

## **Forschungsberichtsblatt**

**zum**

### **Projekt 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

Programm Lebensgrundlage Umwelt und ihre Sicherung (BWPLUS)

November 2010

## 1 Kurzbeschreibung der Forschungsergebnisse

Im Rahmen dieses abgeschlossenen Forschungsprojektes wurde die Stabilität von Sorptionsmaterialien für thermisch angetriebene Wärmespeicher- und Wärmetransformationssysteme hinsichtlich hydrothermalen 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 in 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 zyklisierende 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 CO<sub>2</sub>. 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.

## 2 Fortschritte

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 Kapazitätsverluste 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 De-

gradation. 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.

Im Hinblick auf den Fortschritt für die Technologie der Adsorptionstechnik adressiert dieses Projekt insbesondere den Punkt Steigerung der Zuverlässigkeit. Hierbei 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.

### 3 Nutzen und praktische Verwertbarkeit der Ergebnisse und Erfahrungen

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. Auch die Anzahl der Anfragen aus der weiteren Industrie an das ISE über Möglichkeiten der Zusammenarbeit und/oder Dienstleistungen wächst.

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.

### 4 Konzept zum Ergebnis- und Forschungstransfer

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](http://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 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-Bertrag 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.

Zusätzlich versucht das Fraunhofer ISE über Workshops sowie die im Rahmen der internationalen Zusammenarbeit im Rahmen des IEA Annex 34 - „Thermally driven Heat Pumps“ sowie dem IEA-SHC Task 4224 „Compact Thermal Energy Storage“ die Arbeiten bekannter und die Ergebnisse sowohl in projektnahe als auch projektfremde Anwendungen zu überführen.

So konnte beispielsweise 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.

Freiburg, 20. Dezember 2010

.....  
Dr. Stefan Henninger  
Teamleiter Sorptionstechnologie -  
Materialentwicklung und Charakterisierung

.....  
Dipl. Phys. Gunther Munz  
Projektbearbeiter

Literatur (Auswahl):

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.

Einblicke 2010 - Schwerpunkt Klima und Energie. (2010). *Einblicke 2010 - Journal zur Umweltforschung in Baden-Württemberg*.

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. (2009). *StabiSorp : Hydrothermale Stabilitätsuntersuchungen von Sorptionsmaterialien und Verbundsystemen zur Wärmespeicherung 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.