

Forschungsbericht BWPLUS

StabiSorp: Hydrothermale Stabilitätsuntersuchungen von Sorptionsmaterialien und Verbundsystemen zur Wärmespeicherung und –transformation

von

Stefan K. Henninger, Gunther Munz

Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme (ISE)
Abteilung Thermische Anlagen und Gebäudetechnik

Förderkennzeichen : BWE 27004

Die Arbeiten des Programms Lebensgrundlage Umwelt und ihre Sicherung werden mit
Mitteln des Landes Baden-Württemberg gefördert

November 2010

0 Inhaltsverzeichnis

StabiSorp Endbericht 2010

FKZ BWE 27004

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-----------|
| <u>INHALTSVERZEICHNIS</u> | 3 |
| <u>ABBILDUNGSVERZEICHNIS</u> | 5 |
| <u>1 KURZBESCHREIBUNG DER FORSCHUNGSERGEBNISSE</u> | 7 |
| <u>2 EINLEITUNG</u> | 9 |
| 2.1 MOTIVATION FÜR DAS VORHABEN STABI SORP | 9 |
| 2.2 WISSENSCHAFTLICHER UND TECHNISCHER STAND UND ANKNÜPFUNGSPUNKTE ZU BEGINN DES VORHABENS | 11 |
| 2.3 AUFGABENSTELLUNG | 12 |
| 2.3.1 WISSENSCHAFTLICH/TECHNISCHE GRUNDLAGEN | 12 |
| 2.3.2 STABILITÄTSUNTERSUCHUNGEN PULVER/PELLETS | 12 |
| 2.3.3 STABILITÄTSUNTERSUCHUNGEN VERBUNDMATERIALIEN..... | 13 |
| <u>3 ERZIELTE ERGEBNISSE</u> | 15 |
| 3.1 LITERATURRECHERCHE (AP 1)..... | 15 |
| 3.2 KURZZYKLENTESTS (AP 2.1)..... | 22 |
| 3.2.1 EINLEITUNG | 22 |
| 3.2.2 AUFBAU | 23 |
| 3.2.3 ERGEBNISSE DER KURZZYKLENTESTS..... | 24 |
| 3.3 SCHADGASANALYSE (AP 2.2) | 29 |
| 3.4 LANGZEITZYKLENTESTS (AP 3.1)..... | 33 |
| 3.4.1 EINLEITUNG | 33 |
| 3.4.2 AUFBAU | 33 |
| 3.4.3 ERGEBNISSE DER LANGZEITZYKLENTESTS | 38 |
| 3.4.4 STRUKTURANALYSE AN VERBUNDPROBEN VOR UND NACH DEM LANGZEITZYKLENTESTS | 46 |
| 3.4.5 OPTISCH ERKENNBARE DEFEKTE WÄHREND DER LANGZEITZYKLENTESTS | 49 |
| 3.5 MECHANISCHE BELASTUNGSTESTS (AP 3.2) | 50 |
| 3.6 FAZIT DER UNTERSUCHUNGSERGEBNISSE | 53 |

| | | |
|------------|---|-----------|
| 4 | <u>FORTSCHRITTE BEI ANDEREN STELLEN WÄHREND DER LAUFZEIT</u> | 55 |
| 5 | <u>BEITRAG DER ERGEBNISSE ZU DEN ZIELEN DES FÖRDERPROGRAMMS DES ZUWENDUNGSGEBERS</u> | 56 |
| 6 | <u>PLANUNG UND ABLAUF DES VORHABENS</u> | 57 |
| 7 | <u>ZUSAMMENARBEIT MIT ANDEREN STELLEN.....</u> | 59 |
| 8 | <u>NUTZEN UND PRAKTISCHE VERWERTBARKEIT DER ERGEBNISSE UND ERFAHRUNGEN</u> | 60 |
| 8.1 | <u>PRAKTISCHE VERWERTUNG DER ERGEBNISSE.....</u> | 60 |
| 8.2 | <u>VERÖFFENTLICHUNG DER ERGEBNISSE</u> | 60 |
| 9 | <u>LITERATUR</u> | 62 |

Abbildungsverzeichnis

| | |
|---|----|
| ABBILDUNG 1 THERMOWAAGEN SETARAM TG-DSC 111 (LINKS) SOWIE SETSYS EVOLUTION (RECHTS) ZUR BESTIMMUNG DER WASSERADSORPTIONSKAPAZITÄT UND DURCHFÜHRUNG DER KURZZYKLIERUNG | 24 |
| ABBILDUNG 2 : MESSVERLAUF EINER KURZZYKLENMESSUNG | 25 |
| ABBILDUNG 3 : ERGEBNISSE DER KURZZYKLENTESTS AUSGEWÄHLTER PROBEN..... | 26 |
| ABBILDUNG 4: ERGEBNISSE DER KURZZYKLENTESTS AUSGEWÄHLTER PROBEN ÜBER 50 VOLLZYKLEN. DARGESTELLT IST DIE BELADUNG (WASSERAUFNAHME) DER UNBEHANDELTEN PROBE SOWIE DIE BELADUNG NACH 50 ZYKLEN BEZOGEN AUF DIE URSPRÜNGLICHE MASSE. DA GLEICHE ZYKLENBEDINGUNGEN GEWÄHLT WURDEN, DIE EINIGE PROBEN BENACHTEILIGEN BEISPIELSWEISE IM HINBLICK AUF ZEITKONSTANTEN SIND DIE UMSÄTZE UNTEREINANDER NICHT DIREKT VERGLEICHBAR. IM DIREKTEN VERGLEICH DER EINZELNEN PROBEN IST EINE LEICHTE ABNAHME DER BELADUNG ZU VERZEICHNEN. INSBESONDERE DIE ERSTE SAPO PROBE ZEIGT EINE DEUTLICH REDUZIERTE WASSERAUFNAHME. | 27 |
| ABBILDUNG 5 ÄNDERUNG DER TROCKENMASSE NACH 50 ZYKLEN IN PROZENT DER URSPRÜNGLICHEN TROCKENMASSE. HIER ZEIGT SICH EINE STATISTISCHE STREUUNG IM BEREICH KLEINER ALS 0.5 % | 28 |
| ABBILDUNG 6: VERGLEICH VON CO ₂ SCHADGASMESSUNGEN AN DER PROBE ZEOLITH 5A | 30 |
| ABBILDUNG 7 STICKSTOFFADSORPTION EINES 5A ZEOLITHEN VOR UND NACH EINER EXPOSITION MIT KOHLENDIOXID. | 31 |
| ABBILDUNG 8 QUERSCHNITTSDARSTELLUNG EINER VAKUUMKAMMER. DIE KAMMER BESTEHT AUS ZWEI MODULEN. IM OBEREN MODUL BEFINDEN SICH DER PROBENHALTER SOWIE DER WÄRMEÜBERTRAGER ZUR ZYKLIERUNG DER PROBEN (WÄRMEÜBERTRAGER 1). IM UNTEREN MODUL BEFINDET SICH DER VERDAMPFER. DER ADSORPTIVDRUCK WIRD ÜBER DEN WÄRMEÜBERTRAGER 2 EINGESTELLT. DIE GESAMTE KAMMER IST ÜBER AUßENLIEGENDE KUPFERROHRE TEMPERIERBAR..... | 34 |
| ABBILDUNG 9 PLATZIERUNG DER SENSORIK DER ZYKLENTESTANLAGE. DIE VAKUUMKAMMERN DER ANLAGE SIND MIT 4 TEMPERATURSENSOREN UND EINEM DRUCKSENSOR (JE KAMMER) AUSGESTATTET. DIE POSITIONEN DER SENSORIKELEMENTE AN RELEVANTEN STELLEN DER VAKUUMKAMMERN SIND DURCH SYMBOLE DARGESTELLT..... | 35 |
| ABBILDUNG 10 SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER COLDPLATE SOWIE DARSTELLUNG DER COLDPLATE MIT ANPRESSVORRICHTUNG UND SENSORIK. | 36 |
| ABBILDUNG 11 GESAMTANSICHT DER ZYKLENTESTANLAGE | 37 |
| ABBILDUNG 12 TEMPERATURVERLAUF EINER LANGZEITZYKLIERUNG AN EINEM KOMPOSIT. DARGESTELLT IST DIE TEMPERATUR AUF DER OBERFLÄCHE DES PROBENGRUNDTRÄGERS AUS ALUMINIUM (WÜ 1) SOWIE AN DER OBERFLÄCHE DES ADSORBENS. WEITERHIN DARGESTELLT DIE TEMPERATUR DES VERDAMPFERS SOWIE DAS DRUCKSIGNAL IN DER KAMMER. DAS DRUCKSIGNAL ZEIGT HIER DEUTLICH DEN ADSORPTIONS- DESORPTIONSPROZESS..... | 39 |
| ABBILDUNG 13 TEILABSCHNITT EINER LANGZEITZYKLENMESSUNG. DARGESTELLT SIND 50 ZYKLEN MIT EINER MESSZEIT VON 150 MIN. DIE MINIMALE ADSORBENTSTEMPERATUR BETRUG BEI DIESEM VERBUND 20°C, DIE MAXIMALE DESORPTIONSTEMPERATUR 107°C BEI EINEM DAMPFDRUCK VON 1.23 kPa. | 39 |
| ABBILDUNG 14: VERLAUF DER SORPTIONSKAPAZITÄT UND DER REFERENZMASSE DER BEIDEN Y-ZEOLITHPROBEN ÜBER DEN TESTZEITRAUM VON 50.000 ZYKLEN. DIE PROBE Z-10 WAR BEI 15.000 ZYKLEN EINER KONDENSATION AUSGESETZT, D.H. SIE KAM MIT FLÜSSIGEM WASSER IN KONTAKT..... | 41 |
| ABBILDUNG 15: VERLAUF DER SORPTIONSKAPAZITÄT UND DER REFERENZMASSE DER FAPO-5 PROBE Z-32 ÜBER DEN TESTZEITRAUM VON 50.000 ZYKLEN..... | 42 |
| ABBILDUNG 16: VERLAUF DER SORPTIONSKAPAZITÄT UND DER REFERENZMASSE DER SILKAGELKLEBUNG Z-SG-01 UND DER ALPO PROBE AL-Z-15 ÜBER DEN BISHERIGEN TESTVERLAUF VON 20.000 ZYKLEN. DIE ALPO-PROBE KAM KURZ VOR DEM CHARAKTERISIERUNGSPUNKT BEI 15.000 ZYKLEN IN KONTAKT MIT FLÜSSIGEM KONDENSAT. | 43 |

| | |
|--|----|
| ABBILDUNG 17: VERLAUF DER SORPTIONSKAPAZITÄT UND DER REFERENZMASSE DER SAPO-34 PROBE Z-5 UND DES SILIKAGELPAPIERS Z-II-01 ÜBER DEN BISHERIGEN TESTVERLAUF. DIE SAPO-PROBE WURDE ZWAR WEITERE 5.000 ZYKLEN BELASTET, WAR DANN ABER WEGEN ABLÖSEN DER BESCHICHTUNG NICHT MEHR FÜR EINE KAPAZITÄTSBESTIMMUNG GEEIGNET. | 44 |
| ABBILDUNG 18 RÖNTGENDIFFRAKTOMETER BRUKER D8 ADVANCE. HIER IM AUFBAU MIT X-Y-Z TISCH SOWIE EINER VERBUNDPROBE IM STREIFENDEN EINFALL..... | 47 |
| ABBILDUNG 19 DIFFRAKTOGRAMM DER UNZYKLIERTEN UND ZYKLIERTEN PROBE Z-32. HIER IST EINE DEUTLICHE VERRINGERUNG DER BEUGUNGSPeAKS ZU ERKENNEN, WAS AUF EINEN VERLUST VON KRISTALLINITÄT HINWEIST. | 48 |
| ABBILDUNG 20 DIFFRAKTOGRAMM DER UNZYKLIERTEN UND ZYKLIERTEN PROBE Z-10. NACH 50.000 ZYKLEN IST EINE SEHR DEUTLICHE STRUKTURÄNDERUNG ZU ERKENNEN. | 48 |
| ABBILDUNG 21: DEUTLICH ERKENNBARE RISSE UND ABLÖSUNG DER BESCHICHTUNG NACH 6 000 ZYKLEN, SAPO-34 PROBE Z-5 DIP-COATING..... | 50 |
| ABBILDUNG 22: ÄNDERUNG DER OBERFLÄCHENFARBE NACH 50 000 ZYKLEN. LINKS IM BILD IST DIE BELASTETE ZEOLITE-Y PROBE Z-10, RECHTS DIE UNBEHANDELTE REFERENZPROBE Z-15..... | 50 |
| ABBILDUNG 23: DRUCKWECHSELTESTSTAND FÜR MECHANISCHE BELASTUNGSTESTS VON KOMPOSITPROBEN..... | 51 |
| ABBILDUNG 24: DRUCKVERLAUF IN DER KONDITIONIERKAMMER (BLAU) UND DER MESSZELLE (ROT) WÄHREND EINES DRUCKWECHSELTESTS | 51 |
| ABBILDUNG 25: VERGLEICH DER PVA-PROBE NACH 100 DRUCKWECHSELN, OBEN VOR DER BELASTUNG, UNTEN NACH ENDE DES TESTS..... | 52 |

Tabellenverzeichnis

| | |
|---|----|
| TABELLE 1 SCHLAGWORTE UND SCHLAGWORTKOMBINATIONEN FÜR DIE DURCHFÜHRTE LITERATURRECHERCHE | 16 |
| TABELLE 2 RELEVANTE PUBLIKATIONEN AUS DER LITERATURRECHERCHE..... | 17 |
| TABELLE 3: LISTE DER IN AP 2.1 UNTERSUCHTEN MATERIALIEN. EINE VERÖFFENTLICHUNG ALLER HERSTELLER IST IN DIESEM ALLGEMEIN ZUGÄNGLICHEN DOKUMENT AUFGRUND VON BESTEHENDEN GEHEIMHALTUNGSVEREINBARUNGEN NICHT MÖGLICH. | 22 |
| TABELLE 4: LISTE DER IN AP 3.1 UNTERSUCHTEN KOMPOSITPROBEN | 40 |
| TABELLE 5: ERGEBNISTABELLE DER IN AP 3.1 UNTERSUCHTEN KOMPOSITPROBEN | 46 |

1 Kurzbeschreibung der Forschungsergebnisse

Im Rahmen dieses abgeschlossenen Forschungsprojektes wurde die Stabilität von Sorptionsmaterialien für thermisch angetriebene Wärmespeicher- und Wärmetransformationssysteme hinsichtlich hydrothormaler wie auch mechanischer Belastungen untersucht.

In einer ersten Literaturrecherche wurden bestehende Arbeiten zu diesem Thema zusammengefasst. Es zeichnete sich hier bereits die Notwendigkeit intensiver Untersuchungen ab, da nur wenige relevante Dokumente gefunden werden konnten.

Im Folgenden wurden Untersuchungen an reinen Sorptionsmaterialien im Form von Pulvern, an verpressten oder mit Binder versetzten Materialien in Form von Pellets sowie an Kompositproben bestehend aus dem aktiven Sorptionsmaterial sowie einem metallischen Träger durchgeführt.

Diese Untersuchungen spiegeln zum einen die unterschiedlichen Entwicklungsstufen eines neuen Sorptionsmaterials, beginnend bei kleinen Probenmengen in Vorstufen bis hin zu großtechnisch hergestellten Materialien, zum anderen die unterschiedlichen Anwendungsbereiche wie langsam zyklischer Wärmespeicher und schnell zyklischer Wärmepumpe wider.

Des Weiteren können bereits Kurzzyklentests erste Hinweise auf die Stabilität des Sorptionsmaterials liefern, was durch die Untersuchungen eindrucksvoll bestätigt wurde. So zeigten einige Materialien bereits nach wenigen Zyklen starke Verluste der Adsorptionskapazität von bis zu 40 % innerhalb weniger Zyklen. Zusätzlich konnte der Einfluss von Schadgasen auf bestimmte Proben untersucht werden. So zeigte sich bei einigen Materialien eine starke Degradation nach Exposition mit CO₂. Insgesamt wurden über 20 Proben untersucht.

Neben dieser Kurzzyklisierung, die eine schnelle Einschätzung der Stabilität neuer Materialien ermöglicht, wurde im Hinblick auf die Anwendung in Wärmepumpen eine Langzeitzyklisierung an Kompositproben mit über 50.000 Ad- und Desorptionszyklen durchgeführt. Hier konnten zahlreiche Defekte und Degradationen beobachtet werden, die die Notwendigkeit derartiger Untersuchungen verdeutlichten. So zeigten alle untersuchten Proben eine Degradation im Vergleich zur Startkapazität, die bei einigen Proben zu einem Kapazitätsverlust von bis zu 25 % führte.

Ergänzt wurden diese Untersuchungen durch mechanische Belastungstests, die beispielsweise in Form von Druckschwankungen auftreten können. Diese Druckwechseltests wurden an Kompositen durchgeführt.

1 Kurzbeschreibung der Forschungsergebnisse

StabiSorp Endbericht 2010

FKZ BWE 27004

2 Einleitung

2.1 Motivation für das Vorhaben StabiSorp

Die Entwicklung neuer effizienter und umweltfreundlicher Technologien ist eine notwendige Voraussetzung für die zukünftige Energieversorgung. Die Bereitstellung einer langfristig sicheren, wirtschaftlichen und umweltverträglichen Energie-Versorgung ist eine der größten Herausforderungen des 21. Jahrhunderts.

Betrachtet man den Endenergieverbrauch nach Bedarfsarten, so zeigt sich, dass in Deutschland mit ca. 58 % der größte Anteil zur Bereitstellung von Wärme verbraucht wird. Dies stellt somit ein enorm großes Potential zur Schonung der natürlichen Ressourcen und Vermeidung von Emissionen durch die Nutzung effizienter Umwandlungstechnologien dar.

Im Bereich der Heizungstechnik dominieren weiterhin klassische Brennersysteme den Markt. Hier ergaben sich zwar einige Weiterentwicklungen, jedoch erzeugen diese weiterhin große Mengen an CO₂ für die Bereitstellung von Niedertemperaturwärme.

Weiterhin werden für die Wärmebereitstellung im Haushaltsbereich vorwiegend die fossilen Energieträger Gas und Öl eingesetzt.

Eine Verbesserung der Exergieeffizienz fossiler Brennstoffe und der Einsatz erneuerbarer Energien sind die beiden wichtigsten Säulen für eine nachhaltige Energiepolitik und einen wirksamen Klimaschutz. Unter diesen Gesichtspunkten ist die Verbrennung dieser fossilen Energieträger zur Bereitstellung von Niedertemperaturwärme eine gigantische Exergievernichtung, zu der Alternativen entwickelt werden müssen.

Wärmepumpen und/oder Wärmespeicher auf Basis der Sorptionstechnik bieten sowohl im Bereich der Energie- und Exergieeffizienz als auch im Bereich der Nutzung erneuerbarer Energien aussichtsreiche Lösungsansätze.

Für eine erfolgreiche Markteinführung einer kontinuierlich arbeitende Wärmepumpe wie auch eines Wärmespeichers ist die Aufrechterhaltung der vollen Betriebsfähigkeit über den Zeitraum der Lebensdauer zwingend erforderlich.

Aus den Erfahrungen vorangegangener Untersuchungen zeichnete sich die Notwendigkeit einer intensiven Lebensdaueranalyse von Materialien, insbesondere von Verbundmaterialien für den Einsatz in Adsorptionswärmepumpen und -kältemaschinen ab. Zyklenstabilitätsuntersuchungen an Sorptions- und Verbundmaterialien waren bisher nicht Hauptgegenstand der thermoanalytischen Untersuchungen am Fraunhofer ISE und anderer Gruppen sowie Firmen aus dem Bereich der Adsorpti-

onstechnik. Die abgeschlossenen und laufenden Arbeiten in diesem Bereich zielen zum einen bedingt durch die universitäre Forschung mehr auf die grundlagenorientierte Materialforschung an sich und auf der anderen Seite im Interesse der Firmen wie beispielsweise Vaillant oder Viessmann auf die Systemtechnik und Auslegung des Gesamtsystems bestehend aus Wärmepumpe und Peripherie ab.

Erste Untersuchungen im Rahmen des BMBF-Verbundprojektes „Netzwerk neue hochporöse Materialien und Systeme für Energiespeicherung und Wärmetransformation“ (FK: 01SF0303) zeigten für 2 Sorptionsmaterialien bereits eine kontinuierliche Abnahme der Wasserdampfkapazität über 10 Ad- und Desorptionszyklen (F. Schmidt et al., 2007). Auch gab es im Rahmen von Demonstrationsanlagen mit Adsorptionswärmepumpenprototypen Hinweise auf Leistungseinbußen, die durch Transporteinflüsse und chemische Reaktion von verarbeiteten Substanzen, z.B. Klebstoffen, verursacht wurden.

Eine erste Literaturrecherche ergab eine geringe Anzahl relevanter Veröffentlichungen zu Stabilitätsuntersuchungen, von denen ein Großteil aufgrund abweichender Randbedingungen, vor allem im Hinblick auf den Arbeitstemperaturbereich, nicht auf eine Adsorptionswärmepumpe übertragbar ist (siehe hierzu auch 3.1 Literaturrecherche (AP 1)).

Das Ziel dieses Forschungsvorhabens war es, eine umfangreichere Datenbasis zur Stabilität von Sorptionsmaterialien für die skizzierten Anwendungen zu erstellen und zusätzlich Institute, Hersteller wie auch Firmen für diese Thematik zu sensibilisieren.

Die Untersuchungen umfassten hierbei sowohl das Grundmaterial (Adsorbens) als Pulver oder Granulat, als auch Komposite aus Adsorbens und einer metallischen Trägerstruktur.

2.2 Wissenschaftlicher und technischer Stand und Anknüpfungspunkte zu Beginn des Vorhabens

In dem oben genannten Verbundprojekt „Netzwerk neue hochporöse Materialien und Systeme für Energiespeicherung und Wärmetransformation“ (NNHPM); (FK: 015f0303, (F. Schmidt et al., 2007)) wurden verschiedenen Sorptionsmaterialien auf ihre Verwendbarkeit im Hinblick auf Wärmespeicherung- sowie Wärmetransformationsanwendungen in geschlossenen Systemen hin untersucht. Hierbei lag der Fokus auf der Entwicklung von neuartigen Materialien mit dem Ziel der Erhöhung der Wasserdampfaufnahme.

Es zeichnete sich gegen Ende des Projektes bereits die Notwendigkeit einer intensiven Lebensdaueranalyse, speziell der Materialien und Verbundsystem für Wärmetransformationsanwendungen (Wärme-/Kältemaschine) ab. Daher stellen die Ergebnisse sowie die Untersuchungen den wissenschaftlichen Anknüpfungspunkt zu Beginn des Projektes dar.

Weiterhin wurden in einem kürzlich beendeten Fraunhofer Eigenforschungsprojekt „Wirtschaftsorientierte strategische Allianz - Thermisch angetriebene Hochleistungs-Kälteverfahren“ (WISA-THOKA) Verbundsysteme für Adsorptionskältemaschinen untersucht. Hierbei lag der Fokus auf der Anbindung von Sorptionsmaterialien an Wärmetauscherstrukturen sowie der Komponentenentwicklung zur Erhöhung der Leistungsdichte.

Für eine kontinuierlich arbeitende Wärmepumpe/Kältemaschine wie auch eines Wärmespeichers ist die Aufrechterhaltung der vollen Betriebsfähigkeit über den Zeitraum der Lebensdauer zwingend erforderlich. Für neue Technologien und neuartige Materialien muss diese in geeigneten Tests nachgewiesen werden.

Die Untersuchung der Langzeitstabilität ist demnach eine zwingend notwendige Voraussetzung für die Entwicklung verbesserter Adsorptionswärmespeicher/-pumpen und wurde bisher oft vernachlässigt.

In technischer Hinsicht konnte ebenfalls direkt an bisherige Vorhaben angeknüpft werden. So wurde in einem weiteren vom BMU finanzierten Forschungsvorhaben Thermostor (FKZ: 0329279A) ein Prototyp eines Zyklenteststandes mit drei voneinander getrennten Einheiten für jeweils eine Probe aufgebaut.

Des Weiteren wurde im Rahmen dieses Vorhabens eine neue Thermowaage speziell für größere Proben und Lasten am ISE aufgebaut, die für die Analyse der Verbundproben eingesetzt werden konnte, was somit einen sowohl wissenschaftlichen als auch technischen Anknüpfungspunkt darstellt.

2.3 Aufgabenstellung

2.3.1 Wissenschaftlich/Technische Grundlagen

Zunächst sollte im Rahmen einer Literaturstudie die aktuellen Arbeiten aus den oben beschriebenen Bereichen sowie verwandten Themengebieten zusammengefasst und die Test-Randbedingungen formuliert und festgelegt werden.

Insbesondere im Hinblick auf die notwendige Verbindung zwischen Materialforschung und Systementwicklung sind die erforderlichen Randbedingungen in vielen Untersuchungen bislang wenig oder überhaupt nicht berücksichtigt. So können Ergebnisse einer Stabilitätsuntersuchung der Materialien ohne einen konkreten Anwendungshintergrund in der Praxis wertlos sein. Des Weiteren sind die Herstellerangaben bezüglich der Stabilität der Materialien zum Teil unpräzise und allgemein gefasst.

So zeigte sich beispielsweise, dass in der Literatur veröffentlichte Zyklenuntersuchungen an einem bereits kommerziell erhältlichen Silica-Aluminophosphat unter anwendungsfernen Randbedingungen durchgeführt wurden. Andererseits werden die Anwendungsmöglichkeiten der Materialien häufig durch zu hohe benötigte Trocknungstemperaturen (bspw. Zeolithe) oder einer schlechten Verfügbarkeit und einem sehr hohen Preis im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit stark eingeschränkt.

Durch eine entsprechende Literaturstudie, unter Berücksichtigung der Verfügbarkeit und Wirtschaftlichkeit in den anvisierten Anwendungen, sollten die aktuellen Entwicklungen im Bereich der Materialforschung (reine Materialien und Verbund) sowie im Bereich der Systemtechnik erfasst werden.

Im Anschluss an die Studie wurden die zu untersuchenden Materialien ausgewählt und die Randbedingungen festgelegt.

2.3.2 Stabilitätsuntersuchungen Pulver/Pellets

Der bei Projektstart vorhandene Kenntnisstand zur Stabilität von Adsorbentien war allgemein unzureichend und lückenhaft. Vereinzelt Forschungsergebnisse wie auch vertrauliche Daten von namhaften Herstellern deuteten jedoch bereits auf eine an die durchlaufene Zyklenzahl gekoppelte Abnahme der Aufnahmekapazität hin. Daher sollten Kurzzyklentest an reinen Sorptionsmaterialien oder an den mit Binder versetzt gepressten Pellets durchgeführt werden. Hierdurch können zum einen bereits in der Vorstufe des reinen Pulvers oder in Pelletform erste Hinweise auf die Stabilität des Sorptionsmaterials erhalten werden. Zum anderen stehen auch Anwendungen im Fokus dieses Vorhabens, die nicht zwingend Verbundstrukturen benötigen wie beispielsweise Speicheranwendungen. Darüber hinaus können diese Proben gezielt einer Schadgasanalyse unterzogen werden.

Die Aufgaben wurden daher in zwei Unterpunkte unterteilt:

Erstens sollten Kurzzyklentests an ausgewählten und beschafften Materialien in Pulver- oder Pelletform zur Untersuchung der hydrothermalen Stabilität durchgeführt werden.

Zweitens sollten unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Literaturstudie diejenigen Materialien, die potentiell für den Einsatz in solaren Klimatisierungssystemen bzw. Sorptionsspeicher in offener Bauweise geeignet sind, einer Schadgasanalyse unterzogen werden.

2.3.3 Stabilitätsuntersuchungen Verbundmaterialien

Die Untersuchungen an Verbundmaterialien sind durch die Anwendung in schnell zyklierenden Wärmepumpen oder Kältemaschinen motiviert. Hier ergeben sich spezifisch andere Randbedingungen und Zyklenzahlen.

Viele Verbundproben zeigen zu Beginn Massenschwankungen bedingt durch Abgabe eventueller organischer Reste aus den vorangegangenen Herstellungsprozessen.

Im Hinblick auf die Anwendung muss daher geklärt werden, ob sich dieser Trend in gleichem Maße fortsetzt oder sich das Material nach anfänglicher Degradation stabilisiert. Für eine aussagekräftige Bewertung müssen diese Proben über Zyklenzahlen von mehr als 10 oder 50 Zyklen beobachtet werden, da je nach Zyklendauer in der Anwendung und Jahresnutzungsgrad einer Wärmepumpe von mindestens 10 000 Zyklen während der angestrebten Lebensdauer ausgegangen werden muss.

Hierzu sollte eine spezielle Testanlage eingesetzt werden die es erlaubt, mehrere tausend Zyklen innerhalb weniger Wochen zu realisieren.

Das Projekt wurde aufgrund der oben dargestellten Aufgaben in folgende Arbeitspakete unterteilt:

AP 1 Wissenschaftlich/Technische Grundlagen

AP 1.1 Literaturstudie

AP 1.2 Materialauswahl und Beschaffung

AP 2 Stabilitätsuntersuchungen Pulver/Pellets

AP 2.1 Kurzzyklentests durch Thermogravimetrie

AP 2.2 Schadgasanalyse

AP 3 Stabilitätsuntersuchungen Verbundmaterialien

AP 3.1 Langzeitzyklentest

AP 3.2 Mechanische Stabilität

AP 4 Ergebnistransfer

AP 4.1 Ergebniskatalog

AP 4.2 Transfer der Ergebnisse

AP 5 Projektmanagement

AP 5.1 Berichtswesen

AP 5.2 Projektcontrolling

3 Erzielte Ergebnisse

3.1 Literaturrecherche (AP 1)

In diesem Arbeitspaket wurden zunächst grundlegende sowie aktuelle Arbeiten im Bereich der Stabilitätsuntersuchungen von Sorptionsmaterialien in Form einer Literaturstudie zusammengefasst.

Die Studie umfasste eine Schlagwortsuche in den bekannten Suchmaschinen des Verlages Elsevier (www.sciencedirect.com) sowie der allgemeinen Suchmaschine ISI Web of Knowledge (www.isiwebofknowledge.com).



Folgende Schlagworte und -kombinationen wurden hierbei als Suchparameter definiert:

| Suchparameter | Schlagwort |
|---------------|----------------|
| 1 | cycle |
| 2 | stability |
| 3 | adsorption |
| 4 | sorption |
| 5 | water |
| 6 | vapor / vapour |
| 7 | zeolite |
| 8 | heat pump |
| 9 | thermal |

In der anschließenden Recherche wurden hierbei verschiedene, thematisch sinnvolle Kombinationen der oben angeführten Schlagwörter durchgeführt.

Die Suche nach diesen Schlagwortkombinationen ergab hierbei folgende Ergebnisse:

Tabelle 1 Schlagworte und Schlagwortkombinationen für die durchgeführte Literaturrecherche

| Kombination | Treffer | tatsächlich relevant |
|--------------------|----------------|-----------------------------|
| 1,2,3,4,5 | 2 | 0 |
| 1,2,3,4 | 7 | 0 |
| 1,2,3 | 128 | 7 |
| 1,2,3,7 | 12 | 1 |
| 1,2,3,6,7 | 3 | 3 |
| 1,2,3,6,7,8 | 1 | 1 |
| 1,2,3,5,7 | 6 | 1 |
| 1,2,7 | 28 | 1 |
| 1,2,3,7,8 | 1 | 1 |
| 2,4,5,8 | 1 | 1 |
| 1,2,4,5 | 23 | 8 |
| 2,4,5,7 | 65 | 16 |
| 2,4,5,6,7 | 5 | 1 |
| 1,2,4,5,6 | 3 | 0 |
| 4, 5, 6, 7, 8 | 12 | 5 |
| 4,5,6,9 | 29 | 3 |
| 1,2,3,5,9 | 9 | 2 |

Insgesamt wurden somit 51 zunächst relevante Arbeiten gefunden, die in einem zweiten Schritt auf die Untersuchungsmethoden, Randbedingungen und Materialien bearbeitet wurden.

Hieraus ergab sich eine weitere Einschränkung auf zunächst 31 Quellen, die in den folgenden Tabellen angegeben sind.

3 Erzielte Ergebnisse

StabiSorp Endbericht 2010

FKZ BWE 27004

Tabelle 2 Relevante Publikationen aus der Literaturrecherche

| Author | Title | Year | Journal/Proceedings |
|---|--|------|--|
| Altare, C.R., Bowman, R.S., Katz, L.E., Kinney, K.A. & Sullivan, E.J. | Regeneration and long-term stability of surfactant-modified zeolite for removal of volatile organic compounds from produced water | 2007 | Microporous and Mesoporous Materials Vol. 105(3)Zeolite '06 (Proceedings of the 7th International Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites), pp. 305-316 |
| Bauer, J., Selvan, T., Ofili, J., Che, E., Herrmann, R. & Schwieger, W. | Stability of APO and SAPO molecular sieves during adsorption-desorption cycles of water vapor investigated by in-situ XRD measurements | 2007 | Vol. Volume 170, Part 1From Zeolites to Porous MOF Materials - The 40th Anniversary of International Zeolite Conference, Proceedings of the 15th International Zeolite Conference, pp. 837-844 |
| Buhl, J.C., Gerstmann, M., Lutz, W. & Ritzmann, A. | Hydrothermal stability of the novel zeolite type LSX in comparison to the traditional 13X modification | 2004 | Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie Vol. 630(4), pp. 604-608 |
| Burke, N.R., Trimm, D.L. & Howe, R.F. | The effect of silica:alumina ratio and hydrothermal ageing on the adsorption characteristics of BEA zeolites for cold start emission control | 2003 | Applied Catalysis B: Environmental Vol. 46(1), pp. 97-104 |
| Dimitrijevic, R., Lutz, W. & Ritzmann, A. | Hydrothermal stability of zeolites: Determination of extra-framework species of H-Y faujasite-type steamed zeolite | 2006 | Journal Of Physics And Chemistry Of Solids Vol. 67(8), pp. 1741-1748 |
| Fichtnerschmittler, H., Lutz, W., Amin, S., Dyer, A. & Wwark, M. | Hydrothermal Damage Of Ion-Exchanged A-Type Zeolite Cation-Directed Mechanisms Of Phase-Transformation | 1992 | Zeolites Vol. 12(6), pp. 750-755 |
| Gopal, R., Hollebhone, B., Langford, C. & Shigeishi, R. | The rates of solar energy storage and retrieval in a zeolite-water system | 1982 | Solar Energy Vol. 28(5), pp. 421-424 |
| Guo, W., Kong, L., Ha, C.-S. & Li, Q. | Enhanced acidity and hydrothermal stability of mesoporous aluminosilicate with secondary building units characteristic of zeolite Beta | 2003 | Vol. Volume 146Nanotechnology in Mesostructured Materials, Proceedings of the 3rd International Materials Symposium, pp. 307-310 |
| Habersberger, K. | Thermoanalytical investigation of zeolites and related compounds | 1987 | Thermochemica Acta Vol. 110, pp. 337-341 |
| Hauer, A. | Beurteilung fester Adsorbentien in offenen Sorptionssystemen für energetische Anwendungen | 2002 | |

3 Erzielte Ergebnisse

StabiSorp Endbericht 2010

FKZ BWE 27004

| Author | Title | Year | Journal/Proceedings |
|--|---|------|---|
| Li, Y., Shi, J., Chen, H., Hua, Z., Zhang, L., Ruan, M., Yan, J. & Yan, D. | One-step synthesis of hydrothermally stable cubic mesoporous aluminosilicates with a novel particle structure | 2003 | Microporous and Mesoporous Materials Vol. 60(1-3), pp. 51-56 |
| Liu, S.-b., Wu, J.-F., Ma, L.-J., Tsai, T.-C. & Wang, I. | On the thermal stability of zeolite beta | 1991 | Journal of Catalysis Vol. 132(2), pp. 432-439 |
| Lourenço, J.P., Ribeiro, M.F., Ramôa Ribeiro, F., Rocha, J. & Gabelica, Z. | Characterization of stability and porosity of SAPO-40 using m-xylene as model reaction | 1996 | Applied Catalysis A: General Vol. 148(1), pp. 167-180 |
| Lutz, W., Zibrowius, B. & Löffler, E. | Hydrothermal and alkaline stability of high-silica Y-type zeolites in dependence on the dealumination procedure | 1994 | Vol. Volume 84, Part 2 Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994, Proceedings of the 10th International Zeolite Conference, pp. 1005-1012 |
| Ma, M.H., Jiang, H.W., Long, Y.C. & Sun, Y.J. | Synthesis, structural characterization and adsorption of FER-type zeolites | 1998 | Acta Chimica Sinica Vol. 56(4), pp. 405-416 |
| Moise, J.C., Bellat, J.P. & Méthivier, A. | Adsorption of water vapor on X and Y zeolites exchanged with barium | 2001 | Microporous and Mesoporous Materials Vol. 43(1), pp. 91-101 |
| Parella, B.I., Cadoni, M., Frache, A., Pastore, H.O., Pirone, R., Russo, G., Coluccia, S. & Marchese, L. | On the hydrothermal stability of CuAPSO-34 microporous catalysts for N ₂ O decomposition: a comparison with CuZSM-5 | 2003 | Journal of Catalysis Vol. 217(1), pp. 100-106 |
| Rao, G.N. & Kotashthane, A.N. | Thermal And Hydrothermal Stabilities Of Zeolite Eu-1 | 1994 | Applied Catalysis A-General Vol. 119(1), pp. 33-43 |
| Rodríguez-Iznaga, I., Gómez, A., Rodríguez-Fuentes, G., Benítez-Aguilar, A. & Serrano-Ballan, J. | Natural clinoptilolite as an exchanger of Ni ²⁺ and NH ₄ ⁺ ions under hydrothermal conditions and high ammonia concentration | 2002 | Microporous and Mesoporous Materials Vol. 53(1-3), pp. 71-80 |
| Sales, M.J.A., Dias, S.C.L., Dias, J.A. & Pimentel, T.D. | Stability studies of ZSM-5/polystyrene and Y/polystyrene composites | 2005 | Polymer Degradation And Stability Vol. 87(1), pp. 153-160 |
| Scherzer, J. & Bass, J.L. | Ion-exchanged ultrastable Y zeolites : II. Alkaline earth-exchanged zeolites | 1978 | Journal of Catalysis Vol. 54(3), pp. 405-413 |
| Siegel, H., Schmitz, W., Schöllner, R., Dyer, A. & Enamy, H. | Thermal analysis of NaMgA zeolites | 1983 | Thermochimica Acta Vol. 61(3), pp. 329-340 |

3 Erzielte Ergebnisse

StabiSorp Endbericht 2010

FKZ BWE 27004

| Author | Title | Year | Journal/Proceedings |
|--|--|------|---|
| Siegel, H., Schmitz, W., Schöllner, R. & Dyer, A. | Thermomechanical analysis and X-ray heating studies of (Ca,Na)-a zeolites | 1985 | Thermochimica Acta Vol. 93, pp. 561-564 |
| Subbiah, A., Cho, B.K., Blint, R.J., Gujjar, A., Price, G.L. & Yie, J.E. | NOx reduction over metal-ion exchanged novel zeolite under lean conditions: activity and hydrothermal stability | 2003 | Applied Catalysis B: Environmental Vol. 42(2), pp. 155-178 |
| Tattier, M. & Erdem-Senatalar, A. | The stability of zeolite coatings grown on metal supports for heat pump applications | 1999 | Vol. Volume 125 Porous materials in environmentally friendly processes, Proceedings of the 1st international FEZA conference, pp. 101-108 |
| Trujillo, C.A., Uribe, U.H., KnopsGerrits, P.P., Oviedo, L.A. & Jacobs, P.A. | The mechanism of zeolite Y destruction by steam in the presence of vanadium | 1997 | Journal Of Catalysis Vol. 168(1), pp. 1-15 |
| W. Dengler, H.B. | Alterung technischer Adsorbentien | 1974 | Verfahrenstechnik Vol. 8, pp. 7 |
| Wang, S., Dou, T., Li, Y., Zhang, Y., Li, X. & Yan, Z. | Synthesis, characterization, and catalytic properties of stable mesoporous molecular sieve MCM-41 prepared from zeolite mordenite | 2004 | Journal of Solid State Chemistry Vol. 177(12), pp. 4800-4805 |
| Wolf, B., Siegel, H., Schöllner, R. & Dyer, A. | Thermal analytical investigations on (AgNa)-A zeolites | 1985 | Thermochimica Acta Vol. 87, pp. 117-127 |
| Xia, Y.D. & Mokaya, R. | Are mesoporous silicas and aluminosilicas assembled from zeolite seeds inherently hydrothermally stable? Comparative evaluation of MCM-48 materials assembled from zeolite seeds | 2004 | Journal Of Materials Chemistry Vol. 14(23), pp. 3427-3435 |
| Zi, G. & Yi, T. | Influence of Si/Al ratio on the properties of faujasites enriched in silicon | 1988 | Zeolites Vol. 8(3), pp. 232-237 |

Ein Ergebnis der näheren Betrachtung der angegebenen Arbeiten ist, dass einige Arbeiten auf diesem Gebiet existieren, jedoch häufig im Zusammenhang mit unterschiedlichen Anwendungsgebieten.

So berichtet Buhl und Mitarbeiter (J.-Ch. Buhl, Gerstmann, Lutz, & Ritzmann, 2004) über die hydrothermale Stabilität von Zeolith LSX im Vergleich zur traditionellen 13X Modifikation. Die ionenausgetauschten Modifikationen der Zeolithe wurden unter Sättigungsdampfdruck bei Temperaturen zwischen 423K und 513K in Wasser behandelt. Das Vorgehen in dieser Arbeit entspricht wie in vielen anderen Arbeiten nicht den Randbedingungen des im Fokus dieses Projektes stehenden Anwendungsfalls. So wurde die hydrothermale Behandlung in einem Autoklaven durchgeführt. Das Wasser wie auch der Zeolith wurden in diesem Autoklaven für 72h geheizt.

Hierbei zeigen sowohl der LXS als auch der Standard 13X Zeolith ein annähernd gleiches hydrothermales Verhalten. Insbesondere unter Anwesenheit von K- und Rb- sowie Sr- und Ba-Ionen konnte eine starke Schädigung der Gerüststruktur nachgewiesen werden. Mit zunehmendem Kation-Radius wurden hierbei auch die Schädigungen stärker.

Eine weitere Untersuchung ergab, dass der LSX-Typ bei gleicher Kationenmodifikation im Vergleich zum LTA-Typ in entsprechender Zusammenstellung hydrothermal stabiler ist. Eine Zerstörung der Gitterstruktur eines Ba-ausgetauschten X-Zeoliths wird ebenfalls in (Moise, Bellat, & Methivier, 2001) dargestellt.

Diese Literaturquelle gibt weiterhin die hydrothermale Stabilität von Na- und Li-Modifikationen der untersuchten Faujasite bis zu einer Temperatur von 473 K an. Oberhalb dieser Temperatur zeigen sich fortwährend Schädigungen der Gerüststruktur.

Ebenfalls zahlreiche Beiträge widmen sich der bekannten Methode, siliziumreiche Zeolithe wie beispielsweise die Faujasite durch ein sogenanntes „steaming“-Verfahren zu dealuminieren. Hierbei wird die Probe einem Wasserdampf von 873 K unter 1 bar Druck ausgesetzt. Diese aggressive Behandlung führt zur teilweisen Zersetzung des Anionenskeletts sowie zur Bildung von amorphen Aluminiumsilikaten, Silica Gel-Anteilen und komplexbildenden Aluminiumionen außerhalb der eigentlichen Gitterstruktur (Lutz et al., 2007).

Eine teilweise Degradation sowie Dealuminierung bei niedrigeren Temperaturen wird in Burke et al (Burke, 2003) dargestellt. Diese Arbeit fällt in den Bereich der anvisierten Randbedingungen. Hier wurde die Degradation eines Zeoliths vom Typ BEA unter der Anwesenheit von Wasser und Kohlenwasserstoffen untersucht. Die hydrothermale Alterung führt hierbei zu einer Dealuminierung des Zeolith-Skeletts, wobei der Prozess durch den Eintausch von Lanthan-Kationen verringert werden kann.

Die Arbeiten von Siegel (H Siegel, W Schmitz, Schöllner, & Dyer, 1983; Hans Siegel, Werner Schmitz, & Schöllner, 1985) wie auch von Habersberger (Habersberger, 1987) untersuchen ebenfalls verschiedene Modifikationen der A-Zeolithe und stellen verschiedene kritische Temperaturen fest, ab welchen eine Zerstörung der Gitterstruktur beginnt.

Die Stabilität von mesoporösen Aluminosilikaten aus der Klasse der MCM wird unter anderem in Li (Li, 2003) sowie Lourenco (Lourenço, Fernandes, Henriques, & Ribeiro, 2006) untersucht. Da diese Materialien aber zumeist eher geringere Wasserdampfbeladungen zeigen wurde diese Materialklasse nicht in die Untersuchungen aufgenommen.

Eine interessante Arbeit zur Stabilität von mikroporösen Silica-Aluminophosphates mit Chabazite Struktur CuAPSO-34 (also ähnlich SAPO-34) wird durch Palella (Palella, 2003) vorgestellt. Hierbei wird wie auch beim SAPO-34 Morpholin in der Synthese benutzt. Die Struktur war ähnlich zu den Ergebnissen die mit dem SAPO-34 unter Benutzung von Morpholin nicht stabil und zeigte eine wenn auch geringe Degradation in Form von kleinerer BET-Oberfläche und Reduktionsfähigkeit.

Im Bereich der Komposite gibt es bislang nur einige wenige Arbeiten. Hierzu zählen beispielsweise die Arbeiten von Tatlier et al (Tatlier & Erdem-Senatalar, 1999) und

Bauer (J Bauer et al., 2007) sowie im weiteren Umfeld auch die Arbeit von Sales et al (Sales, S. Dias, J. Dias, & Pimentel, 2005).

Eine grundlegende Arbeit die speziell im Bereich offener Verfahren angesiedelt ist aber auch allgemeine Informationen zur Stabilität liefert ist die Dissertation von Hauer (Hauer, 2002).

Hier wird zur Stabilität von Silikagelen auf (Dengler, 1974) verwiesen. In dieser Arbeit wurde die Stabilität von Trockenperlen N untersucht und eine starke Degradation innerhalb der ersten 25 Zyklen gemessen.

Leider gibt es in dieser sehr guten Übersichtsarbeit zahlreiche Verweise auf zum Teil sehr alte und nicht direkt öffentlich verfügbare Arbeiten (Dissertation Pratsch 1977, Diplomarbeit Spehr 1992, F. Wolf 1967). Dennoch sind hilfreiche Aussagen speziell auch im Hinblick auf den Schadgaseinfluss zu finden. Hierbei wurde unter Zumischung eines Schadgases bei allen Zeolithproben eine deutliche Reduktion der Beladungskapazität festgestellt. Gleichzeitig wurde eine Zunahme des Trockengewichts in Abhängigkeit der Schadgasmenge festgestellt die auf die Anlagerung von Schwefel zurückgeführt wurde.

Im Hinblick auf die Arbeiten in geschlossenen Systemen ist jedoch festzustellen, dass die oben angeführten Stabilitätsuntersuchungen vielfach auf andere Anwendungen abzielen und damit deutlich abweichende „Stabilitätsanforderungen“ stellen.

Im Gegensatz hierzu bestehen die Anforderungen an das Adsorbens in der Anwendung für geschlossene Adsorptionswärmepumpen in der Stabilität bezüglich Wasserdampf im Unterdruck unter thermischer Belastung im Bereich zwischen 10°C und 150°C sowie mehrfacher und schneller Zyklierung.

Des Weiteren sind bedingt durch den Zeitpunkt der Arbeiten (1974 - 2002) keine Informationen zu sehr neuen Materialien zu finden.

3.2 Kurzzyklentests (AP 2.1)

3.2.1 Einleitung

Unter Berücksichtigung der zuvor durchgeführten Analysen sowie der Literaturrecherche wurde zunächst versucht, kommerziell erhältliche Materialien zu beschaffen. Während dies im Bereich der Standard-Zeolithe und Silikagel möglich war, zeigte sich dies für spezielle Zeolith-Typen wie beispielsweise dealuminierte Faujasite oder auch neuartige Materialien wie Aluminophosphate und Silica-Aluminophosphate als deutlich schwieriger.

Dies liegt zum einen darin begründet, dass es sich hierbei noch um sehr neue Materialien handelt, zum anderen das viele Hersteller in Deutschland die Produktion in den vergangenen Jahren eingestellt haben. So gibt es in Deutschland aktuell noch 3 Hersteller, Chemiewerke Bad Köstritz, Grace Davison in Worms sowie die Süd-Chemie in Bitterfeld. Generell ist eine Verschiebung von Produktionskapazitäten zu verzeichnen (Helge Toufar, 2010).

In der folgenden Tabelle ist eine Übersicht der im Rahmen dieses Projektes untersuchten Materialien mit Hilfe von Kurzzyklentests gegeben. Hierbei können aufgrund von Geheimhaltungsvereinbarungen nicht alle Hersteller namentlich genannt werden.

Tabelle 3: Liste der in AP 2.1 untersuchten Materialien. Eine Veröffentlichung aller Hersteller ist in diesem allgemein zugänglichen Dokument aufgrund von bestehenden Geheimhaltungsvereinbarungen nicht möglich.

| Bezeichnung | Hersteller | Materialtyp | Form |
|-------------------------|----------------------------|--------------|-----------------|
| SG01 | kommerziell | Silikagel | Granulat/Perlen |
| Na-Y | kommerziell | Molsieb Na-Y | 1.5 mm Pellets |
| SAPO-34 sample 1 | kommerziell | SAPO-34 | Feines Pulver |
| FAU-29/SAPO-34 sample 2 | FAU Erlangen | SAPO-34 | Feines Pulver |
| SAPO-34 sample 3 | kommerziell | SAPO-34 | Feines Pulver |
| FAU-28 | FAU Erlangen | ALPO-18 | Feines Pulver |
| MOF ISE-1 | Prof. Janiak, Uni Freiburg | MOF | Feines Pulver |
| LSX-01 | kommerziell | LSX | Granulat |
| FAPO5-02 | kommerziell | Fe-AlPO5 | Granulat |
| JGU-06 | A. Hahn, JGU Mainz | Cu3BTC (MOF) | Feines Pulver |

| | | | |
|--------|-------------------------------------|------------------|------------------------|
| JGU-17 | A. Hahn, JGU Mainz | Cu3BTC (MOF) | Feines Pulver |
| JGU-18 | A. Hahn, JGU Mainz | Cu3BTC (MOF) | Feines Pulver |
| KOE01 | Chemiewerke Bad Köst- ritz (CWK) | Köstrolith 4 ABF | 1,6 - 2,5 mm Korngröße |
| KOE02 | CWK | 4A Zeolith | Kugeln 1,6 - 2,5 mm |
| KOE03 | CWK | 5 A Zeolith | Kugeln 1,6 - 2,5 mm |
| KOE04 | CWK | SX 6 | Kugeln 1,6 - 2,5 mm |
| KOE05 | CWK | NaMSX | ==”== |
| KOE06 | CWK | 13 X BF | ==”== |

3.2.2 Aufbau

Die Kurzzyklisierungsmessungen wurden in den zur Verfügung stehenden Thermowaa-
gen des Thermoanalyselabors durchgeführt (siehe Abbildung 1). Die entscheidende
Messgröße hierbei ist die Massenzunahme/Wasseraufnahme, die in situ bestimmt
wird. Hierbei wurden zwei Thermowaagen der Firma Setaram, eine kombinierte
Thermogravimetrie/Dynamische Differenzkalorimetrie (TG-DSC 111) sowie eine Hoch-
temperatur-Thermogravimetrie SetSys Evolution 16 eingesetzt.

Beide Anlagen arbeiten bei Umgebungsdruck wobei die Proben von einem be-
feuchteten Trägergasstrom umspült werden. Zur Einstellung eines gewünschten Was-
serdampfpartialdrucks wurde eine Gasbefeuchtungseinheit „Wetsys“ an das System
gekoppelt. Hierdurch kann der Trägergasstrom definiert im Bereich zwischen 5% -
95% befeuchtet werden.

Das eingesetzte Kalorimeter ist ein in zwillingsbauweise ausgeführtes „Dyname-
sches Differenz Kalorimeter“ (Differential Scanning Calorimeter) nach dem Tian-Calvet
Messprinzip.

Eine genauere Beschreibung des Messprinzips wie auch der Anlagen ist in der Dis-
sertation des Authors (Stefan Kai Henninger, 2007) oder aber auch in (S.K. Henninger,
F. P. Schmidt, & H.-M. Henning, 2010) zu finden.

Der Vorteil der hier gewählten Methodik der Kurzzyklisierung in einer Thermowaage
ist hierbei, dass auch Proben die nur im sehr kleinen Maßstab verfügbar oder herstell-
bar sind (wie im oben dargestellten Beispiel wenige mg) bereits prinzipiell auf ihre Eigen-
schaft für sorptive Wärmetransformationsanwendungen untersucht werden können.



Abbildung 1 Thermowaagen Setaram TG-DSC 111 (links) sowie SetSys Evolution (rechts) zur Bestimmung der Wasseradsorptionskapazität und Durchführung der Kurzzyklisierung

3.2.3 Ergebnisse der Kurzzyklentests

Der durchgeführte Kurzzyklentest beinhaltet jeweils bis zu 50 aufeinander folgende Ad- und Desorptionsphasen (=25 Zyklen, siehe Abbildung 1). Die Proben werden unter konstanten Feuchtebedingungen abwechselnd auf 140°C geheizt und daraufhin auf 20°C abgekühlt.

Diese Phasen sind für jede Probe so gewählt, dass ein gewisser Wasserdampfumsatz pro Zyklus gewährleistet ist. Der Umsatz entspricht hierbei jedoch nicht zwingend der Gleichgewichtsaufnahme. Dies ist insofern relevant, da die Materialien auch eine unterschiedliche Adsorptionsdynamik zeigen.

Wie in **Abbildung 2** zu erkennen ist, zeigt das im Beispiel dargestellte Material einen Umsatz zwischen Ad- und Desorptionsphase von 6 mg bei einem Gesamtgewicht von ca. 31 mg Trockenmasse. Dies entspricht somit einer Beladung von ca. 0.2 g/g und ist damit in dem anvisierten Bereich.

Zusätzlich kann man erkennen, dass ein Vollzyklus, bestehend aus Adsorption und Desorption im Bereich von bis zu 10 Stunden Messzeit liegt. Dies ist ein weiteres Argument für eine erste Untersuchung mit kürzeren Zykluszeiten, da für 50 Zyklen somit ca. 500 Stunden, also rund 20 Tage Messzeit benötigt werden würden.

Dieses Vorgehen ist auch im Hinblick auf die Anwendung gerechtfertigt, da im realen Prozess nicht bis zum Erreichen des Gleichgewichts gewartet werden kann. Vielmehr findet ein typischer Umschaltzeitpunkt schon bei weniger als 90% der maximal möglichen Beladung statt.

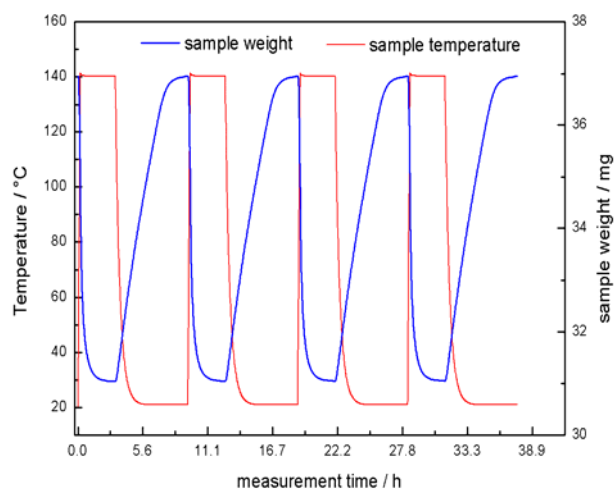


Abbildung 2 : Messverlauf einer Kurzzyklenmessung

Des Weiteren sind in der Literatur (Dengler, 1974) Hinweise zu finden, wie auch aus eigenen Messungen gezeigt werden konnte, dass sich bereits bei einigen Materialien innerhalb weniger Zyklen eine deutlich veränderte Adsorptionscharakteristik ergibt. Dies gilt insbesondere für bestimmte Syntheserouten und auch Materialklassen. Dadurch wird also auch eine Vorauswahl für intensivere Untersuchungen möglich.

Die Bedeutung dieser Degradation innerhalb weniger Zyklen wird eindrucksvoll durch **Abbildung 3** demonstriert.

Hier wurden sieben verschiedene Materialproben, bestehend aus einem Silikagel, einem SAPO-34 aus drei verschiedenen Quellen und damit auch drei verschiedenen Syntheserouten, sowie ein Cu-BTC als Vertreter der neuen Klasse von Metallorganischen Gerüstverbindungen und einem AlPO-18 sowie einem Y-Zeolith untersucht.

Innerhalb von nur 15 Zyklen zeigen zwei Materialien, eine Probe des SAPO-34 sowie die Cu-BTC Probe bereits eine sehr deutliche Degradation mit einem Verlust von Adsorptionskapazität im Vergleich zur Anfangsbeladung von 25% bzw. 40%.

Die starke Degradation des SAPO-34 ist vermutlich auf die Synthese mit Morpholin zurückzuführen. Wie in den Untersuchungen von Briend et al (Briend, Vomscheid, Peltre, Man, & Barthomeuf, 1995) zu entnehmen ist, führt die Hydratisierung des Templat-freien Materials zum Aufbrechen von Si-OH-Al Bindungen und damit zum Verlust von Kristallinität. Insbesondere bei Synthesen mit Morpholin als Templat zeigte sich, dass diese Proben einen stärkeren Verlust an Kristallinität sowie Porosität zeigen als alle anderen Synthesen. Dies wird auf die stärkere Bildung von isoliertem Silizium während der Synthese zurückgeführt.

Jedoch zeigen auch Proben mit TEAOH einen Verlust der Kristallinität von 20% und der Porosität von 30 Prozent nach 2 Jahren.

Die Degradation des Cu-BTC's kann auf die Cu-Cluster zurückgeführt werden. Das Material zeigt bereits einen Farbwechsel bei Wasseraufnahme, was auf eine unterschiedliche Koordination der Cu-Atome schließen lässt. Gleichzeitig sind dies auch Angriffspunkte an denen das Gitter zerstört werden kann. Eine deutlich reduzierte Oberfläche nach einer Adsorptionsisothermen wurde auch von Küsgens et al berichtet (Küsgens, Zgaverdea, Fritz, Siegle, & Kaskel, 2010).

Wie der Verlauf der zweiten SAPO Probe sowie des AIPOs und auch des Silikagels nahelegen, sind diese ebenfalls nicht als uneingeschränkt stabil zu bezeichnen. Auch hier zeigt sich mit zunehmender Zyklenzahl ein reduzierter Beladungsumsatz. Dieser beträgt im Falle der dritten SAPO-34 Probe über 10 % nach 20 Zyklen, im Falle des AIPO-18 ca. 8% und im Fall des Silikagels ca. 6%.

Demgegenüber zeigte sich die Probe 1 des SAPO-34 als stabil innerhalb der ersten 25 Zyklen und zeigt daher deutlich den Einfluss der Synthesevorschrift auf die Stabilität des Materials. Ebenfalls keine messbare Degradation zeigte die Li-Y Probe was im Hinblick auf die rein rechnerisch höchste Stabilität unter den ausgewählten Materialien ein zufriedenstellendes Ergebnis ist.

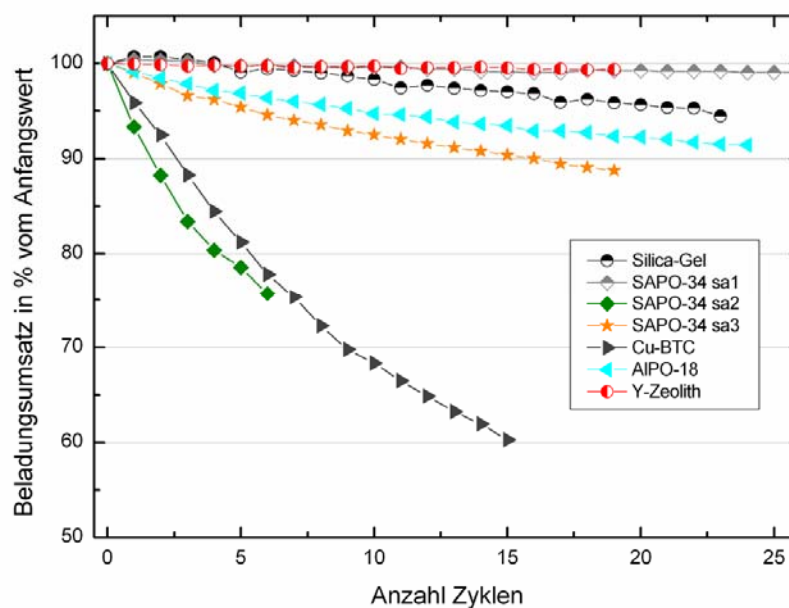


Abbildung 3 : Ergebnisse der Kurzzyklentests ausgewählter Proben

Als Ergebnis dieser Untersuchungen können daher „Negativ-Aussagen“ gemacht werden. Materialien die nach wenigen Zyklen eine deutliche Degradation zeigen sind nicht für Langzeitanwendungen geeignet.

Eine „Positiv-Aussage“ ist hingegen nicht zu treffen. Die zunächst stabilen Materialien wurden anschließend einem weiteren Kurzzyklentest unterzogen.

Hierbei wurden 50 Vollzyklen (140°->20°->140°C) durchgeführt und die Gesamtmasse wie auch die Wasseraufnahme vor und nach dieser Zyklisierung aufgenommen. Abbildung 4 zeigt die Ab- bzw. Zunahme der verschiedenen Proben.

Um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten wurden gleiche Randbedingungen (Temperatur und Druck) sowie annähernd gleiche Zeitskalen gewählt. Hierbei ergeben sich je nach Material unterschiedliche Beladungsumsätze die nicht ausschließlich die Temperatur- und Druckabhängigkeit sondern auch Zeitkonstanten widerspiegeln, so dass der absolute Hub nicht direkt verglichen werden kann (siehe oben). Dargestellt ist die Beladung (Wasseraufnahme) der unbehandelten Probe sowie die Beladung nach 50 Zyklen bezogen auf die ursprüngliche Masse.

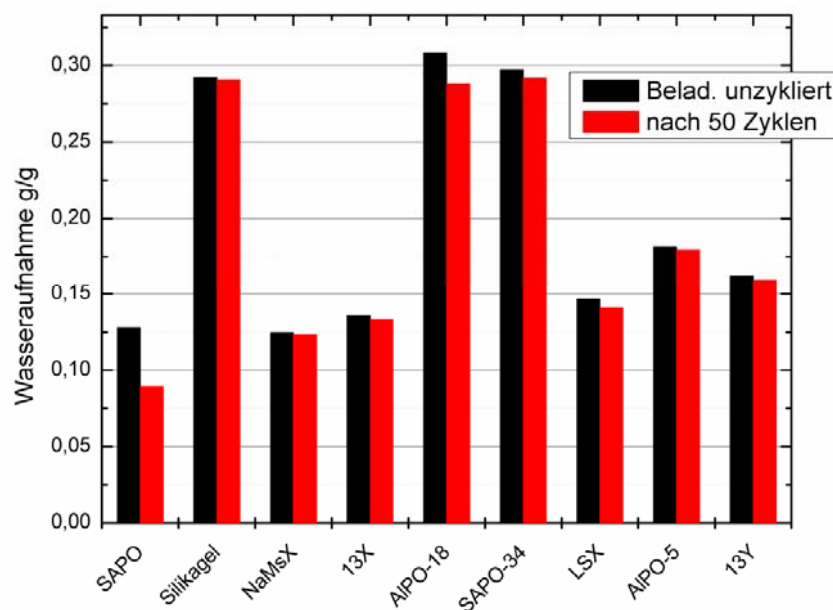


Abbildung 4: Ergebnisse der Kurzzyklentests ausgewählter Proben über 50 Vollzyklen. Dargestellt ist die Beladung (Wasseraufnahme) der unbehandelten Probe sowie die Beladung nach 50 Zyklen bezogen auf die ursprüngliche Masse. Da gleiche Zyklenbedingungen gewählt wurden, die einige Proben benachteiligen beispielsweise im Hinblick auf Zeitkonstanten sind die Umsätze untereinander nicht direkt vergleichbar. Im direkten Vergleich der einzelnen Proben ist eine leichte Abnahme der Beladung zu verzeichnen. Insbesondere die erste SAPO Probe zeigt eine deutlich reduzierte Wasseraufnahme.

Dennoch kann im direkten Vergleich zwischen der unzyklierten und zyklierten Beladung jeder einzelnen Probe eine Aussage getroffen werden.

So zeigen alle Proben eine leichte Abnahme der Wasseraufnahme nach 50 Zyklen. Da die Trockenmasse nahezu unverändert bleibt (siehe **Abbildung 5**) kann hier eine leichte Degradation festgestellt werden. Eine erste Tendenz ist zu erkennen. So sind die Änderungen bei den zeolithischen Proben geringer als bei den verwandten Materialklassen wie AIPO oder SAPO.

Die Änderung der Trockenmasse (siehe **Abbildung 5**) unterliegt einer statistischen Streuung mit einer Variation kleiner 0.5 % in Bezug zur ursprünglichen Trockenmasse.

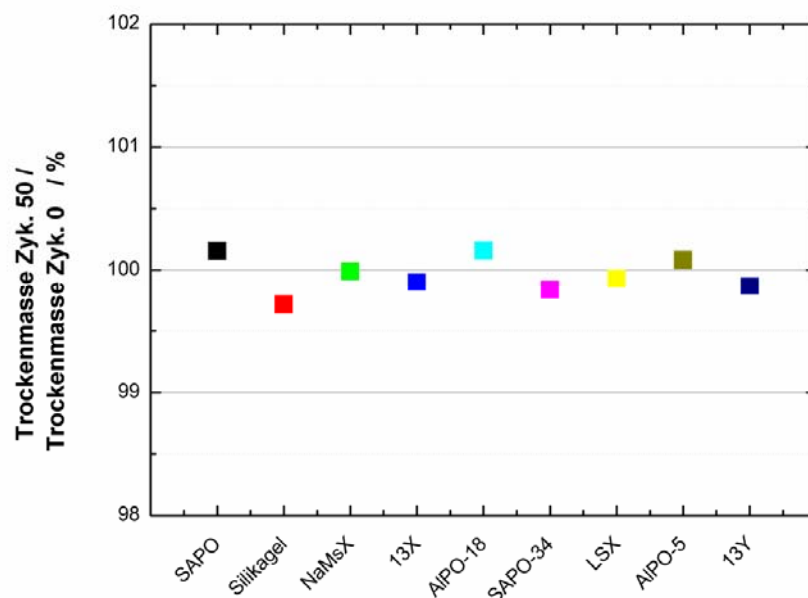


Abbildung 5 Änderung der Trockenmasse nach 50 Zyklen in Prozent der ursprünglichen Trockenmasse. Hier zeigt sich eine statistische Streuung im Bereich kleiner als 0.5 %

Im Hinblick auf den Einsatz der Materialien als Wärmespeicher mit geringen Zyklenzahlen sind die Verluste mit Ausnahme der ersten SAPO Probe kleiner als 5 % und damit noch tragbar.

3.3 Schadgasanalyse (AP 2.2)

Für die Anwendung in offenen Systemen oder der Direkt-Befuerung durch einen Abgasstrom treten neben einer hydrothermalen Belastung auch Einflüsse von Fremdgasen wie Co-Adsorption, selektive Adsorption und Strukturänderungen auf.

Als Schadgase kommen sämtliche Stoffe in Betracht, die sich an der inneren Oberfläche der Adsorbentien anlagern können und schwer wieder zu desorbieren sind, bzw. diese chemisch verändern können.

Zunächst wurde als erster Schritt der Einfluß von Kohlendioxid (CO₂) auf die Adsorptionscharakteristik ausgewählter Proben untersucht.

Hierbei wurde in einer Thermogravimetrie zusätzlich zum Feuchtgasstrom ein Schadgasstrom mit Kohlendioxid (Reinheit 4.5) mit variierenden Volumenstromanteilen des CO₂ von 5%, 33% und 100% in den Messzellenraum geführt. Der Messablauf sieht hier eine alternierende Schadgasbelastung vor, die aus fünf aufeinander folgenden Isobaren Messungen besteht. Zunächst wird eine isobare Adsorptionsmessung mit reinem Wasserdampf (PA-01) bei 1,23 kPa gefolgt von einer Schadgasmessung mit CO₂ (SG-02) durchgeführt. Dieses wiederholt sich (PA-03 und SG-04) und wird durch eine reine Wasseradsorptionsmessung am Schluss komplettiert. Der Einfluss des CO₂ wird in Abbildung 4 am Beispiel eines als äußerst stabil geltenden Zeolith 5A gezeigt.

Zunächst wurden 4 Proben aus der Gruppe der Zeolithe auf den Schadgaseinfluss hin untersucht. Dies ist zum einen dadurch motiviert, dass diese als äußerst stabil gelten. Zum anderen aber auch eine gewisse Affinität gegenüber Kohlendioxid zeigen.

Am Beispiel des Zeolith 5A zeigte sich, dass die Wasseradsorption durch die Co-Adsorption von CO₂ reduziert wird (siehe Abbildung 6).

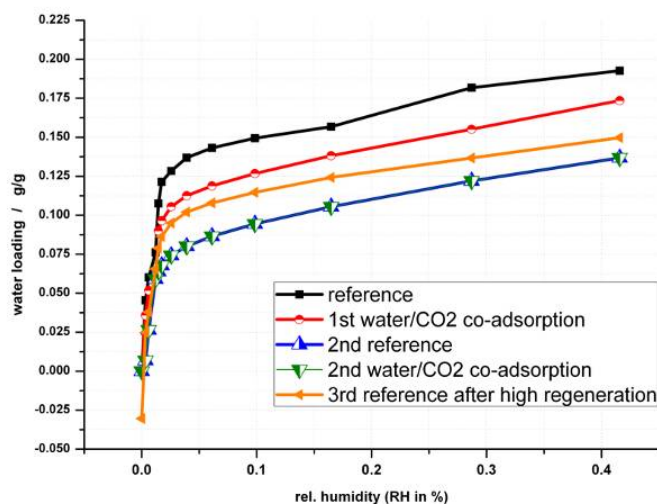


Abbildung 6: Vergleich von CO₂ Schadgasmessungen an der Probe Zeolith 5A

Im weiteren Verlauf zeigt sich, dass die ursprüngliche Wasserkapazität auch nach einer Regeneration bei 150°C nicht wieder erreicht werden kann. Erst nach einer Regeneration bei deutlich höheren Temperaturen (siehe Abbildung 6) kann ein Teil der ursprünglichen Kapazität wieder erreicht werden.

Durch die Anwesenheit von Kohlendioxid unter feuchter Atmosphäre kommt es vermutlich zur Bildung von Kohlensäure und im weiteren Verlauf zur teilweisen Zerstörung der Porenstruktur. Ein ähnlicher Effekt ist auch in Hauer (Hauer, 2002) bzw. in (Kast, 1988) durch die Bildung von Schwefelsäure aus Schwefeldioxid und Wasserdampf in Zeolithen beschrieben. Des Weiteren konnte Hauer auch eine Zunahme der Trockenmasse beobachten. Diese Ergebnisse decken sich sehr gut mit den von uns durchgeführten Messungen und Beobachtungen.

So konnte mit Hilfe von Stickstoffsorptionsmessungen an der reinen und der exponierten Probe ein deutlich reduziertes Porenvolumen nachgewiesen werden (siehe Abbildung 7). Hier zeigte sich ein deutlich reduziertes Porenvolumen der Probe nach der Exposition mit CO₂.

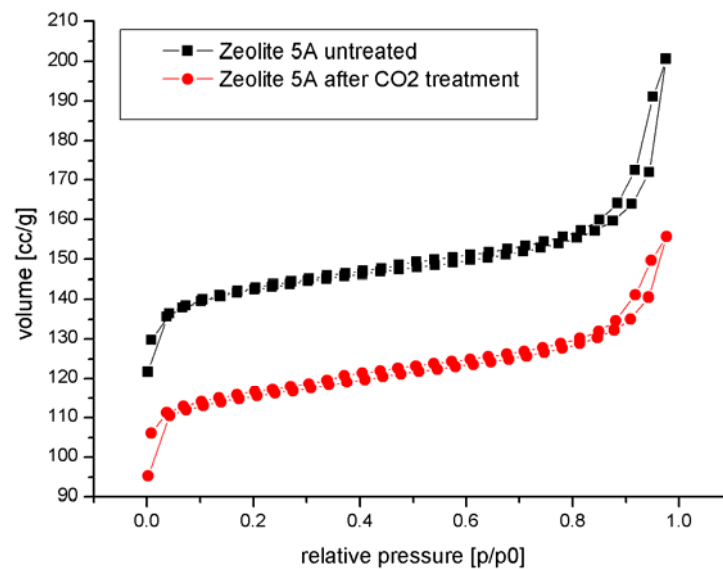


Abbildung 7 Stickstoffadsorption eines 5A Zeolithen vor und nach einer Exposition mit Kohlendioxid.

Hier muss allerdings erwähnt werden, dass die Schadgas-Volumenstromanteile sehr hoch gewählt wurden. Leider waren keine Angaben von Herstellern bezüglich möglicher Schadgasexpositionen zu erhalten.

Für offene Anlagen ist der CO₂ Anteil in den Untersuchungen extrem hoch, da dieser normalerweise im Bereich 380 ppm oder 0.03 Vol-% liegt.

In der folgenden Tabelle sind die Oberflächen (nach BET) sowie das DFT-Porenvolumen an 5 verschiedenen Proben jeweils vor und nach einer Exposition mit CO₂ angegeben. Hier zeigen alle Proben mit Ausnahme des 13-Y Zeoliths eine reduzierte Oberfläche als auch ein reduziertes Porenvolumen. So zeigt der Zeolith SX 6 eine um 29 % reduzierte Oberfläche und ein um 27 % reduziertes Porenvolumen. Die Probe des 13X Zeolithen zeigte sich am unempfindlichsten mit einer reduzierten Oberfläche von 6 % und einem reduzierten Porenvolumen von nur 0.7 %.

Die Erhöhung des Porenvolumens wie auch der Oberfläche für den Y-Zeolithen ist hierbei nicht ganz geklärt.

| Probe | BET Oberfläche / m ² /g | | DFT Porenvolumen / cm ³ /g | |
|--------------|------------------------------------|---------|---------------------------------------|---------|
| | vorher | nachher | vorher | nachher |
| 5A Zeolith | 464 | 374 | 0.268 | 0.210 |
| SX 6 Zeolith | 575 | 409 | 0.302 | 0.221 |
| NaMSX | 505 | 403 | 0.297 | 0.244 |
| 13 X | 587 | 552 | 0.281 | 0.279 |
| 13Y | 468 | 555 | 0.231 | 0.276 |

Leider sind bis heute keine Daten bezüglich Schadgaskonzentrationen in entsprechenden Anlagen, sowohl offen als auch direkt Gas-befeuert zugänglich, so dass die Analysen nicht auf diese Bedingungen angepasst werden konnten.

3.4 Langzeitzyklentests (AP 3.1)

3.4.1 Einleitung

In diesem Arbeitspaket wurde zunächst die Zyklenapparatur für Langzeitzyklentests erweitert und modifiziert. Wie in Abschnitt (3.2) beschrieben, dienen die Kurzzyklentest einer ersten Bewertung und können zunächst nur „negativ“-Aussagen treffen. Zur Überprüfung der Langzeitstabilität und Formulierung einer „positiv“-Aussage müssen die Proben entsprechend höhere Zyklenzahlen durchlaufen die signifikant für die Anwendung sind.

Zusätzlich muss in der realen Anwendung die Wärmezufuhr und -abfuhr gewährleistet werden. Während dies für die Kurzzyklentests noch durch Strahlung und teilweise Konvektion erreicht wird, ist dies für eine reale Anwendung nicht durchführbar. Vielmehr wird in allen Anwendungen ein Wärmeübertrager eingesetzt der entsprechend einen engen Kontakt zum Sorptionsmaterial aufweist. Dieser Kontakt kann zum einen durch Klebungen oder Beschichtungen erreicht werden. Gleichzeitig ist die Kontaktstelle und damit der Binder oder Haftvermittler ebenfalls den hydrothermalen Belastungen ausgesetzt und muss diese überstehen können.

Um die Frage der Relevanz der zu fordernden Zyklenzahl zu beantworten, müssen reale Prozesse betrachtet werden. Im Gegensatz zur Anwendung als thermischer Speicher sind die Anforderungen für Wärmepumpen oder Kältemaschinen deutlich höher. Während bei thermischen Speichern typische Zyklenzahlen von 30 (saisonaler Speicher mit 1.5 Zyklen im Jahr über 20 Jahre) bis zu 300 Zyklen (Monatliche Speicherung) auftreten können, sind bei Wärmepumpen deutlich höhere Zyklenzahlen zu erwarten.

Im Falle einer Heizung und typischen Jahres-Vollnutzungsstunden von ca. 2000 h und einer Zyklendauer von 10 min ergeben sich somit leicht 12.000 Zyklen pro Jahr. Über eine typische Lebensdauer einer Heizungsanlage von 15 bis 20 Jahren müssen das Material und der Verbund somit 180.000 - 240.000 Zyklen überstehen.

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Zyklenentests wurde eine Zielzyklenzahl von 50.000 Zyklen festgelegt, die einer realen Belastung von bis zu 5 Jahren entspricht und damit einen guten Kompromiss zwischen Relevanz und Durchführbarkeit darstellt.

3.4.2 Aufbau

Aufgrund der angestrebten hohen Zyklenzahlen (bis zu 50.000) wurde die Zyklenentestanlage modifiziert. Der Teststand ist mit drei unabhängig voneinander steuerbaren Messkammern ausgestattet.

Die Messkammern sind für Hochvakuum ausgelegt und als in der Mitte trennbare Modulhälften konzipiert, sodass die Probenmontage erleichtert wird. Die Modulhälften

ten sind mit einem Deckel nach oben und einer Verdampfergrundplatte nach unten mittels des ISO-K-Verbindungssystems vakuumdicht verbunden. Der Kammerdeckel verfügt über ein Schauglas aus Borosilikatglas. In Abbildung 8 ist eine Vakuumkammer im Querschnitt dargestellt.

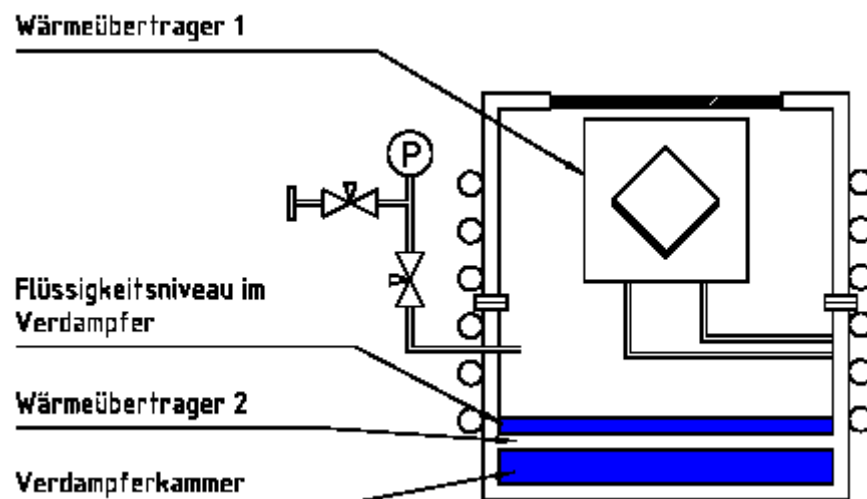


Abbildung 8 Querschnittsdarstellung einer Vakuumkammer. Die Kammer besteht aus zwei Modulen. Im oberen Modul befinden sich der Probenhalter sowie der Wärmeübertrager zur Zyklisierung der Proben (Wärmeübertrager 1). Im unteren Modul befindet sich der Verdampfer. Der Adsorptivdruck wird über den Wärmeübertrager 2 eingestellt. Die gesamte Kammer ist über außenliegende Kupferrohre temperierbar.

In diesen Vakuum-Kammern werden die Zyklenproben mittels der vorgegebenen Temperatur des Verdampfers einer definierten Wasserdampfatmosfera ausgesetzt. Die Wasseroberfläche des integrierten Verdampfers stellt die kälteste Stelle im System dar, sodass der Kammerboden mit dem gekühlten Fluid gleichzeitig als Kondensator während des Desorptionsprozesses fungiert.

Im Hinblick auf die Korrosionsbeständigkeit und der Dauerbelastung wurden alle Komponenten in hochwertigem Edelstahl ausgeführt. An allen Kammern sind Anschlüsse für die Temperierung/Zyklisierung der Proben (ISO-KF-40-Flansch) als auch Anschlüsse für die Sensorik (ISO-KF-25 Flansch) sowie ein zusätzlicher Anschluss zur Evakuierung der gesamten Kammer angebracht.

Die Kabel der Temperatursensoren sind mittels eines Multipinsteckers durch den ISO-KF-25-Flansch in den Kammerinnenraum vakuumdicht geführt. Jede der drei Vakuumkammern ist mit einem separaten kapazitiven Drucksensor ausgestattet (Firma: MKS, Typ: 627B, Messbereich: 0 bis 100 mbar). Dies dient zur Detektierung einer Druckerhöhung in den einzelnen Kammern aufgrund der Bildung von Korrosionsgasen oder Leckagen.

Ein Handmembranbalgventil dient zur wahlweisen Belüftung oder Evakuierung der Kammer. Für eine Gasanalyse der sich einstellenden Atmosphäre während der hydrothermalen Belastung ist zusätzlich ein T-Stück montiert. Durch diesen zusätzlichen Anschluss wurde die Möglichkeit geschaffen, Gasproben aus den einzelnen Kammern zur Analyse in einem Massenspektrometer zu entnehmen wie auch gezielt mögliche Schadgase in die Testkammer einzuleiten.

Zusätzlich zum Drucksignal wurden auch Temperatursensoren an den Proben, den Coldplates sowie am Verdampfer innen und außen angebracht (siehe Abbildung 9), die ebenfalls wie die Drucksensoren über einen analog/digital-Wandler ausgelesen und aufgezeichnet werden.

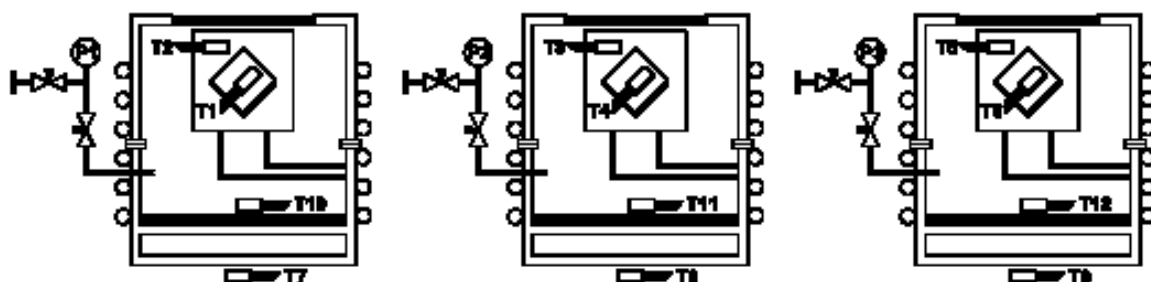


Abbildung 9 Platzierung der Sensorik der Zyklentestanlage. Die Vakuumkammern der Anlage sind mit 4 Temperatursensoren und einem Drucksensor (je Kammer) ausgestattet. Die Positionen der Sensorelemente an relevanten Stellen der Vakuumkammern sind durch Symbole dargestellt.

Somit ist eine Temperaturerfassung direkt auf der Wärmeübertragungsfläche des Wärmeübertragers 1 (WÜ 1) als auch die Erfassung der Temperatur auf der Sorbenoberfläche sowie der Temperatur der Flüssigkeit möglich. Insbesondere durch den Abgleich zwischen dem sich einstellenden Druck und der Temperatur der Flüssigkeit kann auf Leckagen oder Gasbildung zurückgeschlossen werden.

Der Wärmeübertrager zur Zyklierung der Proben (Coldplate) stellt den anspruchsvollsten Bereich der Kammer dar. Dieser Wärmeübertrager muss zum einen die geforderte Wärme- und Kälteleistung innerhalb weniger Sekunden zur Verfügung stellen, zum anderen ebenfalls thermisch stabil und vakuumdicht sein. Nach mehreren Prototypen wurde am Fraunhofer ISE ein entsprechendes Modell gefertigt. Aufgrund der besonderen Konstruktion des Wärmeübertragers ist es möglich, einen Gesamtzyklus (Adsorption+Desorption) innerhalb von drei Minuten durchzuführen.

In Abbildung 10 ist die Innenkonstruktion sowie die reale Platte mit Anpressvorrichtung und Sensorik dargestellt.

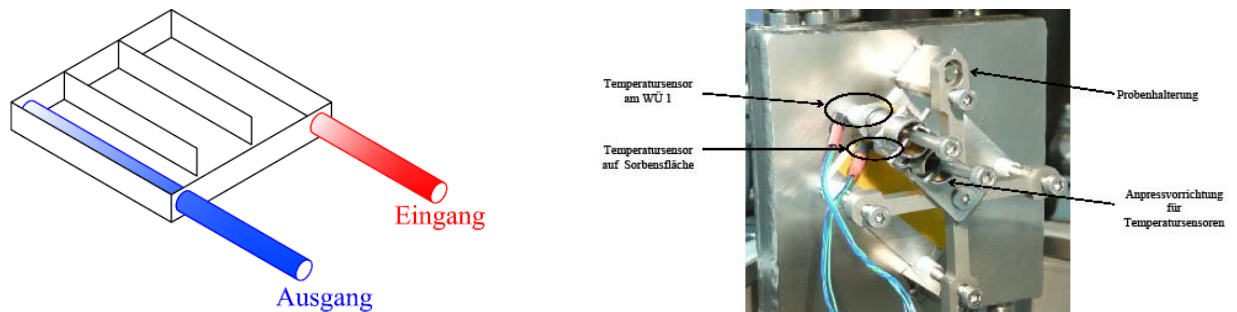


Abbildung 10 Schematische Darstellung der Coldplate sowie Darstellung der Coldplate mit Anpressvorrichtung und Sensorik.

Hierbei wurde nichtrostender Edelstahl benutzt. Dies ist dem Kompromiss aus Korrosionsbeständigkeit auf der einen Seite sowie hoher Wärmeleitfähigkeit auf der anderen Seite geschuldet. Die Halterung ist für Proben bis zu einer Größe von 50x50 mm ausgelegt. Die Anpressung der Proben erfolgt dabei „trocken“, d.h. ohne die Verwendung von Wärmeleitpaste oder ähnlichen Substanzen. Diese oftmals silikonhaltigen Pasten könnten das Ergebnis der Tests ansonsten beeinflussen, da sie vom Adsorbens aufgenommen werden und Sorptionsplätze verblocken können.

Die gesamte Anlage zur Durchführung der Langzeitzyklierungen ist in Abbildung 11 dargestellt. Das Hydraulikschema besteht im Wesentlichen aus zwei getrennten Heiss- und Kaltwasserkreisläufen für die Temperierung der Coldplates.

Im Zyklusbetrieb der Anlage sind die Coldplates der einzelnen Messkammern die einzigen Einheiten die zyklisch betrieben werden. Diese Einheiten werden in abwechselnder Reihenfolge mit heißem und anschließend kaltem Prozesswasser durchspült. Für den zyklischen Betrieb ist eine interne Verschaltung der hydraulischen Einzelstränge mit Magnetventilen geregelt (Hersteller: Sirai, Typ: L133V07, Verschlusszeit: 30 ms). Die Steuerung der Ventile wird durch eine LOGO Steuerungseinheit von Siemens (LOGO! 12/24 RC) sowie dem Erweiterungsmodul LOGO! DM 16 24R übernommen, so dass im normalen Betrieb nach Angabe der Zyklenzahl die Zyklisierung vollautomatisch abläuft.

Sowohl der Heißwasserkreis als auch der Kühlwasserkreis sind mit einem Vorlauf- und einem Rücklaufverteiler ausgestattet. Von dem Vorlaufverteiler werden die Kreisläufe kontinuierlich gespeist, vom Rücklaufverteiler wird das Prozesswasser an die Kühl- bzw. Heizeinheit weitergeleitet und so der komplette Hydraulikkreislauf mit der spezifischen Prozesswassertemperatur versorgt.

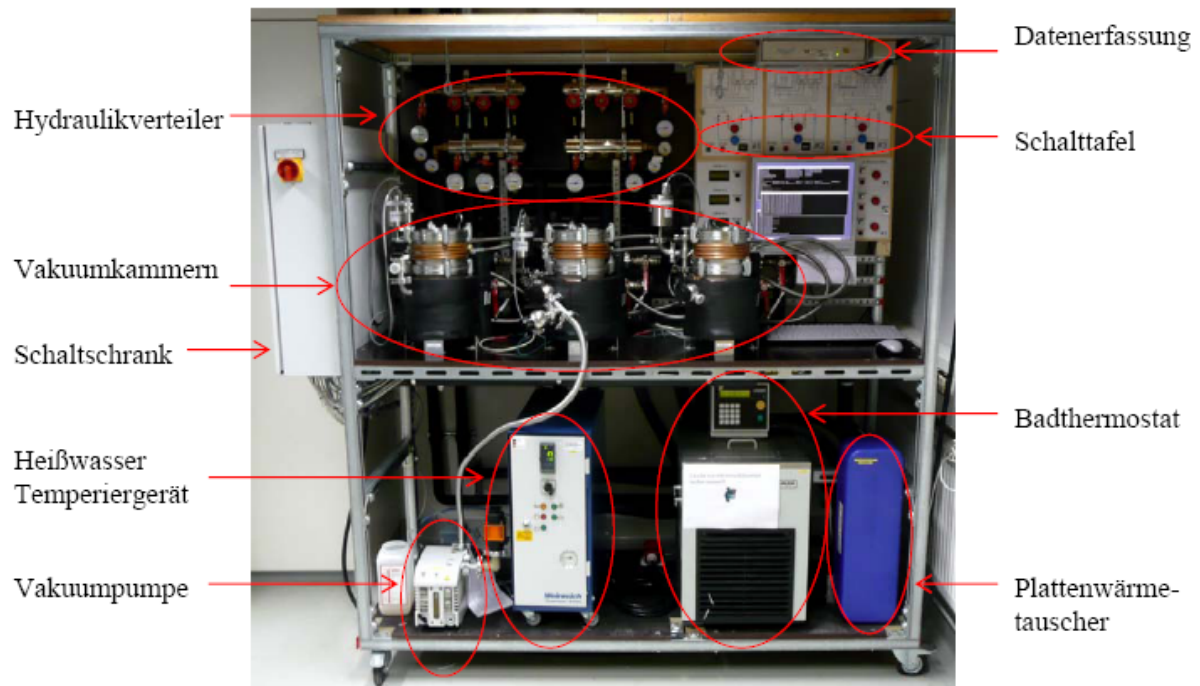


Abbildung 11 Gesamtansicht der Zyklentestanlage.

Die spiralförmigen Kreisläufe (Kupferleitungen) an den äußeren Mantelflächen der Kammern sowie der Temperierelemente können optional mit Heißwasser durchströmt werden, um das in der Vakuumkammer befindliche Wasser durch Prozesswärme zu entgasen.

Im konventionellen Anlagenbetrieb findet die Durchströmung des Kammerkreises und des Kreises der Temperierelemente mit Kaltwasser statt, sodass Temperaturschwankungen im Labor nicht auf das System übergehen.

3.4.3 Ergebnisse der Langzeitzyklentests

Da im Gegensatz zur Kurzzyklisierung keine in situ Bestimmung der Adsorbensmasse sowie der Veränderung möglich ist, muss die Bestimmung extern in einer Thermostaatewaage durchgeführt werden. Daher wurde eine Standard-Charakterisierung mittels Thermogravimetrie festgelegt. Hierbei wird die Gesamtmasse des Komposits bei 4 Punkten unter einem definierten Wasserdampfdruck von 12 mbar bestimmt.

Diese Standard-Charakterisierung in der Thermogravimetrie besteht aus einer Desorptionssmessung mit den Temperaturstufen 20, 60, 95 und 140°C und einem Wasserdampfdruck von 12mbar. Der Messpunkt bei 140°C dient dabei als Referenzpunkt. Sämtliche Beladungen und Massenänderungen der anderen Messpunkte werden jeweils in Bezug zu diesem Punkt gesetzt und als Wasseraufnahme- bzw. Adsorptionskapazität bei 20, bzw. 60 und 95°C bezeichnet.

Der Referenzpunkt dient hierbei zur Detektion von möglichen Gesamtmassenverlusten durch beispielsweise mechanische Belastung (Abplatzen).

Anhand der Wasseraufnahme an diesen Punkten kann die Degradation in Form einer Zerstörung der Kristallstruktur durch eine verringerte Wasseraufnahme nachgewiesen werden. Wie bereits in der Literaturstudie ermittelt wurde (z.B. (J.-Ch. Buhl, Gerstmann, Lutz, & Ritzmann, 2004)), ist die Wasseraufnahme neben anderen Möglichkeiten ein sehr sensitiver Nachweis für teilweise Zerstörungen der Kristallstruktur.

Der Ablauf einer Langzeittestreihe besteht demnach prinzipiell aus zwei Schritten die wiederholt durchgeführt werden. Zum einen ist dies die hydrothermale Belastung der Probe in der auf schnelle Temperaturwechsel ausgelegten Zyklentestapparatur. Vor einer Belastung sowie in festgelegten Abständen findet die oben definierte Charakterisierung in der für exakte Gleichgewichtsbestimmung konzipierten Thermogravimetrie zur Dokumentation von Änderungen in der Adsorptionskapazität statt. Die Anzahl der Belastungszyklen zwischen zwei Charakterisierungen richtet sich dabei nach dem Verlauf der Kapazitätsabnahme und ist zu Anfang der Untersuchungen typischerweise 500 bis 1000, nach der stärker ausgeprägten Anfangsdegradation üblicherweise 5000 bis 10000.

In der Zyklentestapparatur wird die Probe innerhalb eines Zyklus in drei Minuten von 25°C auf 120°C aufgeheizt und wieder auf 25°C abgekühlt (siehe **Abbildung 12** und **Abbildung 13**). Die Probe befindet sich hierbei in einer reinen Wasserdampfatmosfera von 12 mbar.

3 Erzielte Ergebnisse

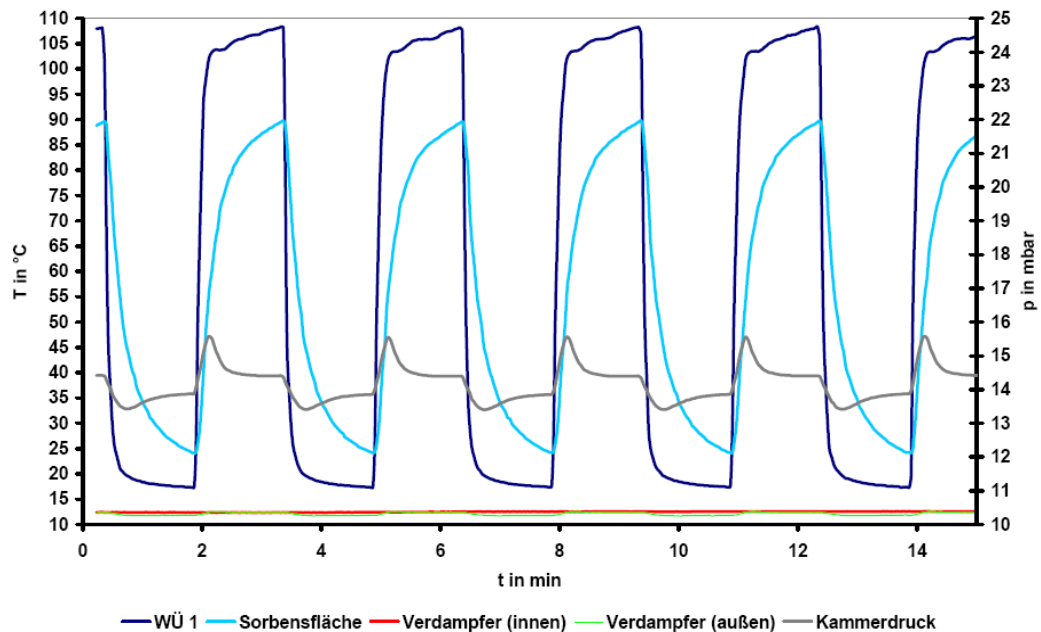


Abbildung 12 Temperaturverlauf einer Langzeitzyklierung an einem Komposit. Dargestellt ist die Temperatur auf der Oberfläche des Probegrundträgers aus Aluminium (WÜ 1) sowie an der Oberfläche des Adsorbens. Weiterhin dargestellt die Temperatur des Verdampfers sowie das Drucksignal in der Kammer. Das Drucksignal zeigt hier deutlich den Adsorptions- Desorptionsprozess.

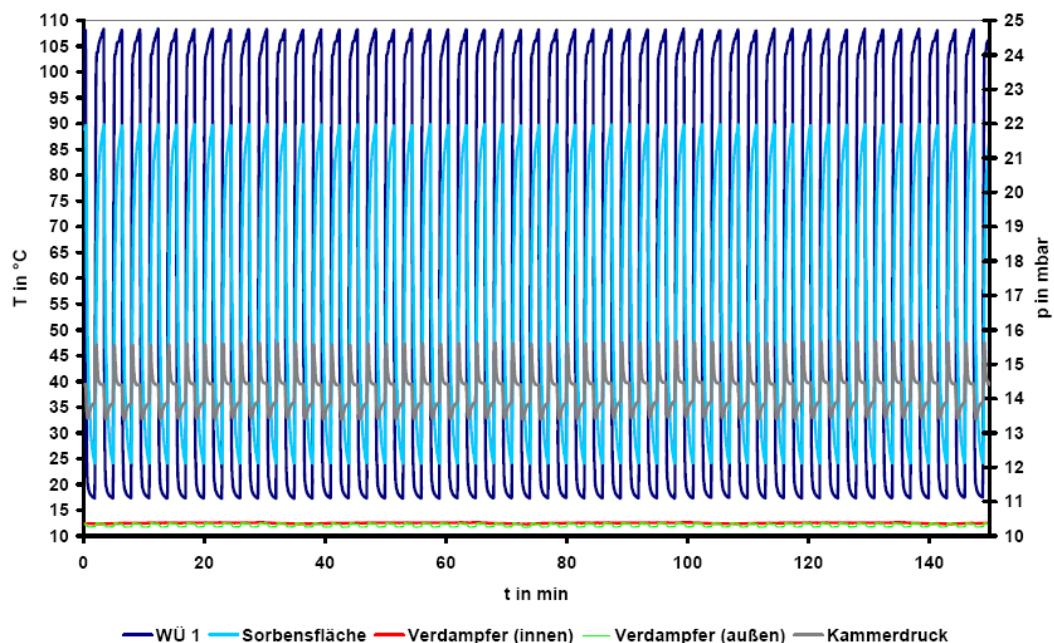


Abbildung 13 Teilabschnitt einer Langzeitzyklenmessung. Dargestellt sind 50 Zyklen mit einer Messzeit von 150 min. Die minimale Adsorbenstemperatur betrug bei diesem Verbund 20°C , die maximale Desorptionsstemperatur 107°C bei einem Dampfdruck von 1.23 kPa .

Die zu Anfang des Projektes erweiterte Zyklentestanlage ist seit dem Jahresanfang 2009, abgesehen von einigen Ausfällen und damit verbundenen Umrüstarbeiten, kontinuierlich in Betrieb.

Folgende Proben wurden bereits einem Langzeitzyklentest unterzogen, wobei einige aufgeführte Proben die angestrebte Höchstzyklenzahl von 50000 Zyklen noch nicht vollständig erreicht haben:

Tabelle 4: Liste der in AP 3.1 untersuchten Kompositproben

| Bezeichnung | Materialtyp | Herstellung | Zyklenzahl |
|--------------------|-------------------------|--------------------|-------------------|
| AL-Z-12 | ALPO-18 | Dip-Coating | 500 |
| AL-Z-15 | ALPO-18 nanokristallin | Dip-Coating | 20.000 |
| Z-SG01 | Silikagel | Granulatklebung | 20.000 |
| Z-SG-03 | Silikagel | Granulatklebung | 0 / Referenz |
| Z-5 | SAPO-34 | Dip-Coating | 6.000 |
| Z-31 | FAPO-5 | Dip-Coating | 30.000 |
| Z-32 | FAPO-5 | Dip-Coating | 50.000 |
| Z-35 | FAPO-5 | Dip-Coating | 0 / Referenz |
| Z-10 | Y-Zeolith, ionenausget. | Klebung | 50.000 |
| Z-11 | Y-Zeolith, ionenausget. | Klebung | 50.000 |
| Z-12 | Y-Zeolith, ionenausget. | Klebung | 20.000 |
| Z-15 | Y-Zeolith, ionenausget. | Klebung | 0 / Referenz |
| Z-II-01 | Silikagelpapier | Klebung | 2000 |
| Z-II-03 | Silikagelpapier | Klebung | 0 / Referenz |

Im Folgenden sind die Ergebnisse der einzelnen Proben bzw. Materialien zusammenfassend dargestellt, beginnend mit den Y-Zeolithen welche die Zielzyklenzahl von 50.000 bereits erreicht haben.

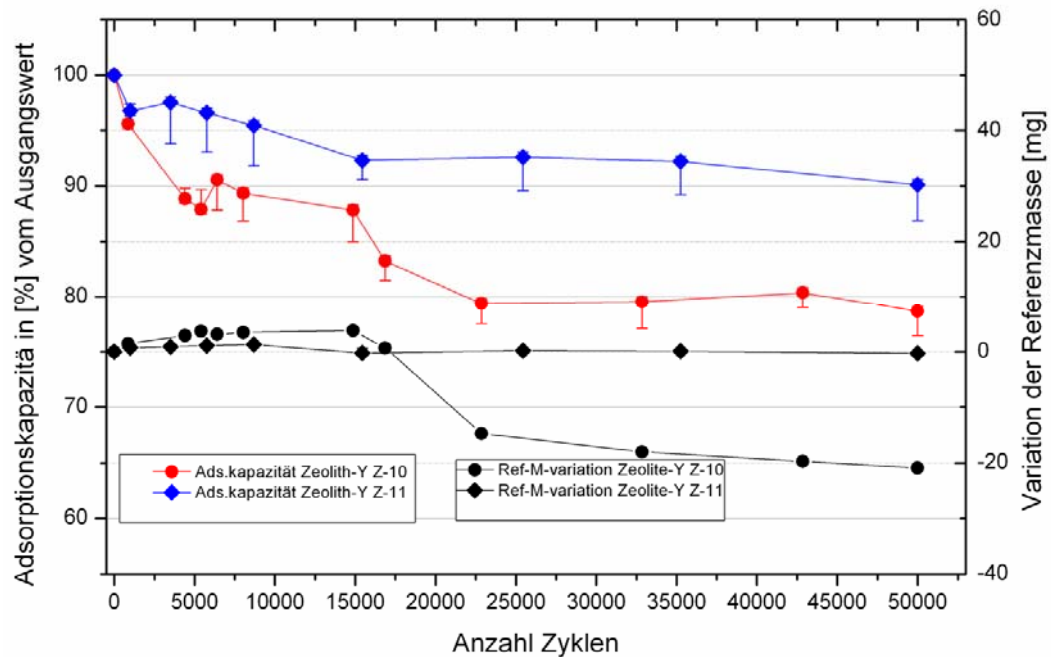


Abbildung 14: Verlauf der Sorptionskapazität und der Referenzmasse der beiden Y-Zeolithproben über den Testzeitraum von 50.000 Zyklen. Die Probe Z-10 war bei 15.000 Zyklen einer Kondensation ausgesetzt, d.h. sie kam mit flüssigem Wasser in Kontakt.

Die hier untersuchten Y-Zeolithproben wurden beide aus derselben Materialcharge hergestellt, zeigen über den Testzeitraum aber ein unterschiedliches Degradationsverhalten.

Während die Probe Z-10 schon im Abschnitt bis 10.000 Zyklen eine Degradation zeigt mit einer verbleibenden Kapazität von ca. 90%, zeigt die Probe Z-11 einen weniger ausgeprägten Degradationsverlauf und verbleibt bei einer Kapazität von knapp über 95%.

Dennoch zeigt sich auch hier eine deutliche Tendenz in Richtung abnehmender Kapazität.

Die Unterschiede der beiden Proben verstärken sich nochmals deutlich im Bereich über 15.000 Zyklen.

Hier zeigt die Probe Z-10 eine deutliche Abnahme der Sorptionskapazität auf ca. 80%. Gleichzeitig tritt eine deutliche Verringerung der Referenzmasse um 25mg bzw. 6% an dieser Probe für den Referenzpunkt 140°C/12 mbar auf.

Dies wird auf einen unbeabsichtigten Kontakt der Probe mit flüssigem Wasser durch Kondensation innerhalb der Messkammern zurückgeführt.

Die Kondensation ereignete sich während der Probenvorbehandlung zur Zwischencharakterisierung nach der erreichten Zielzyklenzahl von 15.000 Zyklen.

Hier zeigt sich deutlich der Einfluss von Kondensation auf die Materialstabilität. Im Hinblick auf die Anwendung sollte dieser Punkt in zukünftigen Untersuchungen detaillierter betrachtet werden, da dieser Zustand auch in Sorptionswärmepumpen, z.B. bei Anlagenabschaltung, auftreten kann.

Insgesamt ist die Degradation dieser Materialien bzw. Verbundstrukturen mit 10% bzw. 20% stark ausgeprägt und muss daher bei der Verwendung in Sorptionswärmepumpen im Hinblick auf die garantierte Leistung berücksichtigt werden.

Des Weiteren konnte bei diesen Materialien auch eine optische Veränderung dokumentiert werden (siehe Abbildung 22).

In Abbildung 15 ist der Verlauf der Sorptionskapazität sowie der Referenzmasse einer FAPO-5 Probe dargestellt. Die FAPO-5 Probe Z-32 zeigt nach einer deutlichen Anfangsdegradation während der ersten 1.000 Zyklen nur noch geringe Verluste und bleibt ab ca. 20.000 Zyklen im Rahmen der Fehlergrenzen stabil.

Des Weiteren ist im Vergleich zu den Zeolithproben keine Änderung der Referenzmasse zu beobachten.

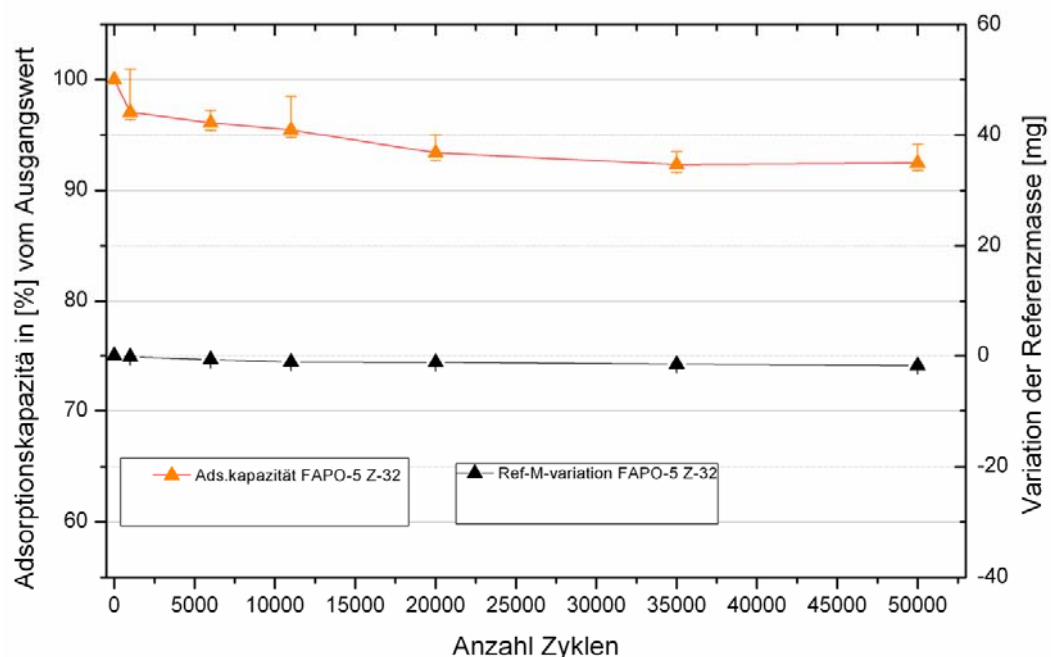


Abbildung 15: Verlauf der Sorptionskapazität und der Referenzmasse der FAPO-5 Probe Z-32 über den Testzeitraum von 50.000 Zyklen.

Die Kapazität nach dem Erreichen der Zielzyklenzahl ist mit einem Wert von 92,5 % der Anfangskapazität sehr gut. Daher kann im Hinblick auf die Anwendung in Sorpti-

onswärmepumpen mit diesem Material bzw. dieser Verbundstruktur eine hohe, über die Anlagenlebensdauer stabile Leistung erwartet werden.

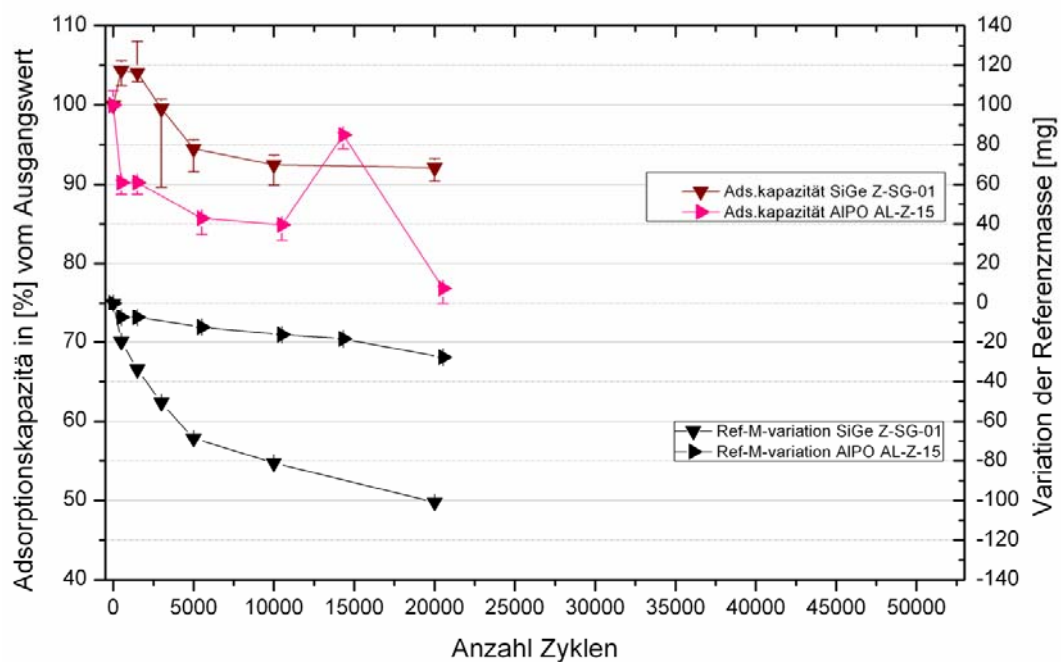


Abbildung 16: Verlauf der Sorptionskapazität und der Referenzmasse der Silikagelklebung Z-SG-01 und der AlPO Probe AL-Z-15 über den bisherigen Testverlauf von 20.000 Zyklen. Die AlPO-Probe kam kurz vor dem Charakterisierungspunkt bei 15.000 Zyklen in Kontakt mit flüssigem Kondensat.

In Abbildung 16 ist der Verlauf der Adsorptionskapazität und der Referenzmasse der Proben Z-SG-01 und AL-Z-15 dargestellt. Hierbei handelt es sich zum einen um eine Silikagelklebung, zum anderen um eine mittels Dip-Coating hergestellte Probe mit AlPO-18 als Sorptionsmaterial.

Die Silikagelprobe zeigt in den ersten untersuchten Punkten ein ungewöhnliches Verhalten. Die Adsorptionskapazität nimmt während der ersten wenigen tausend Zyklen zu. Dieses Verhalten konnte in geringerem Umfang auch bei den Kurzzyklentests (vgl. Abschnitt Kurzzyklentests (AP 2.1)) beobachtet werden.

Nach 5.000 Zyklen nimmt jedoch die Kapazität deutlich ab, was überwiegend auf den Verlust von Adsorbensgranulat zurückgeführt werden kann. Wie auch aus der Referenzmassenabnahme ersichtlich, gehen ca. 100mg Material aufgrund einer nicht stabilen Klebung verloren.

Nach Diskussion dieser Ergebnisse mit dem Probenhersteller stellte sich heraus, dass die Klebung vor Belastung einer Aktivierung unterzogen werden muss. Diese Aktivie-

zung umfasst eine Aufheizung der Probe auf ca. 150°C. Diese Temperatur wurde zwar auch in den Messungen erreicht, eine vollständige Aktivierung ist jedoch nicht sichergestellt.

Dieser Umstand macht deutlich, wie wichtig eine enge Kooperation mit Anlagenherstellern sowie ein Gesamtrahmen der Untersuchung, der alle Informationen zu den untersuchten Materialien bereitstellt, für einen erfolgreichen Testverlauf ist.

Die AlPO-18 Probe dagegen zeigt eine deutliche Anfangsdegradation von 10% bereits nach 1.000 Zyklen und nimmt dann in der Kapazität weiter langsam ab. Kurz vor dem Charakterisierungspunkt bei 15.000 Zyklen ist die Anlage aufgrund einer Abschaltung in Kondensationsbedingungen geraten und die Probe kam mit flüssigem Wasser in Kontakt. Dies führte in der Messung zu einer erhöhten Kapazität, wohl aufgrund von gebundenen Flüssigkeitsresten in der Probe. Nach einer weiteren Zyklenbelastung verringerte sich die Kapazität auch gegenüber dem vorherigen Verlauf deutlich auf 77% bei 20.000 Zyklen.

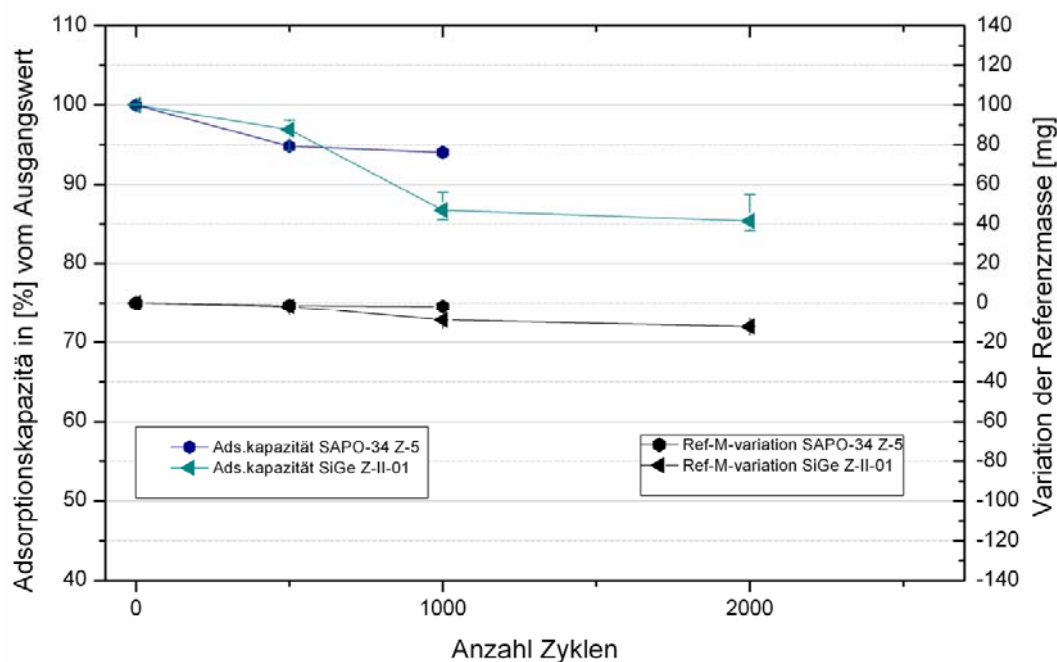


Abbildung 17: Verlauf der Sorptionskapazität und der Referenzmasse der SAPO-34 Probe Z-5 und des Silikagelpapiers Z-II-01 über den bisherigen Testverlauf. Die SAPO-Probe wurde zwar weitere 5.000 Zyklen belastet, war dann aber wegen Ablösen der Beschichtung nicht mehr für eine Kapazitätsbestimmung geeignet.

In Abbildung 17 ist der Verlauf der Adsorptionskapazität und der Referenzmasse für die Proben Z-5, einem SAPO-34 Dip-Coating, sowie dem Silikagelpapier Z-II-01 dargestellt.

Die SAPO-Probe zeigte in den ersten 1.000 Zyklen eine zunächst recht geringe Degradation. Nach weiteren 5000 Zyklen trat jedoch ein Defekt der Beschichtung auf, so dass Teile der Beschichtung abplatzten (siehe Abschnitt 3.4.5).

Eine weitere Charakterisierung war daher nicht mehr möglich. Dieser Defekt wird auf eine fehlende oder ungenügende Vorbehandlung des Metallträgers oder Mängel in der Suspensionsherstellung oder Applikation zurückgeführt.

Das Silikagelpapier zeigte bereits während der ersten 2.000 Zyklen eine deutliche Abnahme von 15% in der Sorptionskapazität. Diese Probe wurde auch im Rahmen eines weiteren Projektes als Kandidat für die Anwendung gehandelt, auf Grund dieser Ergebnisse aber bereits vorzeitig wieder aus dem Feld der möglichen Materialien gestrichen und daraufhin der Test dieser Probe beendet.

In Tabelle 3 sind die Ergebnisse der Langzeittests mit den Endwerten der Kapazität sowie der erreichten Zyklenzahl aller Materialien zusammengefasst.

Zusätzlich wurde hier in der Spalte „Status“ der Stand des Testdurchlaufs sowie besondere Vorkommnisse und Defekte aufgeführt. Insbesondere ist hier auf die Kondensation („kond“) hinzuweisen, die während der Testzeit bei 3 Proben aufgrund von Geräteausfällen und Fehlfunktionen auftrat. Der Kontakt der Probe mit flüssigem Wasser hat offensichtlich je nach Probe stark unterschiedliche Auswirkungen.

Während dieser bei der Probe Y-Zeolith Z-10 eine weitere Degradationsstufe mit einem Verlust von ca. 5% der Sorptionskapazität auslöste, stiegen bei den Proben FAPO-5 Probe Z-31 und der AIPO-18 Probe Al-Z-15 die Kapazitäten kurzfristig sogar deutlich an.

Diese Phänomene sollten in folgenden Forschungsprojekten genauer untersucht werden. Insbesondere muss hierbei geklärt werden, ob Kondensationsvorgänge im Hinblick auf die Kapazität sowie mechanische Stabilität als unproblematisch anzusehen sind, oder diese zwingend je nach eingesetztem Material konstruktiv und regelungstechnisch verhindert werden müssen.

Tabelle 5: Ergebnistabelle der in AP 3.1 untersuchten Kompositproben

| Bezeichnung | Materialtyp | Herstellung | Zykluszahl | Status | Kapazität in % (20°C) |
|-------------|-----------------|-----------------|------------|------------------------------|-----------------------|
| AL-Z-12 | ALPO-18 | Dip-Coating | 500 | abgebrochen, defekt | 87,5 |
| AL-Z-15 | ALPO-18 | Dip-Coating | 20.000 | laufend, kond | 76,9 |
| Z-SG01 | Silikagel | Granulatklebung | 20.000 | abgebrochen, Materialverlust | 92,1 |
| Z-SG-03 | Silikagel | Granulatklebung | 0 | Referenz | |
| Z-5 | SAPO-34 | Dip-Coating | 6.000 | abgebrochen, defekt | 94,9 |
| Z-31 | FAPO-5 | Dip-Coating | 30.000 | laufend, kond | 99,9 |
| Z-32 | FAPO-5 | Dip-Coating | 50.000 | fertig | 92,5 |
| Z-35 | FAPO-5 | Dip-Coating | 0 | Referenz | |
| Z-10 | Y-Zeolith | Klebung | 50.000 | fertig, kond | 78,7 |
| Z-11 | Y-Zeolith | Klebung | 50.000 | fertig | 90,1 |
| Z-12 | Y-Zeolith | Klebung | 20.000 | laufend | 92,1 |
| Z-15 | Y-Zeolith | Klebung | 0 | Referenz | |
| Z-II-01 | Silikagelpapier | Klebung | 2000 | beendet | 85,4 |
| Z-II-03 | Silikagelpapier | Klebung | 0 | Referenz | |

3.4.4 Strukturanalyse an Verbundproben vor und nach dem Langzeitzyklentests

Wie oben beschrieben wird der Verlust an Adsorptionskapazität durch eine teilweise Zerstörung der Kristallstruktur erklärt. Diese Zerstörung konnte bereits durch eine Porenanalyse und Oberflächenanalyse nachgewiesen werden. Für Verbundproben stellt sich eine Porenanalyse schwieriger dar.

Daher wurden an den Verbundproben strukturaufklärende Untersuchungen an den einzelnen Proben vor und nach dem Langzeittest mittels Röntgenbeugung durchgeführt.

Hierzu wurde ein Röntgendiffraktometer D8 Advance der Firma Bruker eingesetzt (siehe Abbildung 18). Neben der Möglichkeit klassische Pulverdiffraktometrie durchzuführen, können hier auch Verbundproben bis zu einer Größe von 5x5 cm² auf einem x-y-z Tisch gemessen werden.

Gleichzeitig erlaubt das Gerät einen einfachen Wechsel der Optik von klassischer Bragg-Brentano zu einer Parallelstrahl-Geometrie.

Insbesondere für höhen-strukturierte Proben ist die Parallelstrahl-Optik notwendig um Verschiebungen in den Beugungswinkeln zu vermeiden.

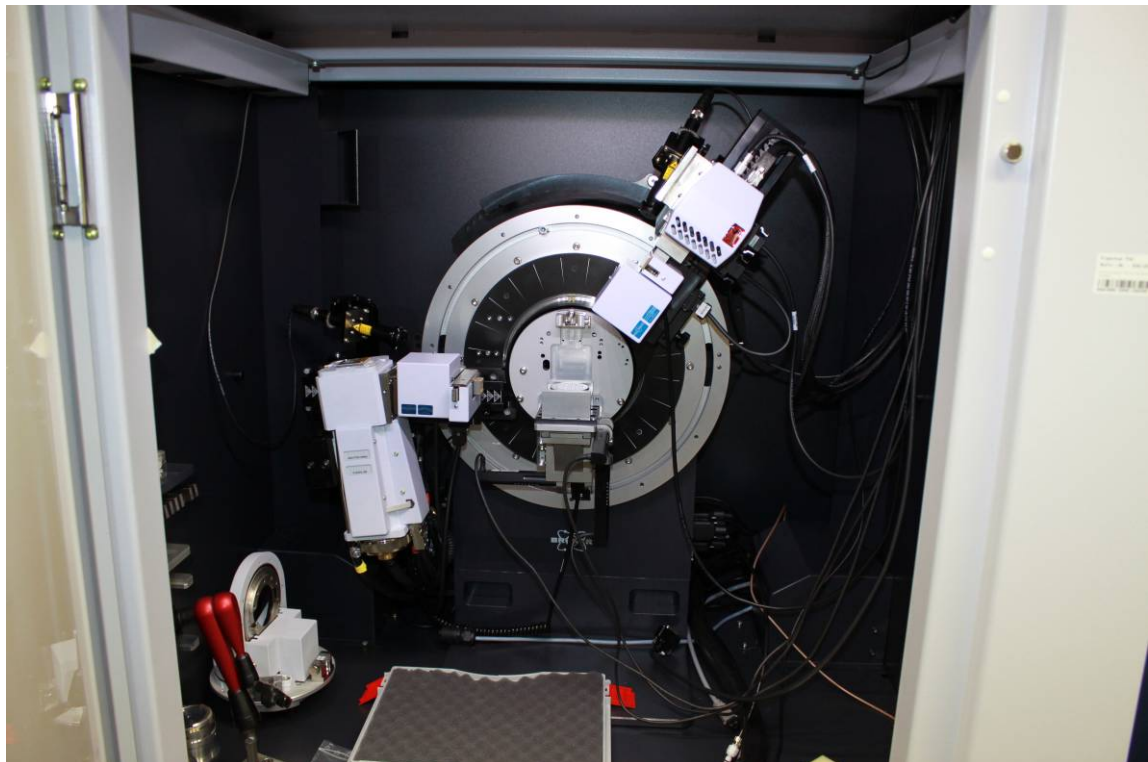


Abbildung 18 Röntgendiffraktometer Bruker D8 Advance. Hier im Aufbau mit x-y-z Tisch sowie einer Verbundprobe im streifenden Einfall.

Bei den durchgeführten Messungen wurde somit ein Göbel-Spiegel auf der primären Seite benutzt. In Abbildung 19 ist das Diffraktogramm der Verbundprobe Z-32 vor der Zyklisierung und nach 50.000 Zyklen dargestellt.

Diese Probe zeigt eine Degradation der Wasserkapazität von ca. 7.5 %. Dennoch kann man deutlich sowohl eine Reduktion der relativen Peakhöhen als auch das Verschwinden einzelner Peaks erkennen. Beide Effekte sind auf die Zerstörung der Kristallstruktur zurückzuführen.

Noch deutlicher wird der Unterschied bei der Probe Z-10. Diese zeigte eine Reduktion der Wasserdampfkapazität von über 21%. Das zugehörige Diffraktogramm ist in Abbildung 20 dargestellt. Hier kann man eine sehr deutliche Strukturänderung erkennen. So sind nach 50.000 Zyklen mehrere Beugungspeaks nicht mehr zu erkennen. Die Peakhöhen der Hauptstreuwinkel sind drastisch reduziert, insbesondere im Winkelbe-

3 Erzielte Ergebnisse

reich von 10^{-25}° . Hier kann sehr eindeutig von der Zerstörung der Kristallstruktur und damit vom Verlust an Kristallinität gesprochen werden.

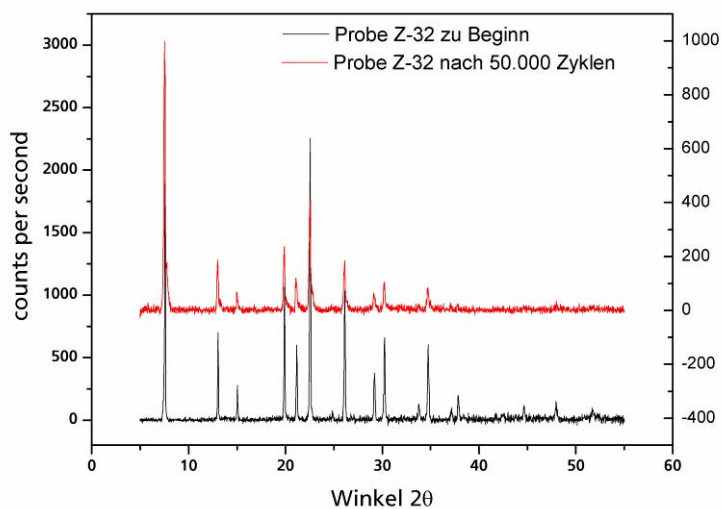


Abbildung 19 Diffraktogramm der unzyklierten und zyklierten Probe Z-32. Hier ist eine deutliche Verringerung der Beugungspeaks zu erkennen, was auf einen Verlust von Kristallinität hinweist.

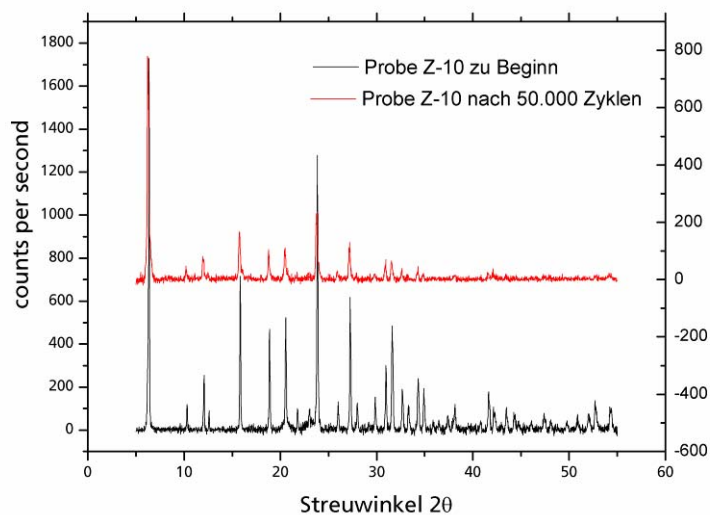


Abbildung 20 Diffraktogramm der unzyklierten und zyklierten Probe Z-10. Nach 50.000 Zyklen ist eine sehr deutliche Strukturänderung zu erkennen.

Da das verwendete Bindersystem keine Beugungsmuster zeigt, kann der Effekt ausschließlich auf die eingebetteten Zeolithkristalle zurückgeführt werden. Die starke strukturelle Änderung ist vermutlich auch durch die Kondensation und damit der Kontakt mit flüssigem Wasser zu erklären.

3.4.5 Optisch erkennbare Defekte während der Langzeitzyklentests

Neben den Kapazitätsabnahmen traten bei einigen Proben weitere Veränderungen und Defekte auf, wie in den folgenden Abbildungen 8 und 9 zu sehen ist.

Die Y-Zeolith Proben zeigten sämtlich ein Nachdunkeln der Oberfläche bei fortschreitender Zyklenbelastung. In deutlich geringerem Umfang wurde ein leichtes Nachdunkeln auch bei der unbehandelten Referenzprobe beobachtet, die während der gesamten Untersuchungen im Laborschrank gelagert wurde. Das Nachdunkeln der Oberfläche kann zum einen durch Einlagerungen von Fremdgasen aus der Atmosphäre oder der Klebefolie zurückgeführt werden. Zum anderen kann auch eine Veränderung des Polymerverbundes ursächlich für die Farbänderung sein.

Als ebenfalls optisch dokumentierbare Veränderung konnten Rissbildungen und Materialablösungen beobachtet werden. So zeigten zwei Beschichtungen, die mithilfe eines Binders hergestellt wurden, starke Rissbildung und Materialablösung, so dass der Testdurchlauf vorzeitig abgebrochen wurde.

Insbesondere Materialablösungen konnten auch bei den Untersuchungen zur mechanischen Belastung im nächsten Abschnitt beobachtet werden.

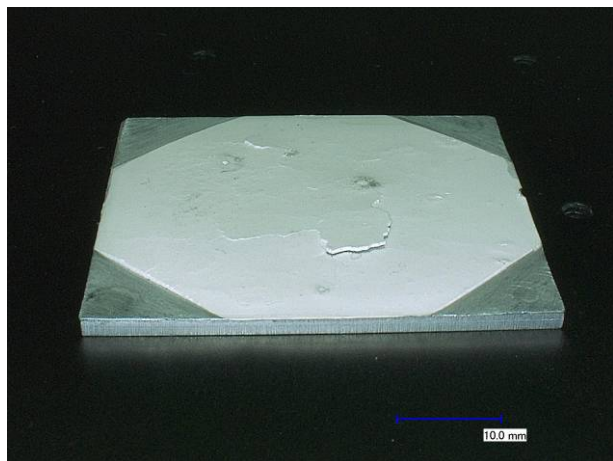


Abbildung 21: Deutlich erkennbare Risse und Ablösung der Beschichtung nach 6 000 Zyklen, SAPO-34 Probe Z-5 Dip-Coating

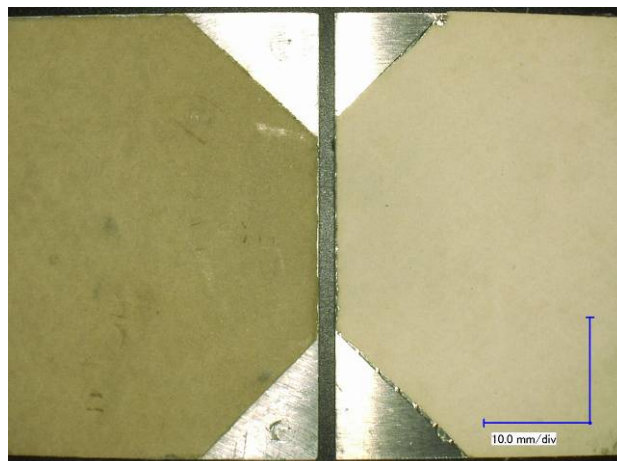


Abbildung 22: Änderung der Oberflächenfarbe nach 50 000 Zyklen. Links im Bild ist die belastete Zeolite-Y Probe Z-10, rechts die unbelastete Referenzprobe Z-15.

| Defekte Proben – Test abgebrochen | | |
|-----------------------------------|-----------------|---|
| Aufbau der Probe | Beendete Zyklen | Art der Beschädigung |
| SAPO-34 Dip-coating Z-5 | 6 000 | Rissbildung und Ablösung der Beschichtung |
| ALPO-18 Dip-coating Al-Z-12 | 500 | Ablösen der Beschichtung |
| Silicagel Klebung Z-SG-01 | 20 000 | Materialverlust |

3.5 Mechanische Belastungstests (AP 3.2)

Zusätzlich zu den Untersuchungen der hydrothermalen Stabilität der Materialien wurde im Rahmen des Forschungsvorhabens ein Teststand zur Untersuchung der mechanischen Belastbarkeit von Beschichtungen aufgebaut. Dieser unterzieht die Adsorbensproben einem kontinuierlichen Druckwechsel, wie dieser auch in einer zyklisch arbeitenden Adsorptionskältemaschine auftritt.

Der Druckwechsel ist zum einen dadurch bedingt, dass sich das Verdampferdruckniveau und das Kondensatordruckniveau unterscheiden und zwischen Regeneration und Produktion zwischen diesen beiden Niveaus geschaltet werden muss. Zum anderen ist der Adsorptionsprozess in großen Anteilen kein stationärer sondern sehr instationärer Prozess wodurch der Druck auch bei Regeneration aber insbesondere auch in der Produktionsphase schwanken kann, da auch der Verdampfungsprozess je nach Ausführung zu deutlichen Druckschwankungen beitragen kann.

In einem ersten Testablauf wurden die zu untersuchenden Proben Druckstößen von 5 auf 200 mbar ausgesetzt. Dies stellt einen Druckbereich dar, der prinzipiell in einer Wärmepumpe als auch Kältemaschine lokal auftreten kann und bereits auch am Fraunhofer ISE in verschiedenen Testanlagen (Adsorberelemente-Test, Siedekennnientest, Verdampfertest) beobachtet werden konnte.

Der Drucksprung wurde hierbei derart realisiert, dass die Probenkammer zyklisch evakuiert und anschließend für ca. 1s ein pneumatisches Ventil zu einem Druckvorratsbehälter geöffnet wurde. Ein Zyklus dauert dabei je nach Einstellung des Enddruckes zwischen 7 und 12 Sekunden (siehe Abbildung 24). Nach dem Drucksprung wird anschließend die Probenkammer wieder evakuiert und der Druckvorratsbehälter befüllt. Um Kondensation zu vermeiden, wurde trockener Stickstoff als Testgas benutzt.

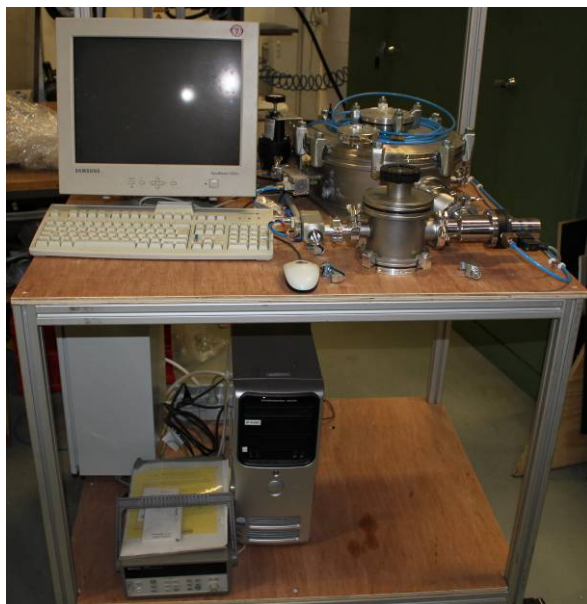


Abbildung 23: Druckwechselteststand für mechanische Belastungstests von Kompositproben

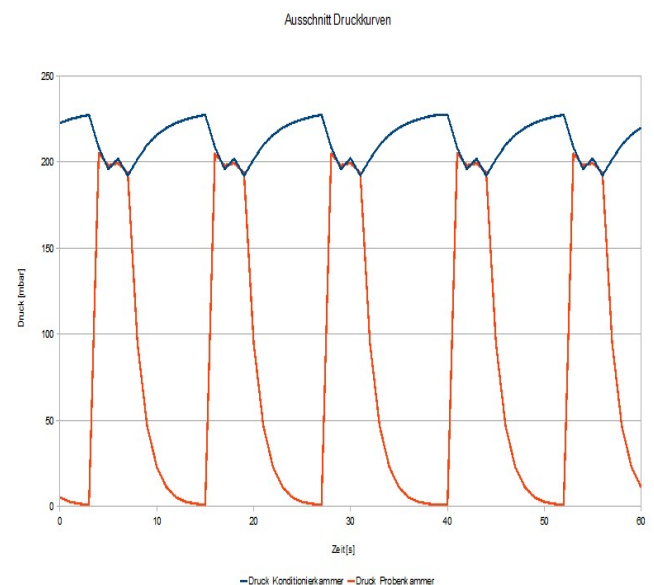


Abbildung 24: Druckverlauf in der Konditionierkammer (blau) und der Messzelle (rot) während eines Druckwechseltests

Für eine erste Durchführung wurden zwei beschichtete Verbundproben in der Anlage einem Druckwechsel mit jeweils 100 Druckstößen ausgesetzt.

Diese zwei Proben zeigten schon in den vorangegangenen Untersuchungen Stabilitätsprobleme wie beispielsweise Rissbildung oder Ablösungserscheinungen der Beschichtung.

Bei der ersten Probe mit einer Beschichtung auf Basis von Natronwasserglas zeigte sich nach der Belastung eine deutliche Erweiterung der Rissstellen. Des Weiteren konnten Ablösungen von flächigen Stücken der Beschichtung beobachtet werden die anschließend in der Messkammer lagen.

Die Probe auf Basis von Polyvinylalkohol zeigte nach dem Versuch ebenfalls Rissbildung sowie eine deutlich erkennbare Ablösung vom Metallträger (siehe Abbildung 25).

In einer weiteren Testreihe wurden Beschichtungen untersucht, die mit identischem Probenaufbau auch im hydrothermalen Langzeitzyklentest eingesetzt wurden. Hierzu wurde eine Beschichtung mit dem Adsorbens FAPO-5 sowie ein Silikagelpapier, bei dem Silikagelpartikel in eine Zellulosematrix eingebunden sind, ausgewählt. Da sich diese Proben bereits als recht stabil gezeigt haben, konnten keine optisch erkennbaren Veränderungen nach 500 und 1000 Druckwechseln erkannt werden.

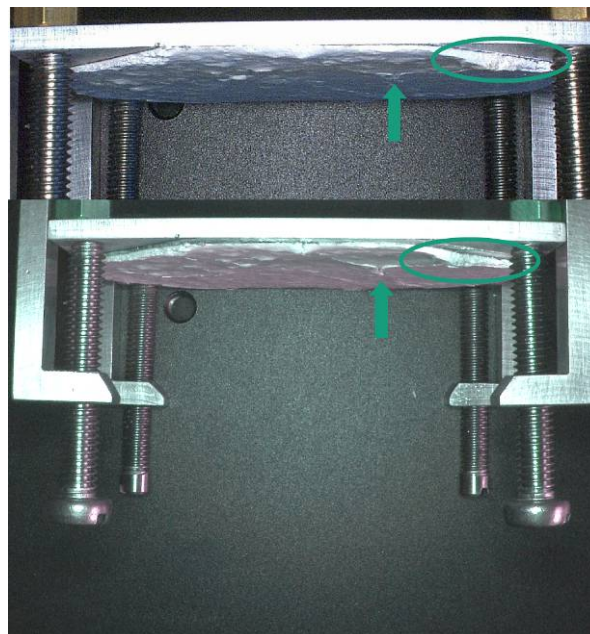


Abbildung 25: Vergleich der PVA-Probe nach 100 Druckwechseln, oben vor der Belastung, unten nach Ende des Tests

3.6 Fazit der Untersuchungsergebnisse

Die Ergebnisse dieses Projektes zeigen deutlich, dass die Untersuchungen der Zyklenstabilität von Sorptionsmaterialien im Hinblick auf den Markteintritt zwingend notwendig sind.

Sowohl die Kurzzyklisierung als auch der Langzeittest zeigen deutliche Degradationserscheinungen bei zahlreichen Proben. So konnte schon Kapazitätsverlust von bis zu 40% innerhalb weniger Zyklen nachgewiesen werden.

Hierbei zeigte sich der Nachweis der Degradation über die Wasseradsorption als ein sehr sensibler Nachweis.

Mit Ausnahme der dargestellten Defekte zeigten die Proben aus der Langzeitreihe eine gute mechanische Stabilität. Auch die verbleibende Beladungskapazität nach der thermischen Belastung war mit Werten im Bereich 80-90% noch akzeptabel. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse kann festgehalten werden, dass der Hauptanteil der Degradation verstärkt während der ersten 500 bis 5.000 Zyklen auftritt. Der Verlust von 10-20% der Kapazität ist für die Funktion und Betriebssicherheit von Sorptionswärmepumpen noch erträglich, muss bei einer monovalenten Systemauslegung aber auf alle Fälle berücksichtigt werden, um die Heiz- und Kühllasten des Gebäudes über die gesamte Anlagenlebensdauer verlässlich abdecken zu können.

Eine wichtige Erkenntnis aus den Stabilitätsuntersuchungen ist, dass sich Proben aus demselben Material, für die Materialklasse der Zeolithe also mit identischem Kristallaufbau, durchaus unterschiedlich verhalten können. Dies wurde im Langzeittest an den Zeolith-Y Proben sogar für Material aus derselben Produktionscharge festgestellt. Im Kurzzyklentest zeigte sich für ein SAPO-34 Pulver aus unterschiedlichen Chargen und Syntheseabläufen die gesamte Bandbreite von stabil bis hin zur Zersetzung innerhalb weniger Zyklen.

Des Weiteren konnten die strukturellen Änderungen insbesondere der Verbundproben mit strukturaufklärenden Untersuchungen (Röntgenbeugung) nachgewiesen werden. Dies stärkt somit sämtliche Untersuchungsergebnisse. Da Einzelne Ergebnisse zum Teil von einzelnen Herstellern in Frage gestellt werden könnten, ist die Summe aller Untersuchungen ein absolut eindeutiges Indiz für eine systematische Degradation. Insbesondere zeigte sich die Wasseradsorptionskapazität als ein sehr sensibles Instrument zur Detektion von Degradationserscheinungen.

Als weiterer wichtiger Punkt ist der Einfluss von Kondensation auf die Stabilität zu nennen. Dies konnte im Rahmen dieses Projekts noch nicht systematisch untersucht

werden. Einige Proben im Langzeitzyklentest, bei denen Kondensation durch eine Anlagenfehlfunktion auftrat, zeigten jedoch eine deutliche Änderung in der Sorptionskapazität wie auch in den Strukturanalysen. Dies muss in folgenden Arbeiten systematisch untersucht werden.

Abschließend ist noch anzumerken, dass eine gewissenhafte Stabilitätsuntersuchung von Kompositproben die Bereitstellung sämtlicher Informationen zum Material, Herstellungsverfahren und Handlinganweisungen erfordert. Dies wurde am Beispiel der Silikagelklebung deutlich, deren Klebung aufgrund fehlender Information nicht ausreichend aktiviert wurde und daher Materialverlust auftrat.

Deshalb müssen für eine erfolgreiche Untersuchung von Adsorbenskompositen die Probenhersteller, welche zumeist auch kommerzielle Hersteller von Adsorptionswärmepumpen und –kältemaschinen sind, möglichst eng mit in den Testablauf einbezogen werden. Nur so kann sichergestellt werden, dass die Proben voll funktionsfähig sind, die Testabläufe weitgehend den Bedingungen der realen Anwendung entsprechen und die Ergebnisse auch richtig interpretiert werden.

4 Fortschritte bei anderen Stellen während der Laufzeit

Durch die Mitarbeit in internationalen Gremien wie bsp. IEA Annex 34 sowie der Teilnahme an Konferenzen konnten auch Fortschritte bzw. Arbeiten an anderen Stellen beobachtet werden.

Insgesamt gibt es nur wenige Untersuchungen in diesem Bereich, wobei sich insbesondere durch die Veröffentlichung der Arbeiten im Rahmen der Heat Powered Cycles Conference eine gewisse Sensibilisierung ergeben hat.

So beschäftigt sich die Firma Sortech ebenfalls mit der Problematik der Stabilität. In einem Vortrag von Jürgen Bauer zum Thema „Tailored zeolite coatings for improved heat transformation“ wurden auch Arbeiten insbesondere zum Thema mechanische Stabilität gezeigt. Hierbei wurde ein Zug-Testverfahren eingesetzt um die Haftung der Beschichtung auf dem Metallträger zu überprüfen. Ein konkreter Anwendungshintergrund zu diesem eingesetzten Verfahren existiert jedoch nicht. Vielmehr handelt es sich hier bis zu einem gewissen Grad um Marketing, um die hohe mechanische Stabilität unter Beweis zu stellen.

Weitere Arbeiten werden aktuell bei der Firma Viessmann in Zusammenarbeit mit dem Institut CNR in Messina durchgeführt. Hier wurden die Arbeiten im Rahmen eines Vortrags von Angelo Freni mit dem Titel „Adsorbent Coatings for Heat Pumping Applications: Verification of Hydrothermal and Mechanical Stabilities“ auf der IMPRES (International Symposium on Innovative Materials for Process in Energy Systems 2010) vorgestellt.

Weitere Arbeiten sind nicht bekannt.

5 Beitrag der Ergebnisse zu den Zielen des Förderprogramms des Zuwendungsgebers

Die Steigerung der Energieeffizienz und die verstärkte Nutzung von erneuerbaren Energien durch den Einsatz von Wärmespeichern und Wärmetransformationssysteme sind sehr vielversprechende Ansätze den Klimawandel abzumildern und damit direkt zu den Klimaschutzzielen beizutragen.

Technisch und wirtschaftlich attraktive Wärmespeicher/-transformationssysteme können beiden Optionen zu entscheidenden Durchbrüchen verhelfen.

Eine effiziente und wirtschaftliche Wärmespeicher- und Wärmewandlungstechnik muss hierbei an periphere Komponenten und Prozessrandbedingungen angepasst werden. Hierbei unterscheiden sich die Anforderungen an Temperatur, Menge und Leistung der benötigten Energie je nach Anwendung erheblich.

Die übergeordneten Ziele im Bereich der Wärmespeicher- und Wandlungstechnik wie in den Beschreibungen des Förderprogramms ausgeführt sind hierbei:

- 1) Verminderung von spezifischen Investitionskosten**
- 2) Steigerung der Effizienz**
- 3) Steigerung der Zuverlässigkeit**

Dabei sollten Materialaspekte, Auslegungsfragen und die Systemintegration gleichermaßen berücksichtigt werden.

Insbesondere die Punkte 2) „Steigerung der Effizienz“ sowie 3) „Steigerung der Zuverlässigkeit“ werden direkt durch die Ergebnisse dieses Projektes adressiert.

Im Hinblick auf den Punkt Steigerung der Zuverlässigkeit ist anzumerken, dass für eine erfolgreiche Markteinführung einer kontinuierlich arbeitende Wärmepumpe/Kältemaschine wie auch eines Wärmespeichers die Aufrechterhaltung der vollen Betriebsfähigkeit über den Zeitraum der Lebensdauer zwingend erforderlich ist.

Dieses Projekt stellt hierbei eine grundlegende Materialbetrachtung hinsichtlich der Stabilität verschiedener Materialien und Komposite zur Verfügung.

Des Weiteren liefern die Ergebnisse der mechanischen und hydrothermalen Stabilitätsuntersuchungen weitreichende und wertvolle Information über derartige Materialien und Systeme, wie sie bislang nicht in systematischer, umfassender Form erarbeitet wurden.

6 Planung und Ablauf des Vorhabens

Der Ablauf der Arbeitspakete 1 – Literaturrecherche und 2 – Kurzzyklentests / Schadgasanalyse entsprach der im Projektstrukturplan vorgesehenen Planung. Die Arbeiten wurden in den Zwischenberichten dokumentiert und termingerecht abgeschlossen.

Im Arbeitspaket 3.2 - Mechanische Stabilität gab es leichte inhaltliche Änderungen die aufgrund des späten Starts des Arbeitspaketes noch nicht dokumentiert wurden. Entgegen der ursprünglichen Planung mit Belastungen in einer Rüttelanlage wurde in Gesprächen mit Herstellern die Anwendungsrelevanz dieser Untersuchung in Frage gestellt.

Insbesondere durch die Vorstellung der Arbeiten auf der HPC in Berlin sowie der Normungsarbeit im Rahmen des IEA Annex 34 wurde ein intensives Gespräch mit Vertretern der Firmen Viessmann, Vaillant sowie Sortech geführt.

Im Hinblick auf die Anwendung in stationären Anlagen wurde die mechanische Belastung durch Rütteln in Frage gestellt, während die vorgestellten Druckbelastungen auch seitens der Industrie akzeptiert wurden.

Daher wurde wie oben beschrieben ein Druckwechselteststand zur mechanischen Belastung aufgebaut. Der Aufbau konnte wie geplant fertig gestellt und Testreihen (vgl. Abschnitt 3.5) durchgeführt werden.

Der Zeitplan des Arbeitspaketes 3.1 – Langzeitzyklentest wurde durch mehrere Ausfälle von Laboranlagen erheblich beeinträchtigt.

Die für die Charakterisierung verwendete Thermowaage der Firma Rubotherm fiel mehrmals wegen undichten Thermoölleitungen sowie Defekten an der Regeleinheit des Badthermostaten aus, was teilweise wegen langen Lieferzeiten der Ersatzteile zu mehrwöchigen Standzeiten führte.

Auch die Zyklentestanlage zur Zyklisierung der Kompositproben war leider von Ausfällen betroffen. Diese Anlage wurde, abgesehen von defektbedingten Abschaltungen, praktisch monatelang im ununterbrochenen Dauerbetrieb eingesetzt.

Neben der hohen Belastung für die Proben wirkte sich hier auch die enorme Belastung auf einzelne Anlagenteile negativ aus. Hier wurde auch bereits während der Laufzeit eine Mittelumwidmung beantragt, da entgegen der ursprünglichen Planung

mehr Sachmittel (insbesondere Ersatzteile) als Investitionen zum Erhalt der Anlage benötigt wurden. Diese wurden seitens des Projektträgers genehmigt.

Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die angesetzten Zyklenzahlen von 50 000 für einen kompletten Belastungstest bei einer Zyklendauer von 3 Minuten über 200 Tage Laufzeit der Anlage bedeuten.

Im Folgenden sollen einige der zeitintensivsten Ausfälle kurz erläutert werden:

Durch Eintrag von Schmutzpartikeln und Oxid aus dem hauseigenen Kältenetz, das aufgrund der hohen Bauteiltemperaturen (130°C) in der Anlage ausgefällt wurde, kam es mehrmals zu verschmutzungsbedingten Fehlfunktionen an Magnetventilen und Pumpen, die eine Abschaltung und aufwendige Reinigung erforderten.

Hierzu wurde während der Projektlaufzeit die Anlage um einen Plattenwärmetauscher, Umwälzpumpe und Membranausdehnungsgefäß erweitert, um die Anlagenhydraulik von dem mit Schmutzpartikeln belasteten Kältenetz abzutrennen.

Das verwendete Temperiergerät fiel bislang zweimal wegen defekter Heizstäbe sowie viermal wegen undichter Wellendabdichtung der Umwälzpumpe aus. Auch hier führten die Lieferzeiten der Ersatzteile zu mehrwöchigem Anlagenstillstand.

Wegen temperatur- und alterungsbedingt undichter Pressfittings im Heisswasserkreis musste zudem die Verrohrung dieses Hydraulikkreises komplett ausgetauscht werden.

Aufgrund der geschilderten Verzögerungen wurde eine kostenneutrale Verlängerung um 2 Monate beantragt und vom Projektträger auch bewilligt. Durch die verlängerte Laufzeit konnten die Arbeiten im Arbeitspaket 3 wie geplant abgeschlossen werden.

7 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Im Rahmen des Projektes sowie der internationalen Zusammenarbeit im Rahmen des IEA Annex 34 - „Thermally driven Heat Pumps“ sowie dem IEA-SHC Task 4224 „Compact Thermal Energy Storage“ wurden wichtige Kontakte geknüpft und bereits erfolgreiche Kooperationen durchgeführt.

So konnte im Rahmen des Tasks 4224 eine Kooperation mit dem Nationalen Chemischen Institut in Ljubljana Slovenien aufgebaut werden. Im Rahmen dieser Kooperation konnte ein neues Material (APO-Tric) für die Anwendung als Wärmespeicher identifiziert und evaluiert werden. Hierzu gibt es bereits eine Präsentation sowie eine Veröffentlichung in den Conference Proceedings der EuroSun 2010. Eine Journal Publikation wurde ebenfalls eingereicht.

Weiterhin nimmt das Fraunhofer ISE im Rahmen dieses Tasks an einem Ringtest zur Untersuchung und Evaluation von Speichermaterialien (Sorption + PCM) in Zusammenarbeit mit Jochen Jänchen FH Wildau teil.

Im Rahmen des Annex 34 steht das Fraunhofer ISE in engen Kontakt mit dem Firmen Viessmann sowie Vaillant. Weiterhin wurde eine Standard-Charakterisierung von Sorptionsmaterialien für Wärmepumpenanwendungen mit dem Institut CNR-ITAE in Messina definiert und vergleichende Messungen durchgeführt. Diese Ergebnisse werden im Rahmen der International Sorption Heat Pump Conference 2011 in Padua vorgestellt.

Weiterhin bestehen Kooperationen mit den Baden-Württembergischen Firmen Bosch / BBT im Bereich offene Sorption. Hier wurden bereits Erfahrungen sowie Messergebnisse der Industrie zur Verfügung gestellt. Des Weiteren besteht eine Kooperation mit der Firma Behr im Bereich Sorptionstechnologie mit neuen Arbeitspaaren. Insbesondere in Kooperation mit Behr wurde die Wichtigkeit der Stabilitätsuntersuchungen deutlich.

Aktuell geplant ist eine weitere Kooperation im Rahmen von EFRE zwischen dem Fraunhofer ISE sowie der Firmen Kollektorfabrik sowie Contherm.

8 Nutzen und praktische Verwertbarkeit der Ergebnisse und Erfahrungen

8.1 Praktische Verwertung der Ergebnisse

Der Nutzen sowie die praktische Verwertbarkeit der Ergebnisse und Erfahrungen sind im Zusammenhang mit den aktuellen Arbeiten im Bereich Sorptionstechnologie der Firmen Vaillant, Viessmann sowie Bosch/BBT und auch Behr zu sehen. Die Firmen Vaillant und Viessmann arbeiten intensiv an der Entwicklung einer Gas-Sorptionswärmepumpe. Die Ergebnisse dieses Projekts sind daher von großer Bedeutung im Hinblick auf den Markteintritt der Systeme. Die Ergebnisse sind beiden Firmen auch von Veröffentlichungen bekannt und so gab es zuletzt Anfragen seitens der Firma Viessmann für die Untersuchung der Stabilität von eigenen Verbundsystemen.

Die Firma Bosch arbeitet ebenfalls intensiv im Bereich der Sorptionstechnik mit dem Fokus der offenen Entfeuchtung und Kälteerzeugung. Der praktische Nutzen steht speziell in diesem Fall außer Frage, da bereits Messergebnisse und Hinweise zur weiteren Entwicklung an die Firma im Rahmen einer weiteren Kooperation zwischen dem Fraunhofer ISE und der Firma Bosch übergeben und diskutiert wurden.

8.2 Veröffentlichung der Ergebnisse

Ein wesentliches Ziel dieses Forschungsvorhabens ist die Materialhersteller, Komponentenentwickler wie auch Systemanbieter im Hinblick auf die Stabilitätsfrage von Sorptionsmaterialien für Wärmetransformationsanwendungen zu sensibilisieren. Hierzu trägt neben den oben beschriebenen Mitarbeit in Internationalen und Nationalen Gremien auch die Veröffentlichung der Ergebnisse in Journals und Konferenzen bei.

Erste Ergebnisse dieses Projekts wurden daher auf der International Heat Powered Cycles Conference vom 8.-10. September 2009 Berlin im Rahmen eines Plenarvortrags wie auch als Beitrag zu den Conference Proceedings präsentiert (Stefan K Henninger & Gunther Munz, 2009). Zusätzlich ist die Präsentation auf www.heatpoweredcycles.org verfügbar.

Des Weiteren wurden die Ergebnisse auf der 1st International Conference on Materials for Energy (EnMat) in Karlsruhe im Rahmen eines Posterbeitrags (S. K. Henninger,

G Munz, Ratzsch, P. Schossig, & H.-M. Henning, 2010) wie auch eines Plenarvortrags (S.K. Henninger, G Munz, S Müller, et al., 2010) vorgestellt und diskutiert.

Die Darstellung des Projektes sowie der Ergebnisse erfolgte weiterhin im LUBW Journal „Einblicke 2009“ unter dem Titel „Wärmespeicher mit Potential“ („Aktuelle Schwerpunkte - Umweltforschungsprojekte in Baden-Württemberg,“ 2009) sowie „Einblicke 2010“ unter dem Titel Wärmespeicher im Test („Einblicke 2010 - Schwerpunkt Klima und Energie,“ 2010).

Weiterhin wurde das Projekt sowie erste Ergebnisse im Jahresbericht 2009 des Fraunhofer ISE vorgestellt (Stefan K. Henninger et al., 2009).

Entsprechend den Richtlinien wurden die Ergebnisse der Projektarbeit auch im Rahmen des BWPlus Kolloquiums 2009 und 2010 als technische Berichte [(S. Henninger, 2009), (Stefan K Henninger, Gunther Munz, & Sebastian Müller, 2010)] sowie im Form von Präsentationen vorgestellt.

Eine weitere Veröffentlichung als peer-review Journal-Beitrag ist bereits bei „Renewable Energy“ (Manuskript Nummer RENE-D-10-01152, „Cycle stability of sorption materials and composites for the use in heat pumps and cooling machines“) eingereicht und derzeit in der Review-Phase.

Die Ergebnisse der Stabilitätsuntersuchungen werden weiterhin auf der International Sorption Heat Pump Conference vom 6.-8. April 2011 in Padua/Italien vorgestellt. Ein Abstract mit dem Titel „Stability of Adsorption Materials under Hydrothermal Treatment“ ist bereits eingereicht und akzeptiert.

9 Literatur

- Aktuelle Schwerpunkte - Umweltforschungsprojekte in Baden-Württemberg. (2009, October). *Einblicke 2009 - Journal zur Umweltforschung in Baden-Württemberg*, 40(1). doi: 10.1007/s12286-007-0011-9.
- Bauer, J, Selvam, T., Ofili, J., Che, E., Herrmann, R., & Schwieger, W. (2007). *Proceedings of the 15th International Zeolite Conference* (Vol. 170, p. 837–844). Elsevier. Retrieved from <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S016729910780930X>.
- Briend, M., Vomscheid, R., Peltre, M. J., Man, P. P., & Barthomeuf, D. (1995). *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY*, 99(20), 8270-8276. PO BOX 57136, WASHINGTON, DC 20037-0136: AMER CHEMICAL SOC.
- Buhl, J.-Ch., Gerstmann, M., Lutz, W., & Ritzmann, a. (2004). *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 630(4), 604-608. doi: 10.1002/zaac.200300370.
- Burke, N. (2003). *Applied Catalysis B: Environmental*, 46(1), 97-104. doi: 10.1016/S0926-3373(03)00181-4.
- Dengler, W. (1974). *Chemie-Ing.-Techn*, 46(6), 244-245.
- Einblicke 2010 - Schwerpunkt Klima und Energie. (2010). *Einblicke 2010 - Journal zur Umweltforschung in Baden-Württemberg*.
- Habersberger, K. (1987). *Thermochimica Acta*, 110, 337-341.
- Hauer, A. (2002). *Beurteilung fester Adsorbentien in offenen Sorptionssystemen für energetische Anwendungen*. Technische Universität Berlin, Fakultät III Prozesswissenschaften. Retrieved from http://deposit.ddb.de/cgi-bin/dokserv?idn=964995476&dok_var=d1&dok_ext=pdf&filename=964995476.pdf.
- Henninger, S. K., Munz, G, Ratzsch, K.-F., Schossig, P., & Henning, H.-M. (2010). *Proceedings of the 1st International Conference on Materials for Energy*. Karlsruhe, Germany.
- Henninger, S.K., Munz, G, Müller, S, Ratzsch, K.-F., Schossig, P., & Henning, H.-M. (2010). *Proceedings of the 1st International Conference on Materials for Energy*. Karlsruhe, Germany.

- Henninger, S.K., Schmidt, F. P., & Henning, H.-M. (2010). *Applied Thermal Engineering*, 30(13), 1692-1702. Elsevier Ltd. doi: 10.1016/j.applthermaleng.2010.03.028.
- Henninger, S. (2009). *StabiSorp : Hydrothermale Stabilitätsuntersuchungen von Sorptionsmaterialien und Verbundsystemen zur Wärme- speicherung und – transformation - Technischer Bericht*. Karlsruhe, Germany. Retrieved from <http://bwplus.fzk.de/berichte/ZBer/2009/ZBerBWE27004.pdf>.
- Henninger, Stefan K, & Munz, Gunther. (2009). *Proceedings of the 5th International Heat Powered Cycles Conference*. Berlin, Germany.
- Henninger, Stefan K, Munz, Gunther, & Müller, Sebastian. (2010). *StabiSorp Hydrothermale Stabilitätsuntersuchungen von Sorptionsmaterialien und Verbundsystemen zur Wärmespeicherung und – transformation - Technischer Bericht*. Karlsruhe, Germany. Retrieved from <http://www.fachdokumente.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/96231/BWE27004.pdf?command=downloadContent&filename=BWE27004.pdf&FIS=203>.
- Henninger, Stefan K., Munz, Gunther, Müller, Sebastian, Ratzsch, K.-F., Schossig, Peter, Villain, P., et al. (2009). *Zyklusstabilität von Sorptionsmaterialien - Jahresbericht 2009* (p. 25). Freiburg, Germany.
- Henninger, Stefan Kai. (2007). *Untersuchungen von Neuen Hochporösen Sorptionsmaterialien für Wärmetransformationsanwendungen - Investigations on novel highporous sorption materials with regard to heat transformation applications*. Retrieved from <http://www.freidok.uni-freiburg.de/volltexte/5264/>.
- Kast, W. (1988). *Adsorption aus der Gasphase: ingenieurwiss. Grundlagen und techn. Verfahren. Chemie Ingenieur Technik-CIT* (Vol. 53). Darmstadt: VCH Verlagsgesellschaft; Cambridge; New York. Retrieved from <http://www3.interscience.wiley.com/journal/109071384/abstract>.
- Küsgens, P., Zgaverdea, A., Fritz, H. G., Siegle, S., & Kaskel, S. (2010). *Journal of the American Ceramic Society*, 93(9), 2476–2479. Wiley Online Library. doi: 10.1111/j.1551-2916.2010.03824.x.
- Li, Y. (2003). *Microporous and Mesoporous Materials*, 60(1-3), 51-56. doi: 10.1016/S1387-1811(03)00316-0.
- Lourenço, J. P., Fernandes, a, Henriques, C., & Ribeiro, M. F. (2006). *Microporous and Mesoporous Materials*, 94(1-3), 56-65. doi: 10.1016/j.micromeso.2006.03.020.
- Lutz, W., Toufar, H., Heidemann, D., Salman, N., Rüscher, C. H., Gesing, T. M., et al. (2007). *Microporous and Mesoporous Materials*, 104(1-3), 171-178. doi: 10.1016/j.micromeso.2007.01.028.

- Moise, J., Bellat, J., & Methivier, A. (2001). *Microporous and Mesoporous Materials*, 43. Retrieved from <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387181100003528>.
- Palella, B. (2003). *Journal of Catalysis*, 217, 100-106. doi: 10.1016/S0021-9517(03)00033-2.
- Sales, M., Dias, S., Dias, J., & Pimentel, T. (2005). *Polymer Degradation and Stability*, 87(1), 153-160. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2004.08.003.
- Schmidt, F., Henninger, Stefan K., Hahn, A., Schwieger, Wilhelm, Bauer, Jürgen, Marler, B., et al. (2007). *Projektabschlussbericht Netzwerk neue hochporöse Materialien und Systeme zur Energiespeicherung und Wärmetransformation Förderkennzeichen : 01SF0303*. Freiburg, Germany. Retrieved from <http://edok01.tib.uni-hannover.de/edoks/e01fb08/563409398l.pdf>.
- Siegel, H, Schmitz, W, Schöllner, R., & Dyer, A. (1983). *Thermochimica Acta*, 61, 329-340. Retrieved from <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0040603183802883>.
- Siegel, Hans, Schmitz, Werner, & Schöllner, R. (1985). *Thermochimica Acta*, 93, 561-564. Retrieved from <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0040603185851418>.
- Tatlier, M., & Erdem-Senatarlar, A. (1999). In G. P.-B. I. Kiricsi J.B. Nagy & H. G. Karge (Eds.), *Porous materials in environmentally friendly processes, Proceedings of the 1st international FEZA conference* (Vol. 125, pp. 101-108). Elsevier. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/B8GYB-4NYD6XF-G/2/b1bec23596d877624bd16e1bea19f5d1>.
- Toufar, Helge. (2010). *Chemie Ingenieur Technik-CIT*, 82(7), 1049–1058. John Wiley & Sons. doi: 10.1002/cite.201000073.