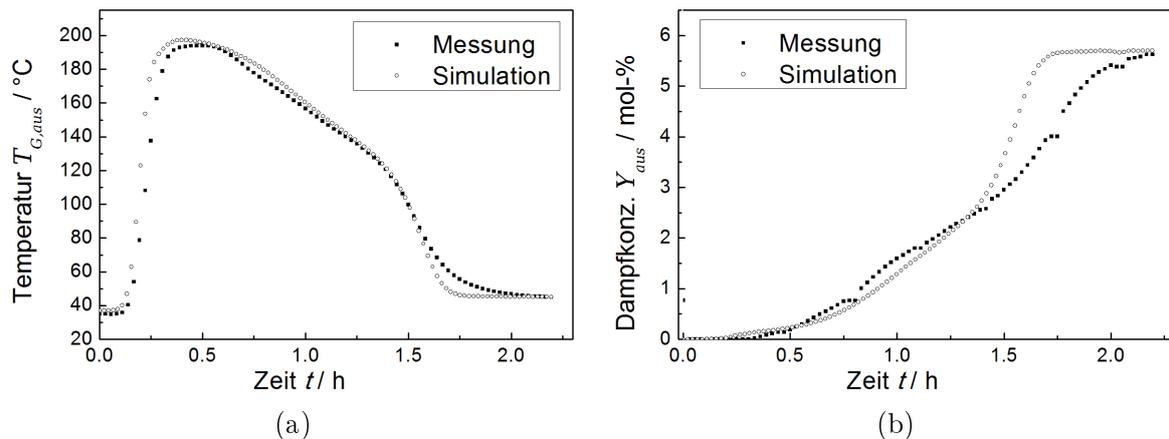


Abbildung 4.18: Vergleich zwischen berechneten und gemessenen Durchbruchkurven bei der Adsorption für Adsorbens 2a. a) Temperaturverlauf am Bettende, b) Wasserdampfkonzentration am Austritt.

Die Ergebnisse für das gleiche Adsorbens, jedoch nach der hydrothermalen Alterung (Probe 2b), sind in Abbildung 4.19 dargestellt. Für die entsprechende Simulationsrechnung wurden keinerlei Veränderungen am mathematischen Modell vorgenommen, zur Berücksichtigung des Alterungseffekts wurden lediglich die Adsorptionsgleichgewichte in Form der charakteristischen Kurve angepasst. Die Übereinstimmung zwischen Modellrechnung und Experiment ist auch in diesem Fall ähnlich gut wie bei dem neuwertigen Material.

Die Resultate für die Probenpaare 1a/b und 3a/b sind an dieser Stelle aus Platzgründen nicht im Einzelnen aufgeführt, finden sich jedoch in Anhang D. Die Kongruenz zwischen Rechnung und Experiment ist in allen Fällen gegeben. Es kann damit festgehalten werden, dass das vorgestellte Verfahren ein sehr gutes Werkzeug darstellt, um das Verhalten verschiedener

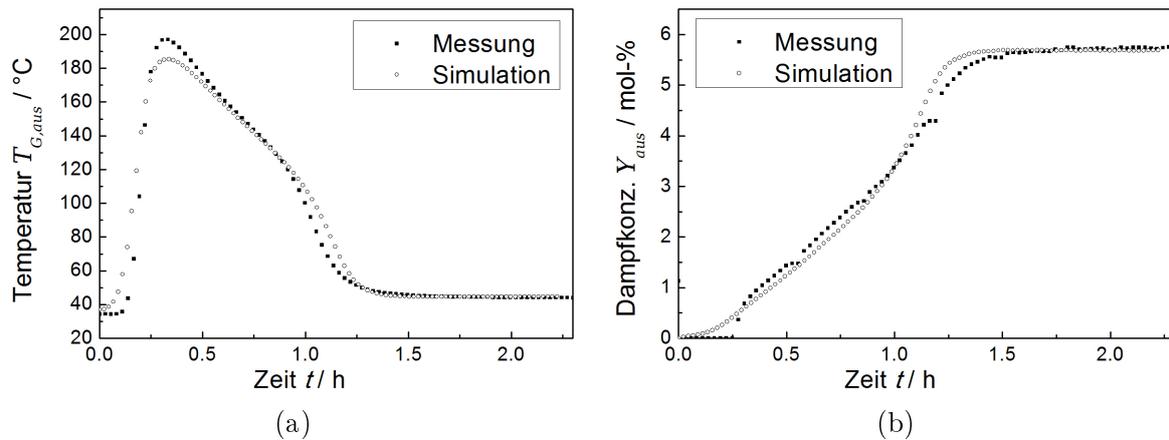


Abbildung 4.19: Vergleich zwischen berechneten und gemessenen Durchbruchkurven bei der Adsorption für Adsorbens 2 b, d. h. nach 3500 Einsatzzyklen. a) Temperaturverlauf am Bettende, b) Wasserdampfkonzentration am Austritt.

Adsorbentien in Sorptionswärmespeichern zu prognostizieren. Als experimentelle Datenbasis ist dafür lediglich das Adsorptionsgleichgewicht in Form der charakteristischen Kurve nötig.

Weitere Simulationsrechnungen wurden zur Untersuchung des Einflusses der Kapillarkondensation auf die Durchbruchkurven bei der Adsorption durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde ein Adsorptionsvorgang berechnet, bei dem Luft in einem nahezu mit Feuchtigkeit gesättigten Zustand in das Festbett eintritt. Für die Randbedingungen wurden Werte von  $T_{G,ein} = 30^{\circ}\text{C}$  und  $T_{\tau,G,ein} = 29^{\circ}\text{C}$  gewählt, bei einer Anfangsbeladung des Zeolithbetts entsprechend einer Desorption bei  $T_{G,ein} = 250^{\circ}\text{C}$  und  $T_{\tau,G,ein} = 0^{\circ}\text{C}$ . Die Anfangstemperatur in der Kolonne beträgt  $25^{\circ}\text{C}$ .

Als Datenbasis der Adsorptionsgleichgewichte wurden zwei verschiedene Varianten der charakteristischen Kurve des Adsorbens 1 a verwendet, welche eine besonders starke Kapillarkondensation zeigt: Im einen Fall wurde die gemessene charakteristische Kurve (vgl. Abb. 4.12) im Bereich  $\Delta F \rightarrow 0$  linear extrapoliert, bei dieser Vorgehensweise wird der Beladungsanstieg infolge der Kapillarkondensation folglich ausgeblendet.

In der zweiten Variante wurden die Ergebnisse der Sorptionswaage in diesem Bereich mit den Daten der Isothermenmessung (Abb. 4.10) ergänzt, wobei die Isothermenwerte so skaliert wurden, dass sich eine stetige Fortsetzung der charakteristischen Kurve ergibt. Auf diese Weise lässt sich die Kapillarkondensation zumindest näherungsweise berücksichtigen, auch wenn der Formalismus der charakteristischen Kurve in diesem Bereich an seine Grenzen stößt. Abbildung 4.20 zeigt den maßgeblichen  $\Delta F$ -Bereich beider Datensätze im Vergleich.

Das Ergebnis der beiden Simulationsrechnungen auf Basis dieser charakteristischen Kurven gibt Abbildung 4.21 wieder: Trotz der hohen Sättigung am Adsorbereintritt ergibt sich beim Vergleich der thermischen Durchbruchkurven beinahe während des gesamten Adsorptionsvorgangs kein signifikanter Unterschied. Die Kapillarkondensation ist erst gegen Ende bemerkbar, wenn die Gastemperatur am Betaustritt bereits wieder stark zurückgegangen ist, und äußert sich dann in einem zwar lang anhaltenden, jedoch nur sehr geringen Temperaturhub.

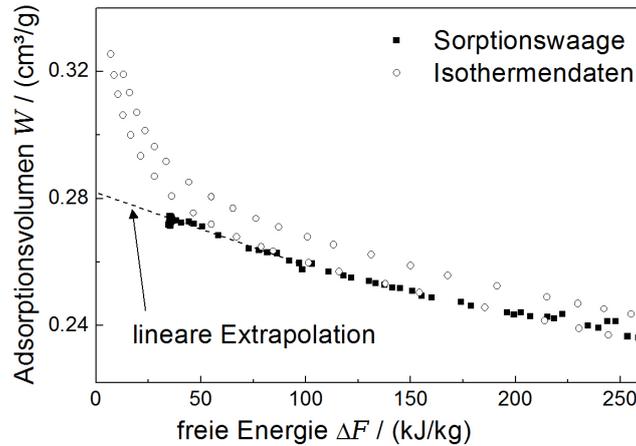


Abbildung 4.20: Verschiedene Varianten zur Extrapolation der gravimetrisch bestimmten charakteristischen Kurve in den Bereich der Kapillarkondensation: Lineare Extrapolation oder Kombination mit Daten der volumetrischen Isothermenmessung.

Diese Beobachtung ist darauf zurückzuführen, dass die freigesetzte Adsorptionswärme das Sorbens und den eintretenden Gasstrom so weit erwärmt, dass keine Sättigung des Wassergehalts mehr vorliegt – es sei daran erinnert, dass die relative Luftfeuchtigkeit

$$\varphi = \frac{P_{H_2O}}{P_{0,H_2O}(T_G)} \quad (4.2)$$

bei gegebenem Wasserdampfpartialdruck  $P_{H_2O}$  der Gasphase sehr stark von der Gastemperatur  $T_G$  abhängt. Auf der Basis dieser Ergebnisse lässt sich feststellen, dass die detaillierte Berücksichtigung der Kapillarkondensation für die Auslegung sorptiver Wärmespeichersysteme im Regelfall nicht notwendig ist: Für den größten Teil der thermischen Durchbruchkurve ist dieser Bereich der Sorptionsgleichgewichte offensichtlich ohne Belang. Der geringe Temperaturhub aufgrund der Kondensation im Mesoporenbereich nach Abschluss des eigentlichen Adsorptionsvorgangs reicht für die meisten technischen Anwendungen nicht aus, und es sind derzeit auch keine Systeme denkbar, welche aus prozesstechnischen Gründen eine derart genaue Kenntnis der Austrittstemperatur in diesem Bereich der Durchbruchkurve erfordern. Die gravimetrisch bestimmten charakteristischen Kurven stellen somit eine gute und hinreichend vollständige Datenbasis für die numerische Berechnung von Sorptionsvorgängen dar.

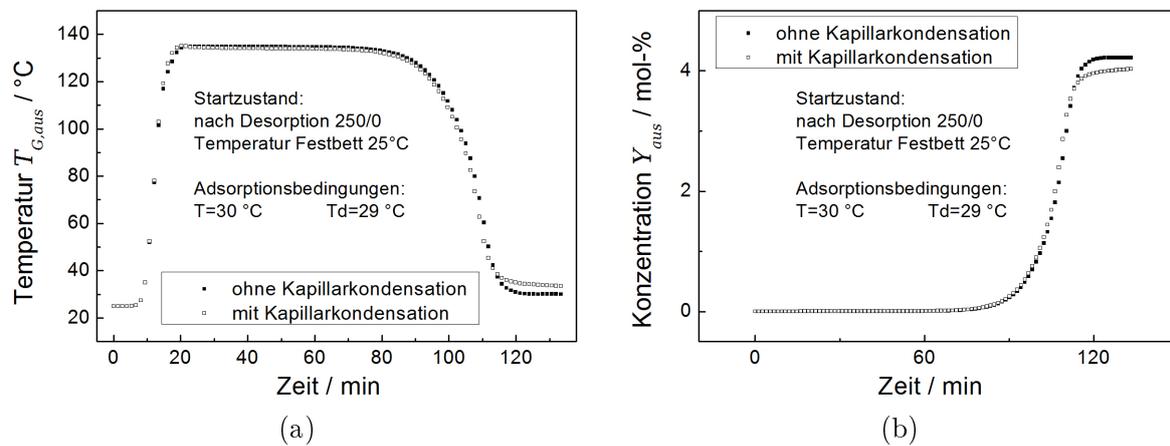


Abbildung 4.21: Vergleich berechneter Durchbruchkurven bei der Adsorption, mit und ohne Berücksichtigung der Kapillarkondensation. a) Temperaturverlauf am Bettende, b) Wasserdampfkonzentration am Austritt.

## 4.4 Charakterisierung von Kristallstruktur und Porensystem

Die strukturelle Charakterisierung technischer Adsorbentien ist für die Untersuchung von Alterungserscheinungen von großer Bedeutung, um die Natur des Schadprozesses besser zu verstehen und Ursachen für die beobachteten Unterschiede in der Anfälligkeit für hydrothermale Belastung zu ermitteln.

Die nach dem in Abschnitt 4.1 beschriebenen Verfahren gealterten Proben (Tab. 4.1), deren Wasserdampfadsorptionseigenschaften Gegenstand von Abschnitt 4.2 waren, werden deshalb im Folgenden mit verschiedenen experimentellen Methoden auf Änderungen von Kristallstruktur und Porensystem infolge der Zyklisierung untersucht.

Die meisten der angewendeten Verfahren (REM, XRD, N<sub>2</sub>- bzw. CO<sub>2</sub>-Adsorption, IR-Spektroskopie, SAXS, MAS-NMR, Hg-Porosimetrie) wurden bereits in früheren Arbeiten zum Alterungsverhalten von Zeolithen eingesetzt (vgl. Abschnitt 2.8), jedoch – bis auf einzelne Methoden – bisher noch nicht an technischen Adsorbentien in Pelletform und auch nicht in dieser Vielfalt innerhalb einer gemeinsamen Versuchsreihe. Ziel dieses Vergleichs ist es, die aussagekräftigsten Verfahren für zukünftige Untersuchungen dieser Art zu identifizieren.

Die einzelnen Methoden werden in diesem Abschnitt zunächst der Reihe nach kurz vorgestellt. Die Präsentation der Ergebnisse erfolgt im Anschluss in einer gemeinsamen Darstellung, bei der auch auf die wechselseitige Ergänzung bzw. auftretende Widersprüche zwischen den Verfahren eingegangen wird.

### 4.4.1 Experimentelle Methoden

#### Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (*REM*) ist ein bildgebendes Verfahren, bei dem ein Elektronenstrahl die Oberfläche der Probe im Hochvakuum Punkt für Punkt abtastet. Das Messsignal entsteht durch die aus der Probenoberfläche ausgelösten *Sekundärelektronen*, die in einem entsprechenden Detektor aufgefangen werden. Das entstehende Bild vermittelt einen unmittelbaren Eindruck der Oberflächentopographie mit hoher Tiefenschärfe. Alternativ ist es auch möglich, die *rückgestreuten Elektronen* zu detektieren, was einen stärkeren Materialkontrast bewirkt. Die Auflösung hängt von der Reichweite der Elektronen im Material ab, da auch in der Umgebung des eigentlichen Elektronenstrahlfokus (*Diffusionshof*) Sekundär- und Rückstreuungselektronen entstehen, die Grenze liegt bei ca. 10 nm [83]. Nichtleitende Proben – hierzu zählen auch Zeolithe – können sich bei der Untersuchung elektrostatisch aufladen, dadurch wird der Strahl abgelenkt und die Auflösung verschlechtert sich. Als Gegenmaßnahme werden entsprechende Proben oft über ein Sputterverfahren mit einer sehr dünnen Goldschicht überzogen. Moderne Elektronenmikroskope bieten darüber hinaus die Möglichkeit, die durch den Elektronenbeschuss entstehende Röntgenbremsstrahlung spektral zu analysieren (*energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX*). Da jedem chemischen Element dabei charakteristische Emissionslinien zugeordnet sind, lässt sich aus diesen Messungen die lokale elementare Zusammensetzung näherungsweise bestimmen. Ausgelöste Sekundärelektronen, die innerhalb der Probe reabsorbiert werden, bewirken ihrerseits wieder eine Röntgenemission, so dass sich das untersuchte Probenvolumen in Gestalt einer „Anregungsbirne“ über den Fokus des Elektronenstrahls hinaus vergrößert. Die laterale Ausdehnung des Emissionsgebiets beträgt typischerweise etwa 1  $\mu\text{m}$ .

Für diese Arbeit wurden die in Tabelle 4.1 aufgeführten Proben mit Hilfe eines REM des Typs Zeiss Ultra 55 plus untersucht. Dabei wurde im Sekundärelektronenkontrast bei einer

Beschleunigungsspannung von 1,5 kV und einem Arbeitsabstand im Bereich von  $\approx 2$  mm gearbeitet. Die Adsorbenspellets wurden für die Untersuchung in etwa mittig gespalten und das Korninnere anhand der entstehenden Bruchfläche untersucht. Die kleinsten sinnvoll zu beobachtenden Strukturen in technischen Adsorbentien stellen die einzelnen Zeolith-Kristallite dar, welche eine typische Größe von etwa  $1 \mu\text{m}$  aufweisen. Da intrakristalline Effekte im REM aufgrund der Auflösungsbeschränkungen ohnehin nicht sichtbar sind, ist es nicht notwendig, das Vergrößerungsvermögen der Anlage auszureizen. Damit erweist sich eine leitfähige Beschichtung der Probenoberfläche als verzichtbar.

Für die EDX-Untersuchungen wurde die Anregungsenergie auf 5 keV bei einem Arbeitsabstand von ca. 8 mm geändert, um einen möglichst gut fokussierten Anregungsfleck zu erzielen. Die Steuerungssoftware des Geräts prognostiziert bei diesen Einstellungen ein Anregungsvolumen, welches in etwa den Abmessungen eines einzelnen Zeolithkristallits entspricht. Die im Normalfall übliche Kalibrierung anhand der Emissionslinien einer Nickelreferenz ist bei diesen Einstellungen nicht möglich, da die Anregungsenergie unterhalb der  $\text{Ni-K}\alpha$ -Emissionsenergie in Höhe von 7,4 keV liegt. Die Kalibrierung dient jedoch im wesentlichen der Korrektur der Energieskala des Röntgenspektrums, um die einzelnen Elemente klar identifizieren zu können. Aufgrund der einfachen Zusammensetzung der zeolithischen Proben mit Silizium und Aluminium als Hauptbestandteilen mit gut unterscheidbaren Emissionslinien ist dies nicht unbedingt notwendig. Angesichts der durch die niedrige Beschleunigungsspannung stark verbesserten lateralen Fokussierung der EDX-Untersuchung wird das Fehlen der Referenzmessung deshalb toleriert.

## IR-Spektroskopie

Das Messverfahren der *Infrarot-Spektroskopie* basiert auf der Absorption von Licht im Wellenlängenbereich zwischen 800 nm und  $500 \mu\text{m}$  in Gasen und Festkörpern. Ursache ist die Anregung von Molekül- bzw. Gitterschwingungen.

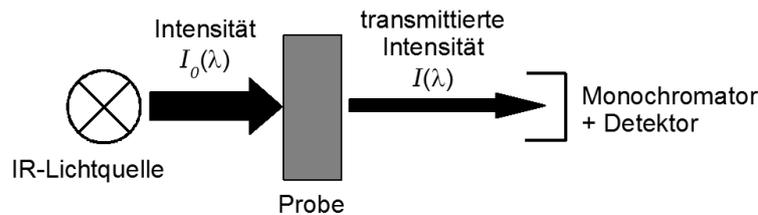


Abbildung 4.22: Messaufbau bei der IR-Spektroskopie an Zeolithen.

Am häufigsten werden Transmissionsmessungen durchgeführt, dabei wird die Probe der Dicke  $l$  von einer im gesamten Spektralbereich emittierenden Infrarotlichtquelle beleuchtet und die transmittierte Intensität  $I$  als Funktion der Wellenlänge detektiert (Abb. 4.22). Aus dem Verhältnis zwischen den Messwerten mit und ohne Probe im Strahlengang lässt sich die Extinktion  $\alpha$  entsprechend dem *Lambert-Beer'schen Gesetz* als Funktion der Wellenlänge bestimmen:

$$\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = \exp(-\alpha(\lambda)) \quad (4.3)$$

Zur Darstellung der Spektren wird entweder die transmittierte Intensität oder die Extinktion als Funktion der Wellenzahl  $\nu = 1/\lambda$ , meist angegeben in  $\text{cm}^{-1}$ , aufgetragen.

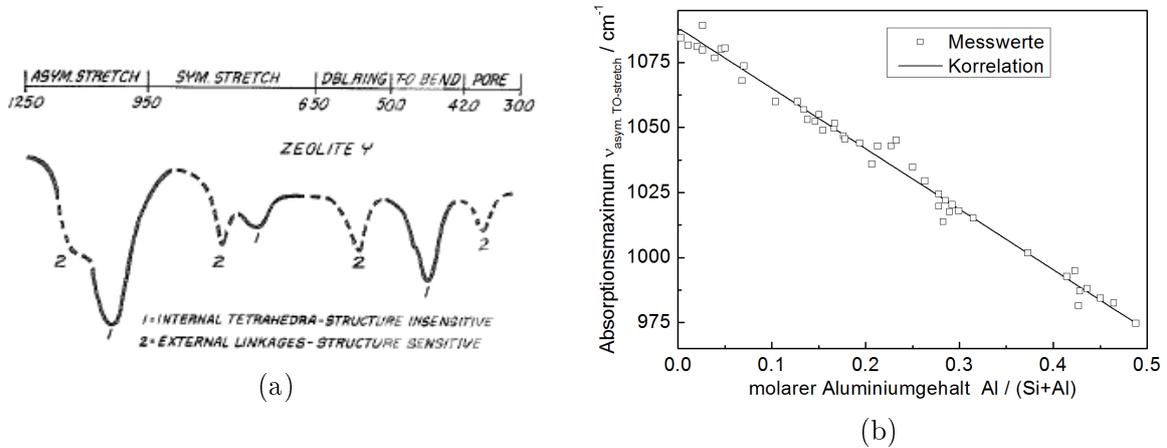


Abbildung 4.23: a) Typisches IR-Spektrum von Zeolith Y, nach [84]. b) Abhängigkeit der Position der Streckschwingungsmode im Bereich  $1000 \text{ cm}^{-1}$  vom Aluminiumgehalt des Gitters, nach [85].

Auf diese Weise lässt sich z. B. die Zusammensetzung von Gasen bestimmen, da diese Absorptionsbanden bei charakteristischen Wellenlängen aufweisen. Auch für die Untersuchung von Festkörpern ist die Methode geeignet, dazu wird das pulverförmige Probenmaterial mit KBr vermischt, dieses ist im IR-Bereich transparent. Das Gemisch wird auf einem Probenträger verteilt und in den Strahlengang eingebracht. Eine sehr gute Darstellung zu IR-Untersuchungen zeolithischer Materialien gibt Flanigen [84]. Abbildung 4.23 a zeigt die typischen Charakteristika eines entsprechenden Spektrums am Beispiel von Zeolith Y: Es existieren verschiedene Bereiche, die unterschiedlichen Schwingungsmodi der Gitterstruktur zugeordnet sind. Im Einzelnen sind dies symmetrische und asymmetrische Streckschwingungen sowie Biegeschwingungen der  $\text{SiO}_4$ - bzw.  $\text{AlO}_4$ -Tetraeder, Schwingungen von Doppelring-Strukturen der Elementarzelle (vgl. Abschnitt 2.3) und Anregungsmodi der Ringstrukturen an den Porenöffnungen. Folgerichtig zeigen auch nur manche der entsprechenden Absorptionsbanden eine Abhängigkeit vom Strukturtyp des Zeolithen, die Schwingungsmodi innerhalb der Tetraederbausteine selbst (*T-O-Moden*) kommen in allen Zeolithen, aber auch in anderen Silikaten vor. Die spektrale Position bestimmter Moden hängt dabei maßgeblich vom Si/Al-Verhältnis des Gitters ab [84, 85].

Für die asymmetrischen T-O-Streckschwingungen im Bereich um  $1000 \text{ cm}^{-1}$  gilt dabei nach verschiedenen Arbeiten ([85] und dortige Referenzen) folgende Korrelation (vgl. Abb. 4.23 b):

$$\text{Al}/(\text{Al} + \text{Si}) = 4,68 - 4,3 \cdot 10^{-3}\nu \quad (4.4)$$

Eine ähnliche Beziehung kann für die Schwingungen des Doppel-6-Ringes aufgestellt werden:

$$\text{Al}/(\text{Al} + \text{Si}) = 5,7 - 9,4 \cdot 10^{-3}\nu \quad (4.5)$$

Im Kontext der Untersuchung des Verhaltens technischer Adsorbentien bei der hydrothermalen Alterung eröffnet diese Methode folgende Möglichkeiten: Die IR-Spektroskopie erlaubt

es, den Aluminiumgehalt verschiedener Adsorbentien im pelletierten Zustand näherungsweise zu bestimmen. Auf diese Weise können die Abhängigkeit der hydrothermalen Empfindlichkeit vom Si/Al-Verhältnis sowie mögliche Veränderungen in der Gitterzusammensetzung überprüft werden. Veränderungen in den IR-Spektren aufgrund der hydrothermalen Alterung liefern darüber hinaus manchmal Indizien qualitativer Art zum Schadprozess, da die verschiedenen Schwingungsmoden ihren Ursprung in unterschiedlichen Teilen der Zeolithstruktur haben.

Für die Messungen der vorliegenden Arbeit wurden Proben der neuen und zyklerten Zeolithe aus Tabelle 4.1 zermahlen. Allerdings wurde die Untersuchung auf die Materialpaare 2 a/b und 3 a/b beschränkt, um zunächst mit begrenztem Aufwand die prinzipielle Aussagekraft der Methode für den Themenkreis der hydrothermalen Alterung pelletierter Zeolithe zu prüfen. Die Aufnahme der Spektren erfolgte mit einem Fouriertransformations-Spektrometer des Typs Bruker Tensor 27 durch die Firma Bruker Optics. Dabei kam das so genannte DRIFT-Verfahren (*diffuse reflectance infrared fourier transform*) zum Einsatz, bei dem das Absorptionsspektrum aus dem von der Probe diffus reflektierten Lichtanteil bestimmt wird<sup>2</sup>. Das Probenpulver wurde bis zu einer Massenkonzentration von 2,5 % mit KBr verdünnt, die Spektren decken den Bereich von 475 bis 1250 cm<sup>-1</sup> ab. Das Auflösungsvermögen wird mit 4 cm<sup>-1</sup> angegeben. Die Positionen von Absorptionsbanden werden ohne weitere Nachbearbeitung unmittelbar mit den Extrema der Rohdaten identifiziert.

### Kernspinresonanzspektroskopie

Die Methode der Kernspinresonanzspektroskopie (*nuclear magnetic resonance, NMR*) beruht auf folgendem Prinzip [83]: Atomkerne mit ungerader Protonen- und/oder Neutronenzahl weisen ein permanentes magnetisches Moment auf. Die meisten für NMR-Untersuchungen genutzten Isotope besitzen einen Kernspin von 1/2, in einem äußeren Magnetfeld  $B_0$  können sich diese Dipole parallel oder antiparallel ausrichten. Zwischen diesen Zuständen besteht ein Energieunterschied, der dem eines Photons mit der so genannten *Larmor-Frequenz*  $\omega_{Larmor} = \gamma B_0$  entspricht. Dabei geht außer der magnetischen Flussdichte  $B_0$  auch das gyromagnetische Verhältnis  $\gamma$  des Kerns ein.

Bei NMR-Messungen wirkt zunächst über eine Spule ein kurzer Radiofrequenz-Puls auf die im Magnetfeld befindliche Probe ein, sodass sich die magnetischen Momente ausrichten. Bei der Relaxation der ausgerichteten Kernspins in einen ungeordneten Zustand (*free induction decay, FID*) wird in einer Spule das eigentliche Messsignal induziert. Durch Fouriertransformation lassen sich die verschiedenen Frequenzanteile des FID-Signals auflösen. Durch Wechselwirkung der Kernspins mit der Elektronenhülle sowie mit benachbarten Kernen kommt es zu kleinen Abweichungen von der Larmor-Frequenz, was als *chemische Verschiebung* bezeichnet wird. Auf diese Weise erlaubt das NMR-Spektrum Rückschlüsse auf die chemischen Bindungsverhältnisse in der Probe.

Bei der Untersuchung von Festkörpern erhält man normalerweise jedoch nur ein stark verbreitertes Signal, so dass keine diskreten Linien im NMR-Spektrum identifiziert werden können. Abhilfe schafft hier das *magic angle spinning*-Verfahren (MAS): Dabei wird eine die pulverförmige Probe enthaltende Kapsel mit hoher Frequenz im kHz-Bereich um eine Achse gedreht, welche um den „magischen Winkel“<sup>3</sup> von 54°44' gegen das stationäre Magnetfeld gekippt ist (Abb. 4.24). Dadurch wird ein ähnlicher Effekt wie in Flüssigkeiten erreicht, wo sich

<sup>2</sup>Kontrollmessungen am ZAE Bayern (Abteilung 2) im herkömmlichen Transmissionsverfahren haben äquivalente Spektren ergeben.

<sup>3</sup>Der Zahlenwert folgt aus der Bedingung  $3(\cos \theta)^2 - 1 = 0$

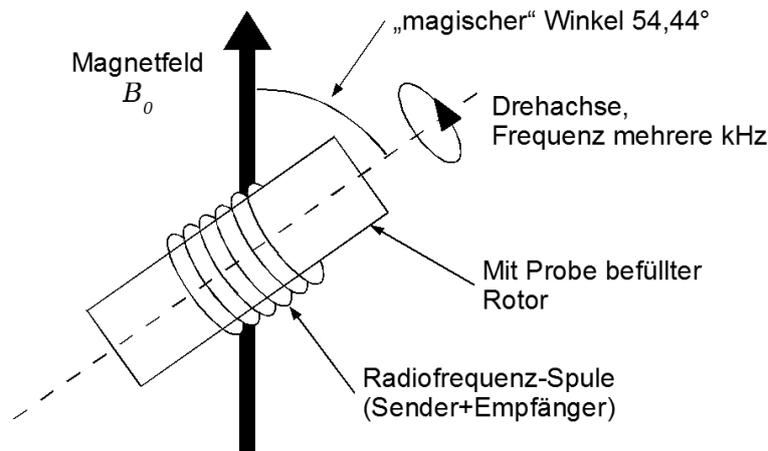


Abbildung 4.24: Messprinzip der MAS-NMR-Festkörperspektroskopie.

die zur Linienverbreiterung führenden Effekte aufgrund der Molekularbewegung wegmitteln.

Auf diese Weise ist die NMR-Spektroskopie ein wertvolles Werkzeug zur Untersuchung von Festkörpern, insbesondere auch von Zeolithen [86]: NMR-Spektren von  $^{29}\text{Si}$  ermöglichen die Untersuchung des Si/Al-Verhältnisses, denn hier existiert zwischen Siliziumatomen mit einer verschiedenen Anzahl von benachbarten Aluminiumatomen ein deutlicher Unterschied (Abb. 4.25). Zur quantitativen Auswertung werden die Spektren mit geeigneten Computerprogrammen nachsimuliert und die zu den einzelnen Teilsignalen gehörigen integralen Intensitäten  $I_n$  ermittelt. Für das Si/Al-Verhältnis gilt dann folgende Beziehung:

$$\frac{\text{Si}}{\text{Al}} = \frac{\sum_{i=1}^n I_n}{\sum_{i=1}^n (0,25 \cdot n \cdot I_n)} \quad (4.6)$$

Dabei bezeichnet  $n$  die Anzahl der Aluminium-Nachbaratome zum jeweiligen Signal im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum. Problematisch ist dabei allerdings, dass 4-fach koordiniertes Silizium in Zeolith A und 3-fach koordiniertes Silizium in Zeolith X/Y sehr ähnliche Werte für die chemische Verschiebung aufweisen [86], deshalb ist eine quantitative Auswertung bei simultanem Auftreten beider Strukturtypen nicht möglich.

Auch  $^{27}\text{Al}$ -Spektren liefern aufschlussreiche Informationen, hier lassen sich vierfach koordinierte Aluminiumatome auf Gitterplätzen von oktaedrisch koordinierten Atomen außerhalb der eigentlichen Kristallstruktur unterscheiden (Abb. 4.26). Quantitative Aussagen sind hier jedoch erheblich schwieriger, da auch Extragitter-Aluminium tetraedrisch koordiniert sein kann und deshalb ein entsprechendes Signal in der Schulter des Signals der Gitter-Aluminiumatome auftritt.

Im Zusammenhang mit der Untersuchung hydrothermaler Alterungsprozesse an Zeolithen ist dieses Verfahren interessant, um – komplementär zu den XRD-Ergebnissen – Aufschluss über die Abhängigkeit der Schädigung vom Si/Al-Verhältnis der Ausgangsmaterialien sowie über eventuell auftretende Dealuminierungsprozesse infolge des Schadprozesses zu erhalten. Es wurden deshalb an den in Tabelle 4.1 aufgeführten Proben  $^{29}\text{Si}$ - sowie  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektren aufgezeichnet, die Messungen sowie die Simulation der Spektren wurden durch Prof. Hunger vom Institut für technische Chemie der Universität Stuttgart durchgeführt. Um einen definierten Beladungszustand herzustellen, wurden die Adsorbentien vor der Messung im Exsiccator mit Wasserdampf beladen (vgl. Abschnitt 3.1.1) und anschließend zu Pulver gemörsert.

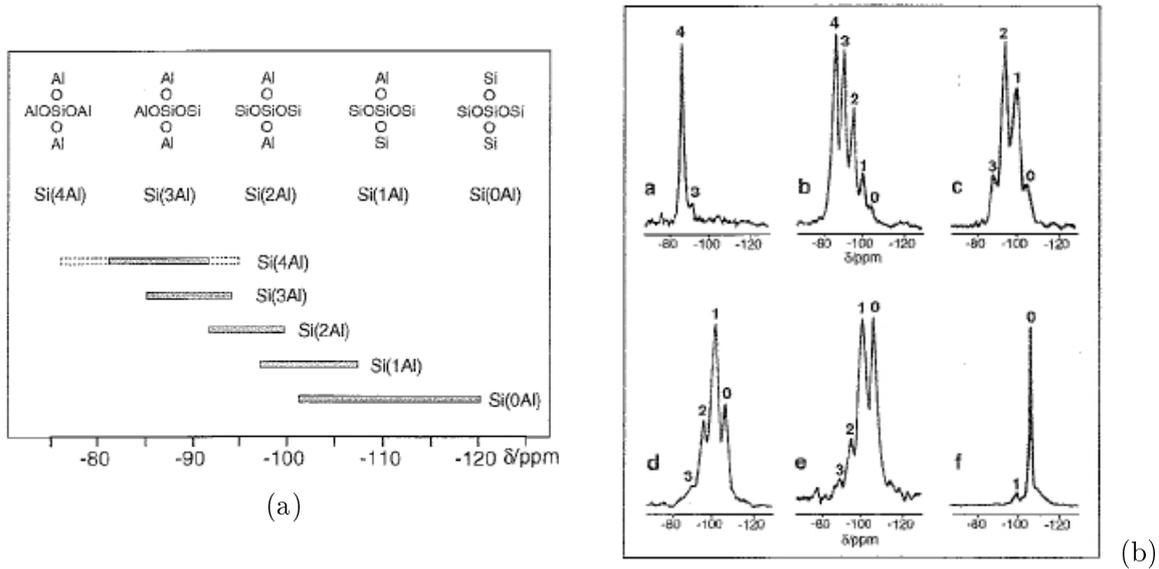


Abbildung 4.25: Abhängigkeit der chemischen Verschiebung im  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren vom Si/Al-Verhältnis: (a) Zusammenhang zwischen chem. Verschiebung und Koordination, (b) Beispielspektren von Faujasiten mit unterschiedlichem Si/Al-Verhältnis, nach [86].

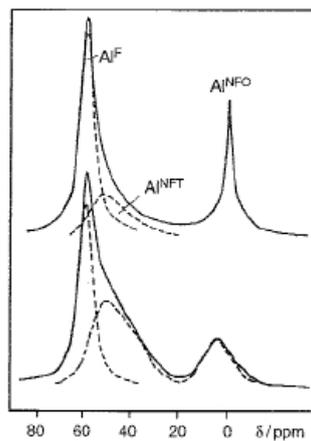


Abbildung 4.26: Unterscheidung von Al-Atomen auf Gitterplätzen ( $\text{Al}^F$ ) und Extragitter-Aluminium ( $\text{Al}^{\text{NFT}}$ ,  $\text{Al}^{\text{NFO}}$ ) im  $^{27}\text{Al}$ -Spektrum, nach [86].

### Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie (*X-ray diffraction, XRD*) geht auf Max von Laue sowie William Henry Bragg und William Lawrence Bragg zurück und ist ein Standardverfahren zur Kristallstrukturanalyse. Dabei wird die Probe von einem parallelen, monochromatisierten Röntgenstrahl beleuchtet (Abb. 4.27). Misst man die Intensität der gebeugten Strahlung als Funktion des Winkels, so findet man charakteristische Beugungslinien, die so genannten Bragg-Reflexe. Diese haben ihre Ursache in der konstruktiven Interferenz der an einer bestimmten Netzebenenschar gebeugten Röntgenstrahlung. Für den Bragg-Winkel  $\theta_B$  gilt dabei in Abhängigkeit vom Netzebenenabstand  $d_{hkl}$  und der Wellenlänge  $\lambda$  der Röntgenstrahlung:

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin(\theta_B) \quad (4.7)$$

Je nach Position der Atome in der Elementarzelle des untersuchten Kristalls existieren zahlreiche Netzebenen mit unterschiedlichen Abständen  $d_{hkl}$ . Zur Identifikation dienen die *Millerschen Indizes*  $hkl$ , mit deren Hilfe auch die jeweils zugehörigen Intensitätsmaxima im Beugungsbild (Abb. 4.28) klassifiziert werden.

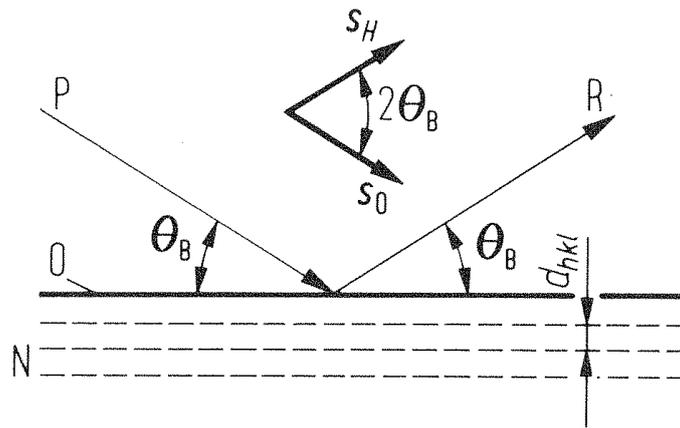


Abbildung 4.27: Messprinzip bei der Röntgenbeugungsanalyse zur Strukturaufklärung, nach [83]. Die Einheitsvektoren  $s_H$  und  $s_0$  beschreiben die Richtung der einfallenden Wellenfront  $P$  bzw. der an der Netzebenenschar  $N$  „reflektierten“ Welle  $R$  und schließen einen Winkel von  $2\theta_B$  ein.

Für die Analyse zeolithischer Materialien liefert die Röntgenbeugung zahlreiche Informationen [88]. Es existieren umfangreiche Datenbanken mit Beispieldiagrammen, mit deren Hilfe verschiedene Spezies in einer Probe identifiziert werden können. So unterscheiden sich z. B. die Positionen und Intensitäten der Beugungsmaxima verschiedener Zeolithtypen deutlich [87], wie Abbildung 4.28 illustriert.

Ein Ansatzpunkt zur Auswertung von XRD-Diagrammen ist der Vergleich der Intensitäten jeweils gleichartiger Maxima in den Beugungsbildern verschiedener Proben. Trägt man Sorge in Hinblick auf eine konstante Einwaage des Probenmaterials, so kann auf diese Weise ein quantitatives Maß für die Kristallinität der Proben gewonnen werden. Diese Vorgehensweise wurde im Rahmen dieser Arbeit gewählt, um das Ausmaß der Schädigung der verschiedenen Zeolithe infolge der hydrothermalen Alterung zu ermitteln.

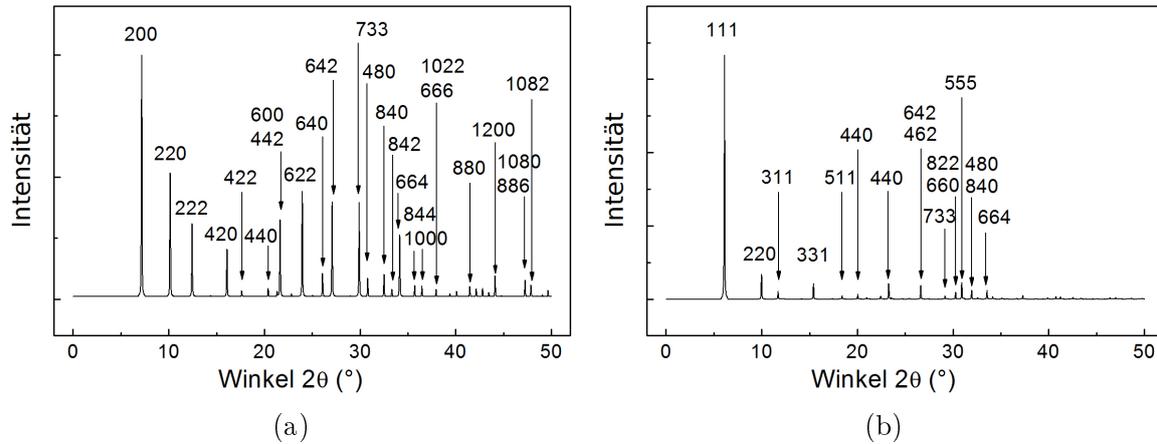


Abbildung 4.28: Charakteristische Beugungsbilder für Zeolith A (a) und Zeolith X/Y (b), nach [87]. Die Intensität ist auf das jeweils stärkste Maximum normiert.

Aus den integralen Intensitäten der verschiedenen Maxima berechnet sich die Kristallinität wie folgt:

$$\text{Kristallinität} = \frac{\text{integrale Intensität } (hkl), \text{ zyklisiert}}{\text{integrale Intensität } (hkl), \text{ Neuzustand}} \quad (4.8)$$

Als Datenbasis dienten Messungen mit einem Gerät des Typs PANalytical X'pert Pro am Lehrstuhl für chemische Reaktionstechnik der Universität Erlangen.

Bei den Zeolithen X und Y, welche beide die Faujasit-Struktur aufweisen, liegt eine kubische Symmetrie des Kristallgitters vor. In diesem Fall kann aus der Position  $\theta_{B,hkl}$  der Beugungsmaxima auf einfache Weise die Größe  $a_0$  der Elementarzelle berechnet werden:

$$a_0 = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin \theta_{B,hkl}} \quad (4.9)$$

Aus den Arbeiten von Fichtner-Schmittler et al. [85] und Sohn et al. [89] ist bekannt, dass für die Zeolithe vom Faujasit-Typ ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Gitterkonstante  $a_0$  und dem Si/Al-Verhältnis besteht. Für die molare Konzentration der Aluminiumatome im Gitter gilt demnach folgende Korrelation [85]:

$$\text{Al}/(\text{Al} + \text{Si}) = 0,59 a_0/\text{\AA} - 14,3 \quad (4.10)$$

Um eine derartige Auswertung durchführen zu können, ist es erforderlich, der Probe ein Referenzmaterial beizumengen, z. B. Korund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Die entsprechenden Beugungsmaxima erlauben eine Kalibrierung der Winkelmessung. Zu diesem Zweck wurde eine zweite Messreihe im Kristallstrukturlabor der TU München durchgeführt. Dabei fehlen jedoch die ersten Maxima (111 bei Zeolith X/Y und 200 von Zeolith A), da bei den entsprechenden kleinen Winkeln der Detektor von einem Teil der Apparatur verdeckt wird.

Sowohl bei der Analyse der Kristallinität anhand der Intensitäten als auch bei der Ermittlung der Gitterkonstanten aus den Peakpositionen ergibt sich eine erhebliche Streuung der Ergebnisse für unterschiedliche  $hkl$ -Maxima. Die Schwankungsbreite bei einer entsprechenden Mittelwertbildung stellt den dominierenden Fehler bei der Auswertung dar, vor diesem Hintergrund können die apparativen Messungenauigkeiten vernachlässigt werden.

### Röntgenkleinwinkelstreuung

Das Grundprinzip der Röntgenkleinwinkelstreuung (*small angle X-ray scattering, SAXS*) ist dem der Röntgendiffraktometrie sehr ähnlich (vgl. Abb. 4.27). Allerdings wird bei SAXS, wie der Name bereits andeutet, die gestreute Intensität bei sehr kleinen Winkeln detektiert. Gemäß Gleichung 4.7 besteht ein reziproker Zusammenhang zwischen dem Abstand der streuenden Strukturen und dem Streuwinkel  $\theta_B$ . Entsprechend werden mit dieser Methode Dichtefluktuationen auf einer *größeren Längenskala* detektiert als mit XRD, es lassen sich deshalb auf diese Weise beispielsweise Hohlräume im Mesoporenbereich untersuchen.

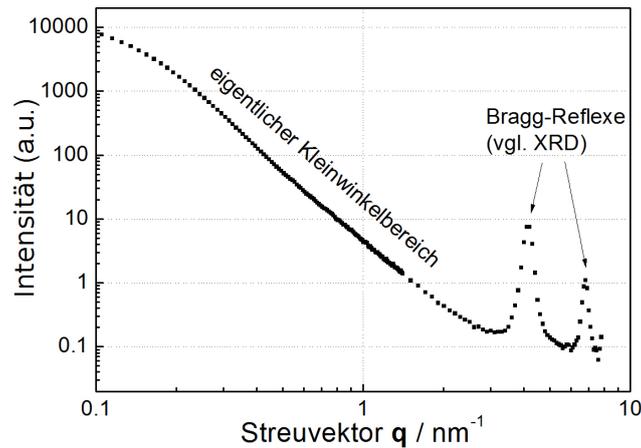


Abbildung 4.29: Typisches SAXS-Beugungsbild bei der Untersuchung von Zeolith X.

Abbildung 4.29 zeigt ein typisches Ergebnis einer SAXS-Messung: Aufgetragen ist die gestreute Intensität als Funktion des *Streuvektors*  $\mathbf{q}$ , dessen Richtung sich aus der Differenz zwischen den Einheitsvektoren der einfallenden und gestreuten Wellenfront ergibt ( $\mathbf{q} = \mathbf{s}_H - \mathbf{s}_0$ , vgl. Abb. 4.27). Für den Betrag des Streuvektors gilt:

$$|\mathbf{q}| = 4\pi/\lambda \sin \theta \quad (4.11)$$

Im Bereich großer  $\mathbf{q}$ -Werte – entsprechend „großer“ Streuwinkel  $\theta$  – sind bereits die ersten Bragg-Peaks erkennbar, diese entstehen durch die Beugung an der Kristallstruktur und sind den entsprechenden Maxima in den Röntgendiffraktogrammen (Abb. 4.28) äquivalent. Das Signal im eigentlichen Kleinwinkelbereich weist keine derartig markanten Strukturen auf, entsprechend gestaltet sich die Interpretation etwas schwieriger. Im Zusammenhang mit der Untersuchung mesoporöser Materialien kann jedoch über das *Porod-Gesetz* wertvolle Information gewonnen werden. Danach gilt für die Intensität  $I$  des Streusignals im Bereich großer Streuwinkel:

$$I = \frac{K}{(2\theta)^4} \quad (4.12)$$

Die so genannte *Porod-Konstante*  $K$  ist dabei zur spezifischen inneren Oberfläche  $S$  der Probe direkt proportional [90].

Für die Zwecke dieser Arbeit wurden an neuen und hydrothermal gealterten Zeolithproben SAXS-Untersuchungen durchgeführt. Die Messungen erfolgten an der JUSIFA-beamline

der HASYLAB-Synchrotronstrahlungsquelle in Hamburg [91] durch das ZAE Bayern, Abteilung „Funktionsmaterialien der Energietechnik“. Die Verwendung von Synchrotronstrahlung bietet den Vorteil einer hohen Lichtintensität und damit ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis bei vergleichsweise kurzen Integrationszeiten. Zudem ist die Wellenlänge einstellbar, es wurde eine Strahlenergie von etwa 12 keV gewählt. Die aufgenommenen Beugungsbilder decken einen Streuvektor-Bereich von 0,2 bis  $8 \text{ nm}^{-1}$  ab. Um die Zeolithproben in Pelletform untersuchen zu können, wurde jeweils ein Korn zu einer Scheibe mit parallelen Oberflächen geschliffen. Die resultierende Dicke betrug zwischen 0,3 und 0,6 mm, die gemessene Streuintensität wurde entsprechend auf die Probendicke normiert.

## N<sub>2</sub>- und CO<sub>2</sub>-Adsorptionsisothermen

Das Vorgehen bei der volumetrischen Bestimmung von Adsorptionsisothermen wurde bereits in Abschnitt 4.2.1 beschrieben. In gleicher Weise wie für Wasserdampf lässt sich so auch die Adsorption anderer Gase messen. Sehr weit verbreitet ist die Bestimmung von N<sub>2</sub>-Isothermen bei 77 K, der Siedetemperatur von Stickstoff. Derartige Messungen werden oft zur Bestimmung innerer Oberflächen herangezogen.

Da Kohlendioxid gegenüber Stickstoff einen etwas kleineren kinetischen Moleküldurchmesser aufweist (0,28 nm statt 0,3 nm [11]), kann die ergänzende Untersuchung der CO<sub>2</sub>-Adsorption zusätzliche Erkenntnisse in Bezug auf eine eventuell vorhandene Größenhierarchie der Mikroporenstruktur liefern. Auch kinetische Effekte – mithin die Molekülgeometrie – spielen hier eine große Rolle. Bei 77 K nimmt z. B. Zeolith 4A praktisch keinen Stickstoff auf, bei höheren Temperaturen jedoch sehr wohl [9]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden an der Abteilung für Funktionsmaterialien der Energietechnik des ZAE Bayern in Würzburg Messungen mit beiden Adsorptiven durchgeführt. Dabei kam ein Gerät vom Typ Micromeritics ASAP 2000 (Software ASAP 2010) zum Einsatz. Die Desorption der Zeolithe erfolgte bei 200 °C im Vakuum über eine Zeit von 12 h.

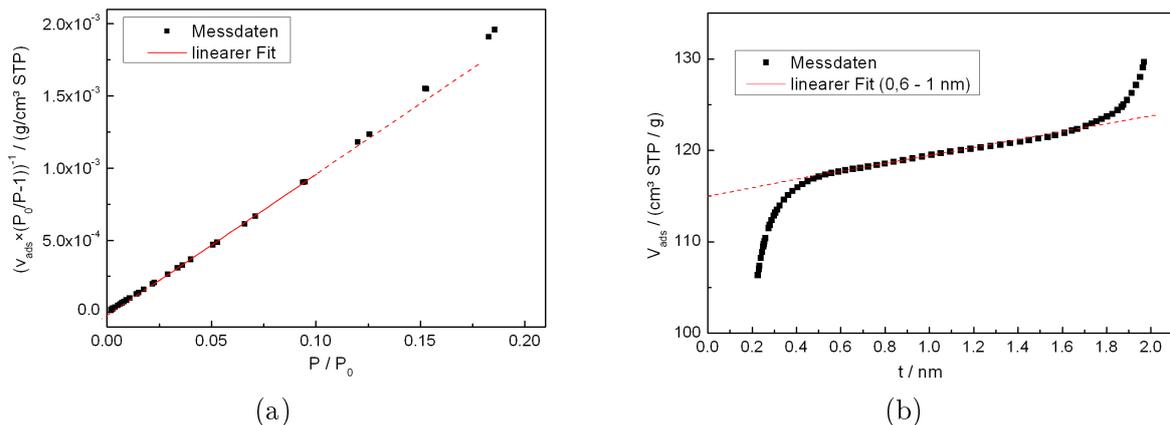


Abbildung 4.30: Auswertungsverfahren für N<sub>2</sub>-Adsorptionsisothermen. a) Ermittlung der BET-Oberfläche, b) t-plot zur Bestimmung des Mikroporenvolumens.

Anhand der gemessenen Isothermen lassen sich verschiedene Kenngrößen ermitteln. Weit verbreitet ist beispielsweise die Ermittlung einer *spezifischen Oberfläche* nach der BET-Methode (vgl. Abschnitt 2.4.2). Zur Ermittlung dieser Kennzahl werden die N<sub>2</sub>-Isothermen in linearisierter Form entsprechend Gleichung 2.10 gegen  $P/P_0$  aufgetragen. Für die lineare Kurven-

anpassung werden 7 Messpunkte im  $P/P_0$ -Bereich zwischen 0,03 und 0,12 herangezogen. Aus Steigung und y-Achsenabschnitt (vgl. Abb. 4.30) lassen sich die Parameter  $x_{S,mono}$  und  $C$  ermitteln. Für die BET-Oberfläche gilt dann:

$$a_{BET} = \frac{x_{S,mono}}{M_{N_2}} N_A \sigma_{N_2} \quad (4.13)$$

Wie in Kapitel 2.4.2 beschrieben, resultiert auf diese Weise bei der Untersuchung von Zeolithen lediglich ein rein empirischer Vergleichswert, die physikalische Interpretation als Adsorptionsoberfläche ist in diesem Fall irreführend.

Ein weiteres Standardverfahren zur quantitativen Auswertung ist die so genannte *t-plot-Methode* [9, 88]. Dabei werden die Messwerte der adsorbierten Menge nicht über  $P/P_0$ , sondern über die so genannte *statistische Dicke*  $t$  (Gleichung 4.14) aufgetragen.

$$t = 0,1 \sqrt{\frac{13,99}{-\log\left(\frac{P}{P_0}\right) + 0,034}} \quad \text{mit } [t] = \text{nm} \quad (4.14)$$

Der Wert  $t$  entspricht dabei dem Durchmesser eines Adsorptivmoleküls, multipliziert mit der Anzahl der adsorbierten Monolagen im Adsorbat bei Annahme einer bestimmten Isothermenform. Gleichung 4.14 entspricht dabei der Adsorption von Stickstoff gemäß einer idealisierten Typ-II-Isotherme. Entsprechen die tatsächlichen Messdaten hingegen einer Typ-I-Isotherme, was bei mikroporösen Adsorbentien wie Zeolithen der Fall ist, so ergibt sich bei dieser Auftragung abschnittsweise ein in guter Näherung linearer Verlauf (Abb. 4.30) – die Abweichungen bei kleinen  $t$ -Werten und für  $t \rightarrow \infty$  sind auf die Adsorption in Mikroporen bzw. die Kapillarkondensation zurückzuführen. Der lineare Datenbereich wird mit der Adsorption in Mesoporen identifiziert. Durch Extrapolation der Ausgleichsgeraden zum Schnittpunkt mit der y-Achse lässt sich deshalb derjenige Anteil der Beladung ermitteln, welcher maßgeblich auf die Mikroporenadsorption zurückzuführen ist. Aus dem entsprechenden Wert  $x_S(t=0)$  lässt sich dann das Mikroporenvolumen  $\nu_S$  berechnen, wobei man annimmt, dass die Dichte  $\rho_{Ads}$  des Adsorbats derjenigen von flüssigem Stickstoff entspricht:

$$\nu_S = \frac{x_S(t=0)}{\rho_{Ads}} \quad (4.15)$$

Für die Auswertung der Isothermen in dieser Arbeit nach der t-plot-Methode wurden die Messdaten im Bereich  $0,6 \text{ nm} \leq t \leq 1 \text{ nm}$  linear approximiert, für die Dichte des adsorbierten Stickstoffs wurde nach Literaturangaben [9] ein Zahlenwert  $\rho_{Ads} = 809 \text{ kg/m}^3$  angesetzt.

### Quecksilberporosimetrie

Quecksilber zeichnet sich durch die Eigenschaft aus, sich gegenüber den meisten Materialien, so auch Zeolithen, als nicht benetzende Flüssigkeit zu verhalten. Bringt man eine poröse Probe in einen mit Quecksilber gefüllten Behälter, so dringt dieses deshalb zunächst nicht in die Poren ein sondern wird verdrängt, entsprechend dem äußeren geometrischen Volumen des Probekörpers. Das Auffüllen der Poren erfolgt erst, wenn auf das Quecksilber Druck ausgeübt wird.

Je feiner die Kapillaren, in die das Quecksilber vordringen soll, desto größer ist der Druck  $P_{Hg}$ , welcher von außen aufgeprägt werden muss. Den Zusammenhang zwischen Porenradius

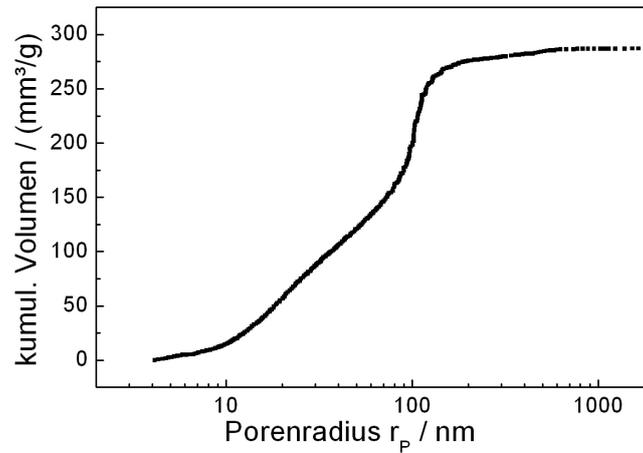


Abbildung 4.31: Typisches Ergebnis einer Hg- Porosimetrie-Messung.

$r_P$ , Oberflächenspannung  $\sigma$  und  $P_{Hg}$  beschreibt die sogenannte *Washburn-Gleichung* [30]:

$$r_P = -2\sigma_{Hg}(P_{Hg}, T) \cos \vartheta / P_{Hg} \quad (4.16)$$

Dabei ist  $\vartheta$  der Kontaktwinkel zwischen Quecksilbermeniskus und Sorbensoberfläche, für praktische Zwecke hat sich hier ein Wert von  $140^\circ$  bewährt [30]. Durch Aufzeichnung des Intrusionsvolumens als Funktion des ausgeübten Drucks lässt sich ein Messverfahren realisieren, die sogenannte *Quecksilberintrusionsporosimetrie*, welches Aufschluss über die Größenverteilung der Poren in einem Material gibt. Abbildung 4.31 zeigt ein typisches Ergebnis, wobei das kumulative Porenvolumen als Funktion des Porenradius aufgetragen ist. Die stetige Zunahme von kleinen hin zu großen Poren ist dabei gegenläufig zum tatsächlichen Versuchsablauf – zunächst dringt das Quecksilber in die größten Poren ein – die hier gezeigte Umrechnung ist jedoch in der Literatur verbreitet und etwas intuitiver. Die Porengrößenverteilung ergibt sich daraus durch Differentiation oder durch eine Auswertung nach Porengrößenintervallen in Form eines Histogramms. Dabei sind jedoch nur Hohlräume mit einem Durchmesser  $>2$  nm detektierbar, es handelt sich deshalb um eine Methode zur Untersuchung des Makro- und Mesoporenbereichs. Die entsprechenden Versuche in dieser Arbeit wurden am Lehrstuhl für chemische Reaktionstechnik der Universität Erlangen an einem Gerät des Typs Carlo Erba Porosimeter 2000 durchgeführt.

#### 4.4.2 Ergebnisse

Die Untersuchung der Ausgangsmaterialien sowie der hydrothermal gealterten Proben nach Tabelle 4.1 im REM vermittelt einen unmittelbaren Eindruck von der Topographie der Bruchfläche gespaltener Pellets. Abbildung 4.32 zeigt einen Vergleich des konventionell, d. h. mit Hilfe eines anorganischen, amorphen Binders pelletierten Adsorbens 2 a mit der Probe 3 a, bei der Zeolith A als Bindemittel fungiert. Dabei sind deutliche Unterschiede im Kristallit-Binder-Gefüge zu erkennen: Im Fall des konventionellen Materials sind etwa  $1\ \mu\text{m}$  große, kugelige Kristallite des Zeolith X sichtbar, das Bindemittel liegt in Gestalt kleiner, unregelmäßiger Fasern und Schuppen vor, welche die Einzelkristalle verbinden und den mechanischen Zusammenhalt vermitteln.

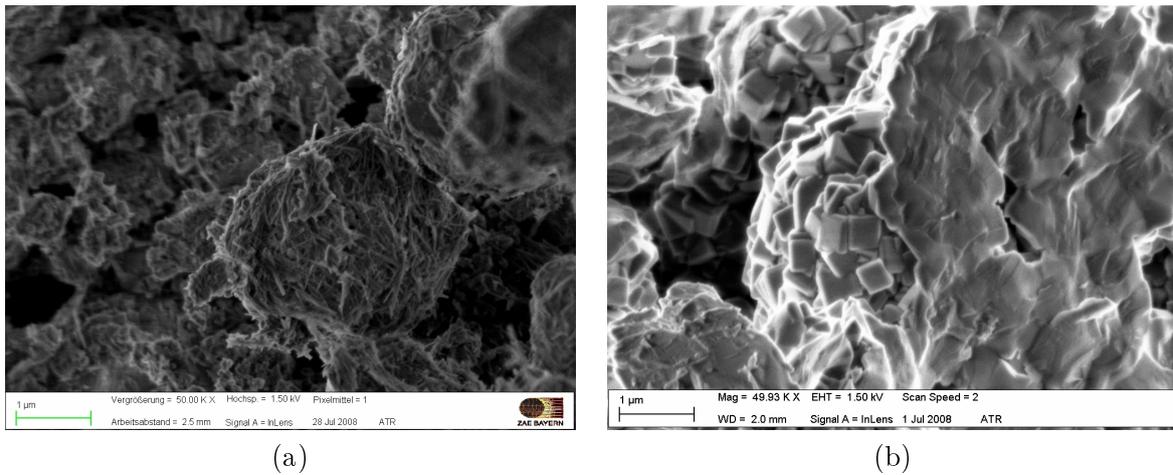


Abbildung 4.32: REM-Bilder mit 50000-facher Vergrößerung von Bruchflächen des Pelletinners: Vergleich zwischen der konventionell hergestellten Probe 2 a (a) und dem „bindemittelfreien“ Material 3 a (b).

Das Bild des bindemittelfreien Materials weicht davon deutlich ab, Einzelkristallite des 13X-Zeolith können hier nicht ausgemacht werden. Stattdessen sind kleine Kristalle von Zeolith A zu sehen, welche anhand der kubischen Form leicht als solche identifiziert werden können (vgl. Abb. 2.8). Diese überziehen offensichtlich die gesamte Oberfläche des 13X-Materials, so dass hier die Einzelkristalle unmittelbar über kristalline Brücken aus LTA-Zeolith miteinander verwachsen sind. Der flächige Bereich in der rechten Bildhälfte stellt vermutlich eine Bruchfläche *innerhalb* des entstandenen 13X/LTA-Konglomerats dar. Derartige Strukturen sind im Fall des konventionellen Materials nicht auszumachen, da hier das Bindemittel beim Spalten des Pellets reißt, sodass die 13X-Kristallite intakt bleiben.

Für das Material 1 a ergibt sich ein sehr ähnliches Bild wie im Fall des Adsorbens 2 a, so dass auf eine detaillierte Darstellung verzichtet wird.

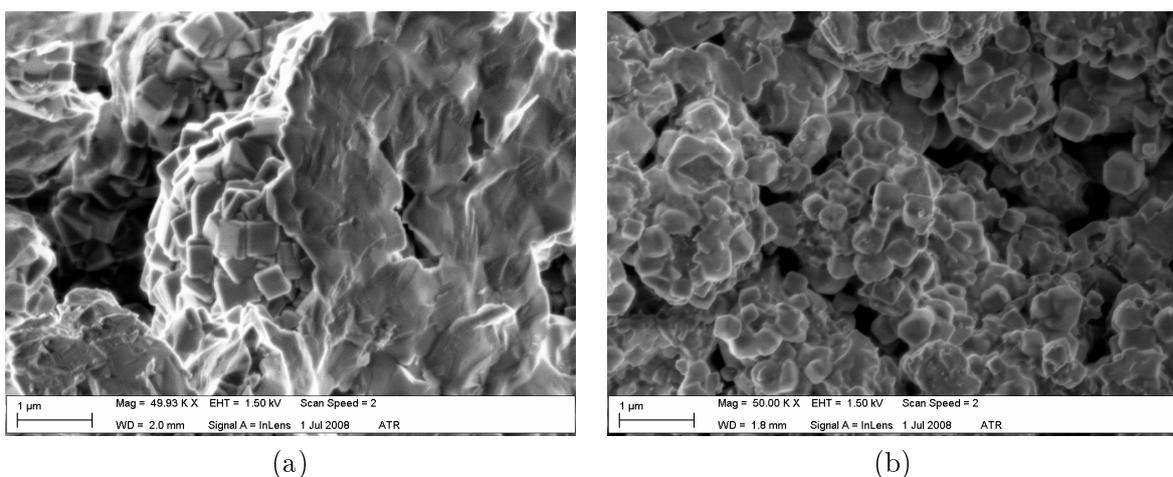


Abbildung 4.33: Vergleich des Ausgangsmaterials (a) sowie des Zustands nach der Zyklierung (b) für das Probenpaar 3 a/b im REM-Bild, 50000-fache Vergrößerung.

Vor dem Hintergrund der hydrothermalen Alterung interessiert der Vergleich der Materialien im Ausgangszustand mit Proben nach der Zyklierung. Abbildung 4.33 zeigt eine derartige Gegenüberstellung für das bindemittelfreie Material 3 a/b: Die kubischen Kristallite des Zeolith A werden durch den hydrothermalen Alterungsprozess offensichtlich von außen her angegriffen, was sich in einer deutlich erkennbaren Verrundung der beim Ausgangsmaterial klar definierten Kanten der Kristallite zeigt. Im Fall der konventionell hergestellten Materialien (ohne Abb.) ist im REM-Bild keine signifikante Veränderung infolge der Zyklierungsprozedur erkennbar. Das Bild wird hier durch das Bindemittel dominiert, dessen teils faserige, teils schuppenartige Erscheinung auch von Ort zu Ort innerhalb eines Pellets variiert, so dass kein charakteristischer Effekt des Alterungsprozesses identifiziert werden kann. Die Oberfläche der Zeolithkristallite selbst ist bei diesen Proben nicht sichtbar und kann deshalb auch nicht untersucht werden.

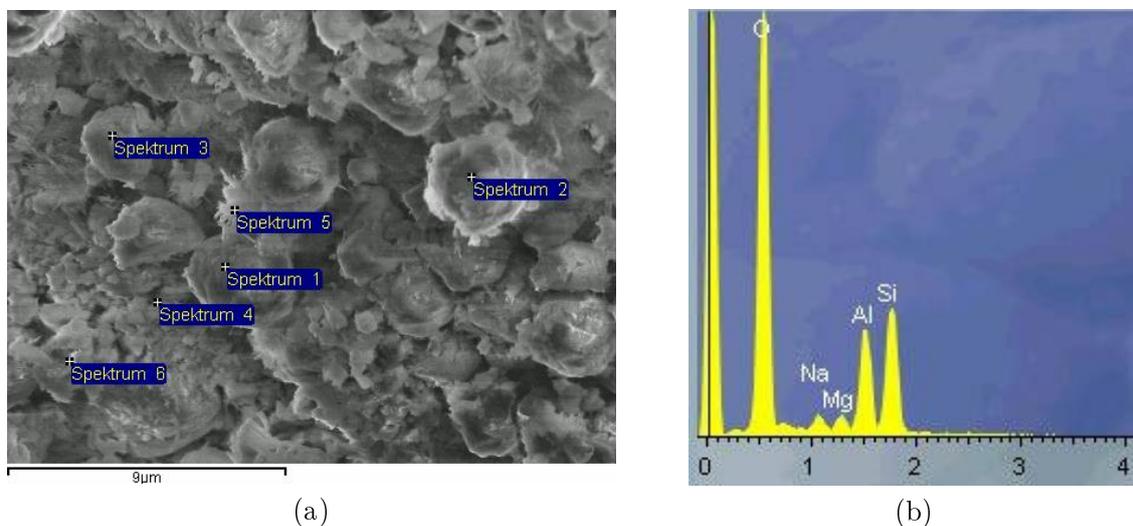


Abbildung 4.34: a) REM-Bild des Adsorbens 2a mit ausgewählten Punkten für EDX-Untersuchungen. b) Exemplarisches EDX-Spektrum mit der Zuordnung der Maxima zu den Elementen (Skala in keV).

An dieser Stelle sei noch einmal daran erinnert, dass sich das bindemittelfreie Material ausweislich der Wasserdampf-Adsorptionsversuche als deutlich unempfindlicher gegenüber hydrothermalen Angriffen erweist als die konventionell hergestellten Adsorbentien. Da nach dem bisherigen Stand der Forschung ein Zusammenhang zwischen Stabilität und Si/Al-Verhältnis zu vermuten ist, bietet sich die EDX-Analyse an, um den Aluminiumgehalt der Ausgangsproben zu untersuchen. Dazu wurden bei jeder Probe jeweils an drei verschiedenen Stellen Spektren aufgenommen, um einen Eindruck der Reproduzierbarkeit zu erhalten. Um den Einfluss des Bindemittels möglichst auszublenden, wurde der Elektronenstrahl dabei auf einen Zeolith-Kristallit fokussiert (vgl. die Spektren 1, 2 und 3 in Abb. 4.34 a).

Bei dem bindemittelfreien Material 3a ermittelt man für das Si/Al-Verhältnis auf diese Weise Werte zwischen 1,2 und 1,3. Im Gegensatz dazu ergibt die Analyse der herkömmlichen Adsorbentien 2a und 1a Si/Al-Verhältnisse im Bereich von 1,5 bis 1,7. Das Unterfangen, die durch das Bindemittel dominierten Bereiche des REM-Bildes einer analogen Untersuchung zu unterziehen, scheitert an einer starken Streuung der ermittelten Zusammensetzung. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass der Elektronenstrahl aufgrund der geringen Dicke

der Binderschicht immer auch unterschiedliche Volumina von Zeolith X Kristalliten erfasst. Als Ergebnis bleibt festzuhalten, dass sich das Material 3 a nicht nur in der Art des Formgebungsprozesses von den anderen untersuchten Adsorbentien unterscheidet, sondern dass offensichtlich auch ein, wenn auch geringer, Unterschied in der chemischen Zusammensetzung der zeolithischen Hauptkomponente besteht. Die beiden Proben 2 a und 1 a erweisen sich in dieser Beziehung als äquivalent. Angesichts der Fehlerquellen der Methode ist dieser Befund jedoch im Licht anderer Charakterisierungstechniken zu überprüfen.

So ermöglicht auch die Infrarotspektroskopie Aussagen zum Si/Al-Verhältnis. Ein Vergleich der Spektren der Ausgangsmaterialien 2 a und 3 a mit Literaturdaten für reines Zeolith X Pulver (Abb. 4.35) zeigt, dass auch bei der Untersuchung der aufgemahlten Pellets die typischen Absorptionsbanden auftreten. Im Vergleich zu den Referenzdaten sind die Strukturen jedoch stark verbreitert, eine quantitative Auswertung der zu erwartenden Verschiebungen im Bereich weniger  $\text{cm}^{-1}$  wird dadurch sehr erschwert. Im Bereich der Banden um  $1000$  sowie um  $760 \text{ cm}^{-1}$  ist bei den Proben 2 a und 3 a im Vergleich zur Referenz ein Versatz hin zu kleineren Wellenzahlen auszumachen, was nach Abbildung 4.23 auf einen höheren Aluminiumgehalt hindeutet.

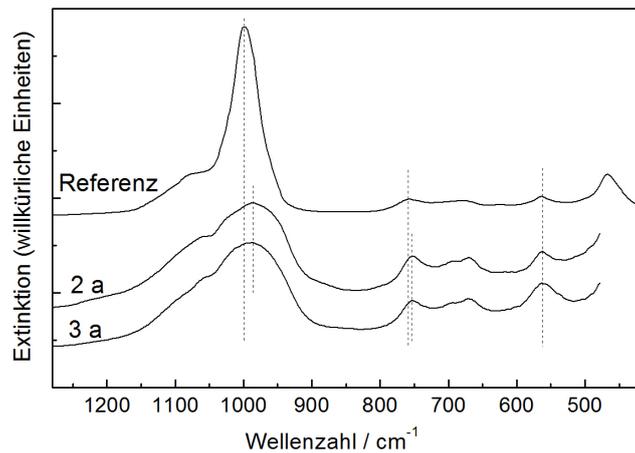


Abbildung 4.35: Vergleich der IR-Spektren der Proben 2 a und 3 a im Neuzustand mit Literaturdaten für Zeolith NaX [85].

Für eine quantitative Auswertung bietet sich der Literatur zufolge [85] das Absorptionsmaximum bei  $1000 \text{ cm}^{-1}$  an, welches auf die asymmetrischen Streckschwingungen des Gitters zurückgeht. Im Fall der Probe 3 a ermittelt man dessen Position bei  $987 \text{ cm}^{-1}$ , während sich für das Material 2 a ein Wert von  $986 \text{ cm}^{-1}$  ergibt. Gemäß der linearen Näherung in Abbildung 4.23 ermittelt man anhand dessen ein praktisch identisches Si/Al-Verhältnis von etwa 1,3. Aufgrund des im EDX ermittelten Unterschiedes im Si/Al-Verhältnis wäre das Absorptionsmaximum im Fall des Adsorbens 2 a bei  $999 \text{ cm}^{-1}$  zu erwarten gewesen. Angesichts der starken Verbreiterung der IR-Absorptionsbanden und der begrenzten Auflösung in den vorliegenden Messungen widerlegt dieser Befund jedoch nicht eindeutig die Richtigkeit der EDX-Ergebnisse. Die Tetraederschwingungen der Bande um  $1000 \text{ cm}^{-1}$  treten prinzipiell auch bei amorphen Silikaten auf, sodass hier bei Adsorbentien technischer Qualität auch ein Einfluss des Bindemittels vermutet werden muss. In diesem Fall ist deshalb die Untersuchung der Doppel-6-Ring-Mode im Bereich um  $550 \text{ cm}^{-1}$  möglicherweise aussagekräftiger, da diese unmittelbar mit der kris-

tallinen Zeolithstruktur verknüpft ist. Das Maximum dieser Absorptionsbande liegt für die Proben 2 a und 3 a bei  $563\text{ cm}^{-1}$ , entsprechend  $\text{Si}/\text{Al} \approx 1,45$ .

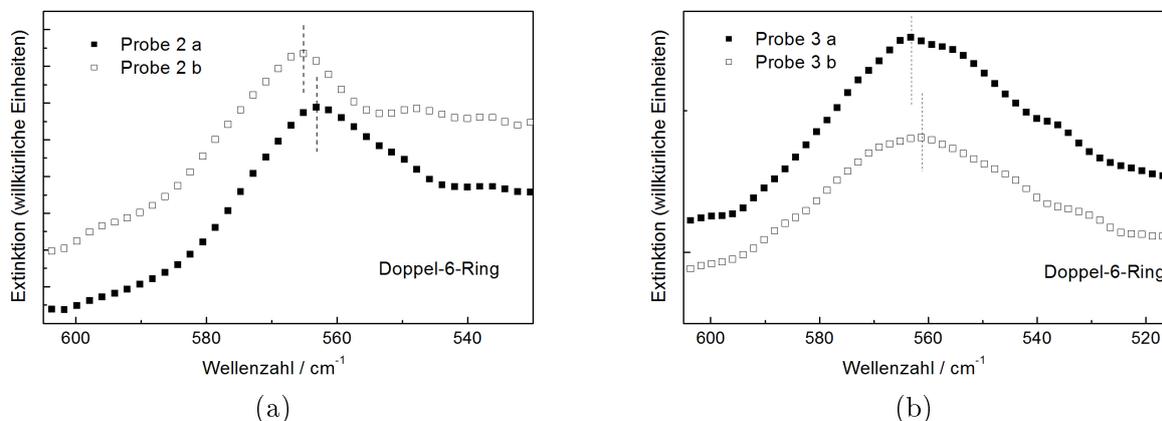


Abbildung 4.36: Ausschnitt der IR-Spektren der neuen und zyklerten Proben im Bereich der Doppel-6-Ring-Schwingungen. Probenpaare 2 a/b (a) und 3 a/b (b).

Untersucht man auch die Proben 2 b und 3 b, also die entsprechenden Materialien nach jeweils 3500 Adsorptions-Desorptions-Zyklen mit hydrothormaler Belastung, so sind in den IR-Spektren nur kleine Unterschiede festzustellen (Abb. 4.36). In beiden Fällen ergibt sich eine Verschiebung der asymmetrischen Streckschwingungsmode auf  $995\text{ cm}^{-1}$ , entsprechend einem  $\text{Si}/\text{Al}$ -Verhältnis von 1,5. Die Bande der Doppel-6-Ring-Schwingungen verschiebt sich im Fall des Materials 2 b auf  $565\text{ cm}^{-1}$ , was als eine Zunahme auf  $\text{Si}/\text{Al} \approx 1,57$  zu deuten wäre. Dies deutet auf einen Dealuminierungsvorgang hin, was von der gängigen Vorstellung zum hydrothermalen Alterungsprozess (Abschnitt 2.8.1) unterstützt wird. Bei der Probe 3 b fällt dieser Effekt deutlich weniger markant aus, da auch diese Absorptionsbande stark verbreitert ist. Dieser Umstand geht auf die Überlagerung mit der Doppel-4-Ring-Mode des als Bindemittel enthaltenen A-Zeoliths zurück. Die hier auftretenden Veränderungen hängen deshalb in erster Linie von möglichen Unterschieden in der Stabilität der beiden kristallinen Komponenten ab, eine Zerlegung des Maximums für eine quantitative Auswertung ist auf der Basis der vorliegenden Daten nicht möglich.

Angesichts der Defizite der Spektren in Bezug auf eine präzise Auswertung sollte man diese Ergebnisse nicht überbewerten, insgesamt erscheint die IR-Spektroskopie als Hilfsmittel zur Untersuchung hydrothormaler Alterungseffekte an Adsorbentien technischer Qualität nur von mäßigem Wert.

Eine weitere Möglichkeit zur Analyse der Alumosilikatstruktur der Zeolithe bietet sich in Form NMR-spektroskopischer Untersuchungen. Die  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektren zeigen bei allen hier diskutierten Proben im Wesentlichen eine Linie bei einer chemischen Verschiebung von etwa 60 ppm, welche den tetraedrisch koordinierten Aluminiumatomen im Zeolithgitter zuzuordnen ist. Im Fall des Probenpaares 3 a/b sind eine leichte Schulter im Signal sowie eine Verschiebung der Maximumposition auf 58,6 ppm erkennbar. Dies ist auf einen leichten Unterschied in der chemischen Verschiebung zwischen den beiden in diesem Material enthaltenen Strukturtypen 13X und LTA zurückzuführen. Bei den anderen Proben 1 a/b und 2 a/b ergibt sich ein einheitlicher Wert von rund 61 ppm.

Käme es infolge der hydrothermalen Alterung zu einer nennenswerten Dealuminierung des Kristallgitters, so wäre in den Spektren der gealterten Proben ein Signal von 6-fach ko-

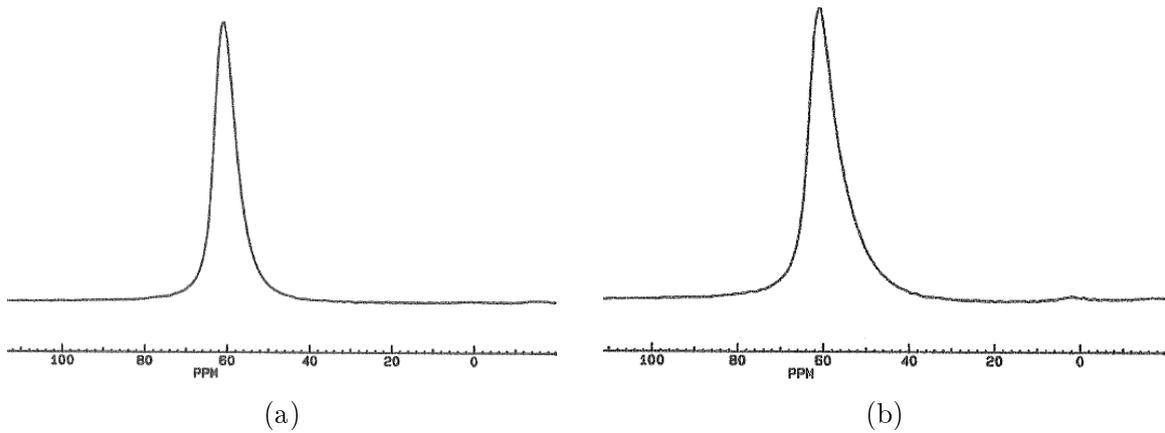


Abbildung 4.37: Vergleich der  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektren des Ausgangsmaterials (a) sowie des Zustands nach der Zyklierung (b) für das Probenpaar 1 a/b.

ordiniertem Aluminium außerhalb des Kristallgitters bei einer chemischen Verschiebung von etwa 0 ppm zu erwarten. Bei den hydrothermal gealterten Proben 2 b und 3 b zeigt sich jedoch keinerlei Effekt dieser Art. Lediglich beim Probenpaar 1 a/b scheint es infolge der Adsorptions-Desorptions-Zyklen in geringem Umfang zur Bildung derartiger Aluminiumspezies zu kommen, dies illustriert Abbildung 4.37.

Was quantitative Aussagen zum Si/Al-Verhältnis betrifft, stellt die Analyse der  $^{29}\text{Si}$ -Spektren ein sehr wertvolles Werkzeug dar. Abbildung 4.38 zeigt exemplarisch die gemessenen Spektren für die konventionell hergestellte Probe 1 a sowie für das bindemittelfreie Material 3 a. Die einzelnen Maxima sind dabei Silizium-Atomen mit einer unterschiedlichen Anzahl von Al-Nachbaratomen zuzuordnen. Das deutlich ausgeprägtere Maximum bei -89,5 ppm im zweiten Fall geht auf eine Überlagerung der Signale von Zeolith X und Zeolith A zurück (vgl. Abschnitt 4.4.1). Im Fall des Probenpaares 3 a/b ist eine genaue quantitative Auswertung damit ohne weitere Informationen zum Mengenverhältnis Zeolith A/Zeolith X nicht möglich. Für die auf herkömmliche Weise verformten Adsorbentien lässt sich über eine Kurvenanpassung die Zusammensetzung des Signals aus Einzelkomponenten ermitteln. Abbildung 4.39 gibt die simulierten Spektren für Probe 1 a im Neuzustand und für das Pendant 1 b nach der hydrothermalen Alterung wieder. Die den Teilsignalen jeweils zugeordnete Anzahl von Al-Nachbaratomen ist mit angegeben. Anhand der integralen Intensitäten bestimmt sich nach Gleichung 4.6 das Si/Al-Verhältnis im Ausgangszustand zu 1,22. Das gealterte Material 1 b weist einen praktisch unveränderten Wert von  $\text{Si}/\text{Al} = 1,25$  auf.

Die hydrothermale Alterung äußert sich bei diesen Untersuchungen vor allem im Auftauchen einer zusätzlichen, stark verbreiterten Signalkomponente bei etwa -84 ppm. Dies ist auf die Entstehung einer *amorphen* Phase zurückzuführen, deren Anteil an der gesamten detektierten Siliziummenge bei der Probe 1 b etwa 30 % beträgt. Da die Position derjenigen von Silizium mit 4 Al-Nachbaratomen entspricht, kann davon ausgegangen werden, dass die amorphe Phase ein ähnliches Si/Al-Verhältnis aufweist wie das kristalline Ausgangsmaterial. Dies wird durch die Tatsache untermauert, dass auch in den  $^{27}\text{Al}$ -Spektren kaum Veränderung infolge der Alterung sichtbar ist.

Die Untersuchung der Probenpaare 2 a/b und 3 a/b mit der gleichen Vorgehensweise führt grundsätzlich zu denselben Befunden. Für das Ausgangsmaterial 2 a ergibt sich ein Si/Al-

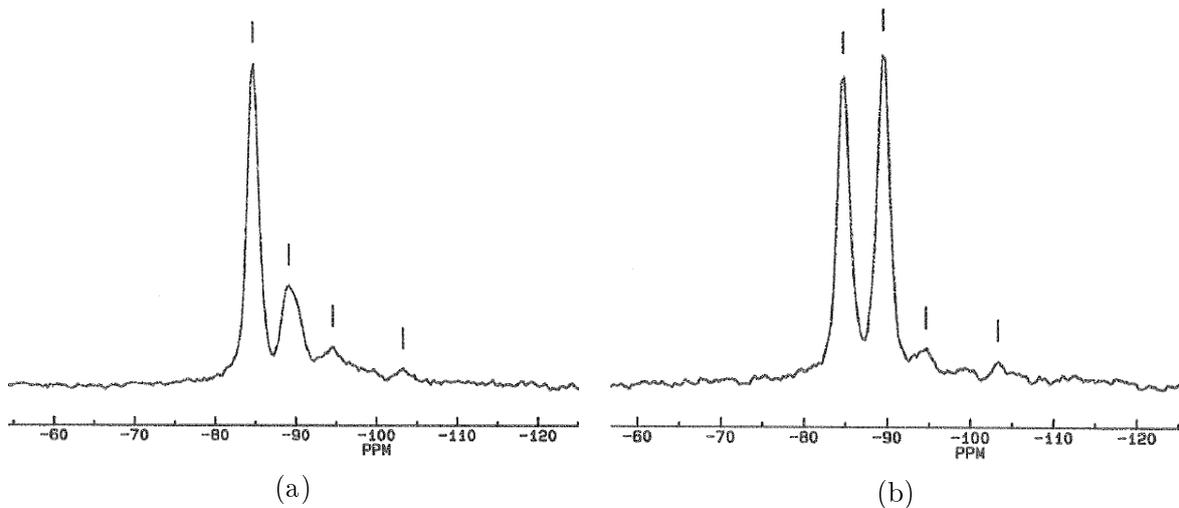


Abbildung 4.38: Gemessene  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren von Probe 1 a (a) und Probe 3 a (b).

Verhältnis von 1,25. Nach der hydrothermalen Behandlung liegen etwa 20 % des vorhandenen Siliziums als amorphe Phase vor, in diesem Fall ändert sich auch das Si/Al-Verhältnis etwas auf einen Wert von 1,38.

Im Fall des Adorbens 3 lässt sich das Si/Al-Verhältnis aus den genannten Gründen nicht in gleicher Weise quantitativ auswerten. Unter den Annahmen, dass nicht mehr als 50 % des Siliziumanteils als Zeolith A vorliegen und dass die entsprechenden Atome ausschließlich zum NMR-Signal bei -89,5 ppm beitragen, kann der Wert jedoch für das Ausgangsmaterial 3 a auf ein Intervall von  $1,22 \leq \text{Si/Al} \leq 1,24$  eingegrenzt werden. Es ergeben sich keine Anzeichen für eine Veränderung des Aluminiumgehalts durch die hydrothermale Alterung, allerdings bewirkt diese auch hier die Bildung einer amorphen Phase, auf welche ca. 15 % des gesamten Siliziums entfallen.

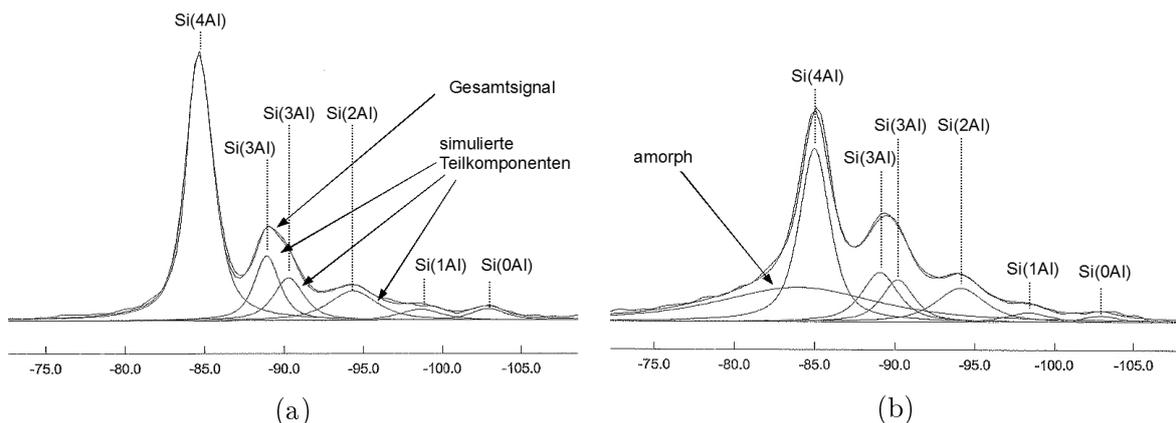


Abbildung 4.39: Vergleich der  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren des Ausgangsmaterials (a) sowie des Zustands nach der Zyklisierung (b) für das Probenpaar 1 a/b, einschließlich der simulierten Spektrenzusammensetzung.

Weitere aufschlussreiche Ergebnisse zur Kristallstruktur liefert die Röntgendiffraktometrie. Abbildung 4.40 zeigt eine Gegenüberstellung der Daten für die Probenpaare 2 a/b und 3 a/b. Im Fall des konventionell hergestellten Materials sind dabei deutlich die charakteristischen Linien von Zeolith X zu erkennen, welche auch im Referenzspektrum in Abbildung 4.28 vertreten sind. Beim Adsorbens 3 sind darüber hinaus auch Linien bei Werten des Winkels  $2\theta$  von  $7,25^\circ$ ,  $12,55^\circ$ ,  $16,21^\circ$ ,  $24,01^\circ$  und  $27,21^\circ$  zu erkennen, welche den Beugungsmaxima von Zeolith A mit den Millerschen Indizes 200, 222, 420, 622 und 642 zuzuordnen sind.

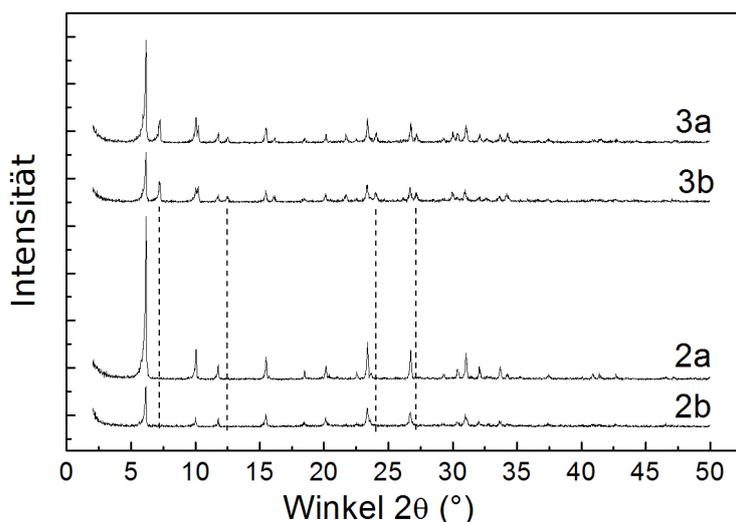


Abbildung 4.40: Vergleich der Röntgendiffraktogramme der Proben 3 a/b und 2 a/b. Die gestrichelten Linien markieren die zusätzlichen Signale aufgrund des enthaltenen A-Zeoliths beim Probenpaar 3 a/b.

Aus der Position der Beugungsmaxima für Zeolith X kann nach Gleichung 4.9 auf die Gitterkonstante  $a_0$  geschlossen werden. Bei Auswertung von 12 Reflexen einer separaten, eigens zu diesem Zweck durchgeführten Versuchsreihe (ohne Abb.) findet man für die einzelnen Beugungsmaxima etwas unterschiedliche Werte. Die sich ergebenden Intervallgrenzen und Median-Werte sowie die daraus mit Hilfe von Gleichung 4.10 abgeleiteten Si/Al-Verhältnisse gibt Tabelle 4.6 wieder. Was die Ausgangsmaterialien betrifft, so ist kein bedeutender Unterschied erkennbar. Die Veränderungen infolge der hydrothermalen Alterung erscheinen angesichts der Schwankungsbreite der Ergebnisse ebenfalls nicht signifikant, sodass sich auch mit dieser Methode kein Indiz für eine Dealuminierung der Kristallstruktur unter hydrothermalen Bedingungen ergibt.

Betrachtet man jedoch die Entwicklung der *Intensitäten* in den Beugungsbildern (Abb. 4.40), so fällt deutlich auf, dass diese durch den Alterungsprozess deutlich reduziert werden. Dieser Effekt ist auf eine teilweise Zerstörung der Kristallstruktur zurückzuführen. Eine quantitative Auswertung, bei der die integralen Intensitäten einzelner Beugungssignale jeweils vor und nach der Alterungsprozedur ins Verhältnis gesetzt werden, liefert wiederum etwas variierende Ergebnisse. Als Maß für die nach der hydrothermalen Behandlung verbliebene Restkristallinität der Zeolith-X-Komponente kann der Mittelwert dieser Ergebnisse herangezogen werden: Im Fall des Probenpaares 1 a/b liegt dieser bei 56 %, beim Material 2 a/b bei 50 % und für das Adsorbens 3 a/b bei 73 %. Dies entspricht in guter Näherung dem Ergebnis der Untersuchungen

| Probe | $a_0$       | $a_0$       | $a_0$         | Si:Al | Si:Al | Si:Al  |
|-------|-------------|-------------|---------------|-------|-------|--------|
|       | Min.<br>(Å) | Max.<br>(Å) | Median<br>(Å) | Min.  | Max.  | Median |
| 1 a   | 24,84       | 24,97       | 24,95         | 1,31  | 1,79  | 1,38   |
| 1 b   | 24,87       | 24,98       | 24,96         | 1,29  | 1,67  | 1,36   |
| 2 a   | 24,87       | 24,98       | 24,95         | 1,29  | 1,67  | 1,36   |
| 2 b   | 24,93       | 24,99       | 24,97         | 1,25  | 1,46  | 1,31   |
| 3 a   | 24,87       | 24,99       | 24,96         | 1,24  | 1,69  | 1,34   |
| 3 b   | 24,94       | 25,03       | 25,01         | 1,14  | 1,42  | 1,21   |

Tabelle 4.6: Ermittlung der Gitterkonstanten  $a_0$  und des Si/Al-Verhältnisses aus XRD-Daten.

zur Wasserdampf-Adsorptionskapazität in Abschnitt 4.2.

Während die bisher vorgestellten Ergebnisse sich im Wesentlichen mit Fragen der Kristallstruktur und -zusammensetzung befassen, handelt es sich bei der im Folgenden behandelten Röntgenkleinwinkelstreuung – trotz der Ähnlichkeiten mit der XRD-Methode – primär um ein Werkzeug zur Untersuchung der Porenstruktur. Die Tatsache, dass die ersten Bragg-Beugungsmaxima in den Daten beider Messmethoden auftauchen, lässt sich jedoch für Normierungszwecke nutzen: Für die Auswertung der SAXS-Messungen steht zunächst nur die Probendicke als Maß für die Intensitätsskalierung zur Verfügung (vgl. Abschnitt 4.4.1). Damit ergeben sich jedoch Resultate, welche zu den bisherigen Ergebnissen teilweise im Widerspruch stehen, so nimmt in dieser Normierung z. B. die Intensität der Bragg-Peaks beim Probenpaar 3 a/b infolge der hydrothermalen Behandlung sogar zu (ohne Abb.). Aus diesem Grund wurde die Tatsache ausgenutzt, dass im Rahmen dieser Arbeit sowohl SAXS- als auch XRD-Messungen durchgeführt wurden: Die SAXS-Ergebnisse wurden so renormiert, dass die Intensitäten der 111-Bragg-Peaks aus den XRD-Messungen wiedergegeben werden. Abbildung 4.41 zeigt für die Probenpaare 2 a/b und 3 a/b die solchermaßen skalierten SAXS-Beugungsbilder. Dabei ist der Bereich des Streuvektors  $\mathbf{q}$  dargestellt, in dem diese nach dem Porod-Gesetz interpretiert werden können. Am rechten Bildrand erkennt man bereits den Intensitätsanstieg des 111-Bragg-Maximums von Zeolith X. Die Asymptotik im Bereich davor ist mit der spezifischen Oberfläche der Poren des Materials verknüpft, dem  $\mathbf{q}$ -Wert von  $\approx 1 \text{ nm}^{-1}$  entspricht dabei ein Porendurchmesser von etwa 10 nm.

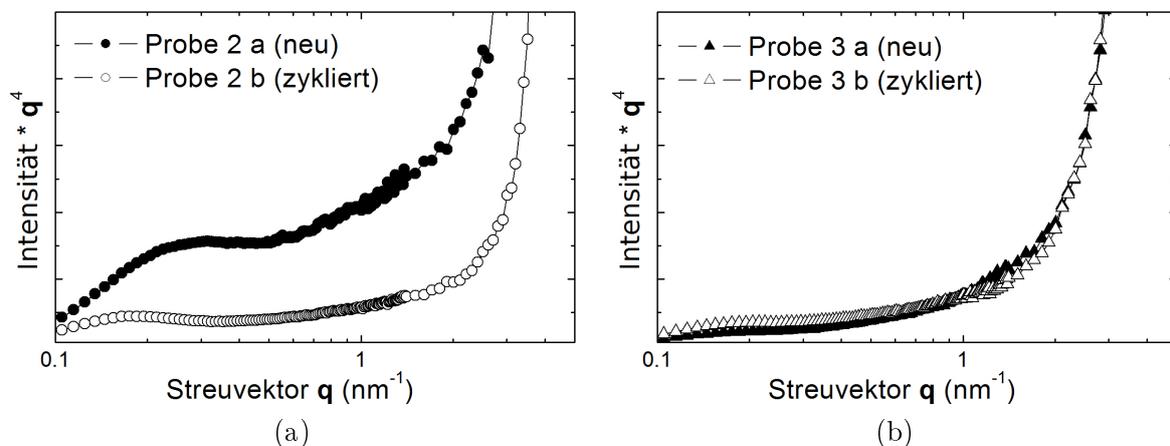


Abbildung 4.41: Vergleich der SAXS-Ergebnisse zwischen den Proben 2 a/b (a) und 3 a/b (b).

Es ist deutlich zu sehen, dass das Material 2 a im Ausgangszustand auf der genannten Größenskala offensichtlich gewisse Strukturen aufweist. Als Folge der hydrothermalen Alterung geht die Intensität hier deutlich zurück und nimmt eher den erwarteten, näherungsweise konstanten Verlauf des Porod-Gesetzes an. Dies ist dahingehend zu interpretieren, dass ursprünglich im Adsorbens vorhandene Mesoporen mit einer typischen Größe von etwa 10 nm aufgrund der Zyklierung zerstört werden. Im Fall des bindemittelfrei hergestellten Adsorbens 3 fehlen diese Poren bereits im Ausgangsmaterial, aus diesem Grund ist im SAXS-Beugungsbild auch kein signifikanter Effekt der hydrothermalen Alterung sichtbar.

Auch die Adsorption von Sondenmolekülen wie Stickstoff und Kohlendioxid stellt ein Mittel zur Untersuchung der Porenstruktur dar. Anders als bei der Röntgenkleinwinkelstreuung werden hier auch die Mikroporen innerhalb der zeolithischen Kristallstruktur erfasst. Abbildung 4.42 zeigt die bei 77 K gemessenen Adsorptionsisothermen von  $N_2$  an den Proben 2 a/b und 3 a/b. Dabei weist das konventionell hergestellte Adsorbens 2 a eine deutlich größere Adsorptionskapazität auf als das Kompositmaterial 3 a aus Zeolith X und Zeolith A. Dies erscheint etwas widersprüchlich im Vergleich zu den Resultaten der Wasserdampfadsorption in Abschnitt 4.2. Die Ursache hierfür liegt darin, dass Stickstoff nur in Mikroporen von Zeolith X eindringt, während die Adsorptionskapazität des Zeolith-A-Anteils im Adsorbens 3 a/b nicht detektiert wird (vgl. Abschnitt 2.3).

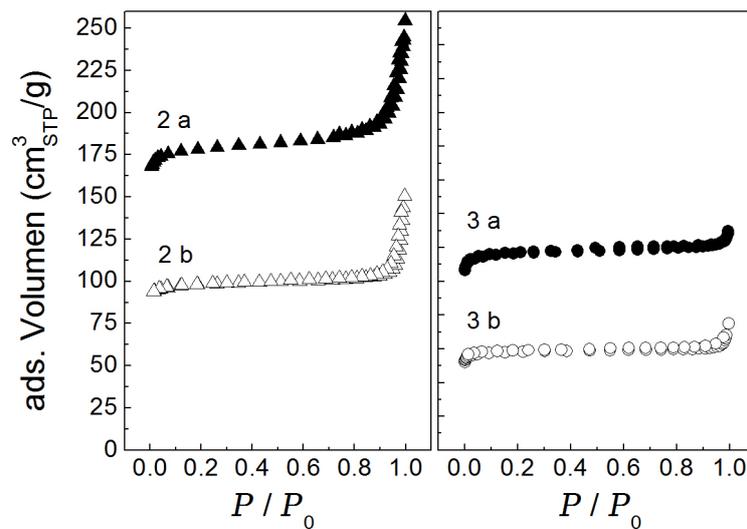


Abbildung 4.42: Stickstoff-Adsorptionsisothermen der Probenpaare 2 a/b und 3 a/b bei 77 K im Vergleich.

Die größere Steigung im Bereich mittlerer  $P/P_0$ -Werte sowie die sehr viel stärker ausgeprägte Kapillarkondensation im Fall der Probe 2 a sind auf einen größeren Mesoporenanteil zurückzuführen, ein Befund, der mit den Ergebnissen der Wasserdampf-Adsorption sowie mit den SAXS-Messungen gut korreliert. Infolge der hydrothermalen Alterung geht die Sorptionskapazität bei beiden Materialien deutlich zurück. Das Probenpaar 1 a/b zeigt auch bei dieser Untersuchungsmethode sehr ähnliche Ergebnisse wie das Material 2 a/b (ohne Abb.). Wie in Abschnitt 4.4.1 beschrieben, lassen sich anhand der  $N_2$ -Sorptionsisothermen auch Kennzahlen für die innere Oberfläche  $a_S$  sowie das Porenvolumen  $\nu_S$  im Mikroporenbereich bestimmen, die entsprechenden Zahlenwerte gibt Tabelle 4.7 wieder.

| Probe | $a_S$ BET<br>m <sup>2</sup> /g<br>(N <sub>2</sub> ) | $\nu_S$<br>cm <sup>3</sup> /g<br>(N <sub>2</sub> ) | $\nu_S$<br>cm <sup>3</sup> /g<br>(CO <sub>2</sub> ) |
|-------|---|--|---|
| 1 a   | 625   | 0,25   | 0,32  |
| 1 b   | 320   | 0,13   | 0,14  |
| 2 a   | 666   | 0,27   | 0,32  |
| 2 b   | 366   | 0,15   | 0,15  |
| 3 a   | 446   | 0,18   | 0,31  |
| 3 b   | 217   | 0,09   | 0,21  |

Tabelle 4.7: Ergebnisse der quantitativen Auswertung der N<sub>2</sub>-Adsorptionsisothermen.

Geht man davon aus, dass alle Proben im Ausgangszustand tatsächlich ungefähr das gleiche Mikroporenvolumen aufweisen – die Wasserdampfadsorption (Abschnitt 4.2) und die im Folgenden geschilderten Versuche mit CO<sub>2</sub> bestätigen dies –, so lässt sich anhand dieser Daten der Massenanteil der Zeolith-X-Komponente im Adsorbens 3 a auf etwa 70 % abschätzen<sup>4</sup>. Diese Ergebnisse belegen darüber hinaus in ähnlicher Weise wie die XRD-Untersuchungen, dass auch der Zeolith-X-Anteil des Adsorbens 3 a/b infolge der hydrothermalen Behandlung weniger stark zerstört wird als in den anderen Adsorbensen. Folglich spielen neben einer erhöhten Stabilität des Zeolith A auch andere Faktoren eine Rolle für die hohe Widerstandsfähigkeit dieses Materials.

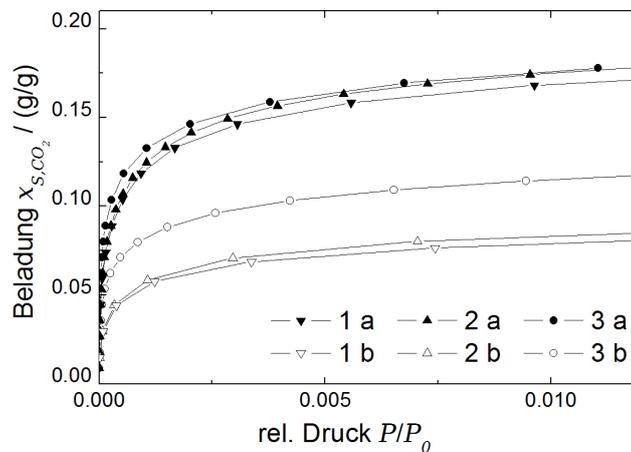


Abbildung 4.43: Kohlendioxid-Adsorptionsisothermen der Proben 1 a/b, 2 a/b und 3 a/b bei 273 K im Vergleich.

Im Gegensatz zu Stickstoff dringen Kohlendioxidmoleküle in alle Mikroporen der zu untersuchenden Proben ein. Abbildung 4.43 zeigt die bei 273 K gemessenen CO<sub>2</sub>-Adsorptionsisothermen aller Proben. Hinsichtlich der Aufnahmekapazität im Neuzustand unterscheiden sich alle Proben nur geringfügig. Wie bei allen bisher vorgestellten Untersuchungsergebnissen sind die Ergebnisse für die Materialien 1 b und 2 b auch nach der hydrothermalen Alterung kaum zu

<sup>4</sup>Dabei wird weiter angenommen, dass die Zeolithe A und X das gleiche massenspezifische Adsorptionsvermögen aufweisen. Dies ist nicht exakt richtig, für grobe Abschätzungen jedoch zulässig.

unterscheiden. Im Fall des Adsorbens 3 a/b zeigt sich auch hier wieder die im Vergleich zu den anderen Proben deutlich bessere Beständigkeit. Die nach der in Abschnitt 4.4.1 beschriebenen Methodik ermittelten Werte für die Porenvolumina sind in Tabelle 4.7 mit aufgeführt.

Bei einer eingehenderen Betrachtung der Kinetik beim Adsorptionsvorgang von  $\text{CO}_2$  stellt man ein weiteres Alleinstellungsmerkmal des Adsorbens 3 a/b fest: Vergleicht man die Zeitentwicklung des Drucks nach einem Dosierungsschritt zwischen dem Ausgangsmaterial 3 a und der zyklerten Probe 3 b, so konstatiert man eine deutliche Verlangsamung der Zeitkonstante als Folge der hydrothermalen Alterung (Abb. 4.44). Da der Effekt sowohl bei der Untersuchung ganzer Pellets als auch bei der Adsorption an gemörserten Proben auftritt, muss die Ursache in Veränderungen auf der Skala der Mikro- oder Mesoporen liegen. Die beiden anderen Materialien zeigen kein derartiges Phänomen. Eine mögliche Ursache ist in unterschiedlichen Tortuositätsfaktoren für die Adsorption von Wasserdampf an Zeolith 4A und Zeolith 13X zu vermuten: Kast [11] nennt Werte von  $\mu_P = 10$  für 4A bzw.  $\mu_P = 8$  bei 13X. Bei einer Vergrößerung des Anteils von Zeolith A an der aktiven Adsorbensmenge infolge der stärkeren hydrothermalen Zerstörung der 13X-Komponente ist somit auch eine Verschlechterung der intrakristallinen Diffusion zu erwarten.

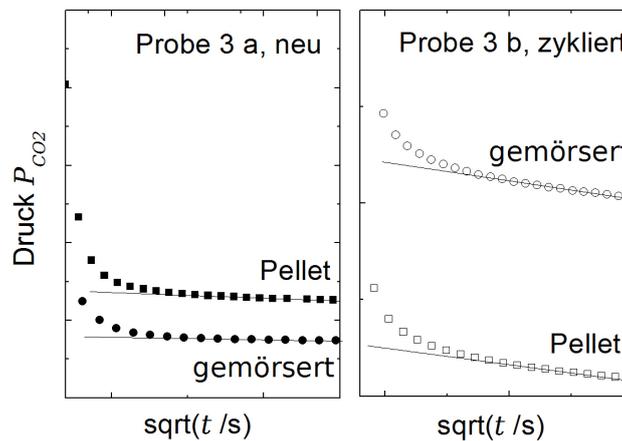


Abbildung 4.44: Druckabfall nach der Dosierung bei der Aufnahme der Kohlendioxid-Adsorptionsisothermen des Probenpaares 3 a/b, jeweils für ganze Pellets und gemörserte Proben. Auftragung über die Wurzel der Zeit, in willkürlichen Einheiten. Man beachte die unterschiedlichen Steigungen, die Linien dienen dabei lediglich als Lesehilfe.

Ein weiterer, sehr markanter Unterschied zwischen dem binderfreien Material 3 a/b und den beiden anderen Adsorbentien findet sich im Bereich der Meso- und Makroporen. Während die Ergebnisse der Stickstoffadsorption für die konventionell hergestellten Materialien eine deutlich höhere Porosität im Bereich der Kapillarkondensation, d. h. bei Porenradien bis rund 20 nm ausweisen, so zeigt sich anhand von Quecksilberporosimetriemessungen (Abb. 4.45) in der Makroporenregion ein umgekehrtes Bild: Im Bereich eines Porenradius  $\geq 100$  nm liegt bei dem Adsorbens 3 a/b über 80 % des gesamten mit dieser Methode zugänglichen Porenvolumens. Bei den Materialien 2 a/b und 1 a/b (nicht mit abgebildet) liegt dagegen der Schwerpunkt der Porosität mit einem Anteil von etwa 70 % des Meso- und Makroporenvolumens im Größenbereich  $\leq 100$  nm.

Infolge der hydrothermalen Alterung nimmt bei allen Proben das Gesamtvolumen im Meso- und Makroporenbereich zu. Offensichtlich weisen die beim Alterungsprozess gebildeten amor-

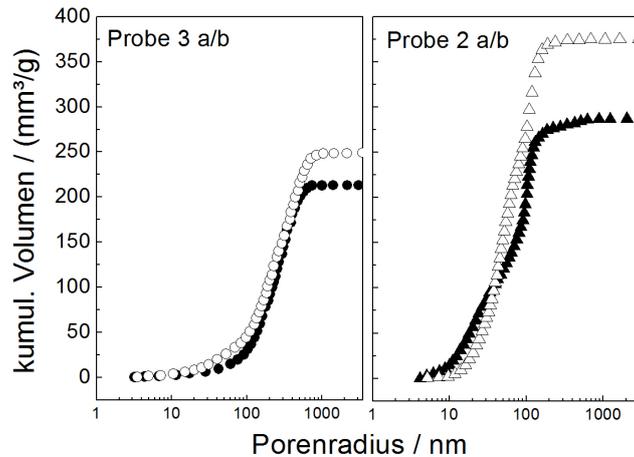


Abbildung 4.45: Vergleich der Ergebnisse der Hg- Porosimetrie für die Probenpaare 2 a/b und 3 a/b. Ausgefüllte Symbole: Neumaterial. Offene Symbole: Nach hydrothormaler Zyklisierung.

phen Phasen eine höhere Dichte auf als das kristalline Zeolithmaterial, sodass sich auf Kosten der kollabierenden Mikroporen größere Risse und Hohlräume bilden. Bei dem Adsorbens 3 a/b erfolgt dieser Porositätszuwachs vornehmlich im Radienbereich  $\leq 100$  nm, während das Volumen der Hohlräume am Beginn der mit dieser Methode erfassten Größenskala im Fall der konventionellen Materialien 1 a/b und 2 a/b als Folge der Zyklisierung sogar abnimmt. Bei diesen Materialien werden als Folge der Alterungsbehandlung hingegen vermehrt Poren mit Radien zwischen 30 und 100 nm neu gebildet, so dass das Gesamtporenvolumen auch in diesen Fällen deutlich wächst, insgesamt sogar noch etwas stärker als bei dem Probenpaar 3 a/b. Besonders deutlich werden diese Effekte an der aus den Porosimetriedaten ermittelten Porengrößenverteilung in Abbildung 4.46.

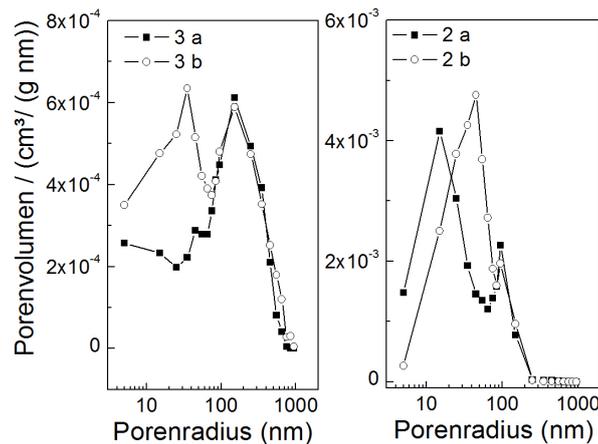


Abbildung 4.46: Darstellung der Porengrößenverteilung nach den Ergebnissen der Hg- Porosimetrie für die Probenpaare 2 a/b und 3 a/b. Man beachte die unterschiedliche Skalierung der Ordinate.

### 4.4.3 Zusammenfassung und Diskussion

Die nach der in Abschnitt 4.1 beschriebenen Methodik hydrothermal gealterten Adsorbentien sowie die zugehörigen Ausgangsmaterialien wurden mit verschiedenen Methoden hinsichtlich Kristallstruktur und chemischer Zusammensetzung charakterisiert, ebenso wurde die Porosität auf verschiedenen Größenskalen untersucht.

Mehrere der durchgeführten Untersuchungen liefern ein quantitatives Maß für den Grad der Schädigung des Zeolithgefüges. Die entsprechenden Resultate sind in Abbildung 4.47 zum Vergleich zusammengestellt. Generell werden die Ergebnisse der Wasserdampf-Versuche in Abschnitt 4.2 bestätigt: Das bindemittelfreie Adsorbens 3 erweist sich als besonders stabil, während das Material 1 ähnlich stark geschädigt wird wie Probe 2, obwohl es weniger als halb so vielen Adsorptions-Desorptions-Zyklen ausgesetzt war. Eine exakte quantitative Äquivalenz der Methoden ist jedoch nicht gegeben.

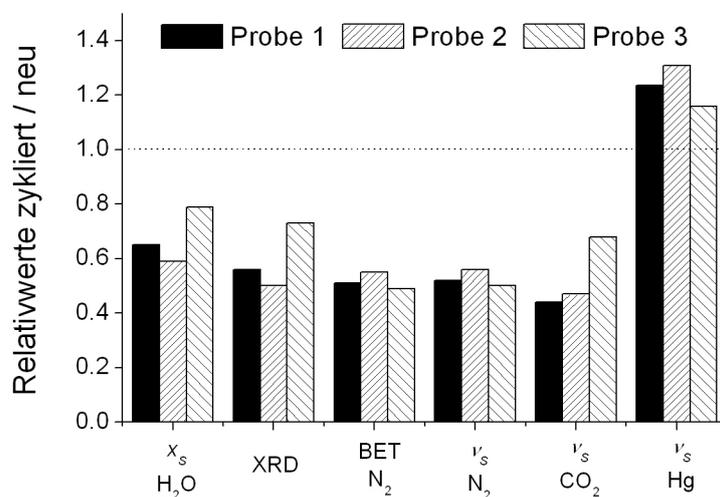


Abbildung 4.47: Gegenüberstellung der verschiedenen Ergebnisse zum Grad der hydrothermalen Schädigung. Dargestellt sind Relativwerte für das gealterte Adsorbens im Verhältnis zum Ausgangsmaterial.

Was das Si/Al-Verhältnis der Ausgangsmaterialien betrifft, so ergibt sich für die verschiedenen Methoden eine erhebliche Streuung in den Ergebnissen (vgl. Abb. 4.48). Eine exakte Quantifizierung ist deshalb nicht möglich. Zur Beurteilung kann lediglich für das Adsorbens 1 a eine Angabe des Herstellers herangezogen werden, dem entsprechenden Wert von  $1,15 \leq \text{Si}/\text{Al} \leq 1,18$  kommt das Ergebnis der NMR-Untersuchungen am nächsten. Bei keinem der angewendeten Verfahren treten gravierende Unterschiede zwischen den Materialien zu Tage, Material 3 a scheint aber tendenziell einen etwas niedrigeren Siliziumanteil als die anderen Produkte aufzuweisen. Eine deutliche Veränderung des Si/Al-Verhältnisses infolge des Alterungsverfahrens ist in keinem der Fälle festzustellen.

Auch hinsichtlich anderer Struktureigenschaften, wie der Porosität im Meso- und Makroporenbereich, sind zwischen den Probenpaaren 1 a/b und 2 a/b auf der Basis der hier angewendeten Methoden fast keine Unterschiede feststellbar. Für die beobachtete schnellere hydrothermale Alterung des Materials 2 ergibt sich deshalb kein Erklärungsansatz.

Das besonders stabile Probenpaar 3 a/b unterscheidet sich hingegen in vielerlei Hinsicht

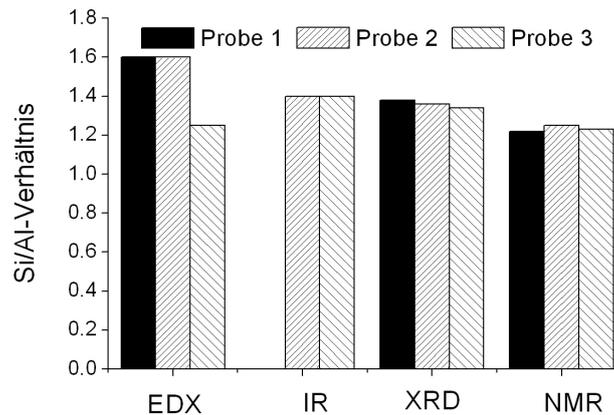


Abbildung 4.48: Gegenüberstellung der verschiedenen Ergebnisse zum Si/Al-Verhältnis der Ausgangsmaterialien.

von den konventionell hergestellten Adsorbentien: Der Anteil an Zeolith A, der als Bindemittel fungiert, macht sich in vielen Untersuchungen bemerkbar. Auf der Basis der Charakterisierungsversuche kann der Zeolith A-Anteil auf etwa 30 % abgeschätzt werden.

Auch das Sekundärporensystem des Materials 3 ist deutlich von dem der anderen verschieden: Es sind fast ausschließlich Makroporen vorhanden, im Fall der konventionell hergestellten Pellets weisen die Zugangsporen im Mittel einen deutlich kleineren Durchmesser auf.

Die Zusammenschau der Ergebnisse legt den Schluss nahe, dass es bei der Alterung in der Gasphase unter hydrothermalen Bedingungen zu einer pseudomorphen, d. h. die äußere Gestalt erhaltenden Umwandlung der Zeolithkristalle in amorphes Material kommt. Dies erklärt die geringen Unterschiede im REM-Bild bei gleichzeitigem Rückgang aller Indikatoren zur strukturellen Integrität. Die chemische Zusammensetzung des verbleibenden kristallinen Materials ändert sich dabei nicht signifikant. Dieser Befund unterstützt das Untersuchungsergebnis der Wasserdampf-Adsorptionseigenschaften: Demnach genügt es für die Berechnung der Adsorptionseigenschaften im gealterten Zustand, die Wasserbeladung im gesamten Bereich der charakteristischen Kurve um einen konstanten Faktor zu reduzieren. Es geht also infolge der Alterung aktives Adsorbens verloren, der verbleibende Rest weist jedoch nach wie vor die Eigenschaften des Ausgangsmaterials auf.

Die bessere Alterungsbeständigkeit des Adsorbens 3 scheint zumindest partiell auf eine im Vergleich mit der 13X-Hauptkomponente erhöhte Stabilität des Zeolith A-Anteils zurückzugehen, was insbesondere die XRD-Messungen zeigen. Aus denselben Untersuchungen sowie aus den  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren geht jedoch hervor, dass auch der 13X-Anteil im Adsorbens 3 beim Zyklieren weniger stark zerstört wird als in den Konkurrenzprodukten. Es lässt sich deshalb vermuten, dass auch ein Zusammenhang zwischen dem Alterungsergebnis und der Zugangsporenstruktur besteht: Bei der Verwendung pelletierter Zeolithe muss das adsorbierte Wasser bei der Desorption zunächst durch die Zugangsporen diffundieren, bevor es das Korn verlassen kann. Stehen nur wenige oder nur sehr enge derartige Poren zur Verfügung, kann es möglicherweise zu einem „Dampfstau“ im Korninneren kommen, das heißt der Wasserdampfpartialdruck innerhalb des Pellets steigt noch deutlich über den – unter hydrothermalen Bedingungen ohnehin schon hohen – Wert in der Gasphase. Dies kann die Bedingungen für die hydrothermale

Alterung der Zeolith-Kristallite nochmals verschärfen. Ob dieser Effekt tatsächlich zu signifikanten Unterschieden der Bedingungen im Korninneren führt, wird im folgenden Abschnitt 4.5 anhand von Simulationsrechnungen untersucht.

## 4.5 Simulationsrechnungen zum Einfluss des Zugangsporensystems

Im vorangegangenen Abschnitt wurde ein Adsorbens mit einer besonders hohen hydrothermalen Stabilität identifiziert. Die eingehende Untersuchung zeigte als Ergebnis, dass sich dieses Material insbesondere durch einen besonders großen Anteil an Makroporen im Sekundärporensystem auszeichnet. Im Folgenden werden nun Simulationsrechnungen zu den Temperatur- und Dampfdruckprofilen innerhalb eines Adsorbenspellets durchgeführt, um einen Eindruck zu bekommen, inwieweit der diffusive Stofftransport durch die Zugangsporen die potenziell schädlichen Bedingungen im Korninneren beeinflusst.

### 4.5.1 Vorgehensweise

Für die Berechnungen wird das in Kapitel 2.6.1 zusammengestellte System partieller Differenzialgleichungen zum Stoff- und Wärmetransport im Einzelkorn zu Grunde gelegt. Für die Übergangskoeffizienten in der Gasgrenzschicht am Kornrand wird auf Literaturwerte zurückgegriffen [34]. Die numerische Lösung erfolgt ebenso wie bei den in Abschnitt 4.3 beschriebenen Simulationen der Vorgänge in Festbetten mit Hilfe des Software-Werkzeugs Matlab. Hinsichtlich der grundsätzlichen Eigenschaften des Lösungsalgorithmus sei auf das entsprechende Kapitel verwiesen. Im Gegensatz zu den Festbettberechnungen reichen jedoch 10 Stützstellen für eine zufrieden stellende Ortsauflösung aus.

Wie in Kapitel 2.6.1 dargelegt, lassen sich beim Stofftransport von Wasserdampf in den Zugangsporensystemen zeolithischer Adsorbentien freie Diffusion und molekulare Knudsen-Strömung nicht voneinander separieren. Zur Bestimmung eines gemeinsamen Diffusionskoeffizienten gemäß Gleichung 2.34 ist es demnach notwendig, einen „effektiven Porendurchmesser“ festzulegen. Es existiert keine Möglichkeit, einen derartigen Wert aus der Porengrößenverteilung eines Adsorbens abzuleiten. An dieser Stelle soll es jedoch primär darum gehen, die Auswirkungen gravierender Unterschiede im Zugangsporensystem auf den Stofftransport qualitativ zu untersuchen. Um den unterschiedlichen Charakter der Zugangsporensysteme des bindemittelfreien Materials 3 sowie der konventionell hergestellten Adsorbentien 1 und 2 zu kennzeichnen, werden für  $d_{Pore}$  deshalb in Anlehnung an Abbildung 4.46 folgende Werte angenommen: Da die größten vorhandenen Poren den Transportprozess dominieren [11], werden für den Porendurchmesser diejenigen Werte als „typisch“ eingesetzt, bei denen nach den Ergebnissen der Quecksilberporosimetrie 90 % des Gesamtporenvolumens erreicht sind. Für das bindemittelfreie, makroporenreiche Material 3 bestimmt man auf diese Weise  $d_{Pore}$  zu 900 nm, während sich im Fall der konventionellen Materialien 1 und 2, welche hauptsächlich Mesoporen aufweisen, ein entsprechend kleinerer Porendurchmesser von rund 250 nm ergibt. Um Diffusionskoeffizienten berechnen zu können, ist darüber hinaus eine Bestimmung der Tortositätsfaktoren  $\mu_{Kn}$  und  $\mu_{Diff}$  notwendig. Da diese nicht theoretisch abzuleiten und auch experimentell nur schwer zu ermitteln sind, wird diesbezüglich in Anlehnung an Kast [11]  $\mu_{Diff} = 8$  und  $\mu_{Kn} \approx \mu_{Diff}^{1,7} = 34,3$  gesetzt, ohne eine eventuelle Temperaturabhängigkeit zu berücksichtigen.

Auf dieser Basis ermittelt man deutlich unterschiedliche Diffusionskoeffizienten für die verschiedenen Adsorbentypen: Für das *enge* Zugangsporensystem der konventionell hergestellten Materialien ermittelt man bei 25 °C einen Wert  $\delta_{H_2O}$  von  $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , im Fall der *weiten* Sekundärporenstruktur des bindemittelfreien Materials gilt  $\delta_{H_2O} = 2,0 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (vgl. Tabelle 4.8). Die Diffusionskoeffizienten unterscheiden sich also in etwa um den Faktor 2. Für ausschließliche freie Diffusion ergäbe sich bei sonst gleichen Bedingungen nach Gleichung 2.32

ein Wert  $\delta_{H_2O,Diff}$  von  $3,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  – es ist also selbst für das weitmaschige Porensystem durchaus angeraten, die Knudsen-Diffusion einzubeziehen. Für die numerischen Berechnungen wird zusätzlich die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten berücksichtigt, zwischen 25 und 250 °C bewirkt dies ebenfalls eine Variation von  $\delta_{H_2O}$  um den Faktor 1,5.

|                | Variante 1              | Variante 2              |
|----------------|-------------------------|-------------------------|
| Adsorbens      | konventionell           | bindemittelfrei         |
| Charakteristik | Mesoporen               | Makroporen              |
| $d_{Pore}$     | 250 nm                  | 900 nm                  |
| $\mu_{Kn}$     | 34,3                    | 34,3                    |
| $\mu_{Diff}$   | 8                       | 8                       |
| $d_P$          | 4 mm                    | 4 mm                    |
| $\alpha_{GS}$  | $90 \text{ W(mK)}^{-1}$ | $90 \text{ W(mK)}^{-1}$ |
| $\beta_{GS}$   | $0,03 \text{ ms}^{-1}$  | $0,03 \text{ ms}^{-1}$  |

Tabelle 4.8: Parameter zur Simulation der Sorption am Einzelkorn bei unterschiedlicher Sekundärporenstruktur.

Was die Sorptionsgleichgewichte betrifft, so wird in beiden Modellszenarien die charakteristische Kurve des Materials 3 a zu Grunde gelegt. Dies dient dem Zweck, den Einfluss der Adsorptionseigenschaften auf die Zeitentwicklung der Temperatur- und Partialdruckprofile auszublenden und eine klare Aussage in Bezug auf die Auswirkungen der Diffusion im Zugangsporensystem zu erzielen. Die Übergangskoeffizienten in der Gasgrenzschicht wurden mit Hilfe der Gleichungen 2.28 und 2.29 für eine Leerrohrgeschwindigkeit von  $0,2 \text{ ms}^{-1}$  berechnet – dies entspricht einem typischen Wert in technischen Adsorbentien.

Die Simulationsrechnung beschränkt sich auf die Desorption, da dieser Prozessschritt besonders kritisch im Hinblick auf die hydrothermale Schädigung des Zeoliths ist. Dazu wird eine Situation abgebildet, bei der eine Front mit einer Temperatur von 250 °C sowie einem Taupunkt von 50 °C in der Gasphase auf ein nahezu vollständig adsorbiertes Zeolith-Pellet mit einer Anfangsbeladung von 25 % und einer Starttemperatur von 25 °C trifft. Als Pelletdurchmesser  $d_P$  werden 4 mm angenommen. Aus numerischen Gründen können Temperatur und Feuchte der Gasphase auch hier, wie bei der Festbettsimulation, nicht schlagartig sondern nur in Form einer linearen Rampe über 600 s erhöht werden.

Um eine Vorstellung von der Relevanz der beobachteten Unterschiede in den Temperatur- und Partialdruckprofilen zu erhalten, wird für die verschiedenen Stellen im Korninneren auch der Zerstörungsgrad entsprechend des in Abschnitt 2.8.3 beschriebenen mathematischen Modells berechnet, welches auf Arbeiten von Suckow an Zeolith A zurückgeht [69].

Mittels Gleichung 2.53 wird dazu anhand der simulierten Temperatur- und Partialdruckprofile die lokale Zerstörungsrate der Kristallstruktur  $\partial z / \partial t(r, t)$  berechnet und für jeden Wert  $r$  des Pelletradius numerisch über die Zeit integriert. Es ergibt sich eine Maßzahl für die hydrothermale Zerstörung  $\Delta z(r)$  des Adsorbens beim Desorptionsvorgang in Abhängigkeit vom Ort  $r$  im Pellet.

Hinsichtlich der Gültigkeit des verwendeten Alterungsmodells für den hier diskutierten Temperatur- und Partialdruckbereich sowie in Bezug auf die Übertragbarkeit der von Suckow abgeleiteten Parametersätze auf den Zeolithtyp 13X gelten die in Kapitel 2.8.3 gemachten Einschränkungen. Dieses Rechenverfahren stellt jedoch bisher die einzige bekannte Möglichkeit dar, den Einfluss von Temperatur und Wasserdampfpartialdruck auf die hydrothermale Schä-

digung gegeneinander zu gewichten. Es muss deshalb betont werden, dass die entsprechenden Ergebnisse nur für einen relativen Vergleich geeignet sind.

#### 4.5.2 Ergebnisse und Diskussion

Die Simulationsrechnung liefert für die beiden Szenarien – enges bzw. weites Zugangsporensystem – die Zeitentwicklung von Sorbensbeladung  $x_S$ , Temperatur  $T_S$  und Wasserdampfpartialdichte  $\rho_{H_2O}$  in der Gasphase. Für die enge Sekundärporenstruktur der konventionell hergestellten Materialien zeigt Abbildung 4.49 die resultierenden Profile von Temperatur und Feuchtigkeit während des Desorptionsvorgangs in 3D-Darstellung.

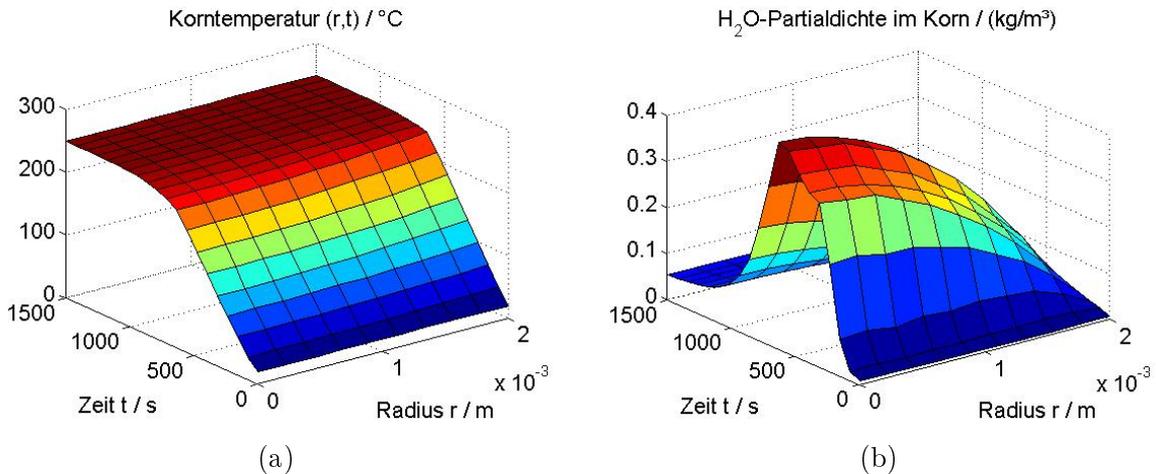


Abbildung 4.49: Profile der Temperatur (a) und der Wasserdampfpartialdichte (b) im Pelletinneren bei der Desorption mit 250 °C und 50 °C Taupunkt für ein enges, mesoporöses Zugangsporensystem.

Es ist deutlich zu erkennen, dass sich im Korninneren (d. h. bei kleinen Radien  $r$ ) eine im Vergleich zur Pelletoberfläche deutlich erhöhte Wasserdampfkonzentration aufbaut. Im Maximum beträgt die Partialdichte mehr als das 6-fache des in der Gasphase vorgegebenen Wertes von etwa  $0,05 \text{ kg m}^{-3}$ . Dies ist maßgeblich auf den vergleichsweise schlechten diffusiven Stofftransport im Pelletinneren zurückzuführen.

Im Gegensatz dazu ergibt sich für die Temperatur nur ein gering ausgeprägtes Profil entlang des Pelletradius, die Wärmeleitfähigkeit des Zeoliths reicht aus, um zu jedem Zeitpunkt  $t$  einen näherungsweise isothermen Zustand des Adsorbenspellets zu gewährleisten.

Die Ergebnisse der Einzelkornsimulation belegen damit die in Kapitel 2.6 getroffenen Aussagen, dass beim Stofftransport die Diffusion im Korn den geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang darstellt, während der Transportwiderstand beim Wärmeübergang überwiegend in der Gasgrenzschicht liegt.

Abbildung 4.50 zeigt das Resultat der ansonsten gleichartigen Simulationsrechnung für das bindemittelfreie Adsorbens mit einer offeneren Sekundärporenstruktur. Auch in diesem Fall kommt es zu einer deutlichen Erhöhung der Wasserdampf-Partialdichte in der Kornmitte, während die Erwärmung des Adsorbenspellets wiederum sehr gleichmäßig erfolgt. Bei der Gegenüberstellung mit den Resultaten des engporigen Modells in Abbildung 4.49 ist jedoch zu konstatieren, dass der Maximalwert der Partialdichte im Szenario des offenen Porensystems nur etwa halb so hoch ausfällt wie bei dem von Mesoporen dominierten Adsorbens.

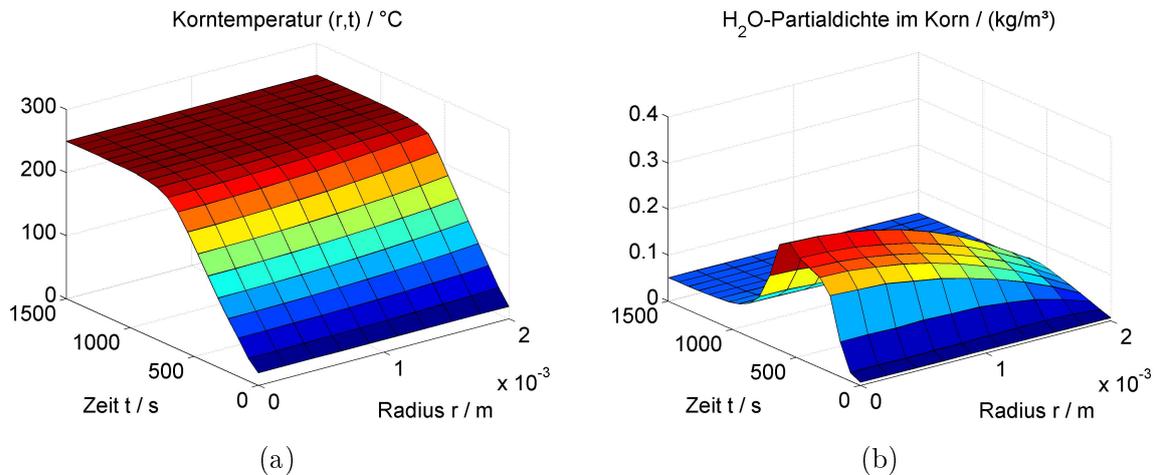


Abbildung 4.50: Profile der Temperatur (a) und der Wasserdampfpartialdichte (b) im Pelletinneren bei der Desorption mit 250 °C und 50 °C Taupunkt für ein weites, von Makroporen dominiertes Zugangsporensystem.

Angesichts dessen, dass nach bisherigem Kenntnisstand neben der Temperatur auch die Menge des anwesenden Wasserdampfes einen entscheidenden Einflussparameter für die hydrothermale Zerstörung von Zeolithen darstellt, ist diese beim Vergleich der unterschiedlichen Zugangsporensysteme feststellbare Diskrepanz in den Partialdichteprofilen eine wahrscheinliche Ursache für die geringere Zerstörung des bindemittelfreien, makroporenenreichen Zeoliths in den Alterungsversuchen. Dies wird umso deutlicher, wenn man versucht, anhand der von Suckow angegebenen Gesetzmäßigkeiten Temperatur und Feuchte gegeneinander rechnerisch zu gewichten und den Zerstörungsgrad des Zeoliths quantitativ zu prognostizieren: Abbildung 4.51 zeigt für die Simulationsrechnungen an beiden Porensystemen den berechneten Kristallinitätsverlust  $\Delta z$  als Funktion des Orts  $r$  im Pellet. Der „Dampfstau“ im Korninneren führt in beiden Szenarien zu einem erheblichen Unterschied im Ausmaß der Zerstörung zwischen der Mitte des Pellets und dem Kornrand. Die stärkere Ausprägung der lokalen Partialdichteerhöhung im Fall des engen Zugangsporensystems bewirkt in der Kornmitte eine beinahe dreimal so starke Zerstörung des Zeoliths, im Mittel über das gesamte Pellet beläuft sich der Unterschied auf einen Faktor von etwas über zwei.

Die Simulationsergebnisse belegen somit einen deutlichen Einfluss des Sekundärporensystems auf die hydrothermalen Bedingungen innerhalb der Adsorbenspellets während des Desorptionsvorgangs. Unter der Annahme, dass die bei Suckow genannten funktionalen Abhängigkeiten der Zerstörung des zeolithischen Materials von den Parametern Temperatur und Partialdruck zumindest prinzipiell korrekt sind, folgen daraus auch erhebliche Konsequenzen für die erlittene Schädigung. Genauere quantitative Aussagen sind auf dem bisherigen Wissensstand zur Modellierung derartiger Alterungsprozesse nicht möglich, es ist damit jedoch gezeigt, dass dem Zugangsporensystem in zeolithischen Adsorbentien tatsächlich eine erhebliche Bedeutung für deren hydrothermale Stabilität zukommt.

Als Kritikpunkt an den Simulationsrechnungen ist anzuführen, dass der Partialdruck in der Kornmitte bei der Simulation des Desorptionsvorgangs näherungsweise den Absolutdruck erreicht. Die Annahme des Rechenmodells, dass der Stofftransport ausschließlich diffusiv und nicht durch viskose Strömung aufgrund von Absolutdruckgradienten erfolgt, ist damit verletzt.

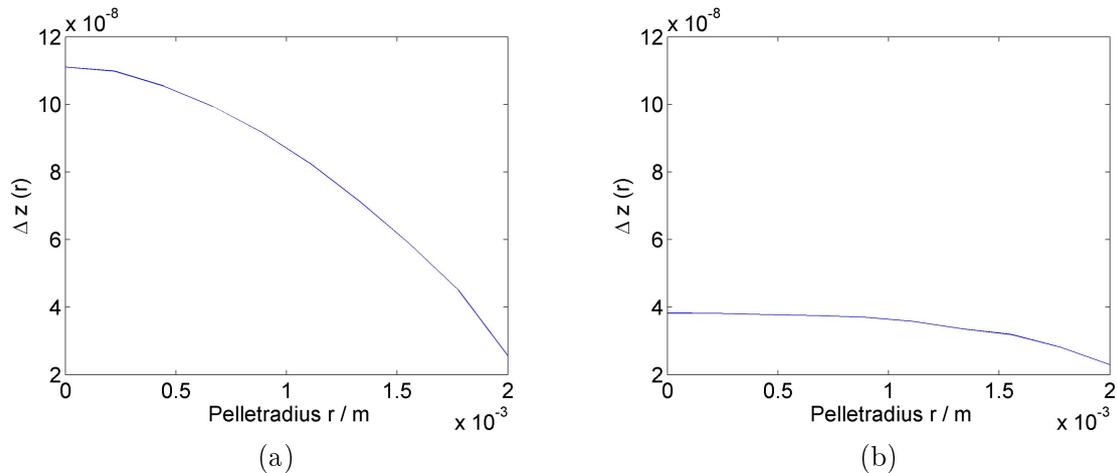


Abbildung 4.51: Vergleich der integralen Schädigung des Kristallgefüges nach dem Rechenmodell von Suckow [69] als Funktion des Ortes im Pellet: (a) *enges* Zugangsporensystem, (b) *weites* Zugangsporensystem.

Die grundsätzliche qualitative Aussage der hier vorgestellten Simulationsrechnungen, dass die Sekundärporenstruktur das Wasserdampfpartialdichteprofil im Pelletinneren maßgeblich mitbestimmt, wird dadurch jedoch nicht in Zweifel gezogen. Im Gegenteil, schließlich bedeutet die Erkenntnis, dass es aufgrund der Transportprozesse im Korn nicht nur zu einer Variation der *Feuchtigkeitsprofile*, sondern sogar zur Ausbildung eines *Absolutdruckgefälles* im Pellet kommt, letztendlich einen noch stärkeren Einfluss des Zugangsporensystems.

Sobald in Zukunft die quantitativen Zusammenhänge der Einflussparameter Temperatur und Wasserdampfpartialdichte in Bezug auf die hydrothermale Zerstörung von Zeolithen besser erforscht sind, wird der Simulation der Vorgänge im Einzelkorn jedoch auch über qualitative Aussagen hinaus Bedeutung zum Vergleich verschiedener Adsorbentien zukommen. Für diesen Zweck wird es nötig sein, das in Kapitel 2.6.1 beschriebene und in dieser Arbeit verwendete Differenzialgleichungssystem zur Berücksichtigung von Absolutdruckfluktuationen sowie der viskosen Strömung zu erweitern.

## 4.6 Zusammenfassung des Kapitels 4

Verschiedene zeolithische Adsorbentien technischer Qualität wurden über mehrere tausend Adsorptions-Desorptionszyklen typischen Bedingungen ausgesetzt, wie sie in Wärmespeicheranwendungen herrschen. Dabei kommt es insbesondere bei der Desorption zu hydrothermale Stress.

Es wurden verschiedene Verfahren erprobt, um die Auswirkungen der hydrothermalen Zerstörung auf die Leistungsfähigkeit der Materialien in Wärmespeicherprozessen zu quantifizieren. Die detaillierten Untersuchungen zu Adsorptionsgleichgewichten und Durchbruchkurven ermöglichen es, bei zukünftigen Materialuntersuchungen anhand relativ einfacher Experimente die vollständigen Sorptionsgleichgewichte in guter Näherung zu prognostizieren. Es wurden darüber hinaus Simulationsverfahren vorgestellt und validiert, die es ermöglichen, Veränderungen der Durchbruchkurven bei der Festbettadsorption in Folge der Schädigung eines Adsorbens zu berechnen.

Von den untersuchten Materialien zeichnet sich eines durch eine besonders gute Zyklenbeständigkeit aus, welches in einem sogenannten bindemittelfreien Verfahren hergestellt wurde. Auch zwischen den beiden anderen, konventionell hergestellten Materialien besteht ein deutlicher Stabilitätsunterschied.

Als mögliche Ursachen des guten Ergebnisses im Fall des binderfreien Materials wurden dessen Gehalt an Zeolith A sowie der große Anteil an Makroporen im Zugangsporensystem identifiziert. Für den beobachteten Stabilitätsunterschied zwischen den beiden herkömmlich produzierten Materialien ergab sich kein Anhaltspunkt.

In Bezug auf das Si/Al-Verhältnis der Ausgangsmaterialien zeigt keine der angewendeten Untersuchungsmethoden einen signifikanten Unterschied zwischen den Adsorbentien. Die hydrothermale Schädigung des Zeoliths erfolgt offensichtlich in Form einer pseudomorphen Umwandlung von kristallinem Zeolith in eine amorphe Phase. Dabei ist auch keine Veränderung der Kristallzusammensetzung feststellbar, wie z. B. Dealuminierung. Zur Untersuchung der Strukturmerkmale der Adsorbentien und des Alterungsprozesses erweisen sich von den hier angewendeten Methoden die Quecksilberintrusionsporosimetrie, die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren sowie die Röntgenbeugung als am besten geeignet.

Die aus den Strukturuntersuchungen abgeleitete Vermutung, dass ein makroporöses Zugangsporensystem zu einer Verbesserung der hydrothermalen Stabilität beiträgt, wird von Simulationsrechnungen zur Sorptionskinetik am Einzelkorn untermauert: Bei der Desorption kommt es demnach zu einer Erhöhung des Wasserdampfpartialdrucks in der Kornmitte. Dieser Effekt ist bei einem engen Sekundärporensystem erheblich stärker ausgeprägt, so dass in diesem Fall auch mit einer stärkeren Zersetzung des Zeoliths zu rechnen ist.

## Kapitel 5

# Theoretische Überlegungen und Experimente zur Koadsorption von $\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CO}_2$

In vielen Situationen wäre es wünschenswert, einen Sorptionswärmespeicher unmittelbar mit Hilfe heißer Verbrennungsabgase zu desorbieren. Auch die Adsorption von Wasserdampf aus Abgasströmen wäre interessant, um auf diese Weise die Verdampfungsenthalpie als sensible Wärme nutzbar zu machen. Derartige Anwendungsbeispiele wurden bereits in Kapitel 2.2.3 erläutert. Dabei muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Rauchgase bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen immer einen hohen Kohlendioxidgehalt aufweisen. Da Zeolithe neben Wasser auch  $\text{CO}_2$  sehr gut adsorbieren (vgl. Abschnitt 2.4), muss dieser Umstand bei der Planung und Auslegung von Sorptionswärmespeichersystemen beachtet werden. Die bisherigen Erkenntnisse der Forschung zum binären Adsorptionsgleichgewicht sowie zum Verhalten von Festbetten decken den für Sorptionswärmespeichersysteme relevanten Konzentrations- und Temperaturbereich bisher nur unzureichend ab.

Aus diesem Grund wird im folgenden Kapitel untersucht, inwieweit sich aus der konkurrierenden Adsorption von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  an Zeolith Probleme für den Betrieb von offenen Sorptionswärmespeichern ergeben.

Dazu gilt es, folgende Fragen zu beantworten:

- Lassen sich anhand aus der Literatur bekannter Daten und Methoden die binären Adsorptionsgleichgewichte zumindest näherungsweise bestimmen?
- Welche Konsequenzen ergeben sich aus der konkurrierenden Adsorption von  $\text{CO}_2$  für die Durchbruchkurven am Festbett?
- Muss die Koadsorption bei der Konzeption eines Sorptionswärmespeichersystems berücksichtigt werden, und wenn ja, welche Methoden stehen hierfür zu Verfügung?

Es wird deshalb zunächst versucht, die binären Adsorptionsgleichgewichte anhand verschiedener Methoden aus den Isothermendaten der Einzelkomponenten zu berechnen. Die Ergebnisse werden miteinander verglichen und auf Plausibilität sowie auf mögliche Konsequenzen für Wärmespeicheranwendungen überprüft.

Im Anschluss werden experimentelle Untersuchungen zur Bestimmung der Durchbruchkurven am adiabaten Festbett beschrieben. Auf diese Weise lassen sich Veränderungen von

Temperaturhub und Energiespeicherdichte infolge der simultanen Präsenz von Wasserdampf und Kohlendioxid unmittelbar bestimmen.

Abschließend wird diskutiert, inwieweit die Koadsorption angesichts der erarbeiteten Ergebnisse im Auslegungsprozess offener Sorptionswärmespeicher berücksichtigt werden kann und muss. Diese Überlegungen werden von Simulationsrechnungen zur Adsorption der Einzelkomponenten begleitet.

## 5.1 Beschreibung der Adsorptionsgleichgewichte

Die Messung binärer Adsorptionsgleichgewichte ist mit großem Aufwand verbunden und deshalb im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Um dennoch zu einer Einschätzung der Situation beim Stoffsystem Zeolith-Wasserdampf-Kohlendioxid zu gelangen, wird auf die in Abschnitt 2.4.3 beschriebenen bekannten Methoden zur Ableitung binärer Gleichgewichte aus den Einzelkomponentendaten zurückgegriffen. Als Datenbasis für die Wasseradsorption dienen dabei die Messdaten aus Abschnitt 4.2 für das Adsorbens 3 a, während für das Adsorptionsgleichgewicht von Kohlendioxid an Zeolith X Literaturdaten herangezogen werden [92].

### 5.1.1 Isothermengleichungen für Mehrkomponentensysteme

Auf die Schwierigkeiten, Isothermengleichungen von Reinstoffen zu einer Beschreibung eines Systems mehrerer Komponenten zu kombinieren, wurde bereits in Abschnitt 2.4.3 hingewiesen. Beim System Zeolith-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> ergibt sich insbesondere durch die unterschiedliche Steigung und Krümmung der Isothermen das Problem, die Daten beider Einzelkomponenten auf der Basis eines einheitlichen Isothermenmodells anzupassen. Dies gilt insbesondere, als für energie-technische Adsorptionssysteme die Beschreibung der Gemischadsorption bei einer gegebenen Temperatur nicht ausreichend ist, vielmehr muss auch die Temperaturabhängigkeit von einem Modell korrekt wiedergegeben werden.

Für die vorliegenden experimentellen Daten wurde dennoch der Versuch unternommen, eine einheitliche Formulierung nach einem der in den Gleichungen 2.14 und 2.15 beschriebenen Modelle zu finden. Die Anpassung des Langmuir-Modells an die Messdaten gelingt jedoch nicht, da in diesem Fall die sehr starke Steigung der Wasserdampf-Isothermen bei niedrigen Partialdrücken nur unzureichend wiedergegeben wird.

Etwas bessere Ergebnisse lassen sich hingegen mit der Isothermengleichung nach Toth (Gleichung 2.11) erzielen. Um die Mehrkomponentengleichung 2.15 aufstellen zu können, sind anhand der Reinstoffisothermen folgende freie Parameter zu bestimmen:

- Die Werte der Maximalbeladung  $x_{max,H_2O}$  und  $x_{max,CO_2}$ .
- Der so genannte Toth-Parameter  $t$  im Exponenten. Dieser muss für beide Spezies den gleichen Wert annehmen.
- Die Wechselwirkungsenergien  $E_{A,H_2O}$  und  $E_{A,CO_2}$  zwischen Adsorbat und Adsorbens. Diese gehen in die Langmuir-Faktoren  $b_{H_2O}(T)$  bzw.  $b_{CO_2}(T)$  (Gleichung 2.8) ein und bestimmen damit die Temperaturabhängigkeit der Beladung.

Die Lösung des Optimierungsproblems für die freien Parameter erfolgt mit dem Software-Werkzeug Origin<sup>1</sup> nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Dazu werden die Wasser-

---

<sup>1</sup>Version 8G

dampf-Isothermen bei 20, 50, 80, 100, 150 und 200 °C sowie Kohlendioxid-Adsorptionsdaten bei 0, 20, 40, 60 und 80 °C simultan durch Toth-Gleichungen approximiert.

Insbesondere die notwendige Bedingung eines einheitlichen Toth-Parameters  $t$  für beide Adsorptive stellt dabei ein Hindernis bei der Kurvenanpassung dar. Auch eine Forderung nach konstanten Wechselwirkungsenergien  $E_{A,i}$  erschwert die Findung geeigneter Parameter, was insofern nicht überrascht, da die Adsorptionenthalpie z. B. von Wasserdampf an Zeolith in Wirklichkeit stark beladungsabhängig ist (vgl. Abb. 2.14). Das Ergebnis der simultanen Kurvenanpassung der Kohlendioxid- sowie der Wasserdampf-Daten stellt deshalb allenfalls in qualitativer Hinsicht zufrieden. Der Verlauf der Isothermen wird von den angepassten Modellgleichungen zwar grob wiedergegeben – Abbildung 5.1 zeigt dies –, die Abweichung zu den experimentellen Werten beträgt jedoch bis zu drei Prozentpunkte in der Massenbeladung. Vor diesem Hintergrund scheint diese Methodik als Mittel zur Prognose der binären Gleichgewichte eher ungeeignet.

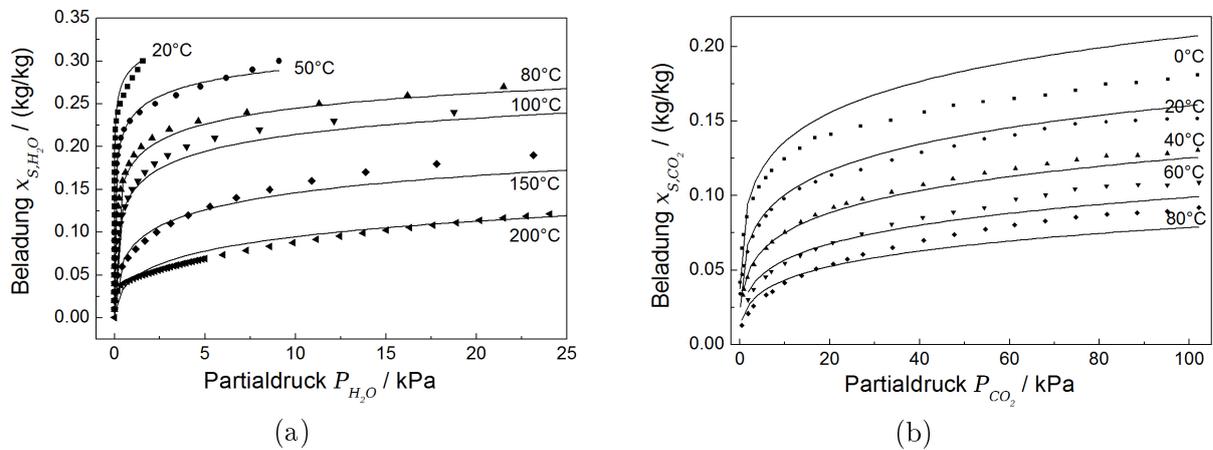


Abbildung 5.1: Anpassung des Toth-Modells an die Adsorptionsisothermen von Wasserdampf (a) und Kohlendioxid (b) für Zeolith 13X.

### 5.1.2 Binäre Adsorption nach IAST

Als Alternative zu den wenig überzeugenden Isothermengleichungen für Mehrkomponentensysteme bietet sich die Berechnung des binären Gleichgewichts nach dem Modell der idealen adsorbierten Lösung an. Dazu sind vollständige Formulierungen der Gleichgewichte für die Einzelkomponenten vonnöten, um bei einer gegebenen Temperatur die Isothermen gemäß Gleichung 2.16 numerisch integrieren zu können.

Für das Stoffpaar Wasserdampf-Zeolith wird hierzu auf den in Abschnitt 2.4.2 beschriebenen Formalismus der charakteristischen Kurve und die Messdaten aus Kapitel 4.2 zurückgegriffen. Die Literaturdaten zur CO<sub>2</sub>-Adsorption werden anhand des Toth-Modells für beliebige Temperaturen interpoliert – ohne die zusätzlichen Anforderungen für die simultane Beschreibung der Wasserdampfadsorption gelingt dies mit zufrieden stellender Genauigkeit, wie Abbildung 5.2 zeigt. Auf diese Weise steht auch für dieses Adsorptiv eine numerisch integrierbare Beschreibung des gesamten Adsorptionsgleichgewichts zur Verfügung.

Mit Hilfe des Systems der Gleichungen 2.16 bis 2.19 lässt sich damit das binäre Gleichgewicht berechnen. Auf diese Weise lassen sich zumindest qualitativ sinnfällige Ergebnisse

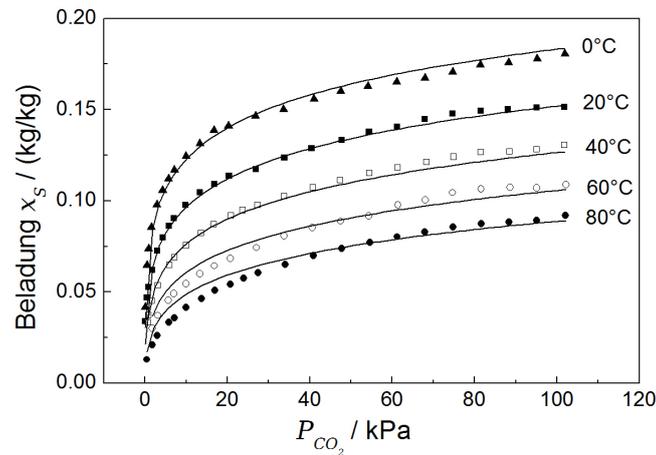


Abbildung 5.2: Interpolation der Literaturdaten zur Adsorption von  $\text{CO}_2$  an Zeolith 13X [92] über das Toth-Modell.

erzielen: So zeigt Abbildung 5.3 das Rechenergebnis für den Einfluss der Präsenz von  $\text{CO}_2$  auf die vom Zeolith aufgenommene Wassermenge. Die Temperatur beträgt dabei konstant  $50^\circ\text{C}$  bei einem Absolutdruck von  $100\text{ kPa}$ , dargestellt sind für zwei verschiedene Taupunkte (d. h. Wasserdampfpartialdrücke) jeweils die Kohlendioxid- und Wasseraufnahme des Materials als Funktion des  $\text{CO}_2$ -Partialdrucks. Man erkennt, dass es nach IAST-Rechnung bei hohen  $\text{CO}_2$ -Anteilen in der Gasphase durchaus zu einer Verdrängung von adsorbiertem Wasser käme. So reduziert sich demnach z. B. die Wasseraufnahme bei einem Taupunkt von  $25^\circ\text{C}$  von ursprünglich  $30\%$  in Abwesenheit von  $\text{CO}_2$  auf nur noch rund  $20\%$  bei einer Kohlendioxid-Konzentration in Höhe von  $10\%$  des Totaldrucks.

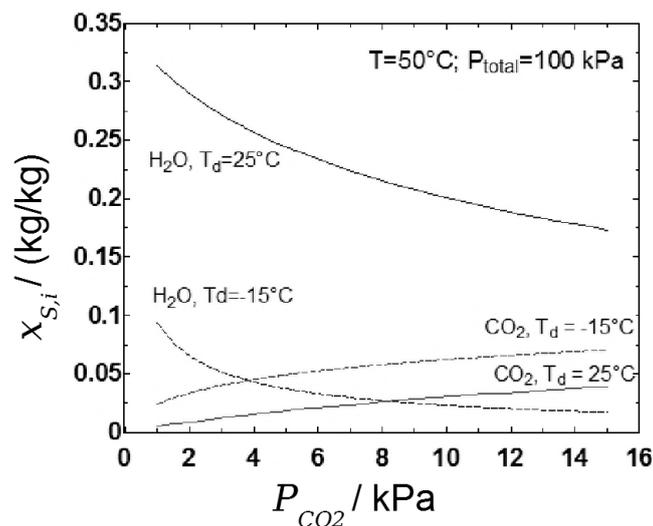


Abbildung 5.3: Beschreibung der Koadsorption von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  nach dem IAST-Modell.

Anhand der prognostizierten Gleichgewichte ist deshalb die Schlussfolgerung zu ziehen, dass die Präsenz von  $\text{CO}_2$  tatsächlich einen nicht unwesentlichen Einfluss auf die Wasserauf-

nahme des Zeoliths bewirkt. Dies zöge negative Folgen für die Energiespeicherdichte nach sich. Die Gültigkeit des IAST-Ansatzes setzt jedoch voraus, dass keine Wechselwirkung zwischen den Molekülen in der adsorbierten Phase besteht. Inwieweit dies für Wasser und Kohlendioxid tatsächlich gegeben ist, kann letztlich nur durch experimentelle Untersuchungen ermittelt werden, welche den Rahmen dieser Arbeit übersteigen.

## 5.2 Experimentelle Bestimmung von Durchbruchkurven

Angesichts der vorstehend beschriebenen theoretischen Überlegungen ergibt sich ein Anfangsverdacht auf nachteilige Effekte der Koadsorption von Kohlendioxid für Adsorptionswärmespeichersysteme. Um dies näher zu untersuchen und bestätigen oder widerlegen zu können, werden im Folgenden Versuche zur Koadsorption am Festbett durchgeführt. Dabei wird die Situation in Wärmespeicheranwendungen unmittelbar abgebildet, so dass auf diese Weise ein sehr gutes Kriterium für die Relevanz der Koadsorptionsphänomene zur Verfügung steht – unabhängig von einer quantitativ richtigen mathematischen Beschreibung der Sorptionsgleichgewichte.

### 5.2.1 Experimentelle Vorgehensweise

Der Versuchsaufbau für diese Experimente ist zum größten Teil mit der Apparatur zur Bestimmung der Durchbruchkurven bei der reinen Wasserdampf-Adsorption identisch, diese wird lediglich um einen weiteren Massendurchflussregler zur Dosierung des CO<sub>2</sub>-Gehalts am Adsorbereintritt erweitert (vgl. Abbildung 5.4). Das Kohlendioxid wird dabei dem trockenen Luftstrom beigemischt, anschließend erfolgt die Vereinigung mit dem befeuchteten Teilluftstrom sowie die Regelung des Wassergehaltes in gleicher Weise wie in Abschnitt 4.2.1 beschrieben. Es kommt wiederum eine aktiv isolierte Festbettkolonne zum Einsatz, als Adsorbentfüllung wird das Material Tricat Zeosorb 13X gewählt, welches auch in den Untersuchungen zur mechanischen Stabilität verwendet wurde (Material M1, vgl. Tabelle 3.1). Die Wasserdampfadsorptionseigenschaften dieses Zeoliths wurden entsprechend der in Kapitel 4.2 beschriebenen Methodik in Form der charakteristischen Kurve bestimmt.

Zur Detektion der Gaszusammensetzung am Austritt des Festbetts steht neben einem Taupunktspiegel zur Bestimmung des Wassergehalts wie in Abschnitt 4.2.1 noch ein einfacher CO<sub>2</sub>-Sensor zur Verfügung. Dieser beruht auf dem Prinzip der Absorption von Licht im Infrarot-Bereich durch CO<sub>2</sub>. Die Auflösung ist mit 1 mol-% nur recht grob, dies bedingt entsprechend „stufenartige“ Messergebnisse der CO<sub>2</sub>-Konzentration. Um Kondensation von Wasser im Kohlendioxiddetektor zuverlässig zu unterbinden, durchläuft der Gasstrom vor dem Sensor einen Kondensator sowie eine Heizstufe. Dies bewirkt eine Verzögerung der Ansprechzeit des Infrarotsensors um etwa 30 s.

Als Ausgangszustand für die Koadsorptionsversuche wurde die Experimentierkolonne mit trockener Pressluft bei 250 °C desorbiert. Bei diesen Bedingungen werden sowohl adsorbiertes Wasser als auch Kohlendioxid weitgehend entfernt. In einer ersten Versuchsreihe wurde das Adsorptionsverhalten von CO<sub>2</sub> aus Luft *in Abwesenheit* von Wasser untersucht. Dazu wurde eine CO<sub>2</sub>-Konzentration von 10 mol-% eingestellt<sup>2</sup> und der Adsorber schlagartig mit diesem CO<sub>2</sub>-Luft-Gemisch beaufschlagt. Der gesamte Gasmengenstrom beträgt dabei  $4,5 \cdot 10^{-3}$  mol/s.

---

<sup>2</sup>Dies entspricht der Situation bei der stöchiometrischen Verbrennung von CH<sub>4</sub> mit Luft.

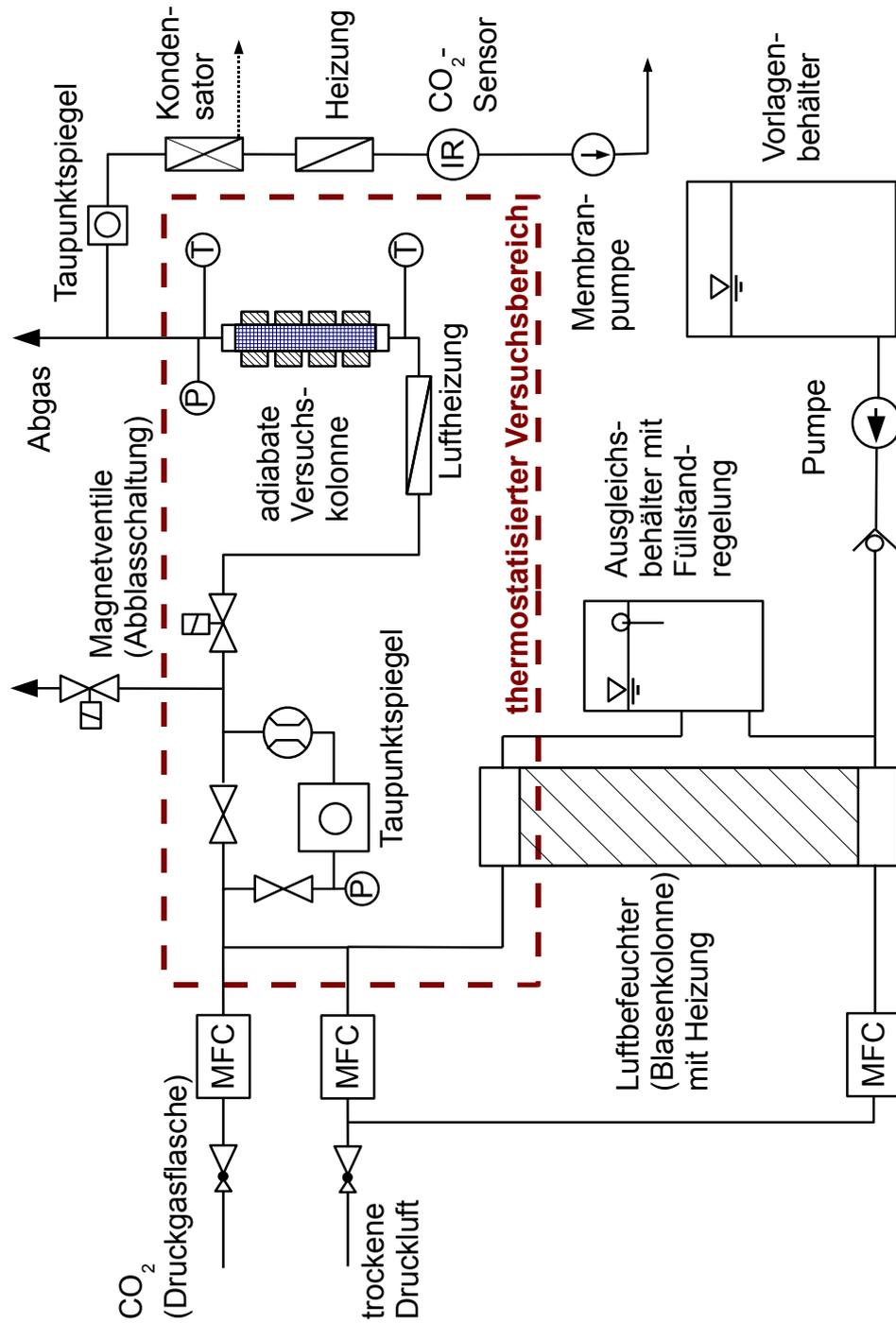


Abbildung 5.4: Versuchsanlage zur Bestimmung von Durchbruchkurven mit Gemischen aus Luft, Wasserdampf und CO<sub>2</sub>.

Da in der Literatur Berichte zu finden sind, dass auch geringe Mengen präadsorbierten Wassers die  $\text{CO}_2$ -Adsorption stark beeinflussen [40], wurde ein Kontrollexperiment durchgeführt, bei dem die anfängliche Desorption mit synthetischer Luft aus Druckflaschen anstatt mit getrockneter, eine gewisse Restfeuchte enthaltender Druckluft erfolgte. Die Ergebnisse erwiesen sich jedoch als äquivalent, so dass davon auszugehen ist, dass der Zeolith unter den gewählten Desorptionsbedingungen tatsächlich vollständig desorbiert wird.

Das eigentliche Koadsorptionsexperiment wurde bei einer Kohlendioxidkonzentration von 10 mol-% und einem Sollwert von  $35^\circ\text{C}$  für den Taupunkt am Adsorbereintritt durchgeführt. Der Molanteil des Wasserdampfes beläuft sich damit auf rund 6 %, es errechnet sich ein Gasstrom von  $4,0 \cdot 10^{-3}$  mol/s.

Zum Vergleich wurde der Versuch *ohne* Kohlendioxidbeimischung wiederholt, bei gleichem Gasdurchsatz in Bezug auf die Stoffmenge ergibt dies einen entsprechend höheren Luftanteil. Es ist zu beachten, dass in diesem Fall aufgrund der höheren spezifischen Wärmekapazität von Luft im Vergleich zu  $\text{CO}_2$  die spezifische Wärmekapazität der Gasphase rund 2 % höher ausfällt.

Die Gastemperatur am Adsorbereintritt betrug in beiden Fällen  $45^\circ\text{C}$ , was zu einer Leerrohrgeschwindigkeit von 0,18 m/s führt. Vor dem Start der Versuche wurde das Festbett jeweils auf  $37^\circ\text{C}$  temperiert, um spontane Kondensation zu vermeiden.

### 5.2.2 Ergebnisse

Die Versuche am adiabaten Festbett ermöglichen die Bestimmung der thermischen und stofflichen Durchbruchkurven bei der Adsorption, analog zu den Untersuchungen in Kapitel 4.2. Abbildung 5.5 zeigt einen Vergleich der entsprechenden Ergebnisse zwischen dem Referenzfall der reinen Wasserdampf-Adsorption und dem Koadsorptionsexperiment.

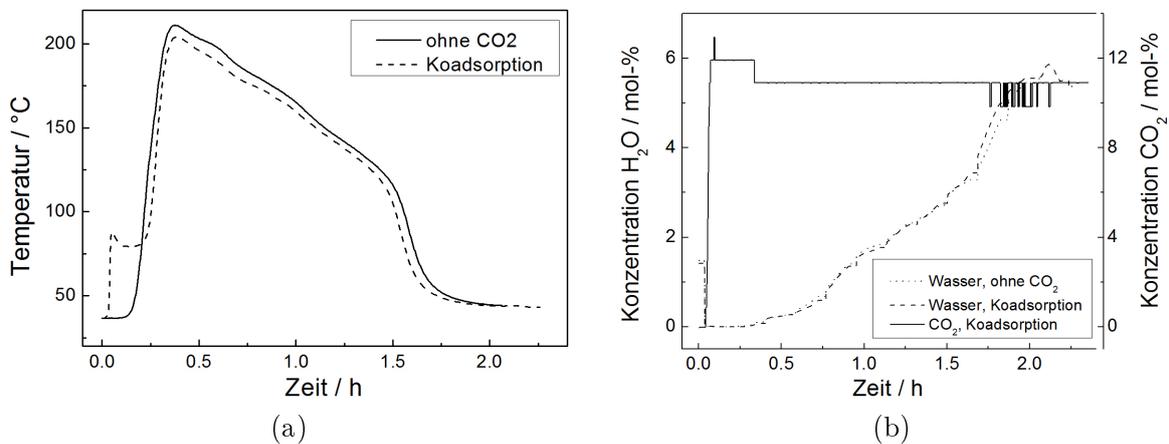


Abbildung 5.5: Durchbruchkurven bei der Adsorption, mit und ohne  $\text{CO}_2$  im Vergleich. a) Temperaturverlauf am Bettende, b) Konzentrationsverlauf am Adsorbereintritt.

Der hauptsächliche Unterschied der thermischen Durchbruchkurven tritt gleich zu Beginn der Messung zu Tage: Während bei Abwesenheit von Kohlendioxid einige Minuten vergehen, bevor sich das Ende des Festbetts und damit der austretende Gasstrom zu erwärmen beginnen, erfolgt im Fall der Koadsorption sehr viel schneller ein Temperaturanstieg auf bis zu  $88^\circ\text{C}$ . Diese Beobachtung ist auf den Durchbruch der Kohlendioxid-Komponente des Adsorptivs zurückzuführen: Bei der Adsorption von  $\text{CO}_2$  an Zeolithen beträgt die Adsorptionsenthalpie

typischerweise zwischen 800 kJ/kg und 1000 kJ/kg [35]. Bei der Anlagerung von CO<sub>2</sub> an das Adsorbens wird also weniger Wärme freigesetzt als bei der Wasserdampfadsorption, es kommt aber dennoch zu einer erheblichen Erwärmung. Aufgrund der fehlenden polaren Wechselwirkung sind die Bindungskräfte zwischen CO<sub>2</sub> und Zeolith jedoch recht schwach. Die Erwärmung des Adsorbens bewirkt deshalb, dass sich nur eine vergleichsweise niedrige Gleichgewichtsbeladung einstellt, sodass im hier vorliegenden adiabaten Fall nur wenig CO<sub>2</sub> im Festbett zurückgehalten wird. Dies führt dazu, dass sehr schnell Kohlendioxid ans Bettende vordringt und dort – wenn auch nur in geringem Ausmaß – unter Wärmefreisetzung adsorbiert. Thermische Front und Konzentrationsfront wandern in diesem Fall parallel und mit hoher Ausbreitungsgeschwindigkeit. Dieses Phänomen ist bei der Adsorption von Kohlendioxidkonzentrationen im Prozentbereich in Abwesenheit von Wasser bekannt ([35], vgl. Kapitel 2.6.2). Mit dem Fortschreiten der zweiten, höheren Temperaturfront infolge der Wasserdampf-Adsorption wird das ursprünglich adsorbierte CO<sub>2</sub> wieder vom Zeolith gelöst, was einen kurzzeitigen Anstieg der Kohlendioxidkonzentration am Austritt über die Eintrittskonzentration hinaus während der ersten Minuten des Adsorptionsvorgangs bewirkt.

Im weiteren Verlauf der thermischen Durchbruchkurve treten nur noch geringe Unterschiede zwischen Koadsorptionsversuch und Referenzfall auf: Die Austrittstemperatur im Fall der Koadsorption liegt immer einige wenige Grad unter dem Wert der Vergleichsmessung, die Maximaltemperatur bei Koadsorption beträgt mit rund 204 °C nur etwa 7 °C weniger als im Referenzfall. Dies ist ein Indiz dafür, dass infolge der Präsenz von CO<sub>2</sub> tatsächlich etwas weniger Wasser am Zeolith adsorbiert. Bei einer energetischen Betrachtung muss zudem die etwas geringere Wärmekapazität der Gasphase im Koadsorptionsfall berücksichtigt werden, was den beobachteten Effekt noch verstärkt.

Integriert man die freigesetzte Wärmemenge nach Gleichung 2.48 für den Bereich  $T_{G,aus} > 100$  °C, so ergibt sich infolge der Koadsorption ein Einbruch um 7 % gegenüber dem Referenzfall. Der Einfluss auf die Energiespeicherdichte ist also tatsächlich eher gering. Bezieht man den gesamten Bereich der Durchbruchkurve bei der Berechnung von  $\rho_Q$  in die Integration ein, so wird die geringere Wärmefreisetzung bei der Wasserdampfadsorption durch die Adsorptionsenthalpie des Kohlendioxidanteils sogar weitgehend kompensiert; in diesem Fall erreicht die Wärmespeicherdichte 98 % des Vergleichswertes.

Als grundsätzliche Folgerung lässt sich aus diesen Experimenten ableiten, dass die Massentransferzonen von Kohlendioxid und Wasserdampf bei der simultanen Adsorption im Festbett aufgrund der unterschiedlichen Frontgeschwindigkeiten weitgehend entkoppeln. Nachteilige Effekte des Kohlendioxidanteils für die nachfolgende Wasserdampfadsorption sind gering bis vernachlässigbar. Die Separierung der Adsorptionsfronten ermöglicht es, den Temperaturverlauf am Festbettaustritt – die wichtigste Größe im Zusammenhang mit Wärmespeichersystemen – auf der Basis der *Einkomponentensysteme* einigermaßen treffend zu prognostizieren. Im folgenden Abschnitt wird dies anhand von Simulationsrechnungen eingehender untersucht.

## 5.3 Simulationsrechnungen

### 5.3.1 Vorgehensweise

Binäre Adsorptionsgleichgewichte nach dem IAST-Modell sind für den Einsatz in Simulationsrechnungen nur bedingt geeignet, da die Lösung der Integralgleichung 2.17 mit vergleichsweise hohem Rechenaufwand verbunden ist; die entsprechende Operation muss zur Lösung des Problems jedoch sehr häufig erfolgen. Mit langen Rechenzeiten ist deshalb in jedem Fall zu

rechnen.

Der Versuch, den Fall der Koadsorption mit dem selben Lösungsalgorithmus zu beschreiben, welcher in Kapitel 4.3 erfolgreich zur Modellierung der Wasserdampfadsorption eingesetzt wurde, scheitert jedoch auch aus anderen Gründen: Das verwendete Verfahren ist offensichtlich ohne weitergehende Modifikationen nicht in der Lage, die *gekoppelten* Energiebilanzgleichungen für beide Adsorptivkomponenten zu lösen.

Die experimentellen Ergebnisse des vorangegangenen Abschnitts haben jedoch gezeigt, dass die Durchbruchkurven bei den Koadsorptionsversuchen aufgrund der unterschiedlichen Ausbreitungsgeschwindigkeiten der Adsorptionsfronten für  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  viele Charakteristika der Resultate der Reinstoffsysteme aufweisen.

Im Folgenden wird deshalb gezeigt, dass sich die wesentlichen Merkmale der Durchbruchkurven auch anhand von Modellrechnungen zu den Einzelkomponenten gut nachvollziehen lassen.

Die Berechnung der Wasserdampf-Adsorption erfolgt dabei in gleicher Weise wie in Abschnitt 4.2. Für die Adsorptionsgleichgewichte wurden Messwerte der charakteristischen Kurve des im Versuch verwendeten Adsorbens zu Grunde gelegt. Zur Simulation der Adsorption von Kohlendioxid wird das gleiche Rechenmodell übernommen. In diesem Fall erfolgt die Berechnung des Sorptionsgleichgewichts anhand der mit dem Toth-Modell interpolierten Literaturdaten, welche auch für die Überlegungen in Abschnitt 5.1 herangezogen wurden. Die beladungsabhängige Adsorptionseenthalpie wird aus den Gleichgewichten über die Clausius-Clapeyron-Gleichung 2.20 berechnet. Um die Rechenzeit im Rahmen zu halten, ist es jedoch notwendig, die Ortsauflösung auf 20 Stützstellen zu begrenzen. Auch in diesem Fall ist es aus numerischen Gründen nicht möglich, einen schlagartigen Sprung in der Eintrittskonzentration des Adsorptivs abzubilden. In den Experimenten wird das Festbett sehr plötzlich mit dem Gasstrom beaufschlagt. Um dem Rechnung zu tragen, wird die  $\text{CO}_2$ -Eintrittskonzentration in der Simulation innerhalb von 10 s linear von einem geeigneten Startwert auf die entsprechende Vorgabekonzentration von 10 % erhöht.

### 5.3.2 Ergebnisse

Für die Adsorption von Wasserdampf wurde bereits in Kapitel 4.2 anschaulich belegt, dass eine hinreichend genaue Abbildung der Sorptionsvorgänge auf dem beschriebenen Simulationweg möglich ist. Was die Übertragung des Modells auf die Beschreibung der Kohlendioxid-Adsorption betrifft, so steht dieser Nachweis hier noch aus. Abbildung 5.6 zeigt das Ergebnis einer Simulationsrechnung für die Adsorption von  $\text{CO}_2$  aus der Gasphase bei einer Eintrittskonzentration von 10 % im Vergleich mit einem entsprechenden Experiment.

Die Simulation gibt den grundsätzlichen Verlauf der Durchbruchkurven gut wieder, auch die erreichte Maximaltemperatur stimmt mit dem Versuchsergebnis überein. Im Experiment dauert der Adsorptionsvorgang jedoch insgesamt länger an. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass der verwendete Zeolith eine etwas größere  $\text{CO}_2$ -Beladungskapazität aufweist als die für die Rechnung verwendeten Gleichgewichtsdaten aus der Literatur.

Es lassen sich also die thermischen Durchbruchkurven unter Berücksichtigung jeweils nur *einer* Adsorptivkomponente berechnen. Wählt man dafür die Randbedingungen in Bezug auf Gaseintrittstemperatur und Stoffmengenstrom entsprechend dem in Abschnitt 5.2 beschriebenen Koadsorptionsversuch, so ergeben sich die in Abbildung 5.7 dargestellten Simulationsergebnisse. Beim Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen zeigt sich, dass die Maximaltemperaturen zufriedenstellend reproduziert werden. Infolge der Koadsorption kommt es jedoch zu

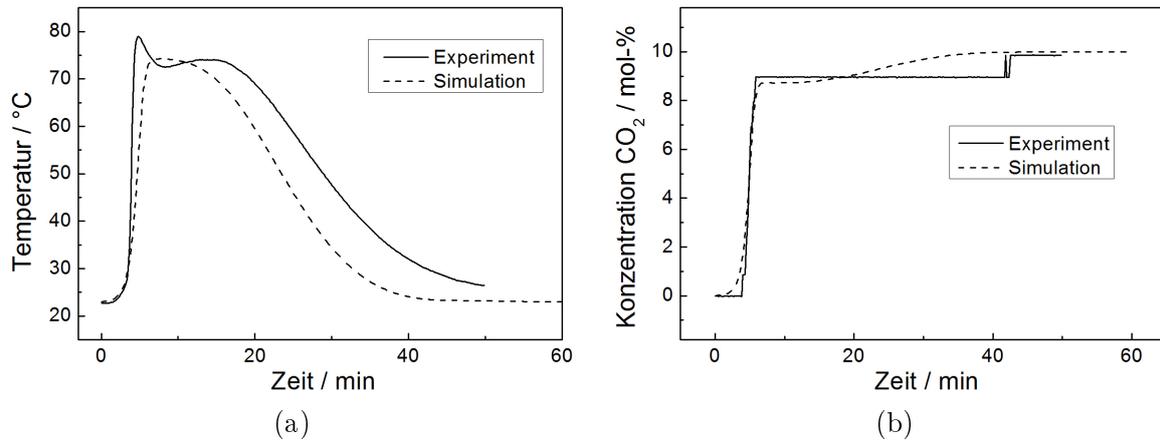


Abbildung 5.6: Vergleich von Simulation und Experiment zur Adsorption von Kohlendioxid an Zeolith 13X. a) Thermische Durchbruchkurve, b) Durchbruchkurve der Konzentration.

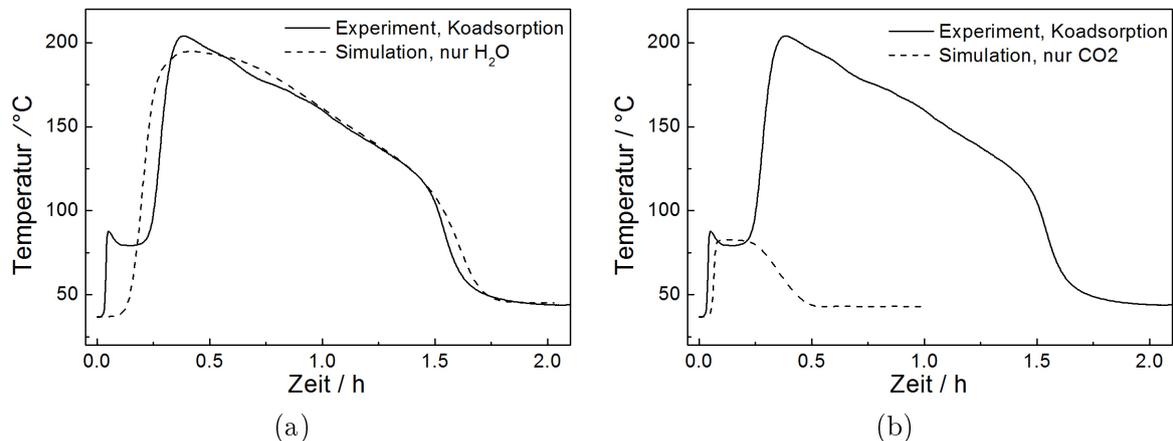


Abbildung 5.7: Vergleich der experimentellen Daten zur Koadsorption mit den Simulationsergebnissen der Einzelkomponenten. a) simulierte Wasserdampf-Adsorption, b) simulierte Kohlendioxid-Adsorption.

einer Verschiebung der Temperaturfronten auf der Zeitachse. Was die Wasserdampfadsorption betrifft, so ist dieses Phänomen auch unmittelbar verständlich: Die freigesetzte Adsorptionsenthalpie wird zunächst dafür aufgewendet, das bereits adsorbierte CO<sub>2</sub> wieder zu entfernen und trägt deshalb in geringerem Maß zur Erwärmung des Gasstroms bei. Durch diesen Effekt wird die Temperaturfront verzögert und etwas abgeschwächt, was auch das insgesamt geringere Integral in diesem Bereich erklärt.

Zur näherungsweisen Berechnung des Temperaturverlaufs bei der *simultanen* Adsorption von Kohlendioxid und Wasserdampf kann man nun die vom Adsorbens an die Gasphase abgegebene Wärmeleistung beider Varianten addieren und daraus eine synthetische Durchbruchkurve für den Koadsorptionsfall berechnen. Aufgrund der zeitlichen Verschiebung der simulierten Temperaturfronten gegenüber dem Experiment ist das Resultat dieser Operation jedoch zunächst nicht zufriedenstellend, wie Abbildung 5.8 belegt. Durch eine manuelle Korrektur der Zeitachsen lässt sich die Übereinstimmung der synthetischen Durchbruchkurve mit den Versuchsdaten deutlich verbessern. Dies belegt, dass die simultane Adsorption von Wasserdampf

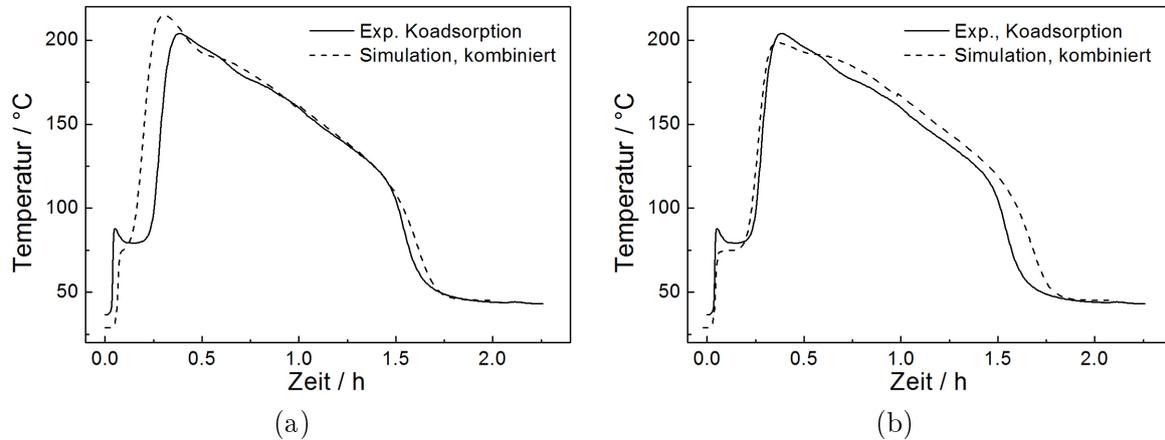


Abbildung 5.8: Kombination der Simulationsergebnisse der Einzelkomponenten-Adsorption zu einer synthetischen Koadsorptions-Durchbruchkurve. Vergleich mit den experimentellen Daten. a) ohne Nachbearbeitung, b) mit manueller Korrektur der Zeitachsen.

und Kohlendioxid nur geringen Einfluss auf adsorbierte Mengen und freigesetzte Adsorptionswärme hat. Allerdings fällt das Integral über die simulierte Durchbruchkurve zu groß aus, die Ursache hierfür liegt in der fehlenden Berücksichtigung der Desorptionsenthalpie des primär adsorbierten  $\text{CO}_2$  bei der Verdrängung durch die nachfolgende  $\text{H}_2\text{O}$ -Adsorptionsfront. Für die korrekte Prognose thermischer Durchbruchkurven bei der Auslegung von Sorptionswärmespeichersystemen kann dieses Verfahren jedoch nicht eingesetzt werden, denn ohne flankierende Versuche ist a priori nicht bekannt, wie die Zeitachsen der Simulationsergebnisse angepasst werden müssen.

## 5.4 Zusammenfassung des Kapitels 5

Die Beschreibung der binären Adsorption von Kohlendioxid und Wasser im gesamten relevanten Beladungs- und Temperaturbereich durch einfache Kombination der Einkomponentendaten gelingt nicht. Modelle auf der Basis der IAST liefern plausible Ergebnisse, erweisen sich jedoch für die Simulation von Durchbruchkurven mit den in dieser Arbeit verwendeten Methoden und Rechenwerkzeugen als nicht geeignet.

Experimente zum Koadsorptionsverhalten zeigen, dass  $\text{CO}_2$  bei hohen Eintrittskonzentrationen im Prozentbereich nicht in nennenswertem Maß zurückgehalten wird. Eine Koadsorption von  $\text{CO}_2$  und Wasserdampf findet deshalb im engeren Sinn gar nicht statt. Bereits die geringen adsorbierten Mengen an Kohlendioxid führen jedoch zu einer signifikanten Erwärmung des Festbetts, was für den Auslegungsprozess energietechnischer Adsorptionssysteme durchaus relevant ist.

Da die zu den beiden Adsorptivkomponenten gehörenden Temperatur- und Beladungsfronten deutlich unterschiedliche Ausbreitungsgeschwindigkeiten aufweisen, lassen sich die auftretenden Temperaturen sowie der grobe Verlauf der Durchbruchkurven anhand von Simulationsrechnungen auf Basis der Sorptionsgleichgewichte der Einzelkomponenten abschätzen. Die Wechselwirkung zwischen Wasserdampf, Kohlendioxid und Zeolith, obwohl gering, führt jedoch zu einer zeitlichen Verschiebung der Durchbruchkurven. Aus diesem Grund ist es ohne ergänzende Versuche nicht möglich, das Temperaturprofil bei der Koadsorption mit zufrieden

stellender Genauigkeit zu berechnen.

Die in diesem Abschnitt gewonnenen Erkenntnisse sind somit im Hinblick auf die Anwendungspraxis sorptiver Wärmespeichersysteme beruhigend, da aufgrund der Koadsorption eventuell vorhandenen Kohlendioxids nicht mit grundsätzlichen Problemen zu rechnen ist. Gleichzeitig wird jedoch auch deutlich, dass für die Zukunft durchaus noch Forschungsbedarf auf dem Gebiet dieser Problematik besteht, insbesondere was die zuverlässige Beschreibung des binären Adsorptionsgleichgewichts, dessen experimentelle Validierung sowie die Einbindung in Simulationsverfahren zum Festbettverhalten betrifft.

## Kapitel 6

# Zusammenfassung und Ausblick

Wärmespeicheranwendungen stellen ein vielversprechendes, recht neues Einsatzgebiet für Adsorptionsprozesse dar. Bei *offenen* Adsorptionssystemen wird dabei das Adsorptiv vermischt mit einem Trägergas durch ein mit Adsorbens befülltes Festbett geleitet. Die beim Phasenübergang gasförmig-adsorbiert freigesetzte Enthalpie entspricht der Nutzwärme des thermischen Speichers. Für derartige Anwendungen eignet sich das Stoffpaar Zeolith-Wasserdampf besonders gut. Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung von Adsorbentien auf Zeolith-Basis unter dem Einfluss von Belastungssituationen, wie sie typischerweise in Sorptionswärmespeichersystemen auftreten. Dies betrifft drei Themenbereiche:

1. Die Stabilität unter mechanischem Stress durch Vibrationen und Stöße,
2. die Beständigkeit gegenüber Strukturveränderungen und -zerstörungen bei hydrothermalen Betriebsbedingungen, d. h. im Kontakt mit Gasen hoher Temperatur und hohem Wasserdampfanteils, sowie
3. das Adsorptionsverhalten bei simultaner Präsenz von Kohlendioxid und Wasser.

Derartige Bedingungen können in Sorptionswärmespeichersystemen auftreten, wenn diese mobil eingesetzt werden – z. B. zum Wärmetransport – oder wenn das Adsorbens in Kontakt mit Verbrennungsabgasen gebracht wird. Für die experimentellen Untersuchungen zu diesen Themen wurden verschiedene Adsorbentien technischer Qualität herangezogen, die in dieser Form auch unmittelbar in Festbettreaktoren eingesetzt werden können. Insbesondere handelt es sich in allen Fällen um *pelletierte*, d. h. mit Hilfe von Bindemitteln zu kleinen Kugeln verformte Materialien. Dies ist maßgeblich für die mechanischen Eigenschaften und – aufgrund der Rolle des Zugangsporensystems für den Stofftransport zu den eigentlichen Adsorptionsplätzen – auch für die hydrothermale Alterung von Bedeutung. Es wurde der Zeolith-Strukturtyp 13X gewählt, da dieser eine besonders hohe Aufnahmekapazität für Wasser aufweist und in früheren Arbeiten [8] gute Erfahrungen im Hinblick auf die hydrothermale Beständigkeit gemacht wurden. Auch die Versuchsbedingungen wurden soweit als möglich der realen Einsatzsituation in Sorptionswärmespeichersystemen nachempfunden.

Die eingehende Sichtung der Literatur zeigt, dass zum Thema der mechanischen Stabilität bisher kaum öffentlich verfügbare Literatur vorhanden ist. Was die hydrothermale Alterung betrifft, so existieren bereits einige Arbeiten. Bisher liegen jedoch nur sehr wenige Untersuchungen an praxisnahen Systemen vor, zumeist wurden pulverförmige Zeolithe einer beschleunigten Alterung in einer Reindampfatmosfera im Autoklaven unterzogen. Demgegenüber

stellt die anwendungsorientierte Vorgehensweise der vorgelegten Arbeit ein Alleinstellungsmerkmal dar. Frühere Autoren kommen überdies teilweise zu widersprüchlichen Ergebnissen, z. B. im Hinblick auf die Abhängigkeit der hydrothermalen Beständigkeit der Zeolithe vom Si/Al-Verhältnis. Auf dem Gebiet der Koadsorption von Wasserdampf und Kohlendioxid existieren bereits Vorarbeiten. Ob die auftretenden Effekte jedoch erhebliche negative Auswirkungen auf Sorptionswärmespeichersysteme mit sich bringen, ist bisher noch ungeklärt. Diese Lücke bemüht sich die vorliegende Arbeit zu schließen.

Um die Haltbarkeit technischer Adsorbentien bei Vibrations- und Stoßbelastung zu prüfen wurden zunächst verschiedene Materialien in kleinen Mengen einem Nassabriebtest auf einer Siebwurfmachine unterzogen. Dabei zeigten sich deutliche Unterschiede in der Haltbarkeit, die jedoch nicht eindeutig mit dem Bindemittelgehalt korrelieren. Dies wird dahingehend interpretiert, dass auch andere Verfahrensschritte der Pelletherstellung wie z. B. der abschließende Brennvorgang erheblichen Einfluss haben. Ergänzende Versuche zur Adsorption am Festbett zeigen, dass geringe Variationen des Bindemittelanteils zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften ohne größere negative Auswirkungen auf Energiespeicherdichte und Sorptionskinetik bleiben. Angesichts der anderen Einflüsse auf das Abriebergebnis erscheinen derartige Veränderungen der Pelletzusammensetzung jedoch nicht notwendig.

Um auch den Effekt des Eigengewichts einer Festbettschüttung auf die mechanische Stabilität der Zeolithpellets zu berücksichtigen, wurden weitere Versuche mit unterschiedlich hohen Schüttungen auf einem Rütteltisch durchgeführt. Dabei trat kein vermehrter Bruch des Materials auf. Es bildet sich allerdings Staub, der im Festbett verbleibt und damit weiterhin zur Sorptionskapazität des Adsorbens beiträgt. Zudem bewirken die Vibrationen eine Erhöhung des Druckverlustes, die bei der Systemauslegung durch entsprechende Sicherheitszuschläge zu berücksichtigen ist. Diese Befunde konnten in einem Langzeitversuch bestätigt werden, bei dem gleichartige Testschüttungen an einem LKW befestigt und nach einer Fahrleistung von mehreren 10 000 km untersucht wurden.

Zur Untersuchung der hydrothermalen Schädigung von Adsorbentien auf Zeolith-Basis wurden drei Materialien des gleichen Strukturtyps 13X, jedoch von verschiedenen Herstellern, einem Alterungsprozess unterworfen. Um realistische Daten zur Lebensdauer der Zeolithe in Sorptionswärmespeichersystemen zu erhalten, wurden die Proben in kleinen Festbettschüttungen mit heißer, feuchter Luft desorbiert und anschließend unter beinahe gesättigten Bedingungen wieder adsorbiert. Bis zu 3500 derartige Einsatzzyklen wurden absolviert.

Um die schädlichen Auswirkungen dieser Behandlung zu quantifizieren, wurde zunächst mit verschiedenen Methoden das Adsorptionsvermögen für Wasserdampf sowohl der neuen als auch der gealterten Proben bestimmt. Es wurden Versuche zur Wasseraufnahme bei statischen Bedingungen und Isothermenmessungen durchgeführt. Zudem wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Sorptionswaage aufgebaut, die es ermöglicht, die sogenannten *charakteristischen Kurven* von Adsorbentien zu ermitteln. Aus diesen Daten lassen sich die vollständigen Adsorptionsgleichgewichte in einem weiten Partialdruck- und Temperaturbereich berechnen. Ein Vergleich der Resultate der verschiedenen Messmethoden zeigt eine gute Übereinstimmung. Infolge der hydrothermalen Alterung sinkt bei allen untersuchten Proben die Wasseraufnahmekapazität deutlich. Der Vergleich der charakteristischen Kurven vor und nach der Zyklenbehandlung zeigt dabei einen gleichmäßigen Rückgang der Adsorptionskapazität im gesamten Temperatur- und Partialdruckbereich. Dies stellt einen wertvollen Befund dar, denn auf der Basis dieser Erkenntnisse kann bei zukünftigen Untersuchungen das vollständige Sorptionsgleichgewicht anhand vergleichsweise einfacher Versuche berechnet werden.

Zwischen den verschiedenen untersuchten Materialien zeigen sich deutliche Unterschiede im Ausmaß der hydrothermalen Schädigung: Während das stabilste Adsorbens auch nach 3500 Einsatzzyklen noch 82 % seiner ursprünglichen Adsorptionskapazität aufweist, ist die am schlechtesten abschneidende Probe bereits nach 1600 Zyklen nurmehr zu 67 % intakt. Damit ist gezeigt, dass auch zwischen zeolithischen Adsorbentien des gleichen Strukturtyps deutliche Unterschiede im Hinblick auf die hydrothermale Alterung bestehen.

In einer weiteren Versuchsreihe wurden für alle Probenpaare Durchbruchkurven bei der Adsorption am adiabaten Festbett bestimmt. Auf diese Weise kann direkt die in Adsorptionswärmespeichersystemen erzielbare Energiespeicherdichte ermittelt werden. Die Ergebnisse dieser Experimente korrelieren quantitativ gut mit den ermittelten Wasseraufnahmekapazitäten.

Um Veränderungen des Adsorptionsverhaltens im Festbett infolge der hydrothermalen Schädigung auch rechnerisch berücksichtigen zu können, wurden Simulationsrechnungen auf der Basis der gemessenen Sorptionsgleichgewichte durchgeführt und mit den gemessenen Durchbruchkurven verglichen. Die erzielte Übereinstimmung zwischen Messergebnissen und Modellrechnung ist gut. Damit steht ein Werkzeug zur Verfügung, um die Auswirkungen hydrothermalen Schädigung auf die Leistungsfähigkeit von Sorptionswärmespeichersystemen bereits im Auslegungsprozess zu berücksichtigen.

Zur Klärung der Frage, wodurch sich das hydrothermal besonders stabile Adsorbens auszeichnet, wurden Kristall- und Porenstruktur sowohl der Ausgangsmaterialien als auch der gealterten Proben mit verschiedenen Verfahren charakterisiert. Dabei kamen folgende Methoden zum Einsatz: Röntgendiffraktometrie, Rasterelektronenmikroskopie mit Elementaranalyse, volumetrische Messung von Kohlendioxid- und Stickstoff-Adsorptionsisothermen, Röntgenkleinwinkelstreuung, Quecksilberporosimetrie, Festkörper-Kernspinresonanz und Infrarot-Spektroskopie. Da die meisten dieser Verfahren zumeist nur an pulverförmigen, reinen Zeolithen eingesetzt werden, war es ein wichtiges Ziel dieser umfangreichen Untersuchungen, geeignete Methoden zur Analyse *pelletierter* Adsorbentien zu identifizieren.

Im Wesentlichen wurden dabei die Befunde früherer Untersuchungen an Pulverproben bestätigt: Die hydrothermale Schädigung führt offensichtlich zu einer pseudomorphen Umwandlung des Ausgangszeoliths in amorphes Material, welches kaum noch Adsorptionsplätze bietet. Dabei wurden im Gegensatz zu früheren Untersuchungen mit beschleunigten Alterungsprozeduren jedoch keine Belege für eine Dealuminierung des Kristallgefüges gefunden. Die aufschlussreichsten Ergebnisse liefern XRD, NMR sowie die Quecksilberporosimetrie. Das bisherige Bild des Alterungsvorgangs kann insofern ergänzt werden, als aufgrund der Alterung durchweg eine deutliche *Zunahme* des Mesoporenvolumens feststellbar ist. Die neu entstehende amorphe Phase weist offensichtlich Poren im Radienbereich  $< 100$  nm auf.

Die Ergebnisse dieser Arbeit führen zum Schluss, dass dem Sekundärporensystem auch in Bezug auf die Anfälligkeit pelletierter Adsorbentien eine erhebliche Bedeutung zukommt: Das untersuchte Material mit der besten hydrothermalen Stabilität zeichnet sich durch ein besonders ausgeprägtes Zugangsporensystem aus. Modellrechnungen zur Sorptionskinetik am Einzelkorn belegen, dass es unter den für Adsorptionswärmespeicher typischen Bedingungen aufgrund des durch Diffusion limitierten Stofftransports im Zugangsporensystem zu einer gegenüber der Gasphase deutlich erhöhten hydrothermalen Belastung im Inneren der Sorbentpartikel kommt. Die Morphologie des Sekundärporensystems hat darauf erheblichen Einfluss: Bildlich gesprochen kommt es bei der Desorption zu einem „Dampfstau“ innerhalb der Pellets, welcher bei einem engen Zugangsporensystem besonders deutlich ausgeprägt ist.

Auf der Basis der hier dargestellten Arbeiten ist damit das Handwerkszeug gegeben, um das Verhalten eines Adsorptionswärmespeichersystems nach längerem Betrieb unter hydrothermalen Desorptionsbedingungen korrekt zu prognostizieren. Dazu werden auch in Zukunft Vorversuche zur Beständigkeit eines konkreten Adsorbens unter den Bedingungen der konkreten Anwendung notwendig sein. In der vorliegenden Dissertation wurde dies erstmals für verschiedene zeolithische Adsorbentien vom Typ 13X über mehrere tausend Adsorptions-Desorptions-Zyklen durchgeführt. Aus den Ergebnissen ist abzuleiten, dass zur Beurteilung der hydrothermalen Stabilität vor allem die Wasserbeladung sowie die Porengrößenverteilung des Zugangsporensystems maßgeblich sind.

Als drittes größeres Themengebiet wurde untersucht, inwieweit die gleichzeitige Präsenz von Kohlendioxid und Wasserdampf die Nutzung von Sorptionswärmespeichersystemen im direkten Kontakt mit Verbrennungsabgasen beeinflusst. Hierzu wurde zunächst versucht, durch konsequente Anwendung bestehender Ergebnisse auf die besondere Einsatzsituation von Adsorptionswärmespeichern zu schließen. Dabei stellt man jedoch fest, dass einfache algebraische Verfahren zur Beschreibung von Gemischgleichgewichten den notwendigen Temperatur- und Partialdruckbereich nicht abdecken können. Mit Hilfe der *Theorie der ideal adsorbierten Lösung* gelingt dies besser, dieser Formalismus ist für die Simulation von Festbettvorgängen auf der Basis des für die Beschreibung der Wasserdampfadsorption entwickelten Modells jedoch nicht geeignet. Aus diesem Grund wurden das Festbettverhalten bei Koadsorption von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O experimentell untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die Beladungs- und Wärmefronten von Kohlendioxid eine deutlich höhere Wanderungsgeschwindigkeit im Festbett aufweisen als im Fall von Wasserdampf. Infolge dessen kommt es zu einer schnellen Aufheizung der gesamten Zeolithschüttung auf ein mäßiges Temperaturniveau. Die zweite Temperaturfront, welche von der Wasserdampfadsorption herrührt, wird gegenüber dem Referenzfall ohne CO<sub>2</sub> nur wenig verändert. Es wurde gezeigt, dass sich die beiden Temperaturniveaus der Durchbruchkurve anhand von Simulationsrechnungen zur Adsorption der *Einzelkomponenten* zumindest näherungsweise beschreiben lassen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass weder aufgrund mechanischer Belastung noch infolge der Koadsorption von Kohlendioxid mit prohibitiven Problemen bei der Anwendung zeolithischer Materialien in Sorptionswärmespeichersystemen zu rechnen ist. Von den drei Themengebieten, die hier bearbeitet wurden, stellt also vor allem der Bereich der hydrothermalen Stabilität auch für die Zukunft noch große Herausforderungen an Forschung und Entwicklung.

So wäre ein mathematischer Formalismus zur Beschreibung der Abhängigkeit der hydrothermalen Schädigung von den Prozessparametern Temperatur und Wasserdampfpartialdruck erstrebenswert. Das in Abschnitt 4.5 herangezogene Modell erscheint von der Methodik her vielversprechend. Eine experimentelle Verifikation unter realitätsnahen Prozessbedingungen steht jedoch noch aus und ist für eine korrekte Beurteilung dynamischer Vorgänge mit örtlich und zeitlich variierenden Parametern unabdingbar.

Angesichts der gefundenen Indizien zum Einfluss des Zugangsporensystems auf das Alterungsergebnis sind auch weitere Untersuchungen anzuraten, um diese Vermutung noch zu erhärten. Eine Möglichkeit böte sich durch Vergleich unterschiedlich hergestellter Pellets auf der Basis eines *identischen* kristallinen Zeolithmaterials. Um experimentelle Daten zu den Tortuositätsfaktoren zu gewinnen, welche ebenfalls starken Einfluss auf den Stofftransport im Korninneren ausüben, wären Versuche zur Sorptionskinetik am Einzelkorn an Materialien mit unterschiedlichem Mesoporensystem geeignet. Zu diesem Zweck könnte auch die in Abschnitt 4.2 beschriebene Sorptionswaage eingesetzt werden.

# Literaturverzeichnis

- [1] Bundesministerium für Wirtschaft, *Energiedaten*, elektronisches Dokument, 2008.
- [2] D. J. Close und T. L. Pryor, *Solar Energy* **18** (4), S. 287, 1976.
- [3] D. J. Close und R. V. Dunkle, *Solar Energy* **19** (3), S. 233, 1977.
- [4] R. Gopal et al., *Solar Energy* **28** (5), S. 421, 1982.
- [5] Deutsche Energie-Agentur GmbH (dena), *Energiewirtschaftliche Planung für die Netzintegration von Windenergie in Deutschland an Land und Offshore bis zum Jahr 2020*, Techn. Ber., 2005.
- [6] Fraunhofer-Institut für Systemtechnik und Innovationsforschung und Forschungsstelle für Energiewirtschaft, *Möglichkeiten, Potenziale, Hemmnisse und Instrumente zur Senkung des Energieverbrauchs branchenübergreifender Techniken in den Bereichen Industrie und Kleinverbrauch*, Umweltbundesamt, Förderkennzeichen 201 41 136, Techn. Ber., 2003.
- [7] G. Storch und A. Hauer, *Ecstock International Conference on Thermal Energy Storage, Stockton, NJ, USA*, 2006.
- [8] A. Hauer, *Beurteilung fester Adsorbentien in offenen Sorptionssystemen für energetische Anwendungen*, Dissertation, Technische Universität Berlin, 2002.
- [9] F. Rouquerol, J. Rouquerol und K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press, London/San Diego, 1999.
- [10] D. Bathen und M. Breitbach, *Adsorptionstechnik*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 2001.
- [11] W. Kast, *Adsorption aus der Gasphase*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1988.
- [12] A. Mersmann, M. Kind und J. Stichlmair, *Thermische Verfahrenstechnik*, Springer, Berlin, 2. Auflage 2005.
- [13] D. Basmadjian, *The little Adsorption Book*, CRC Press, Boca Raton (u. a.), 1997.
- [14] B. Crittenden und W. Thomas, *Adsorption Technology and Design*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1998.
- [15] M. Suzuki, *Adsorption Engineering*, Elsevier, Amsterdam, 1990.
- [16] P. Maier-Laxhuber, *Sorptionswärmepumpen und Sorptionsspeicher mit dem Stoffpaar Zeolith  $H_2O$* , Dissertation, TU München, 1983.

- [17] [www.zeo-tech.de](http://www.zeo-tech.de), Internetauftritt der Firma Zeo-Tech, 2009.
- [18] J. Jänchen et al., *Solar Energy* **76** (1-3), S. 339, 2004.
- [19] H. Stach et al., *Erprobung der thermochemischen Wärmespeicherung mit neuen Speicher-materialien*, Förderkennzeichen 0329525D, Techn. Ber., Fachhochschule für Technik und Wirtschaft Berlin, 2003.
- [20] H. Stach et al., *Adsorption* **11** (3-4), S. 393, 2005.
- [21] J. Mugele, *Optimierung von Speichermaterialien für den Einsatz in geschlossenen thermochemischen Wärmespeichern für gebäudetechnische Anwendungen*, Dissertation, TU Berlin, 2005.
- [22] W. Wagner et al., *Modularer Energiespeicher nach dem Sorptionsprinzip mit hoher Energiedichte (MODESTORE)*, Techn. Ber., Österreichisches Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie, 2006.
- [23] S. Fischer et al., *Thermochemische Speicherung und Wärmetransformation von Fernwärme zum Lastausgleich in einem Fernwärmenetz*, Techn. Ber., Abschlussbericht BMFT-Forschungsvorhaben Nr. 0329662A, Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V., 1998.
- [24] E.-R. Schramek (Hg.), *Taschenbuch für Heizung und Klimatechnik*, Oldenbourg, München, 2003, 71. Aufl.
- [25] J. Zielbauer und B. Noack, *Energieanwendung* **38**, S. 226, 1989.
- [26] W. Althaus, I. Schönberg und B. Zeidler, *Technik- und Energiemanagementsystem der „Fernwärmebörse Ruhrgebiet“*, Techn. Ber., Studie im Auftrag des Nordrhein-Westfälischen Ministeriums für Wissenschaft und Forschung, Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik (UMSICHT), 1996.
- [27] [www.latherm.de](http://www.latherm.de), Internetauftritt der LaTherm GmbH, 2009.
- [28] [www.transheat.de](http://www.transheat.de), Internetauftritt der Transheat GmbH, 2009.
- [29] *Abwärmennutzung mit mobilen Sorptionsspeichern, Forschungsvorhaben des BMWi, Förderkennzeichen 0327383A*, Techn. Ber., Bayerisches Zentrum für angewandte Energieforschung, 2009.
- [30] S. R. Keller, J., *Gas adsorption equilibria*, Springer, Berlin, 2005.
- [31] R. Szostak, *Handbook of molecular sieves*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1992.
- [32] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves - Structure, Chemistry and Use*, John Wiley and Sons, New York u. a., 1974.
- [33] I. U. of Pure und A. Chemistry, *Pure & Appl. Chem.* **57** (4), S. 603, 1985.
- [34] W. Otten, *Simulationsverfahren für die nichtisotherme Ad- und Desorption im Festbett auf der Basis der Stoffdaten des Einzelkorns am Beispiel der Lösungsmitteladsorption*, Dissertation, TH Darmstadt, 1989.

- [35] J. Schadl, *Vergleich der Kinetik der Ad- und Desorption am Einzelpellet und im adiabaten Festbett am Beispiel von H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> an Molekularsieb 5A*, Dissertation, TU München, 1986.
- [36] M. Dubinin, *Journal of Colloid and Interface Science* **23**, S. 487, 1967.
- [37] T. Nunez, *Charakterisierung und Bewertung von Adsorbentien für Wärmetransformationsanwendungen*, Dissertation, Universität Freiburg, 2002.
- [38] D. M. Ruthven, *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, John Wiley and Sons, New York u. a., 1984.
- [39] A. Myers und J. Prausnitz, *AIChE Journal* **11** (1), S. 121, 1965.
- [40] U. Münstermann, A. Mersmann und J. Schadl, *Chemie Ingenieur Technik* **53** (3), S. 198, 1981.
- [41] N. Vahdat, P. M. Swearingen und J. S. Johnson, *American Industrial Hygiene Association Journal* **55** (10), S. 909, 1994.
- [42] J. W. Carter und H. Husain, *Chemical Engineering Science* **29** (1), S. 267, 1974.
- [43] D. R. Haefner und G. Thodos, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* **25** (4), S. 498, 1986.
- [44] A. K. Ghosal, A. N. Samanta und B. R. Maiti, *Canadian Journal Of Chemical Engineering* **77** (5), S. 997, 1999.
- [45] D. Ko, R. Siriwardane und L. T. Biegler, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **42** (2), S. 339, 2003.
- [46] R. V. Siriwardane, M. S. Shen und E. P. Fisher, *Energy & Fuels* **19** (3), S. 1153, 2005.
- [47] G. Li et al., *Adsorption* **14** (2-3), S. 415, 2008.
- [48] M.-H. Simonot-Grange, F. Belhamidi-El Hannouni und O. Bracieux-Bouillot, *Thermochimica Acta* **101**, S. 217, 1986.
- [49] C. Y. Pan und D. Basmadjian, *Chemical Engineering Science* **25** (11), S. 1653, 1970.
- [50] C. Y. Pan und D. Basmadjian, *Chemical Engineering Science* **26** (1), S. 45, 1971.
- [51] F. Schloffer, *Dynamisches Sorptionsverhalten von Wasserdampf an Zeolith - Anwendung des Systems als Energiespeicher und Wärmepumpe zur Raumheizung*, Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, Sektion Physik, 1993.
- [52] R. Keppeler, *Simulation von Sorptionsvorgängen in adiabaten Festbetten*, Studienarbeit, TU München, Lehrstuhl für Energiesysteme, 2006.
- [53] *www.nag.co.uk*, Internetauftritt der Firma The Numerical Algorithms Group Ltd., 2008.
- [54] K. Ehrhardt, M. Suckow und W. Lutz, in: H. K. Beyer et al. (Hg.), *Catalysis By Microporous Materials*, Studies In Surface Science And Catalysis, Bd. 94, (S. 179–186), Elsevier, 1995.

- [55] W. Lutz et al., *Adsorption* **11** (3-4), S. 405, 2005.
- [56] F. Wolf, H. Fürtig und G. Nemitz, *Chemische Technik* **19** (2), S. 83, 1967.
- [57] W. Lutz et al., *Chemische Technik* **35** (5), S. 250, 1983.
- [58] W. Lutz et al., *Crystal Research And Technology* **20** (9), S. 1217, 1985.
- [59] R. Dimitrijevic, W. Lutz und A. Ritzmann, *Journal Of Physics And Chemistry Of Solids* **67** (8), S. 1741, 2006.
- [60] J. Richtermendau, W. Lutz und A. Grossmann, *Crystal Research And Technology* **23** (10-11), S. 1245, 1988.
- [61] B. Fahlke, W. Wieker und E. Thilo, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **347** (1-2), S. 82, 1966.
- [62] H. Fichtnerschmittler et al., *Zeolites* **12** (6), S. 750, 1992.
- [63] W. Lutz et al., *Chemische Technik* **40** (3), S. 121, 1988.
- [64] D. Stamires, *Clays and Clay Minerals* **21** (5), S. 379, 1973.
- [65] J. C. Buhl et al., *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **630** (4), S. 604, 2004.
- [66] W. Lutz, B. Zibrowius und E. Löffler, *Studies In Surface Science And Catalysis*, Bd. 84, (S. 1005–1012), 1994.
- [67] W. Lutz, *Crystal Research And Technology* **25** (8), S. 921, 1990.
- [68] W. Lutz et al., *Microporous Materials* **12** (1-3), S. 131, 1997.
- [69] M. Suckow et al., *Gas Separation & Purification* **6** (2), S. 101, 1992.
- [70] H. Stach et al., *Entwicklung, Charakterisierung und Testung innovativer mikro- und mesoporöser Speichermaterialien für die Transformation von Niedertemperaturwärme (Förderkennzeichen 0329525F)*, Techn. Ber., Technische Fachhochschule Wildau, 2007.
- [71] J. Spehr, *Energiespeicherung im Adsorptionssystem Zeolith/Wasserdampf - Untersuchungen zur Zyklusstabilität*, Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, Sektion Physik, 1992.
- [72] Verein Deutscher Ingenieure, *VDI-Wärmeatlas*, CD-ROM-Ausgabe, Springer, Berlin u. a., 2002.
- [73] U. von Gemmingen, *18. Deutsche Zeolith-Tagung*, Hannover, 2006.
- [74] CWK Chemiewerk Bad Köstritz, *Datenblatt zum Adsorbens Köstrolith NaMSXK*.
- [75] Tricat Zeolites, Bitterfeld, *Datenblatt zum Adsorbens Zeosorb*.
- [76] B. Unger, CWK Chemiewerk Bad Köstritz, *persönliche Mitteilung*.
- [77] CWK Chemiewerk Bad Köstritz, *Qualitätssicherungsvorschrift*.

- [78] K. Rauscher und R. Friebe (Hg.), *Chemische Tabellen und Rechentafeln für die analytische Praxis*, Harri Deutsch, Thun u. a., 1996.
- [79] Herr Höfer, Grace GmbH, *persönliche Mitteilung*, ZAE Symposium „Material Development for Thermal Energy Storage“, 2008.
- [80] D. E. I. 2247, *Verpackung - Versandfertige Packstücke und Ladeeinheiten - Schwingprüfung mit niedriger Festfrequenz*, 2002.
- [81] J. Münster, *Entwicklung eines Sorptionsgravimeters*, Diplomarbeit, TU München, Lehrstuhl für Energiesysteme, 2008.
- [82] *www.mathworks.de*, Internet-Dokumentation zum Softwarepaket Matlab.
- [83] F. Kohlrausch, *Praktische Physik*, Teubner, Stuttgart, 1985, 23. Aufl.
- [84] E. M. Flanigen, H. Khatami und Szymansk.Ha, *Advances In Chemistry Series* (101), S. 201, 1971.
- [85] H. Fichtnerschmittler et al., *Zeitschrift für Physikalische Chemie – Leipzig* **271** (1), S. 69, 1990.
- [86] G. Engelhardt, in: H. van Bekkum et al. (Hg.), *Introduction to zeolite science and practice*, Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 137, (S. 387–418), Elsevier, 2001.
- [87] C. Baerlocher und L. McCusker, *Database of Zeolite Structures*, <http://www.iza-structure.org/databases/>, 2008.
- [88] A. Jentys und J. A. Lercher, in: H. van Bekkum et al. (Hg.), *Introduction to zeolite science and practice*, Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 137, Kap. 8, (S. 345–386), Elsevier, 2001.
- [89] J. R. Sohn et al., *Zeolites* **6** (3), S. 225, 1986.
- [90] O. Glatter und O. Kratky, *Small-angle X-ray scattering*, Academic Press, 1982.
- [91] H.-G. Haubold et al., *Review of Scientific Instruments* **60** (7), S. 1943, 1989.
- [92] J. S. Lee et al., *Journal Of Chemical And Engineering Data* **47** (5), S. 1237, 2002.

# Verzeichnis der verwendeten Formelzeichen und Symbole

## Symbolverzeichnis

Um die Konsistenz mit in der Literatur etablierten Bezeichnungen zu gewährleisten, ist eine doppelte Verwendung einiger Symbole leider unvermeidlich. Die Bedeutung erschließt sich in diesen Fällen jedoch leicht aus dem jeweiligen Kontext.

|                   |                           |   |
|-------------------|---------------------------|---|
| $A$               | $\text{m}^2$              | Fläche  |
| $A_{FB}$          | $\text{m}^2$              | Querschnittsfläche des Adsorbers  |
| $A_P$             | $\text{m}^2$              | Außenoberfläche eines Pellets   |
| $a_{BET}$         | $\text{m}^2/\text{g}$     | BET-Oberfläche  |
| $a_S$             | $\text{m}^2/\text{m}^3$   | spezifische Oberfläche  |
| $a_0$             | $\text{m}/\text{s}^2$     | Beschleunigung beim Rütteln   |
| $a_0$             | $\text{Å}$                | Gitterkonstante   |
| $b$               | –                         | Langmuir-Parameter  |
| $B_0$             | T                         | Magnetische Flussdichte   |
| $Bi$              | –                         | Biot-Zahl für den Wärmetransport  |
| $Bi^*$            | –                         | Biot-Zahl für den Stofftransport  |
| $C$               | –                         | BET-Parameter   |
| $c_p$             | $\text{kJ}/(\text{kg K})$ | spezifische Wärmekapazität  |
| $d_{hkl}$         | nm                        | Netzebenenabstand   |
| $d_P$             | mm                        | Pelletdurchmesser   |
| $d_{pore}$        | nm                        | Porendurchmesser  |
| $E_A$             | $\text{kJ}/\text{mol}$    | charakteristische Aktivierungs- oder Wechselwirkungsenergie                       |
| $f$               | Hz                        | Schwingungsfrequenz   |
| $\Delta F$        | $\text{kJ}/\text{kg}$     | freie Energie   |
| $g$               | –                         | Faktor zur Beschreibung der Abhängigkeit der Alterung vom Wasserdampfpartialdruck |
| $hkl$             | –                         | Miller'sche Indizes   |
| $(\Delta)h_{ads}$ | $\text{kJ}/\text{kg}$     | (differenzielle) Adsorptionsenthalpie   |
| $\Delta H_{ads}$  | $\text{kJ}/\text{kg}$     | integrale Adsorptionsenthalpie  |
| $h_{bind}$        | $\text{kJ}/\text{kg}$     | Bindungsenthalpie   |
| $h_{ev}$          | $\text{kJ}/\text{kg}$     | Kondensationsenthalpie  |
| $I$               | –                         | Intensität  |
| $k$               | –                         | Parameter   |
| $k^*$             | $\text{s}^{-1}$           | Reaktionskonstante  |

|              |                                    |   |
|--------------|------------------------------------|---|
| $k_H$        | $\text{Pa}^{-1}$                   | Henry-Koeffizient   |
| $K$          | –                                  | Porod-Konstante   |
| $L$          | m                                  | Länge des Festbetts   |
| $m_P$        | kg                                 | Pelletmasse   |
| $m_{Zeo}$    | kg                                 | Adsorbensmasse im Festbett  |
| $\dot{m}$    | $\text{kg}/(\text{m}^2 \text{ s})$ | Massenstromdichte   |
| $\dot{M}$    | kg/s                               | Massenstrom   |
| $M$          | kg/mol                             | Molare Masse  |
| $n$          | –                                  | Parameter   |
| $n$          | –                                  | Anzahl adsorbierter Moleküle pro Elementarzelle                                     |
| $n^*$        | –                                  | Relative Wasserbeladung   |
| $n_\infty$   | –                                  | Maximalzahl adsorbierter Moleküle pro Elementarzelle                                |
| $n_{max}$    | –                                  | Anzahl <i>die Alterung beeinflussender</i> adsorbierter Moleküle pro Elementarzelle |
| $N$          | –                                  | Anzahl der Adsorptivkomponenten   |
| $N_A$        | $\text{mol}^{-1}$                  | Avogadro-Konstante  |
| $n$          | mol                                | Stoffmenge, Teilchenanzahl  |
| $Nu$         | –                                  | Nusselt-Zahl  |
| $P$          | Pa, mbar                           | Druck, Partialdruck   |
| $P_0$        | Pa, mbar                           | Sättigungsdampfdruck  |
| $P_{ges}$    | Pa, mbar                           | Absolutdruck der Gasphase   |
| $Pr$         | –                                  | Prandtl-Zahl  |
| $\mathbf{q}$ | $\text{nm}^{-1}$                   | Streuvektor   |
| $Q$          | kJ                                 | Wärmemenge  |
| $\dot{q}$    | $\text{W}/\text{m}^2$              | Wärmestromdichte  |
| $r$          | m                                  | radiale Koordinate im Pellet  |
| $r_P$        | m                                  | äußerer Pelletradius  |
| $R$          | $\text{kJ}/(\text{mol K})$         | allgemeine Gaskonstante   |
| $Re$         | –                                  | Reynolds-Zahl   |
| $t$          | h, min, s                          | Zeit  |
| $t$          | –                                  | Toth-Parameter  |
| $t$          | nm                                 | statistische Dicke  |
| $T$          | $^\circ\text{C}$ , K               | Temperatur  |
| $T_\tau$     | $^\circ\text{C}$                   | Taupunkttemperatur  |
| $V$          | $\text{m}^3$                       | Volumen   |
| $\dot{V}$    | $\text{m}^3/\text{s}$              | Volumenstrom  |
| $w$          | m/s                                | Leerrohrgeschwindigkeit   |
| $w$          | m/s                                | Wanderungsgeschwindigkeit MTZ/HTZ   |
| $w$          | –                                  | normierte Wasserdampfkonzentration  |
| $W$          | $\text{cm}^3/\text{g}$             | adsorbiertes Volumen  |
| $x_S$        | kg/kg                              | Beladung des Adsorbens in Masseneinheiten   |
| $x_G$        | kg/kg                              | Beladung des Adsorptivs in Masseneinheiten  |
| $x_0$        | mm                                 | Schwingungsamplitude  |
| $X$          | mol/mol                            | molare Beladung des Adsorbens   |
| $Y$          | mol/mol                            | molare Konzentration in der Gasphase  |

|     |   |   |
|-----|---|---|
| $z$ | m | axiale Koordinate im Festbettadsorber     |
| $z$ | – | Kristallinität (Anteil intakten Zeoliths) |

### Griechische Symbole

|                   |                      |  |
|-------------------|----------------------|--|
| $\alpha$          | W/(m <sup>2</sup> K) | Wärmeübergangskoeffizient              |
| $\alpha(\lambda)$ | –                    | Extinktion                             |
| $\beta$           | m/s                  | Stoffübergangskoeffizient              |
| $\gamma$          | –                    | Parameter                              |
| $\gamma$          | A s/kg               | gyromagnetisches Verhältnis            |
| $\delta$          | m <sup>2</sup> /s    | Diffusionskoeffizient                  |
| $\delta$          | ppm                  | chemische Verschiebung                 |
| $\epsilon$        | –                    | Volumenanteil                          |
| $\eta$            | kg/(m s)             | dynamische Viskosität                  |
| $\lambda$         | W/(m K)              | Wärmeleitfähigkeit                     |
| $\lambda$         | m                    | Wellenlänge                            |
| $\lambda_{MFP}$   | m                    | mittlere freie Weglänge                |
| $\mu$             | –                    | Tortuositätsfaktor                     |
| $\nu$             | m <sup>2</sup> /s    | kinematische Viskosität                |
| $\nu$             | cm <sup>-1</sup>     | Wellenzahl                             |
| $\nu_P$           | cm <sup>3</sup> /g   | Gesamtes Porenvolumen im Pellet        |
| $\nu_S$           | cm <sup>3</sup> /g   | Mikroporenvolumen im Pellet            |
| $\pi$             | N/m                  | Spreizdruck                            |
| $\Psi$            | -                    | Hohlraumanteil der Festbettschüttung   |
| $\theta$          | °                    | Streuwinkel                            |
| $\vartheta$       | °                    | Kontaktwinkel                          |
| $\tau$            | -                    | Taupunkt                               |
| $\rho$            | kg/m <sup>3</sup>    | Dichte, Partialdichte                  |
| $\rho_S$          | kg/m <sup>3</sup>    | scheinbare Dichte Adsorbens            |
| $\rho_Q$          | Wh/kg                | Wärmespeicherdichte                    |
| $\sigma$          | N/m                  | Oberflächenspannung                    |
| $\sigma_{N_2}$    | nm <sup>2</sup>      | Platzbedarf pro ads. Stickstoffmolekül |
| $\varphi$         | -                    | relative Luftfeuchtigkeit              |
| $\Theta$          | –                    | Parameter                              |
| $\omega_{Larmor}$ | Hz                   | Larmor-Frequenz                        |
| $\Omega$          | –                    | Parameter                              |

### Indizes

|        |                                  |
|--------|----------------------------------|
| $A$    | Adsorptiv                        |
| $ads$  | Adsorber, Adsorption, adsorbiert |
| $aus$  | Adsorberaustritt                 |
| $B$    | Bragg-Streuung                   |
| $BET$  | Brunauer-Emmett-Teller           |
| $bind$ | Bindung                          |
| $CO_2$ | Kohlendioxid                     |
| $des$  | Desorption, desorbiert           |
| $Diff$ | freie Diffusion                  |

|                       |                            |
|-----------------------|----------------------------|
| <i>eff</i>            | Effektivwert               |
| <i>ein</i>            | Adsorbereintritt           |
| <i>EK</i>             | Einzelkorn                 |
| <i>ev</i>             | Verdampfung                |
| <i>FB</i>             | Festbett                   |
| <i>G</i>              | Gasphase                   |
| <i>GS</i>             | Übergang Gas-Adsorbens     |
| <i>Hg</i>             | Quecksilber                |
| <i>H<sub>2</sub>O</i> | Wasser                     |
| <i>HTZ</i>            | Wärmeübergangszone         |
| <i>Kn</i>             | Knudsen-Diffusion          |
| <i>Kond</i>           | Kondensation               |
| <i>L</i>              | Luft                       |
| <i>lam</i>            | laminar                    |
| <i>max</i>            | Maximum                    |
| <i>MFP</i>            | mittlere freie Weglänge    |
| <i>MTZ</i>            | Massenübergangszone        |
| <i>min</i>            | Minimum                    |
| <i>mono</i>           | Monomolekulare Bedeckung   |
| <i>P</i>              | Pellet                     |
| <i>Pore</i>           | Pore                       |
| <i>Ref</i>            | Referenzzustand            |
| <i>S</i>              | Adsorbens                  |
| <i>sat</i>            | Sättigung                  |
| <i>turb</i>           | turbulent                  |
| <i>v</i>              | dampfförmig                |
| <i>Verd</i>           | Verdampfung                |
| 0                     | Sättigung, Referenzzustand |

## Abkürzungen

|       |  |
|-------|--|
| BHKW  | Blockheizkraftwerk   |
| DEC   | Dessicative evaporative cooling ( <i>sorptionsbasiertes Klimatisierungsverfahren</i> )       |
| DRIFT | Diffuse reflectance infrared fourier transform ( <i>Verfahren bei der IR-Spektroskopie</i> ) |
| EDX   | Energy dispersive X-ray spectroscopy, dt. Energiedispersive Röntgenspektroskopie             |
| FAU   | Faujasit (Zeolith-Strukturtyp)   |
| FID   | Free induction decay, dt. freier Induktionszerfall   |
| HTZ   | Heat transfer zone, dt. Wärmeübergangszone   |
| IAST  | Ideal adsorbed solution theory, dt. Theorie der ideal adsorbierten Lösung                    |
| IR    | Infrarot   |
| LTA   | Linde type A (Zeolith-Strukturtyp)   |
| MAS   | Magic angle spinning ( <i>spezielle Methode bei der Festkörper-NMR</i> )                     |
| MTZ   | Mass transfer zone, dt. Massenübergangszone  |
| NMR   | Nuclear magnetic resonance, dt. Kernspinresonanz   |
| PSA   | Pressure swing adsorption, dt. Druckwechseladsorption  |
| REM   | Rasterelektronenmikroskopie  |

|            |  |
|------------|--|
| SAXS       | Small angle X-ray scattering, dt. Röntgenkleinwinkelstreuung |
| TSA        | Thermal swing adsorption, dt. Temperaturwechseladsorption    |
| XRD        | X-Ray Diffraction, dt. Röntgendiffraktometrie                |
| ZAE Bayern | Bayerisches Zentrum für angewandte Energieforschung          |



# Anhang



## A. Untersuchte Adsorbentien

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die in dieser Arbeit untersuchten technischen Adsorbentien auf Zeolith-Basis.

| Kennung | Typ | Hersteller       | Handelsname       | Binder                                       | Bemerkungen   |
|---------|-----|------------------|-------------------|--|---|
| 1 a     | 13X | CWK Bad Köstritz | Köstrolith NaMSX  | Tonmineral                                   | Neuzustand  |
| 1 b     | 13X | CWK Bad Köstritz | Köstrolith NaMSX  | Tonmineral                                   | hydrothermal gealtert<br>(1600 Zyklen)                        |
| 2 a     | 13X | Grace Davison    | Sylobead MS C542  | Tonmineral                                   | Neuzustand  |
| 2 b     | 13X | Grace Davison    | Sylobead MS C542  | Tonmineral                                   | hydrothermal gealtert<br>(3500 Zyklen)                        |
| 3 a     | 13X | UOP              | WEG 894           | Zeolith A<br>(„bindemittelfrei“)             | Neuzustand  |
| 3 b     | 13X | UOP              | WEG 894           | Zeolith A<br>(„bindemittelfrei“)             | hydrothermal gealtert<br>(3500 Zyklen)                        |
| M1      | 13X | Tricat Zeolites  | Zeosorb 13X       | Tonmineral                                   | Neuzustand  |
| M2      | 13X | CWK Bad Köstritz | Köstrolith NaMSX  | Tonmineral<br>Anteil 17 %.                   | Formal identisch mit Probe 1 a<br>(andere Charge), Neuzustand |
| M3      | 13X | CWK Bad Köstritz | Sonderanfertigung | Tonmineral<br>Anteil 25 %                    | Neuzustand.   |
| M4      | 13X | CWK Bad Köstritz | Sonderanfertigung | Tonmineral<br>Anteil 17 %<br>(Binderüberzug) | Neuzustand  |
| M5      | 13X | CWK Bad Köstritz | Sonderanfertigung | Tonmineral<br>Anteil 17 %                    | Neuzustand  |

## B. Frühere Arbeiten zur hydrothermalen Alterung

Die folgenden ganzseitigen Tabellen geben einen Überblick über die in Kapitel 2.8 zitierten Untersuchungen zur hydrothermalen Alterung von Zeolithen. Ein Dampfdruckbereich ist dabei nur für die Arbeiten angegeben, bei denen der Wasserdampfpartialdruck unabhängig von der Temperatur variiert wurde, dies trifft für Untersuchungen im Autoklaven *nicht* zu.

| Autor                      | Jahr | Typ            | Kationen   | Si/Al   | Temperatur | Dampfdruck                            | Form            | Charakterisierung                              | Ref.Nr. |
|----------------------------|------|----------------|--|---------|------------|---------------------------------------|-----------------|--|---------|
| Breck                      | 1964 | X/Y            | Na <sup>+</sup>  | 1,1-2,7 | 410 °C     | gesättigt                             | Pulver          | Sauerstoff-Adsorption                          | [32]    |
| Ehrhardt et al.            | 1995 | LTA,<br>Y      | Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup>   | 1-200   | 100-220 °C | $P/P_0=0,5 \dots 1$                   | Pulver          | IR, Adsorption von Wasser, n-Hexan, Stickstoff | [54]    |
| Lutz et al.                | 2005 | X/Y<br>(u. a.) | H <sup>+</sup>   | 2,5-130 | 130-240 °C | gesättigt                             | Pulver          | XRD, Wasseraufnahme, Stickstoffadsorption      | [55]    |
| Wolf et al.                | 1967 | LTA            | Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Li <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , Cs <sup>2+</sup>  | 1,0     | 600 °C     | 12,2-81,3 kPa                         | Pulver          | Wasseraufnahme, XRD, IR, REM                   | [56]    |
| Lutz et al.                | 1983 | LTA            | Na <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup>  | 1,0     | 20-700 °C  | gesättigt<br>bzw. konstant<br>100 kPa | Pulver          | Wasseraufnahme, XRD, Molybdat                  | [57]    |
| Fichtner-Schmittler et al. | 1992 | LTA            | Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Li <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Mn <sup>4+</sup> | 1,0     | 150-200 °C | gesättigt                             | Pulver          | Wasseraufnahme, XRD, Molybdat                  | [62]    |
| Lutz et al.                | 1988 | LTA            | Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup>   | 1,0     | 170-300 °C | gesättigt<br>bzw. konstant<br>100 kPa | Pulver, Pellets | Wasseraufnahme, Molybdat                       | [63]    |
| Dimitrijevic et al.        | 2006 | Y              | Na <sup>+</sup> , H <sup>+</sup>   | 2,7     | 130-200 °C | gesättigt                             | Pulver          | Wasseraufnahme, IR, XRD                        | [59]    |

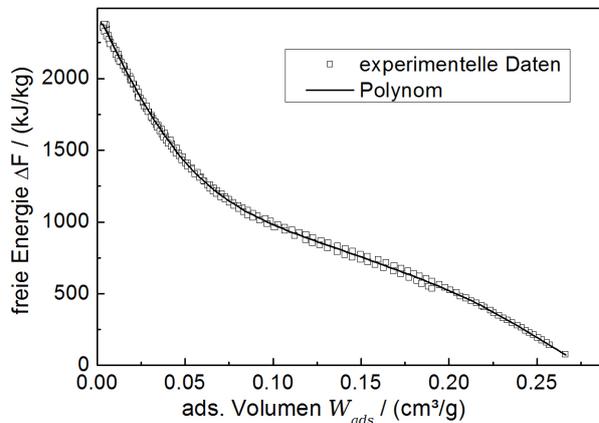
| Autor         | Jahr          | Typ          | Kationen  | Si/Al         | Temperatur | Dampfdruck | Form    | Charakterisierung   | Ref. Nr.    |
|---------------|---------------|--------------|---|---------------|------------|------------|---------|---|-------------|
| Stamires      | 1973          | X/Y          | Na <sup>+</sup>   | 1,2-2,7       | 410 °C     | gesättigt  | Pulver  | Sauerstoff-Adsorption,<br>XRD                                       | [64]        |
| Buhl et al.   | 2004          | X            | Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Li <sup>+</sup> ,<br>Rb <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> ,<br>Ba <sup>2+</sup> | 1,02-<br>1,18 | 150-240 °C | gesättigt  | Pulver  | Wasseraufnahme,<br>XRD, Molybdat                                    | IR,<br>[65] |
| Lutz et al.   | 1994          | Y            | H <sup>+</sup>  | 5-150         | 100-200 °C | gesättigt  | Pulver  | IR, Adsorption von n-<br>Hexan, Molybdat, NMR                       | [66]        |
| Lutz et al.   | 1990          | Y<br>(u. a.) | Na <sup>+</sup>   | 2,4-100       | 100-200 °C | gesättigt  | Pulver  | XRD, IR, Molybdat   | [67]        |
| Lutz et al.   | 1997          | Y            | Na <sup>+</sup>   | 150           | 100-200 °C | gesättigt  | Pulver  | Adsorption von Wasser,<br>n-Hexan, Stickstoff, IR,<br>NMR, Molybdat | [68]        |
| Suckow et al. | 1992          | LTA          | Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup>  | Modul         | 570-670 °C | 20-100 kPa | Pellets | Wasseraufnahme  | [69]        |
| Stach et al.  | 2007          | X, Y,<br>LTA | Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup>  | 1,0-30        | 350 °C     | 5-28 hPa   | Pellets | Wasseraufnahme  | [70]        |
| Spehr, Hauer  | 1992,<br>2002 | X,<br>LTA    | Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> ,<br>Ca <sup>2+</sup>   | n. bek.       | 300 °C     | 42,5 hPa   | Pellets | Wasseraufnahme, SAXS  | [8, 71]     |

## C. Charakteristische Kurven

Im Folgenden werden die experimentell bestimmten charakteristischen Kurven wiedergegeben. Aufgrund der Erfordernisse der numerischen Simulation sind die Daten in der Form  $\Delta F(W_{ads})$  dargestellt. Der experimentell abgedeckte Bereich ist jeweils mit spezifiziert, hier kann die charakteristische Kurve mit den angegebenen Parametern wie folgt als Polynom interpoliert werden:

$$\Delta F = \sum_{i=0}^n b_i W_{ads}^i$$

Außerhalb des Intervalls der Messdaten empfiehlt sich eine lineare Extrapolation.

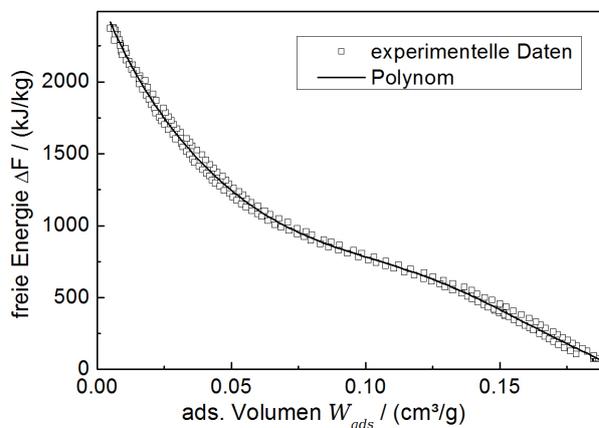


|       |                      |
|-------|----------------------|
| $b_0$ | 2461,2               |
| $b_1$ | -25549               |
| $b_2$ | -10085               |
| $b_3$ | $3,6914 \cdot 10^6$  |
| $b_4$ | $-4,1454 \cdot 10^7$ |
| $b_5$ | $2,1048 \cdot 10^8$  |
| $b_6$ | $-5,2635 \cdot 10^8$ |
| $b_7$ | $5,2367 \cdot 10^8$  |

Gültigkeitsbereich:

$$0,004 \text{ cm}^3/\text{g} \leq W_{ads} \leq 0,257 \text{ cm}^3/\text{g}$$

Abbildung 1: Charakteristische Kurve und polynomische Anpassung für Probe 1 a. Dargestellt ist nur jeder 200ste Datenpunkt der Messung.

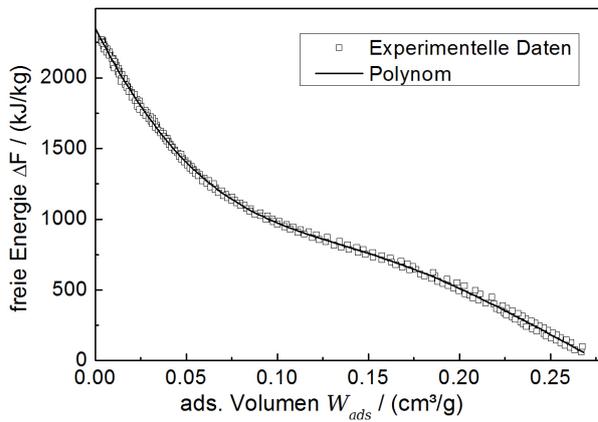


|       |                      |
|-------|----------------------|
| $b_0$ | 2644,1               |
| $b_1$ | -50694               |
| $b_2$ | 850736               |
| $b_3$ | $-1,3772 \cdot 10^7$ |
| $b_4$ | $1,6643 \cdot 10^8$  |
| $b_5$ | $-1,1855 \cdot 10^9$ |
| $b_6$ | $4,2956 \cdot 10^9$  |
| $b_7$ | $-6,1166 \cdot 10^9$ |

Gültigkeitsbereich:

$$0,006 \text{ cm}^3/\text{g} \leq W_{ads} \leq 0,185 \text{ cm}^3/\text{g}$$

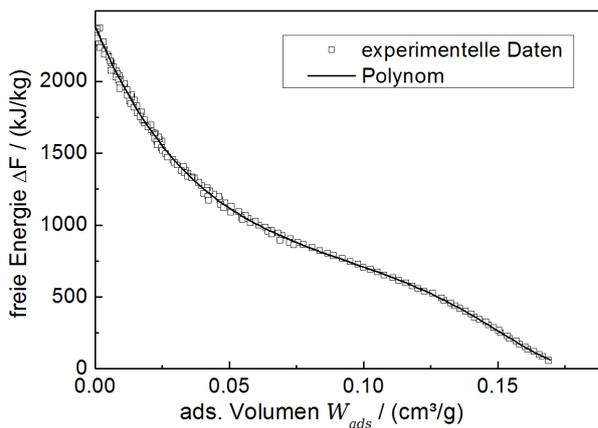
Abbildung 2: Charakteristische Kurve und polynomische Anpassung für Probe 1 b. Dargestellt ist nur jeder 200ste Datenpunkt der Messung.



|       |                      |
|-------|----------------------|
| $b_0$ | 2350,7               |
| $b_1$ | -25134               |
| $b_2$ | $1,1896 \cdot 10^5$  |
| $b_3$ | $2,9765 \cdot 10^5$  |
| $b_4$ | $-4,6473 \cdot 10^6$ |
| $b_5$ | $1,1244 \cdot 10^7$  |
| $b_6$ | $4,0060 \cdot 10^6$  |
| $b_7$ | $-2,9054 \cdot 10^7$ |

Gültigkeitsbereich:  
 $0,003 \text{ cm}^3/\text{g} \leq W_{ads} \leq 0,26 \text{ cm}^3/\text{g}$

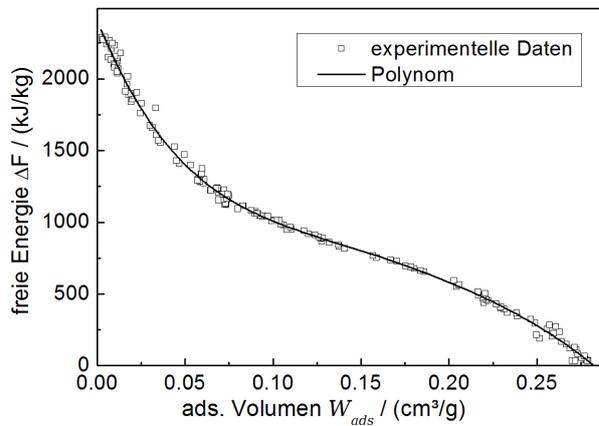
Abbildung 3: Charakteristische Kurve und polynomische Anpassung für Probe 2a. Dargestellt ist nur jeder 200ste Datenpunkt der Messung.



|       |                      |
|-------|----------------------|
| $b_0$ | 2382,3               |
| $b_1$ | -44591               |
| $b_2$ | 523701               |
| $b_3$ | $-2,6228 \cdot 10^6$ |
| $b_4$ | $-1,2301 \cdot 10^7$ |
| $b_5$ | $2,6213 \cdot 10^8$  |
| $b_6$ | $-1,5455 \cdot 10^9$ |
| $b_7$ | $3,2582 \cdot 10^9$  |

Gültigkeitsbereich:  
 $0,001 \text{ cm}^3/\text{g} \leq W_{ads} \leq 0,17 \text{ cm}^3/\text{g}$

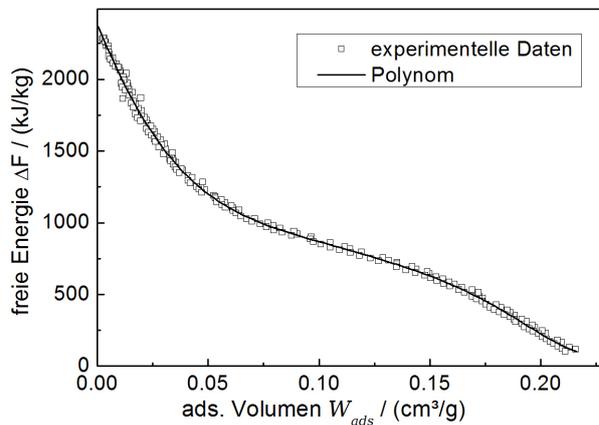
Abbildung 4: Charakteristische Kurve und polynomische Anpassung für Probe 2b. Dargestellt ist nur jeder 200ste Datenpunkt der Messung.



|       |                      |
|-------|----------------------|
| $b_0$ | 2407,9               |
| $b_1$ | -30259               |
| $b_2$ | $2,4870 \cdot 10^5$  |
| $b_3$ | $-9,5703 \cdot 10^5$ |
| $b_4$ | $3,7950 \cdot 10^5$  |
| $b_5$ | $7,7559 \cdot 10^6$  |
| $b_6$ | $-2,1239 \cdot 10^7$ |
| $b_7$ | $1,5965 \cdot 10^7$  |

Gültigkeitsbereich:  
 $0,004 \text{ cm}^3/\text{g} \leq W_{ads} \leq 0,28 \text{ cm}^3/\text{g}$

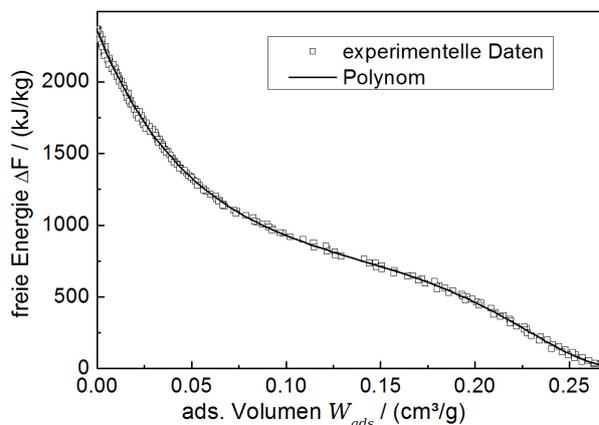
Abbildung 5: Charakteristische Kurve und polynomische Anpassung für Probe 3a. Dargestellt ist nur jeder 100ste Datenpunkt der Messung.



|       |                      |
|-------|----------------------|
| $b_0$ | 2384,6               |
| $b_1$ | -37566               |
| $b_2$ | $2,4810 \cdot 10^5$  |
| $b_3$ | $2,702 \cdot 10^6$   |
| $b_4$ | $-6,1021 \cdot 10^7$ |
| $b_5$ | $4,5096 \cdot 10^8$  |
| $b_6$ | $-1,5622 \cdot 10^9$ |
| $b_7$ | $2,1191 \cdot 10^9$  |

Gültigkeitsbereich:  
 $0,003 \text{ cm}^3/\text{g} \leq W_{ads} \leq 0,21 \text{ cm}^3/\text{g}$

Abbildung 6: Charakteristische Kurve und polynomische Anpassung für Probe 3b. Dargestellt ist nur jeder 200ste Datenpunkt der Messung.



|       |                      |
|-------|----------------------|
| $b_0$ | 2355,0               |
| $b_1$ | -32627               |
| $b_2$ | $3,3542 \cdot 10^5$  |
| $b_3$ | $-2,3156 \cdot 10^6$ |
| $b_4$ | $1,0391 \cdot 10^7$  |
| $b_5$ | $-2,6046 \cdot 10^7$ |
| $b_6$ | $1,5406 \cdot 10^7$  |
| $b_7$ | $3,6183 \cdot 10^7$  |

Gültigkeitsbereich:  
 $0,002 \text{ cm}^3/\text{g} \leq W_{ads} \leq 0,263 \text{ cm}^3/\text{g}$

Abbildung 7: Charakteristische Kurve und polynomische Anpassung für Probe M1. Dargestellt ist nur jeder 200ste Datenpunkt der Messung.

## D. Ergebnisse der Festbettsimulation

In diesem Anhang werden Simulationsergebnisse für die Adsorption am adiabaten Festbett wiedergegeben und mit experimentellen Daten verglichen. Datenbasis sind die im vorangegangenen Anhang dargestellten charakteristischen Kurven. Zu den Details der Simulation und zur Versuchsdurchführung siehe Kapitel 4. Die dort abgebildeten Durchbruchkurven sind der Vollständigkeit wegen auch hier noch einmal aufgeführt.

Für die Berechnungen wurden folgende Parameterwerte verwendet:

| Parameter        | Wertebereich                |
|------------------|-----------------------------|
| $P_{ges}$        | 95 kPa                      |
| $\alpha_{GS,FB}$ | 40 W/(m <sup>2</sup> K)     |
| $\beta_{GS,FB}$  | 0,005 m/s                   |
| $\rho_S$         | 1050–1150 kg/m <sup>3</sup> |
| $c_{p,H_2O,v}$   | 1,86 kJ/(kg K)              |
| $\Psi$           | 0,39                        |
| $d_P$            | 2 mm                        |

Tabelle 1: Parameterwerte für die Festbettsimulation.

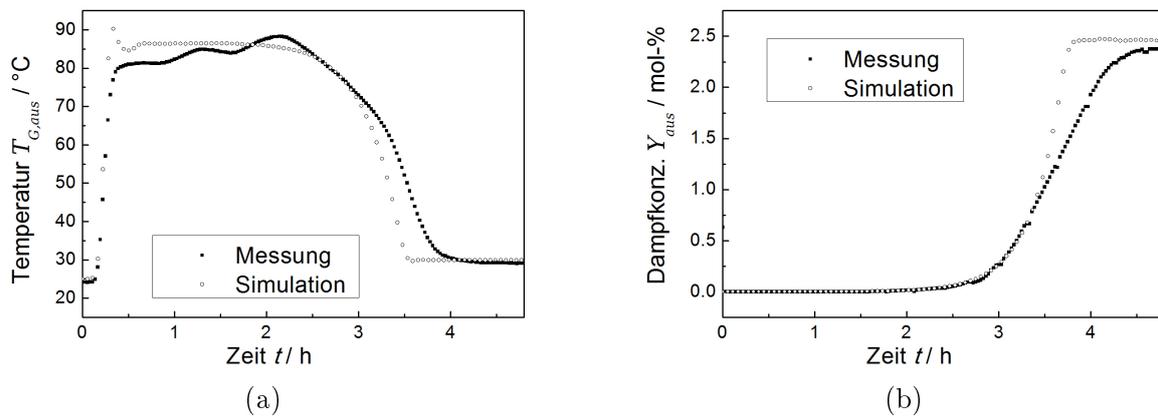


Abbildung 8: Gemessene und simulierte Durchbruchkurve bei der Adsorption für das Adsorbens 1 a. Eintrittswassergehalt 2,5 %, Eintrittstemperatur 30 °C, Bettanfangstemperatur 25 °C. a) Betaustrittstemperatur, b) Austrittskonzentration.

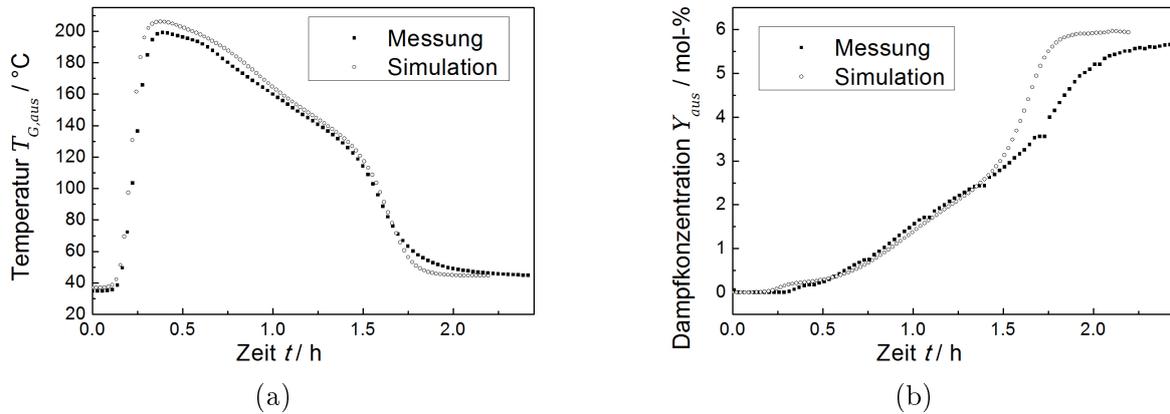


Abbildung 9: Gemessene und simulierte Durchbruchkurve bei der Adsorption für das Adsorbens 1a. Eintrittswassergehalt 6 %, Eintrittstemperatur 45 °C, Bettanfangstemperatur 35 °C. a) Betaustrittstemperatur, b) Austrittskonzentration.

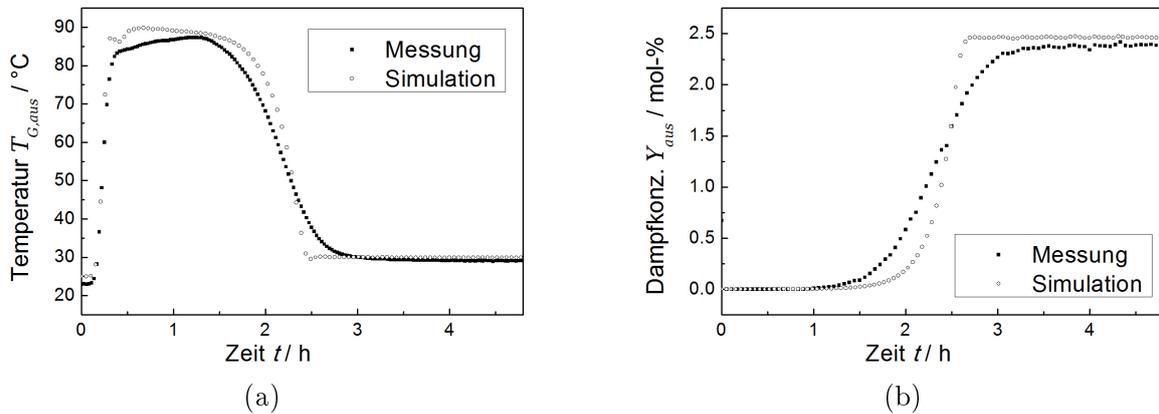


Abbildung 10: Gemessene und simulierte Durchbruchkurve bei der Adsorption für das Adsorbens 1b. Eintrittswassergehalt 2,5 %, Eintrittstemperatur 30 °C, Bettanfangstemperatur 25 °C. a) Betaustrittstemperatur, b) Austrittskonzentration.

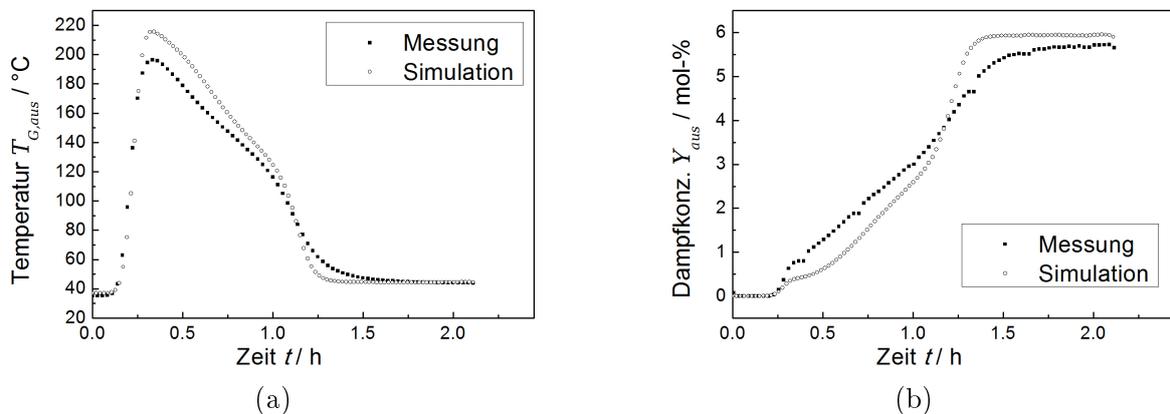


Abbildung 11: Gemessene und simulierte Durchbruchkurve bei der Adsorption für das Adsorbens 1b. Eintrittswassergehalt 6 %, Eintrittstemperatur 45 °C, Bettanfangstemperatur 35 °C. a) Betaustrittstemperatur, b) Austrittskonzentration.

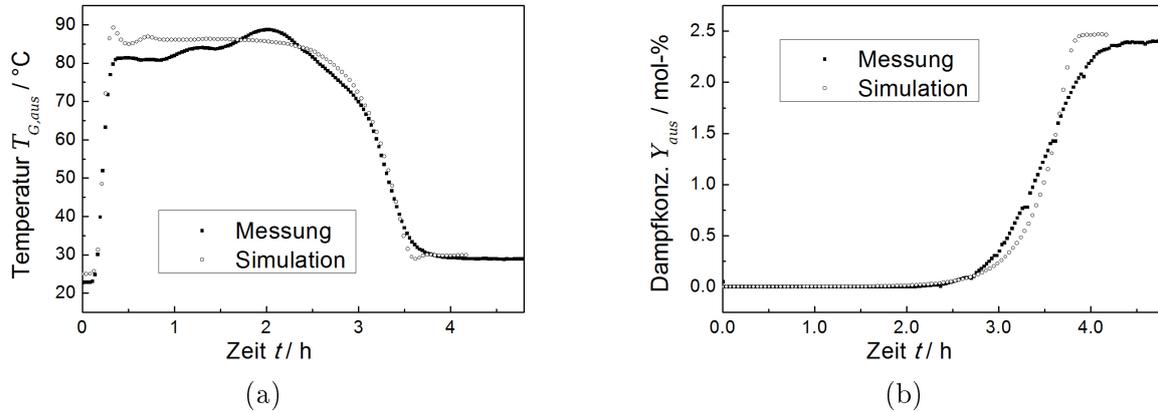


Abbildung 12: Gemessene und simulierte Durchbruchkurve bei der Adsorption für das Adsorbens 2a. Eintrittswassergehalt 2,5 %, Eintrittstemperatur 30 °C, Bettanfangstemperatur 25 °C. a) Betaustrittstemperatur, b) Austrittskonzentration.

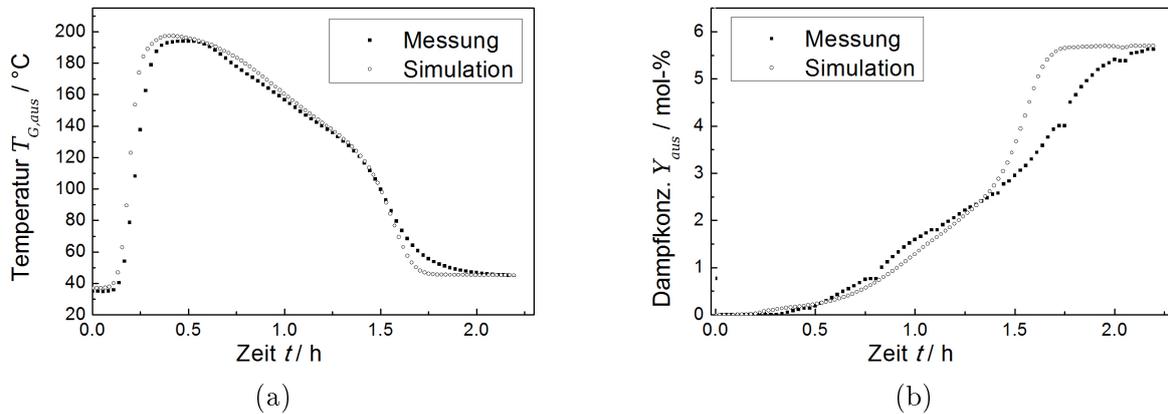


Abbildung 13: Gemessene und simulierte Durchbruchkurve bei der Adsorption für das Adsorbens 2a. Eintrittswassergehalt 6 %, Eintrittstemperatur 45 °C, Bettanfangstemperatur 35 °C. a) Betaustrittstemperatur, b) Austrittskonzentration.

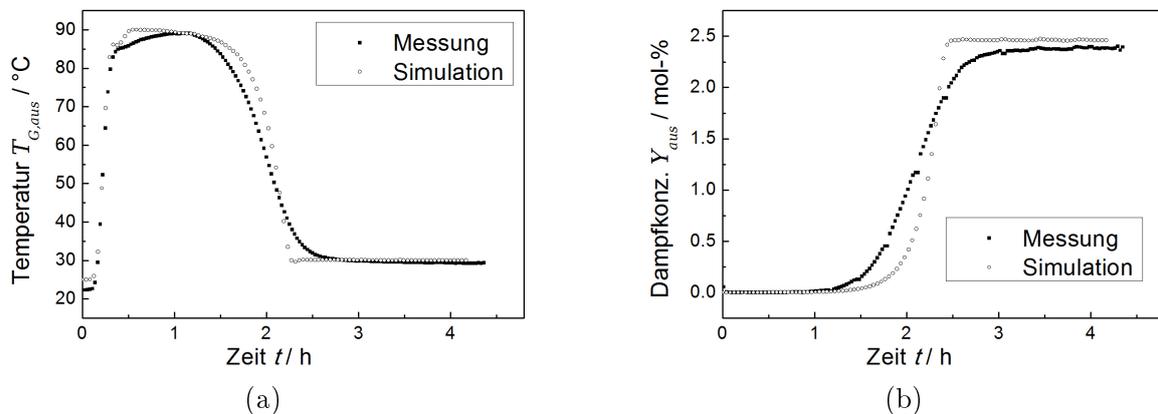


Abbildung 14: Gemessene und simulierte Durchbruchkurve bei der Adsorption für das Adsorbens 2b. Eintrittswassergehalt 2,5 %, Eintrittstemperatur 30 °C, Bettanfangstemperatur 25 °C. a) Betaustrittstemperatur, b) Austrittskonzentration.

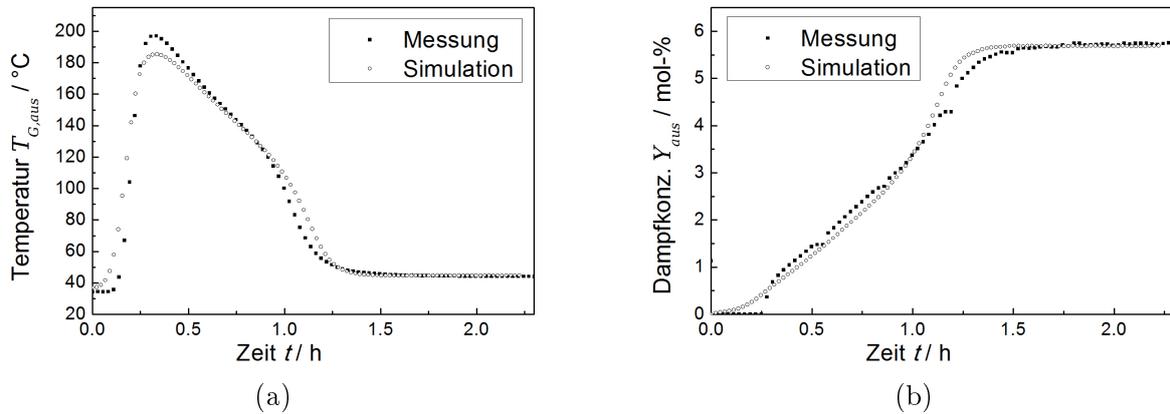


Abbildung 15: Gemessene und simulierte Durchbruchkurve bei der Adsorption für das Adsorbens 2 b. Eintrittswassergehalt 6 %, Eintrittstemperatur 45 °C, Bettanfangstemperatur 35 °C. a) Betaustrittstemperatur, b) Austrittskonzentration.

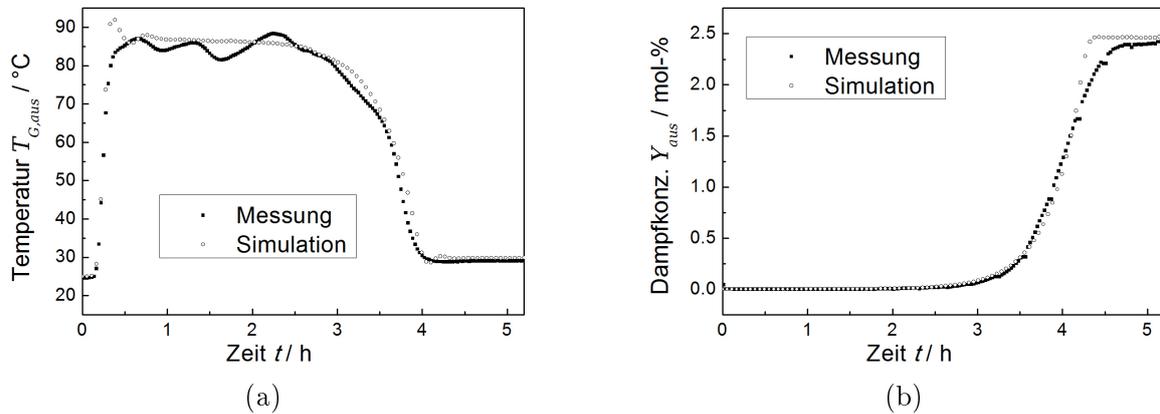


Abbildung 16: Gemessene und simulierte Durchbruchkurve bei der Adsorption für das Adsorbens 3 a. Eintrittswassergehalt 2,5 %, Eintrittstemperatur 30 °C, Bettanfangstemperatur 25 °C. a) Betaustrittstemperatur, b) Austrittskonzentration.

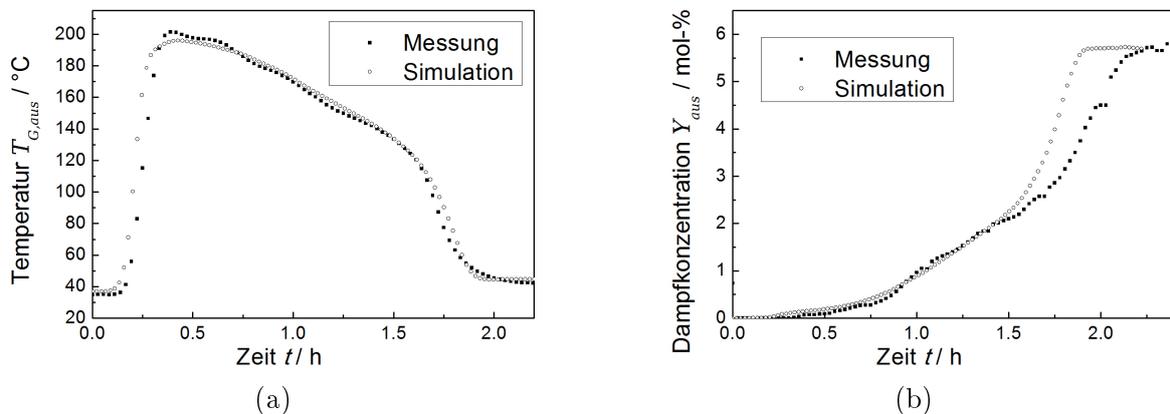


Abbildung 17: Gemessene und simulierte Durchbruchkurve bei der Adsorption für das Adsorbens 3 a. Eintrittswassergehalt 6 %, Eintrittstemperatur 45 °C, Bettanfangstemperatur 35 °C. a) Betaustrittstemperatur, b) Austrittskonzentration.

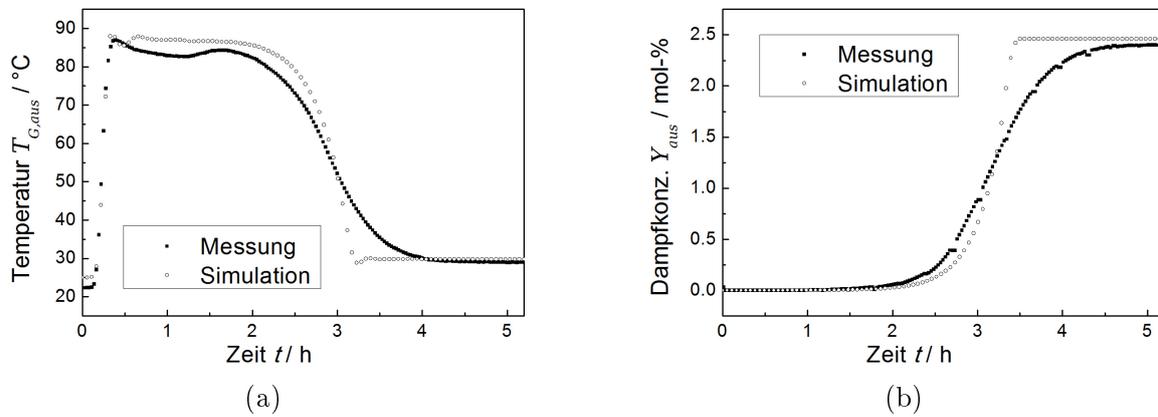


Abbildung 18: Gemessene und simulierte Durchbruchkurve bei der Adsorption für das Adsorbens 3 b. Eintrittswassergehalt 2,5 %, Eintrittstemperatur 30 °C, Bettanfangstemperatur 25 °C. a) Betaustrittstemperatur, b) Austrittskonzentration.

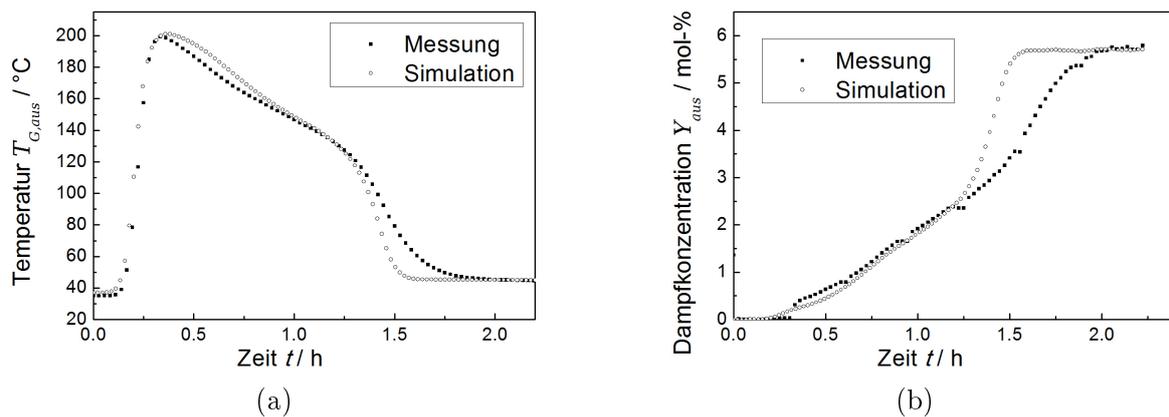


Abbildung 19: Gemessene und simulierte Durchbruchkurve bei der Adsorption für das Adsorbens 3 b. Eintrittswassergehalt 6 %, Eintrittstemperatur 45 °C, Bettanfangstemperatur 35 °C. a) Betaustrittstemperatur, b) Austrittskonzentration.