Modellgestützte Entwicklung von Adsorptionswärmepumpen

Von der Fakultät für Maschinenwesen der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Ingenieurwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Franz Lanzerath

Berichter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. André Bardow Prof. Dr.-Ing. Jürgen Köhler

Tag der mündlichen Prüfung: 6. Dezember 2013

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.

Aachener Beiträge zur Technischen Thermodynamik Band 3 Franz Lanzerath Modellgestützte Entwicklung von Adsorptionswärmepumpen

ISBN: 978-3-86130-472-2

Das Werk einschließlich seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwendung ist ohne die Zustimmung des Herausgebers außerhalb der engen Grenzen des Urhebergesetzes unzulässig und strafbar. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

Bibliografische Information der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über http://dnb.ddb.de abrufbar.

Herstellung & Vertrieb:

1. Auflage 2014 © Wissenschaftsverlag Mainz GmbH - Aachen Süsterfeldstr. 83, 52072 Aachen Tel. 0241/87 34 34 Fax 0241/87 55 77 www.Verlag-Mainz.de

ISSN: 2198-4832

Satz: nach Druckvorlage des Autors Umschlaggestaltung: Druckerei Mainz

printed in Germany D82 (Diss. RWTH Aachen University, 2013)

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Technische Thermodynamik der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater André Bardow, der mich in meinem Promotionsvorhaben stets unterstützt und mir die entsprechenden Freiräume für das Gelingen der Arbeit gegeben hat. Die fruchtbaren Diskussionen haben mir sehr geholfen meine Arbeit gezielt und strukturiert abzuschließen.

Weiterhin danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Jürgen Köhler (TU Braunschweig) für sein Interesse an der Arbeit und für die Übernahme des Koreferats. Herrn Prof. Dr.-Ing. Reinhold Kneer danke ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes und die angenehme Art die Prüfung zu leiten.

Mein herzlicher Dank gilt allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Technische Thermodynamik, die mich während meiner Forschungstätigkeit unterstützt und durch die sehr gute Arbeitsatmosphäre motiviert haben – vor allem den Mitgliedern der Arbeitsgruppe Sorptionstechnik. Insbesondere Heike Schreiber und Birger Klitzing möchte ich für die tolle Unterstützung und die zahlreichen Diskussionen danken. Mein ganz besonderer Dank gilt Hartmut de Vries; ohne seinen Einsatz beim Aufbau der Laboranlagen wäre ich jetzt wohl noch nicht fertig. Gleiches gilt auch für alle Studenten, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Ich danke vor allem Matthias Steinhilber, Max Baumgärtner, Jan Seiler und Christoph Bara, die unzählige Messungen und Simulationen durchgeführt haben.

Abschließend möchte ich meiner Familie für ihre tolle Unterstützung danken. Allen voran meiner Frau Berrak, die mich stets unterstützt und mir den Rücken freigehalten hat; nur so konnte ich meine Dissertation in überschaubarer Zeit anfertigen. Ebenso möchte ich meinen Eltern und Schwiegereltern danken, die das ein oder andere Wochenende auf die Kinder aufgepasst haben und mir so Zeit zum Schreiben gegeben haben. Meinen Kindern Klara und Kenan möchte ich auch danken; sie haben mich daran erinnert, dass es noch eine Welt neben der Promotion gibt.

Aachen, April 2014

Franz Lanzerath

Wie ich arbeite? Ich taste mich voran. (Albert Einstein)

Inhaltsverzeichnis

| 1. Einleitung | 7 |
|---|----|
| 2. Grundlagen und Stand der Technik | 9 |
| 2.1. Das Adsorptionsgleichgewicht | 9 |
| 2.1.1. Dubinin-Modell | |
| 2.2. Der Adsorptionswärmepumpenprozess | |
| 2.3. Wärmetransport in Adsorptionsanlagen | 19 |
| 2.3.1. Wärmeübergang von Rohrströmungen | |
| 2.3.2. Kondensation | |
| 2.3.3. Verdampfung | |
| 2.3.4. Wärmedurchgang des Adsorbens | 27 |
| 2.4. Stofftransport in Adsorptionsanlagen | |
| 2.4.1. Druckverlust bei Rohrströmungen | |
| 2.4.2. Diffusion und Adsorption in porösen Medien | |
| 2.5. Modellierung von Adsorptionsanlagen | |
| 3. Konzept der Adsorptionsanlage und Prüfstandsaufbau | 37 |
| 3.1 Adsorber | 38 |
| 3 2 Verdampfer | 40 |
| 3 3 Kondensator | 41 |
| 3.4 Ventile und Pumpen | 43 |
| 3.5. Prüfstand | |
| 3.6. Bilanzierung und Messgenauigkeit | 46 |
| 4. Modellierung der Adsorptionswärmepumpe | 50 |
| 4 1 Wärmeübertragerrahre | 53 |
| 4.1. Warneubertragenome | |
| 4.3 Verdampfer und Kondensator | |
| 4.4 Ventilmodell für Strömungs- und Diffusionswiderstand | 59 |
| 4.5 Wasserreservoir | |
| 5 Experimentalle Medellkelibrierung | |
| 5. Experimentene modelikanbrierung | 02 |
| 5.1. Parametrierung | |
| 5.1.1. Adsorber | |
| 5.1.2. Verdampfer | |
| 5.1.3. Kondensator. | |
| 5.1.4. Ventile und Zuleitungen | |
| 5.2. Anpassung der Kalibrierparameter | |
| 5.2.1. Wärmeübergang bei Verdampfung und Kondensation | |
| 5.2.2. Strömungswiderstände | |
| 5.2.3. Diffusionswiderstand und Wärmeübergang des Adsorbers | |
| 5.3. Bewertung der Modellgüte | |

| 6. Experimentelle Modellvalidierung | 84 |
|---|-----|
| 6.1. Robustheit gegenüber Prozessparametern | |
| 6.2. Robustheit gegenüber Materialparametern | 89 |
| 6.2.1. Modellkalibrierung für den Zeolith-Adsorber | |
| 6.2.2. Variation der Prozessparameter für den Zeolith-Adsorber | 96 |
| 6.3. Ausblick | |
| 7. Verdampferentwicklung | 101 |
| 7.1. Prüfstandaufbau und Messkonzept | |
| 7.1.1. Bilanzierung und Messgenauigkeit | |
| 7.2. Untersuchung verschiedener Rohrtypen und Beschichtungen | |
| 7.2.1. Unbeschichtete Rohre | |
| 7.2.2. Beschichtete Glattrohre | |
| 7.2.3. Beschichtete Rippenrohre | |
| 7.3. Variation des Volumenstroms und Analyse der Wärmeübergänge | |
| 7.4. Temperaturabhängigkeit und Einfluss des Wärmestroms | 117 |
| 7.5. k-Wert der benetzten Rohroberfläche | |
| 7.6. Zusammenfassung der Verdampferentwicklung | |
| 8. Einfluss des Verdampfers auf den Adsorptionsprozess | 125 |
| 8.1. Modellgestützte Analyse und experimentelle Umsetzung | |
| 8.2. Variation des kA-Werts | |
| 8.3. Einfluss auf Kälteleistung, Kältemenge und Zykluszeit | |
| 8.4. Grenzfall großer Verdampfer | |
| 8.5. Einfluss auf Verdampfungstemperatur | |
| 8.6. Zusammenfassung des Verdampfereinflusses | |
| 9. Zusammenfassung | 137 |
| Anhang | 140 |
| A.1 Stoffdaten Silicagel SG123 | 140 |
| A.2 Stoffdaten Zeolith 13X | 141 |
| A.3 Wärmetransportkoeffizienten von Adsorbentien | |
| A.4 Trägheit der Messsensoren | 144 |
| A.5 Einfluss der Abtastrate auf Ermittlung der Wärmemengen | |
| A.6 Diskretisierung der Modelle | |
| A.7 Überprüfung der Beladungsänderung mittel Messzylinder | |
| A.8 Instationärer Einfluss des Verdampferprüfstands | |
| Abkürzungsverzeichnis | 152 |
| Veröffentlichungen und studentische Arbeiten | 154 |
| Literaturverzeichnis | 155 |

1. Einleitung

Der weltweit zunehmende Wärme- und Kältebedarf sorgt für einen steigenden Primärenergieverbrauch und damit einhergehenden Ausstoß von CO₂. Dabei müssten die CO₂-Emissionen zur Eindämmung des Klimawandels eigentlich gesenkt werden [1][2]. Einen Beitrag zur Senkung der CO₂-Emissionen können Adsorptionswärmepumpen und -kälteanlagen leisten. Diese thermisch angetriebenen Anlagen ermöglichen zum Beispiel eine Verwertung sonst ungenutzter Abwärme oder die besonders effiziente Nutzung solarer Strahlungswärme. Dabei kann sowohl Wärme als auch Kälte nahezu emissionsfrei und mit einem hohen Wirkungsgrad bereitgestellt werden [3].

Ein Nachteil der Adsorptionstechnik sind allerdings die Größe der Aggregate und die derzeit hohen Anlagenkosten. Adsorptionsanlagen sind deutlich größer als konventionelle Kompressionswärmepumpen und -kältemaschinen. Zudem sind die Anlagen auf Grund der prinzipbedingt größeren Wärmeübertrager und geringen Stückzahlen wirtschaftlich oftmals noch nicht konkurrenzfähig [4].

Zur Erhöhung der ökonomischen Attraktivität und zur Senkung des Platzbedarfs von Adsorptionsanlagen konzentrieren sich die Entwicklungen auf die Steigerung des Wirkungsgrades und der Leistungsdichte. Hierbei sind vor allem die Entwicklung immer leistungsfähigerer Anlagenkonzepte [5], die Erforschung neuer Adsorptionsmaterialien [6] und die Konstruktion besserer Adsorber-Wärmeübertrager [7] zu nennen. Deutlich weniger Beachtung finden dagegen sekundäre, aber ebenso unerlässliche Komponenten wie Verdampfer und Kondensator. Zur gezielteren Anlagenentwicklung werden häufig dynamische Anlagenmodelle eingesetzt. Die Modelle der Anlagen sind hierbei oft weder mit Hilfe von Experimenten kalibriert, noch unter verschiedenen Betriebsbedingungen der Anlagen validiert worden. So verbleibt vielmals eine große Unsicherheit hinsichtlich der Verwertbarkeit der gewonnenen Daten.

Vor diesem Hintergrund wird im Rahmen der vorliegenden Dissertation die modellgestützte Entwicklung von Adsorptionswärmepumpen und –kälteanlagen auf zwei Ebenen betrachtet.

Auf Systemebene wird dazu ein dynamisches Modell einer Adsorptionsanlage erstellt, an einer Laboranlage experimentell kalibriert und unter verschiedenen Betriebsbedingungen validiert. Hierbei wird Wert auf eine akkurate und physikalisch stimmige Modellierung gelegt, sodass eine Verwendung des Modells, auch über den validierten Bereich hinaus, qualifizierte Prognosen des Anlagenverhaltens erlaubt. Eine zuverlässige Bewertung neuer Adsorbentien kann allerdings nur bei Robustheit des Modells gegenüber der Variation von Materialparametern erfolgen. Daher wird in dieser Arbeit erstmalig auch die Übertragbarkeit des Modells hinsichtlich Materialparametern durch die gezielte Variation des Adsorptionsmittels untersucht. Hierdurch eröffnet sich die Möglichkeit einer ganzheitlichen Optimierung von Prozess und Material.

Neben den Untersuchungen auf Systemebene wird in dieser Arbeit auch das Entwicklungspotenzial von Adsorptionsanlagen auf Bauteilebene aufgezeigt. Dies erfolgt am Beispiel des Verdampfers. Dieser führt auf Grund der im allgemeinen geringen Wärmeübergänge beim Verdampfungsprozess häufig zu einer Limitierung der Anlagenleistung. Trotz dieser Bedeutung ist die Verdampferentwicklung in der Vergangenheit nur unzureichend berücksichtigt worden. In jüngerer Zeit konnten jedoch durch die Nutzung des Kapillareffekts auch beim Verdampfungsprozess deutliche

Leistungssteigerungen erzielt werden. Die kapillargestützte Verdampfung wird im Rahmen der Dissertation aufgegriffen und mit Hilfe poröser Beschichtungen für alternative Wärmeübertrager-Strukturen erschlossen. So können sich zukünftig leistungsstärkere und voraussichtlich kostengünstigere Verdampfer realisieren lassen.

Zudem wird in der Arbeit die generelle Bedeutung des Verdampfers auf die Leistungsfähigkeit von Adsorptionsanlagen quantifiziert. Hierzu wird das entwickelte Modell eingesetzt, um den optimalen Messbereich für die experimentellen Untersuchungen zu eruieren und so eine gezielte Untersuchung des Einflusses auf die Gesamtanlage zu ermöglichen. Die Ergebnisse erlauben eine ausgewogene Dimensionierung des Verdampfers und die Identifikation von Betriebspunkten für eine optimale Nutzung des Anlagenpotenzials.

Die vorliegende Arbeit ist in zwei Abschnitte entsprechend der Modellierung auf Systemebene und der Verdampferentwicklung auf Bauteilebene gegliedert. Die Erläuterung der Grundlagen für beide Abschnitte und die Darlegung zum Stand der Technik erfolgt in Kapitel 2.

Anschließend folgen die Beiträge zur Modellierung, beginnend mit der Darstellung des Anlagenkonzepts und des Prüfstandaufbaus (Kapitel 3). Darauf aufbauend wird das dynamische Modell der Adsorptionsanlage in Kapitel 4 erörtert. Die experimentellen Arbeiten zur Modellkalibrierung (Kapitel 5) und Validierung gegenüber Prozess- und Materialparametern (Kapitel 6) bilden den Abschluss der Beiträge auf Systemebene.

Auf der Bauteilebene stehen experimentelle Arbeiten zur Entwicklung der beschichteten Verdampfer-Wärmeübertrager im Vordergrund (Kapitel 7). Im Anschluss erfolgt die Analyse des Verdampfereinflusses auf den Adsorptionsprozess (Kapitel 8). Für diese Untersuchungen werden sowohl die entwickelten Wärmeübertrager, als auch das validierte Modell herangezogen.

Die Zusammenfassung der gesamten Arbeit erfolgt schließlich in Kapitel 9.

2. Grundlagen und Stand der Technik

2.1. Das Adsorptionsgleichgewicht

Zum Adsorptionsgleichgewicht finden sich zahlreiche Abhandlungen in der Literatur. Die folgende Einführung basiert auf der Darstellung von Kast [8].

Der Begriff Adsorption beschreibt die Anlagerung von Molekülen aus der fluiden Phase an einen Festkörper. Bei der hier betrachteten physikalischen Adsorption erfolgt die Bindung auf Grund elektrostatischer Wechselwirkungen und Van-der-Waals-Kräften. Da das Energieniveau im adsorbierten Zustand geringer als in der fluiden Phase ist, handelt es sich bei der Adsorption um eine exotherme Reaktion.

Die Moleküle der freien Gas- oder Flüssigphase werden dabei als Adsorptiv, die der gebundenen Phase als Adsorbat bezeichnet. Für den Festkörper sind die Begriffe Adsorbens oder auch Adsorptionsmittel geläufig. Der Umkehrprozess der Adsorption, also der Übergang aus der adsorbierten in die fluide Phase, wird Desorption genannt. Die Begriffsdefinitionen sowie die genutzten Abkürzungen zur Bezeichnung der Phasen und Übergänge sind in Abbildung 2.1 illustriert.

Ein (dynamisches) Gleichgewicht zwischen fluider und adsorbierter Phase stellt sich ein, wenn die Teilchenströme der Adsorptions- und Desorptionsprozesse im Mittel gleich sind. Dann lässt sich, ähnlich zur Dampfdruckkurve beim Verdampfungs-Kondensations-Gleichgewicht, ein Zusammenhang zwischen Temperatur und Druck aufstellen. Beim Adsorptionsgleichgewicht ist der Druck p allerdings nicht nur eine Funktion der Temperatur T, sondern auch abhängig von der Beladung x des Adsorbens:

$$p = p(T, x) . \tag{2.1}$$

Die Beladung x ist dabei definiert als das Massenverhältnis von Adsorbat m_{ad} zu Adsorbens m_{ads} :

$$x := \frac{m_{\rm ad}}{m_{\rm ads}} \,. \tag{2.2}$$

Bei einer konstanten Beladung *x* des Adsorptionsmittels ergibt sich ein direkter Zusammenhang zwischen Druck *p* und Temperatur *T*, der als Isostere $p(T)|_x$ bezeichnet wird. Das Adsorptionsgleichgewicht lässt sich für verschiedene Beladungen somit wie eine Schar von Dampfdruckkurven, den Isosteren, interpretieren. Die Lage der einzelnen Isosteren wird dabei von der Beladung bestimmt.

Mittels weniger Annahmen lässt sich der funktionale Zusammenhang zwischen Druck, Temperatur und Beladung formulieren und darüber hinaus ein Bezug zur Adsorptionsenthalpie herstellen. Zwar finden sich in der Literatur dazu zahlreiche Herleitungen, jedoch werden die physikalischen Beziehungen oftmals nicht eindeutig definiert bzw. nur unvollständig dargestellt. Daher werden hier die wichtigsten Zusammenhänge nochmals aufbereitet präsentiert. Die Darstellung orientiert sich im Wesentlichen an der Arbeit von Ruthven [9].



Abbildung 2.1: Begriffsdefinition für den Phasenwechsel bei der Adsorption am Beispiel einer Zustandsgröße z in Anlehnung an Bathen [10]

Hierbei wird das Adsorptiv als Reinstoff betrachtet, der sich in der Gasphase befindet. Weiterhin wird das Adsorptionsmittel als inert angesehen. Folglich kann das Adsorbat als getrennte, 1komponentige Phase betrachtet werden. Für den Gleichgewichtszustand gilt dann die Identität der chemischen Potenziale von Adsorbat und Adsorptiv:

$$\mu_{ad} = \mu_g$$
(2.3)

Dabei ist das chemische Potenzial der Gasphase abhängig von Temperatur und Druck:

$$\mu_{g} = \mu_{g}(T, p) . \tag{2.4}$$

Bei Annahme eines idealen Gases ist die Enthalpie nur von der Temperatur abhängig

$$h_{\rm g} = h_{\rm g}(T) \tag{2.5}$$

und die Druckabhängigkeit der Entropie kann wie folgt beschrieben werden:

$$s_{\rm g}(T, p) = s_{\rm g}^{o}(T) - R \ln(p/p^{o})$$
 (2.6)

Hierbei bezeichnet s^o die Entropie bei einem frei wählbaren Bezugszustand (oftmals der Standardzustand) mit Druck p^{o} . Somit ergibt sich für das chemische Potenzial der Gasphase:

$$\mu_{g}(T, p) = h_{g}(T) - T s_{g}^{o}(T) + RT \ln(p/p^{o}) = \mu_{g}(T, p^{o}) + RT \ln(p/p^{o}).$$
(2.7)

Dahingegen ist das chemische Potenzial des Adsorbats neben Temperatur und Druck auch noch von der Beladung *x* abhängig:

$$\mu_{ad} = \mu_{ad}(T, p, x) .$$
(2.8)

Da die partielle Ableitung des chemischen Potenzials dem partiellen molaren Volumen entspricht

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{T,x} = \bar{\nu} \tag{2.9}$$

und das molare Volumen der Gasphase wesentlich größer ist, als das der adsorbierten Phase

$$v_{\rm g} \gg \overline{v}_{\rm ad} , \qquad (2.10)$$

kann die Druckabhängigkeit des chemischen Potenzials für das Adsorbat vernachlässigt werden und es ergibt sich:

$$\mu_{ad} = \mu_{ad}(T, x) = \bar{h}_{ad}(T, x) - T \bar{s}_{ad}(T, x) .$$
(2.11)

Hierbei ist zu beachten, dass die partiellen molaren Ableitungen von Enthalpie und Entropie sich auf Grund der Konzentrationsabhängigkeit nicht auf die molaren Größen reduzieren, wie es beim idealen Gas der Fall ist (vgl. Gleichung 2.7).

Durch die Gleichgewichtsbedingung (2.3) für die chemischen Potenziale der Gas-(2.7) und Adsorbatphase (2.11) reduzieren sich die drei unabhängigen Variablen *T*, *p* und *x* auf zwei unabhängige Variablen und es ergibt sich:

$$\ln \frac{p(T, x)}{p^{o}} = \mu_{ad}(T, p, x) - \mu_{g}(T, p^{o}) = \frac{\bar{h}_{ad}(T, x) - h_{g}(T)}{RT} - \frac{\bar{s}_{ad}(T, x) - s_{g}^{o}(T)}{R}.$$
 (2.12)

Man erhält also bei der Annahme eines idealen Gases und der Vernachlässigung des partiellen molaren Volumens des Adsorbats ($v_g - \bar{v}_{ad} \approx v_g$) für einen Reinstoff eine explizite Funktion des Drucks p(T, x) in Abhängigkeit von Temperatur und Beladung.

Die Enthalpiedifferenz zwischen Adsorbatphase und Gasphase wird als Adsorptionsenthalpie bezeichnet:

$$\Delta_{\text{ads}}h := \bar{h}_{\text{ad}}(T, x) - h_{\text{g}}(T) . \qquad (2.13)$$

Für Bereiche unterhalb des kritischen Punkts kann die Adsorptionsenthalpie $\Delta_{ads}h$ in Bindungs- und Verdampfungsenthalpie zerlegt werden:

$$\Delta_{\rm ads} h = h_{\rm ad} - h_{\rm g} = (h_{\rm ad} - h_{\rm fl}) - (h_{\rm g} - h_{\rm fl}) = \Delta_{\rm bond} h - \Delta_{\rm evap} h .$$
(2.14)

Die Bindungsenthalpie $\Delta_{\text{bond}} h = (h_{\text{ad}} - h_{\text{fl}})$ bezeichnet dabei die frei werdende Enthalpie beim Übergang vom flüssigen in den adsorbierten Zustand und ist vom Zahlenwert negativ. Die Verdampfungsenthalpie $\Delta_{\text{evap}} h = (h_{\text{g}} - h_{\text{fl}})$ (Zahlenwert positiv) hingegen beschreibt den Übergang vom flüssigen in den gasförmigen Zustand. Die Adsorptionsenthalpie hat entsprechend des exothermen Vorgangs ebenfalls einen negativen Zahlenwert, der auf Grund der stärkeren Bindung im adsorbierten Zustand vom Betrag größer als bei der Verdampfungsenthalpie ist.

Analog zur Enthalpiedifferenz ist die Adsorptionsentropie definiert, die wegen der großen Entropie der Gasphase ebenfalls negativ ist:

$$\Delta_{\text{ads}} s := \overline{s}_{\text{ad}}(T, x) - s_g^o(T) .$$
(2.15)

Mit diesen beiden Definitionen ergibt sich Gleichung (2.12) zu:

$$\ln \frac{p}{p^{o}} = \frac{\Delta_{ads} h}{RT} - \frac{\Delta_{ads} s}{R} .$$
(2.16)

Dabei sind sowohl die Adsorptionsenthalpie als auch die Entropie im Allgemeinen von Temperatur und Beladung abhängig.

Bildet man die partielle Ableitung nach *T*, so ergibt sich:

$$\left(\frac{\partial \ln p / p^{o}}{\partial T}\right)_{x} = \frac{\left(\frac{\partial \Delta_{ads} h}{\partial T}\right)}{RT} - \frac{\Delta_{ads} h}{RT^{2}} - \frac{\left(\frac{\partial \Delta_{ads} s}{\partial T}\right)}{R}.$$
(2.17)

Da die partiellen Ableitungen von Enthalpie und Entropie wie folgt mit der Wärmekapazität verknüpft sind [11]

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right) = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right) = c_p \tag{2.18}$$

reduziert sich die Temperaturabhängigkeit des Logarithmus von p auf:

$$\left(\frac{\partial \ln p/p^{o}}{\partial T}\right)_{x} = -\frac{\Delta_{ads}h(T, x)}{RT^{2}}$$
(2.19)

bzw.

$$\left(\frac{\partial \ln p/p^{\circ}}{\partial (-1/T)}\right)_{x} = -\frac{\Delta_{\text{ads}}h(T, x)}{R}.$$
(2.20)

Dies ist die Clausius-Clapeyron-Gleichung für das Adsorptionsgleichgewicht bei konstanter Beladung. Sie besagt, dass die Steigung der Isosteren direkt proportional zur Adsorptionsenthalpie ist. Grafisch wird dies in einem Arrhenius-Diagramm sichtbar, da dort der Druck logarithmisch gegen den negativen Kehrwert der Temperatur aufgetragen ist. Da die Adsorptionsenthalpie größer als die Verdampfungsenthalpie ist (siehe Gleichung 2.14), verlaufen die Isosteren steiler als die zugehörige Dampfdruckkurve. Die Lage der Isosteren wird dabei durch die Adsorptionsentropie bestimmt (Gleichung 2.16). Da die Anwesenheit eines Adsorptionsmittels für eine Absenkung des Dampfdrucks sorgt und somit der Druck im Adsorptionsgleichgewicht niedriger als der einer reinen flüssigen Phase ist, liegen die Isosteren unterhalb der Dampfdruckkurve (siehe Anhang: Abbildungen 1 und 2).

Zur Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichts sind über die genannten Zusammenhänge hinaus viele weiterführende bzw. speziellere Modellvorstellungen entwickelt worden. Neben rein empirisch ermittelten Relationen oder physikalisch motivierten Modellen für die Beschreibung der Wechselwirkungen gibt es Mischformen in jeglicher Couleur.

Zu den bekanntesten physikalischen Theorien zählt das klassische Adsorptionsmodell von Langmuir [12], das von einer monomolekularen Adsorption auf der Oberfläche ausgeht. Eine Weiterentwicklung für mehrschichtige Adsorption liefert das weit verbreitete BET-Modell [13]. Ein

weiteres, vielfach verwendetes Modell zur Beschreibung von Adsorptionsgleichgewichten ist das Dubinin-Modell. Es beruht auf der Potenzialtheorie von Polanyi [14] und wurde von Dubinin [15] für die Beschreibung der Adsorption in mikroporösen Materialien aufgegriffen und weiterentwickelt. Im folgenden Kapitel wird das Dubinin-Modell genauer beschrieben, da es auch in dieser Arbeit zur Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichts genutzt wird.

Bei den rein empirischen Ansätzen sind vor allem das Linearized-Potential-Model [16] und die Freundlich-Isotherme [17] zu erwähnen, die bei der Modellierung von Adsorptionsanlagen ebenfalls häufig zur Beschreibung des Gleichgewichtes eingesetzt werden.

Eine umfassendere Übersicht zu Adsorptionsmodellen gibt Kast [8].

2.1.1. Dubinin-Modell

Das Dubinin-Modell eignet sich auf Grund seiner Anpassungsfähigkeit sehr gut zur Beschreibung realer Stoffpaarungen und ist entsprechend häufig in der Literatur zu finden. Ebenso existiert eine Vielzahl an experimentell ermittelten Stoffdaten, die in Form des Dubinin-Modells dokumentiert sind; so auch, die in dieser Arbeit genutzten Adsorbentien Silicagel SG123 und Zeolith 13X. Für die spätere Modellierung der Adsorptionsanlage liefert das Gleichgewichtsmodell den Zusammenhang p(T,x) zwischen Druck, Temperatur und Beladung sowie die Adsorptionsenthalpie $\Delta_{ads}h$ zur Berechnung der Energiebilanzen. Die folgende Beschreibung des Dubinin-Modells orientiert sich an der Darstellung von Núñez [18].

Dubinin geht bei seiner Betrachtung des Adsorptionsprozesses davon aus, dass das Porenvolumen und nicht die Oberfläche das entscheidende Maß für den Gleichgewichtszustand ist. Entsprechend formuliert er eine volumetrische Beladung, wobei das Volumen des Adsorbats V_{ad} ins Verhältnis zur Masse des Adsorptionsmittels m_{ads} gesetzt wird:

$$W = \frac{V_{\rm ad}}{m_{\rm ads}} \,. \tag{2.21}$$

Über die Masse des Adsorbats m_{ad} kann der Zusammenhang zur Beladung x hergestellt werden:

$$W = \frac{V_{\rm ad}}{m_{\rm ad}} \frac{m_{\rm ad}}{m_{\rm ads}} = \frac{x}{\rho_{\rm ad}(T)} \,. \tag{2.22}$$

Dabei ist $\rho_{ad} = V_{ad}/m_{ad}$ die Dichte der adsorbierten Phase, die für den unterkritischen Bereich über die Dichte der gesättigten Flüssigkeit genähert werden kann [19].

Als Adsorptionspotenzial *A* definiert Dubinin nun die Differenz zwischen dem chemischen Potenzial der gesättigten Flüssigkeit und dem Adsorbat. Dies entspricht bis auf das Vorzeichen der freien Bindungsenthalpie (Übergang von flüssig nach adsorbiert, s. auch Gleichung 2.14). Ähnlich dem Vorgehen im Kapitel 2.1 zum Adsorptionsgleichgewicht kann die Differenz des chemischen Potenzials durch den Logarithmus des Sattdampfdrucks ausgedrückt werden (vgl. Gleichung 2.12):

$$A := \mu_{\rm fl}(T, p_{\rm sat}) - \mu_{\rm ad}(T, p, x) = -\Delta_{\rm bond} g(T, p, x) = RT \ln \frac{p_{\rm sat}}{p}.$$
(2.23)

Die zentrale Annahme in Dubinins Theorie ist nun, dass das gefüllte Porenvolumen W nur eine Funktion des Adsorptionspotenzials A ist und nicht explizit von der Temperatur abhängt:

$$W = W(A) \text{ mit } \left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_A = 0.$$
 (2.24)

Die Temperaturabhängigkeit von W (siehe Gleichung 2.22) ergibt sich somit lediglich über die Temperaturabhängigkeit des Adsorptionspotenzials A. Dieser funktionale Zusammenhang zwischen Porenvolumen W und Adsorptionspotenzial A wird Charakteristische Kurve genannt. Dabei ist die Temperaturinvarianz eine Annahme, die keine fundierte theoretische Grundlage hat und einen der größten Kritikpunkte an der Theorie darstellt [9][20]. Experimentell wird die Annahme der Temperaturinvarianz jedoch häufig bestätigt, sodass die Verwendung des Dubinin-Modells für viele reale Stoffpaarungen praktikabel ist. Eine weiterführende Diskussion zur Gültigkeit des Dubinin-Modells ist in der Dissertation von Núñez [18] zu finden.

Zur Beschreibung der Charakteristischen Kurve existieren verschiedene, theoretisch begründete Ansätze. Die bekanntesten sind: Dubinin-Radushkevich [21], Dubinin-Asthakov [22] und Dubinin-Stöckli [23]. Reale Stoffpaarungen lassen sich damit allerdings oftmals nur unzureichend beschreiben [24], sodass vielfach ein empirischer Ansatz zur Darstellung der Charakteristischen Kurve gewählt wird. Hierbei sind einige Voraussetzungen an die Funktion zu stellen, damit physikalisch sinnvolle Ergebnisse erzielt werden. So muss die Funktion stetig und differenzierbar sein und das Porenvolumen mit zunehmendem Adsorptionspotenzial streng monoton fallen [24] [18]. Dadurch ist auch die mathematische Umkehrbarkeit der Charakteristischen Kurve W(A) zu A(W) gegeben. Diese ist essentiell, damit eine eindeutige Bestimmung des Gleichgewichtsdrucks erfolgen kann. Mit Gleichung 2.22 und 2.23 sowie der Umkehrfunktion A(W) ergibt sich für den Druck folgende Abhängigkeit von Beladung x und Temperatur T:

$$p = p_{\text{sat}} \exp\left(-\frac{A(W(x,T))}{RT}\right).$$
(2.25)

Die Bestimmung der Adsorptionsenthalpie kann ebenfalls direkt über die Charakteristische Kurve erfolgen. Da das Adsorptionspotenzial nach Dubinins Definition den Übergang vom adsorbierten in den gesättigten flüssigen Zustand beschreibt, lässt sich daraus die Bindungsenthalpie bestimmen:

$$\Delta_{bond} h = \Delta_{bond} g + T \Delta_{bond} s = -A + T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{p,x}.$$
(2.26)

Die partielle Ableitung des Adsorptionspotenzials nach der Temperatur kann wiederum durch folgenden Zusammenhang beschrieben werden [18]:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{p,x} = \alpha \left(\frac{\partial A}{\partial \ln W}\right)_T.$$
(2.27)

Wobei a der thermische Ausdehnungskoeffizient des Adsorbats ist

$$\alpha = -\frac{1}{\rho_{ad}} \frac{\partial \rho_{ad}}{\partial T}$$
(2.28)

und, wie zuvor die Dichte, ebenfalls durch die Stoffdaten von flüssigem Wasser genähert wird.

Damit lässt sich unter Zuhilfenahme von Gleichung 2.14 schließlich die Adsorptionsenthalpie aus dem Adsorptionspotenzial bestimmen:

$$\Delta_{\rm ads} h = -A + T \alpha \left(\frac{\partial A}{\partial \ln W} \right)_T - \Delta_{\rm evap} h .$$
(2.29)

2.2. Der Adsorptionswärmepumpenprozess

Wärmepumpenprozesse transferieren Wärme von einem niedrigen auf ein höheres Temperaturniveau. Technisch wird die Wärmeaufnahme durch die Verdampfung eines Kältemittels und die Wärmeabgabe durch die anschließende Kondensation auf einem höheren Druckniveau realisiert. Die Erhöhung des Temperaturniveaus ist durch die Kopplung von Verdampfungs- und Kondensationstemperatur über die Dampfdruckkurve des Kältemittels gegeben [25].

Bei Adsorptionswärmepumpen wird die Druckerhöhung nicht mechanisch, wie bei Kompressionswärmepumpen, sondern thermisch mit Hilfe eines Adsorbers umgesetzt. Man spricht hierbei auch von thermischer Verdichtung. Ein weiterer Unterschied ist der zyklische, nicht-kontinuierliche Ablauf des thermischen Wärmepumpenprozesses. Die folgende Beschreibung der Prozessphasen eines Zyklus orientiert sich an der Darstellung von Stricker [26].

Im Grundaufbau besteht eine Adsorptionswärmepumpe aus einem Adsorber, der über Dampfventile mit einem Verdampfer und einem Kondensator verbunden ist. Zudem gibt es eine Drossel, um das Kältemittel vom Kondensator zurück in den Verdampfer zu leiten (siehe Abbildung 2.2). Ohne Einschränkung der Allgemeinheit erfolgt die weitere Beschreibung des Prozesses der Einfachheit halber für das Kältemittel Wasser, das im Rahmen dieser Arbeit genutzt wurde.

Während Verdampfer und Kondensator über den Zyklus jeweils eine konstante Temperatur von T_V und T_K aufweisen, wird die Temperatur des Adsorbers zyklisch zwischen der Adsorptionstemperatur T_{Ads} und Desorptionstemperatur T_{Des} variiert. In realen Prozessen sind Adsorptions- und Kondensationstemperatur oftmals gleich, da beide Bauteile Wärme an dasselbe Reservoir abgeben. In diesem Fall besitzen Adsorptionswärmepumpenprozesse nur drei statt möglicher vier Temperaturniveaus. Der ideale Verlauf, entlang von Isosteren und Isobaren, eines solchen Prozesses ist im Isosteren-Diagramm (Abbildung 2.3) eingezeichnet.

Ausgehend vom Endzustand der Desorption (Zustand 1) werden nun die einzelnen Phasen eines idealen Zyklus erörtert:

isostere Abkühlung (1→2): Die minimale Beladung x_{min} des Adsorptionsmittels (T_{Des}) im Prozess ist in Zustand 1 erreicht und die Abkühlung (Q_{AK}) des Adsorbers kann erfolgen. Diese findet bei geschlossenen Ventilen statt, sodass nur der wenige, im Behälter vorhandene, Wasserdampf adsorbiert werden kann. Die Abkühlung geschieht somit bei nahezu konstanter Beladung (isoster) bis der Verdampferdruck p_{sat}(T_V) bei T_{AK} erreicht wird.



Abbildung 2.2: Prozessphasen eines Zyklus einer Adsorptionswärmepumpe



Abbildung 2.3: Idealer Adsorptionswärmepumpen-Zyklus im Isosteren-Diagramm in Anlehnung an Núñez [18]

- isobare Adsorption (2→3): Durch Öffnen des Ventils zum Verdampfer strömt in dieser Phase Wasserdampf zum Adsorber. Unter weiterer Wärmeabfuhr (Q_{ads}) findet hierbei die Adsorption statt. Diese Prozessphase läuft isobar bei p_{sat}(T_V) ab, da durch die Verdampfung (Q_V) das Druckniveau aufrechterhalten wird. Die Adsorption endet sobald die minimale Temperatur (T_{Ads}) im Adsorber erreicht ist und kein weiterer Wasserdampf bei dem vorliegenden Druck adsorbiert werden kann.
- isostere Aufheizung $(3\rightarrow 4)$: Das Adsorptionsmittel (T_{Ads}) besitzt nun die maximale Wasserbeladung x_{max} im Prozess. Während der Aufheizung (Q_{AH}) sind die Ventile zu Verdampfer und Kondensator geschlossen, sodass der desorbierte Wasserdampf nicht aus dem Adsorberbehälter entweichen kann und zu einem Druckanstieg führt. Die Beladung bleibt auf Grund der geringen desorbierten Wassermenge quasi konstant. Die Aufheizphase endet, sobald das Druckniveau des Kondensators $p_{sat}(T_K)$ bei T_{AH} erreicht ist und das Ventil zwischen Adsorber und Kondensator öffnet.
- isobare Desorption (4→1): Durch weitere Wärmezufuhr (Q_{Des}) kommt es zur Desorption des Adsorptionsmittels. Da das Ventil zum Kondensator geöffnet ist, entweicht der desorbierte Wasserdampf und schlägt sich im Kondensator nieder (Q_K). Diese Prozessphase verläuft daher ebenfalls isobar p_{sat}(T_K) und endet sobald die maximale Temperatur (T_{Des}) erreicht wird und kein Wasser mehr aus dem Adsorbens austritt.

Über einen Zyklus wird das Kältemittel Wasser somit vom Verdampfer über den Adsorber in den Kondensator transportiert. Um den Kältemittelkreislauf zu schließen, muss das Wasser über die Drossel wieder zurück in den Verdampfer geleitet werden. Je nach Anforderung des Prozesses kann dies entweder kontinuierlich oder periodisch erfolgen.

Zur Ermittlung der Leistungszahl (COP: Coefficient Of Performance) einer Adsorptionsanlage sind die umgesetzten Wärmemengen über einen kompletten Zyklus zu betrachten: Neben der aufgenommenen Wärme Q_V im Verdampfer und der abgegebenen Wärme im Kondensator Q_K , treten Wärmeströme am Adsorber auf. Während der Abkühl- und Adsorptionsphase wird Wärme vom Adsorber abgegeben und während der Aufheiz- und Desorptionsphase aufgenommen. Die aufgenommene Wärme entspricht der benötigten Antriebsenergie der Adsorptionswärmepumpe. Anders als bei Kompressionswärmepumpen muss jedoch keine elektrische oder mechanische Arbeit zum Betrieb der Anlage aufgebracht werden; abgesehen von Nebenaggregaten wie Pumpen und Ventilen, deren Leistungsaufnahme hier vernachlässigt wird. Die abgegebene Wärme des Adsorbers kann zudem für die Wärmepumpenanwendung genutzt werden.

Für eine Adsorptionswärmepumpe ergibt sich somit folgende Leistungszahl:

$$\operatorname{COP}_{WP} = \frac{\mathcal{Q}_{K} + \mathcal{Q}_{AK} + \mathcal{Q}_{Ads}}{\mathcal{Q}_{AH} + \mathcal{Q}_{Des}}.$$
(2.30)

Mit der Energiebilanz um einen gesamten Wärmepumpenzyklus (vergleiche Abbildung 2.2)

$$Q_{\rm K} + Q_{\rm AK} + Q_{\rm Ads} = Q_{\rm V} + Q_{\rm AH} + Q_{\rm Des}$$

$$(2.31)$$

folgt

$$COP_{WP} = \frac{Q_{V} + Q_{AH} + Q_{Des}}{Q_{AH} + Q_{Des}} = 1 + \frac{Q_{V}}{Q_{AH} + Q_{Des}} = 1 + COP_{KM}.$$
 (2.32)

Die Leistungszahl einer Adsorptionswärmepumpe ist somit um 1 größer als die einer Adsorptionskältemaschine, da dort nur die aufgenommene Wärme im Verdampfer als Nutzen zu sehen ist:

$$\operatorname{COP}_{\mathrm{KM}} = \frac{Q_{\mathrm{V}}}{Q_{\mathrm{AH}} + Q_{\mathrm{Des}}}.$$
(2.33)

Ein Vergleich der hier definierten Leistungszahlen mit dem Carnot-Wirkungsgrad von thermisch angetriebenen Wärmepumpen ist in den Arbeiten von Meunier [27] und Núñez [18] zu finden.

Zur Charakterisierung von Adsorptionsanlagen dienen neben den Leistungszahlen auch die Leistungsdichten für Wärme- und Kälteanwendungen. Die Leistungsdichten werden dabei häufig auf die Masse des eingesetzten Adsorptionsmittels bezogen und für die Zeitdauer Δt_{Zyklus} eines vollständigen Zyklus ermittelt.

Somit ergibt sich für die spezifische Heizleistung (Specific Heating Power)

$$SHP = \frac{(Q_{K} + Q_{AK} + Q_{Ads})/\Delta t_{Zyklus}}{m_{ads}}$$
(2.34)

und für die spezifische Kühlleistung (Specific Cooling Power)

$$SCP = \frac{Q_V / \Delta t_{Zyklus}}{m_{ads}}.$$
 (2.35)

Zur Diskussion des Einflusses von Prozess- und Materialparametern auf die Leistungszahlen und Leistungsdichten sind die einzelnen Wärmemengen weiter aufzuschlüsseln. Dies ist hier exemplarisch für die Leistungszahl einer Kältemaschine vorgeführt:

Die umgesetzte Wassermasse Δm in einem Zyklus ergibt sich aus der Adsorbensmasse m_{ads} und der Beladungsänderung Δx :

$$\Delta m = m_{\rm ads} \Delta x \ . \tag{2.36}$$

Damit lässt sich wiederum die Verdampfungswärme Q_V berechnen:

$$Q_{\rm V} = \Delta m \Delta_{\rm evap} h = m_{\rm ads} \Delta x \Delta_{\rm evap} h .$$
(2.37)

Die zur Aufheizung des Adsorbers notwendige Wärme Q_{AH} ergibt sich aus der Gesamtwärmekapazität C_{Ads} des Adsorbers inklusive Wärmeträgermedium, Wärmeübertrager und Adsorbens und dem Temperaturhub ΔT des Adsorbers:

$$Q_{\rm AH} = C_{\rm Ads} \Delta T \,. \tag{2.38}$$

Die Adsorptionswärme Q_{Ads} folgt direkt aus der adsorbierten Wassermasse Δm und der Adsorptionsenthalpie $\Delta_{ads}h$:

$$Q_{\rm Ads} = \Delta m \,\Delta_{\rm ads} \,h = m_{\rm ads} \,\Delta x \,\Delta_{\rm ads} \,h \,. \tag{2.39}$$

Damit ergibt sich die Leistungszahl einer Kältemaschine nach Gleichung 2.33 zu:

$$\operatorname{COP}_{\mathrm{KM}} = \frac{m_{\mathrm{ads}} \Delta x \,\Delta_{\mathrm{evap}} h}{C_{\mathrm{Ads}} \Delta T + m_{\mathrm{ads}} \Delta x \,\Delta_{\mathrm{ads}} h} \,.$$
(2.40)

Zur Erzielung hoher Leistungszahlen sind nach Gleichung 2.40 demnach hohe Beladungsänderungen und eine geringe Wärmekapazität des Adsorbers vorteilhaft. Dabei führen geringe Differenzen zwischen Verdampfungstemperatur $T_{\rm V}$ und Adsorptionstemperatur $T_{\rm Ads}$ sowie ein großer Temperaturhub des Adsorbers ($T_{\rm Des} - T_{\rm ads}$) zu größeren Beladungsänderungen (vgl. Abbildung 2.3). Die Wahl der Temperaturen ist jedoch oftmals eingeschränkt und typischerweise durch die Anwendung vorgegeben. Die Wärmekapazität des Adsorbers hingegen ist größtenteils ein Ergebnis des Anlagendesigns und somit durchaus beeinflussbar. Die Reduktion der Wärmekapazität führt in der Regel allerdings zu kleinflächigen Wärmeübertragern mit entsprechend niedrigen Wärmeübergängen und somit zur Limitierung der Anlagenleistung.

Der Zielkonflikt zwischen Wirkungsgrad und Leistungsdichte zeigt sich für Adsorptionsanlagen auch bei der Zykluszeit [28]. In lange Zyklen wird das Adsorptionsgleichgewicht besser erreicht, was zu einer größeren Beladungsbreite und damit höherem Wirkungsgrad führt. Kurze Zyklen erhöhen dagegen die durchschnittliche Leistung, da systembedingt die Leistungen zu Beginn eines Zyklus deutlich höher sind als gegen Ende (siehe zum Beispiel Abbildung 5.6).

Eine weitere Möglichkeit zur Verbesserung des Wirkungsgrads von Adsorptionsanlagen stellt die Rückgewinnung der sensiblen Wärmen dar. Hierzu werden immer mehrere Adsorber benötigt, sodass die Wärme zwischen diesen ausgetauscht werden kann. Zur Wärmerückgewinnung sind verschiedene Konzepte entwickelt worden, von denen hier nur die bekanntesten erwähnt seien: Beim Thermal-Wave-Verfahren [29][30][31] erfolgt eine serielle Verschaltung aller Wärmeübertrager und es bilden sich auf Grund niedriger Strömungsgeschwindigkeiten hohe Temperaturgradienten über den Bauteilen aus. Die Wärmerückgewinnung erfolgt am Ende der Zyklen über eine Strömungsumkehr des Wärmeträgermediums. Durch die Kaskadierung von Adsorbern [26][32] [33][34] kann ebenfalls eine Wärmerückgewinnung erfolgen. Hierbei können hohe Strömungsgeschwindigkeiten mit guten Wärmeübergängen umgesetzt werden, jedoch ist der Verschaltungsaufwand der Bauteile deutlich größer. Beim Mass-Recovery-Konzept [31][35][36] hingegen erfolgt die Wärmerückgewinnung nicht über die Wärmeübertrager, sondern über einen Dampfaustausch durch die direkte Kopplung der Adsorberbetten. Hierdurch können gleichzeitig der Wirkungsgrad und die Leistungsdichte erhöht werden.

2.3. Wärmetransport in Adsorptionsanlagen

In Adsorptionsanlagen kommen im Wesentlichen drei verschiedene Wärmeübertrager zum Einsatz: Verdampfer, Kondensator und Adsorber. Trotz ihrer Diversität können die wesentlichen Eigenschaften einheitlich beschrieben werden. So ist der Wärmestrom \dot{Q} durch einen Wärmeübertrager für einen stationären Zustand allgemein über folgenden Zusammenhang beschrieben, der gleichzeitig die Definition des Wärmedurchgangskoeffizienten *k* darstellt:

$$Q = k \ A \Delta T \,. \tag{2.41}$$

Dabei bezeichnet *A* eine beliebig definierbare Wärmeübertragungsfläche und ΔT die Temperaturdifferenz zwischen beiden Seiten des Wärmeübertragers. Sind die Temperaturen über die Wärmeübertragerfläche nicht konstant, so muss eine mittlere logarithmische Temperaturdifferenz $\Delta_{\ln}T$ zur Berechnung des Wärmedurchgangs verwendet werden [37]. Bei Verdampfungs- und Kondensationsprozessen kann die Temperatur der Dampfphase T_g auf der Außenseite des Wärmeübertragers oftmals als konstant angenommen werden, sodass sich die logarithmische Temperaturdifferenz zu

$$\Delta_{\ln}T = \frac{T_{ein} - T_{aus}}{\ln \frac{T_{ein} - T_g}{T_{aus} - T_g}}$$
(2.42)

ergibt. T_{ein} und T_{aus} bezeichnen dabei die Temperaturen des Wärmeträgerfluids am Ein- und Austritt auf der Innenseite des Wärmeübertragers.

Der Gesamtwärmedurchgang eines Wärmeübertragers lässt sich weiterhin in drei Anteile zerlegen [37]: den Wärmeübergang auf der Innenseite (i), die Wärmeleitung durch die Wand und schließlich den Wärmeübergang auf der Außenseite (a). Damit ergibt sich:

$$k A = \left(\frac{1}{\alpha_{i}A_{i}} + \frac{\ln(d_{a}/d_{i})}{2\pi L\lambda} + \frac{1}{\alpha_{a}A_{a}}\right)^{-1}.$$
(2.43)

Hierbei ist für den Wärmeleitungsterm ein einfaches Rundrohr zugrunde gelegt worden, da alle Wärmeübertrager in dieser Arbeit auf dieser Geometrie basieren. Die Wärmeleitung ist dabei maßgeblich durch die Wärmeleitfähigkeit λ der Rohrwand bestimmt. Als geometrische Faktoren gehen der Innen- (d_i) und Außendurchmesser (d_a) sowie die Rohrlänge L ein. Gemeinsam ist allen drei Wärmeübertragern darüber hinaus der konvektive Wärmeübergang der Rohrströmung auf der Innenseite. Der Wärmeübergangskoeffizient α_i ist dabei von Faktoren wie z.B. der Struktur und Materialbeschaffenheit des Rohrs, der Strömungsgeschwindigkeit und den physikalischen Eigenschaften des Wärmeträgerfluids abhängig. Auf Grund der Komplexität ist eine Bestimmung des Übergangskoeffizienten oft nur empirisch möglich und eine Beschreibung erfolgt mit Hilfe dimensionsloser Kennzahlen.

Der Wärmeübergang auf der Außenseite unterscheidet sich hingegen bei den drei Wärmeübertragern deutlich voneinander. Während bei Verdampfung und Kondensation Phasenübergänge an der Oberfläche der Wärmeübertrager stattfinden, handelt es sich beim Adsorber um einen Wärmeübergang an einen Feststoff; bei Adsorptionsanlagen oftmals an ein Granulat. Im Gegensatz zur Verdampfung und Kondensation wird die Adsorptionsenthalpie im Adsorptionsmittel freigesetzt bzw. aufgebracht und nicht an der Oberfläche des Wärmeübertragers.

Die grundlegenden Mechanismen und Zusammenhänge der erwähnten Wärmeübergänge sind in den folgenden Unterkapiteln 2.3.1 bis 2.3.4 erläutert, wobei insbesondere die speziellen Anforderungen und aktuellen Entwicklungen bei Verdampfern für Adsorptionswärmepumpen vertieft werden.

2.3.1. Wärmeübergang von Rohrströmungen

Der Wärmeübergangskoeffizient einer Rohrströmung lässt sich mit Hilfe der Nußelt-Zahl berechnen [37]. Die Nußelt-Zahl setzt den Wärmeübergang an der Rohrwand mit dem Übergangskoeffizienten α_i ins Verhältnis zur Wärmeleitung durch die ruhend angenommene Flüssigkeitsschicht mit der Wärmeleitfähigkeit λ_{fl} und der charakteristischen Länge, dem Rohrinnendurchmesser d_i :

$$Nu = \frac{\alpha_{\rm i} d_{\rm i}}{\lambda_{\rm fl}} \,. \tag{2.44}$$

Die Nußelt-Zahl selbst wird empirisch ermittelt und mit Hilfe von Reynolds-Zahl *Re* und Prandtl-Zahl *Pr* ausgedrückt:

$$Nu = Nu(Re, Pr). \tag{2.45}$$

Dabei stellt die Reynolds-Zahl das Verhältnis von Trägheits- zu Zähigkeitskräften über den Quotienten von Dichte ρ_{fl} , Strömungsgeschwindigkeit v und Innendurchmesser d_i zu dynamischer Viskosität η des Fluids dar und beschreibt die Turbulenz einer Strömung:

$$Re = \frac{\rho_{\rm fl} v d_{\rm i}}{\eta} \,. \tag{2.46}$$

Die Prandtl-Zahl hingegen ist eine reine Stoffgröße, die oftmals stark temperaturabhängig ist. Sie setzt Impulstransport und Wärmeleitung ins Verhältnis und lässt sich aus der dynamischen Viskosität η , der isobaren Wärmekapazität c_p und der Wärmeleitfähigkeit λ_{fl} berechnen:

$$Pr = \frac{\eta c_p}{\lambda_{\rm fl}} \,. \tag{2.47}$$

Mit Hilfe dieser drei dimensionslosen Kennzahlen sind für eine Vielzahl von Rohrströmungen empirische Korrelationen zur Bestimmung des Wärmeübergangskoeffizienten ermittelt worden.

Eine der am häufigsten verwendeten Korrelationen zur Bestimmung des Wärmeübergangs einer voll ausgebildeten turbulenten Rohrströmung (Re > 10.000) für gerade Rohrstücke ist die Gleichung von Dittus-Boelter [38]:

$$Nu = 0.023 \, Re^{0.8} \, Pr^n \, . \tag{2.48}$$

Der Exponent n der Prandtl-Zahl liegt je nach Anwendung zwischen 0,3 und 0,4. Mit der Dittus-Boelter-Relation lässt sich der Wärmeübergang für viele Rohrströmungen mit einer Genauigkeit von ca. 25% bestimmen.

Für Flüssigkeiten mit einer starken Temperaturabhängigkeit der Stoffwerte ist in Anlehnung an Gleichung 2.44 eine erweiterte Korrelation für Glattrohre von Sieder und Tate [39] entwickelt worden. Diese berücksichtigt die unterschiedliche Viskosität des Fluids auf Grund der Temperaturunterschiede von Hauptströmung T_{fl} und Rohrwand T_{W}

$$Nu = C_{\rm ST} R e^{0.8} P r^{1/3} \left(\frac{\eta (T_{\rm fl})}{\eta (T_{\rm W})} \right)^{0.14}$$
(2.49)

und ist gültig für turbulente Strömungen in geraden Rohrstrecken mit

$$0,7 < Pr < 16.000$$
; $Re > 10.000$; $C_{\rm ST} = 0,027$. (2.50)

Durch Anpassung der Sieder-Tate-Konstanten C_{ST} kann zudem der Einfluss von verschiedenen Innenstrukturen (z.B. Stege) auf den Wärmeübergang abgebildet werden [40]. Zur Berechnung der Reynolds-Zahl wird bei dieser Korrelation der Rohrinnendurchmesser ohne Stege herangezogen. Je nach Art der Innenstege nimmt die Konstante C_{ST} Werte von bis zu 0,078 an [41], was die starke Verbesserung des Wärmeübergangs gegenüber Glattrohren mit $C_{ST} = 0,027$ deutlich macht.

Da die Temperaturdifferenz zwischen Rohrwand und Rohrströmung auf Grund des geringen Wärmeübergangs zum Adsorptionsmittel gering ist (vgl. Kapitel 5.1.1), wird im Rahmen dieser Arbeit der ursprünglich von Sieder und Tate eingeführte Faktor zur Beschreibung der unterschiedlichen Viskosität vernachlässigt und Gleichung 2.49 vereinfacht sich zu:

$$Nu = C_{\rm ST} R e^{0.8} P r^{1/3} . (2.51)$$

Neben geraden Rohrstrecken werden in dieser Arbeit auch Rohrwendeln als Wärmeübertrager eingesetzt. Hier treten wegen der Krümmung der Wendel Zentrifugalkräfte bei der Rohrströmung auf. Durch die Zentrifugalkräfte kommt es zu einer Sekundärströmung, die wiederum den Wärmeübergang verbessert. Die Intensität der Sekundärströmung und somit die Vergrößerung des Wärmedurchgangs ist vom Verhältnis des Rohrinnendurchmessers d_i zum Durchmesser der Rohrwendel D_{Wendel} abhängig [42].

Für turbulente Rohrströmungen mit Re>22.000 gilt nach Schmidt [43] folgender Zusammenhang:

$$Nu = \frac{\xi/8 \, Re \, Pr}{1 + 12.7 \, \sqrt{\xi/8} (Pr^{2/3} - 1)} \tag{2.52}$$

mit

$$\xi = \frac{0.3164}{Re^{0.25}} + 0.03 \left(\frac{d_{i}}{D_{\text{Wendel}}}\right)^{0.5}.$$
 (2.53)

Bei dieser Korrelation ist im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls ein Korrekturfaktor zur Beschreibung der unterschiedlichen Viskosität bei hohen Temperaturunterschieden zwischen Fluid und Rohrwand vernachlässigt worden.

2.3.2. Kondensation

Kondensation bezeichnet die Verflüssigung eines Dampfes, die technisch zumeist an einer Oberfläche realisiert wird. Damit Kondensation auftritt, muss die Temperatur der Oberfläche unterhalb der Sättigungstemperatur des Dampfes liegen.

Man unterscheidet grundsätzlich zwischen zwei Arten der Kondensation, die von der Benetzung der Oberfläche abhängen. Entsteht das Kondensat in Form von Tropfen und läuft von der Oberfläche

ab, ohne diese vollständig zu benetzen, so spricht man von Tropfenkondensation. Die Wärmeübergänge bei der Tropfenkondensation sind sehr hoch, da die Wärmeübertragung direkt an der blanken Oberfläche ohne isolierenden Wasserfilm stattfinden kann. Technisch ist es jedoch sehr aufwendig, eine Benetzung der Oberfläche zu verhindern, sodass in den meisten Wärmeübertragern die Filmkondensation genutzt wird [37]. Hierbei bildet sich ein Wasserfilm auf der Oberfläche und benetzt diese vollständig. Zwar liegen die Wärmeübergangskoeffizienten gegenüber der Tropfenkondensation etwa eine Größenordnung niedriger, jedoch ist der Kondensationsvorgang stabil und kann somit zuverlässig genutzt werden.

Eine theoretische Beschreibung des Wärmeübergangs bei der Filmkondensation ist erstmals von Nußelt [44] angegeben worden. Ein limitierender Einfluss ist nach der Nußeltschen Wasserhauttheorie die Wärmeleitung durch den sich bei der Kondensation bildenden Wasserfilm. Für ein waagerechtes Rohr mit kreisförmigen Querschnitt kann der mittlere Wärmeübergangskoeffizient bei der Kondensation auf der Außenseite wie folgt beschrieben werden [37]:

$$\alpha_{a} = 0.959 \lambda_{fl} \left(\frac{\rho_{fl}(\rho_{fl} - \rho_{g}) g L}{\eta_{fl} \dot{m}} \right)^{1/3}.$$
(2.54)

Dabei bezeichnen λ_{fl} , η_{fl} und ρ_{fl} die Wärmeleitfähigkeit, dynamische Viskosität und Dichte des flüssigen Kondensats, ρ_g die Dichte des Dampfes, *g* die Erdbeschleunigung und *L* die Länge des Rohres. Der Wärmewiderstand des Wasserfilms wird durch die direkte Proportionalität des Wärmeübergangs zur Wärmeleitfähigkeit deutlich. Aber auch der Einfluss der Filmdicke lässt sich aus der Gleichung ableiten: Je größer der Dampf- bzw. Kondensatmassenstrom *m* ist, umso dicker wird der Wasserfilm auf dem Rohr und entsprechend geringer der Wärmeübergang.

Für den technisch häufig realisierten Fall untereinander liegender Rohre muss eine Korrektur des Wärmeübergangskoeffizienten vorgenommen werden. Das Abtropfen des Kondensats der oberen Rohre führt zu dickeren Wasserfilmen auf den unten liegenden Rohrstücken. Der dadurch schlechtere Wärmeübergang wird andererseits durch die verstärkte Konvektion teilweise wieder aufgehoben. Für eine Anzahl n untereinander angeordneter Rohre gibt Nußelt folgenden Korrekturfaktor an:

$$\alpha_n = \alpha n^{-1/4} \,. \tag{2.55}$$

2.3.3. Verdampfung

Als Verdampfung wird der Übergang eines Fluids von der flüssigen in die gasförmige Phase bezeichnet. Die Verdampfung stellt somit den Umkehrprozess zur Kondensation dar.

Der Wärmeübergang bei der Verdampfung hängt neben den Eigenschaften des Fluids im Wesentlichen von der Wandüberhitzung, d.h. der Temperaturdifferenz zwischen Wärmeübertragerwand und Sattdampftemperatur, ab. Je nach Wandüberhitzung kommen nach Nukiyama [45] verschiedene Verdampfungsmechanismen zum Tragen (Abbildung 2.4). Bei einer niedrigen Wandüberhitzung ist der Verdampfungsprozess durch Wärmeleitung und natürliche Konvektion der Flüssigkeit geprägt, die Verdampfung findet an der Flüssigkeitsoberfläche statt. Da bei diesem



Abbildung 2.4: Wärmestromdichte verschiedener Verdampfungsmechanismen in Abhängigkeit der Wandüberhitzung nach Nukiyama [45]

sogenannten stillen Sieden wenig konvektive Anteile zur Verdampfung beitragen, sind die Wärmeübergangskoeffizienten gering und oftmals durch die Wärmeleitfähigkeit des Mediums bestimmt. So liegen die Wärmeübergangskoeffizienten beim Sieden von Wasser unter Atmosphärendruck etwa zwischen 500 W/m²K und 2000 W/m²K [46][47]. Bei höheren Wandüberhitzungen kommt es zur Dampfblasenbildung am Wärmeübertrager, die eine deutlich stärkere Konvektion mit sich bringt und den Wärmeübergang um mehrere Größenordnungen erhöhen kann. Noch größere Wärmeübergänge sind im Bereich des Filmsiedens möglich. Da sich ein Dampffilm zwischen Wärmeübertrager und Flüssigkeit bildet, treten sehr hohe Wandüberhitzungen auf, die schnell zu einer Materialzerstörung führen können. In technischen Anwendungen wird daher meist der Mechanismus des Blasensiedens genutzt [37], der ausreichende Wärmeübergangskoeffizienten bei akzeptabler Materialbelastung bietet.

In Adsorptionsanlagen kann jedoch der Mechanismus des Blasensiedens oftmals nicht genutzt werden. In diesen Anlagen wird auf Grund des hohen Adsorptionspotenzials, der Verfügbarkeit und Umweltfreundlichkeit vielfach das natürliche Kältemittel Wasser (R718) eingesetzt [48][49]. Nachteilig ist aber, dass Wasser im Vergleich zu anderen Kältemitteln einen sehr geringen Dampfdruck und eine flache Dampfdruckkurve hat. Bei typischen Verdampfungstemperaturen zwischen 5°C und 20°C liegt der Dampfdruck bei 8,7 bis 23,4 mbar. Bei diesen Bedingungen sind die Verdampfungseigenschaften von Wasser ungünstig. Der notwendige Überdruck Δp zum entstehen von Dampfblasen mit einem Blasenradius *r* beträgt näherungsweise [42]:

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r} \,. \tag{2.56}$$

Hierbei bezeichnet σ die Oberflächenspannung des Wassers und der Radius *r* ist durch geeignete Vertiefungen in der Oberfläche des Wärmeübertragers bestimmt. Aufgrund der geringen Steigung der Dampfdruckkurve dp/dT ist eine entsprechend hohe Wandüberhitzung ΔT notwendig, damit

Blasen an der Oberfläche des Wärmeübertragers entstehen können. Experimentelle Untersuchungen belegen, dass Blasensieden von Wasser bei Drücken unterhalb von 40 mbar erst bei Wandüberhitzungen von mehr als 20 K zu erwarten ist [50].

In Sorptionsanlagen wird allerdings eine Verdampfung mit geringer Temperaturdifferenz angestrebt, um eine möglichst hohe Verdampfungstemperatur zu realisieren. Dies ist vorteilhaft für den Adsorptionsprozess, da die Verdampfungstemperatur maßgeblich den Dampfdruck in der Anlage während der Adsorptionsphase bestimmt. Der Dampfdruck wiederum hat einen großen Einfluss auf das Adsorptionsgleichgewicht und den Wirkungsgrad der Anlage: Mit höherem Dampfdruck verschiebt sich das Adsorptionsgleichgewicht hin zu höheren Beladungen (s. Abbildung 1 im Anhang). Damit vergrößert sich nicht nur die Beladungsbreite, sondern auch das treibende Potenzial des Adsorptionsprozesses. Ein hoher Dampfdruck sorgt somit für einen größeren und schnelleren Kältemittelumsatz beim Adsorptionszyklus und wirkt sich positiv auf Wirkungsgrad und Leistungsdichte aus [4][32][51].

Bei den niedrigen Temperaturdifferenzen (typischerweise kleiner als 5 K) kann jedoch der Mechanismus des Blasensiedens nicht genutzt werden; die Verdampfung ist vielmehr durch den Prozess des stillen Siedens mit nur geringen Wärmestromdichten gekennzeichnet. Damit die Verdampfung nicht zum limitierenden Prozess wird und große Wärmeübertragerflächen vermieden werden, ist eine Verbesserung des Wärmeübergangs notwendig.

Eine Möglichkeit zur Erhöhung des Wärmeübergangs bieten aktive Systeme wie Riesel- und Fallfilmverdampfer [52]. Beim Abfließen des Wassers vom Wärmeübertrager kommen starke konvektive Effekte zum Tragen, die den Wärmeübergang deutlich verbessern. So konnten Li et al. [53] für einen strukturierten Fallfilmverdampfer Wärmeübergangskoeffizienten von über 10.000 W/m²K für die Verdampfung von Wasser bei 10 mbar nachweisen.

Auf Grund der hohen Komplexität und Wartungsanfälligkeit von aktiven Systemen werden in der Adsorptionstechnik jedoch vor allem passive Verdampfersysteme eingesetzt. Hier können durch spezielle Wärmeübertragerelemente, wie z.B. strukturierte oder beschichtete Oberflächen, deutliche Verbesserungen beim Verdampfungsprozess erzielt werden:

Für die Verdampfung von Wasser unter Atmosphärendruck sowie für diverse andere Kältemittel existiert hierzu eine Vielzahl von Untersuchungen. So ist insbesondere für das Behältersieden eine Vielzahl von Rippenstrukturen entwickelt worden, die den Verdampfungsprozess deutlich verbessern [54][55]. Auf Grund des hohen Druckes kann der Mechanismus des Blasensiedens schon mit einer geringen Wandüberhitzung genutzt werden. Die Rippenstrukturen verbessern den Wärmeübergang dabei unter anderem durch die hohe Rauheit der Spitzen sowie die zusätzliche Konvektion an den Flanken [42]. Auch poröse Schichten führen durch Oberflächenvergrößerung und eine Vielzahl von Keimstellen zu höheren Wärmeübergängen beim Behältersieden [56][57].

Zur Verdampfung von Wasser bei niedrigeren Drücken an strukturierten Oberflächen gibt es jedoch erst wenige Arbeiten; darunter kein Bericht zum Blasensieden. Dies mag darin begründet sein, dass auch strukturierte Rohre unter niedrigen Drücken erst bei einer hohen, technisch nicht relevanten Wandüberhitzung ein Blasensieden ermöglichen [50]. Verlässt man jedoch den Bereich des Behältersiedens und betrachtet Verdampfungsprozesse, bei denen die Wärmeübertrager nicht vollständig in Wasser abgetaucht sind, hat die Rohrstruktur großen Einfluss auf den Wärmeübergang.

So konnte zum Beispiel durch die Beschichtung verschiedener Verdampferstrukturen (u.a. Rippenrohre) der Wärmeübergang für die Verdampfung von Wasser in einem Berieselungsverdampfer deutlich verbessert werden [58]. Aufgrund der Beschichtung kommt es dabei zu einer besseren Benetzung der Oberfläche, sodass ein größerer Anteil des Wärmeübertragers genutzt werden kann.

Auch für nur partiell eingetauchte niedrig-berippte Rohre konnte Xia et al. [59] Wärmeübergangskoeffizienten von bis zu 7000 W/m²K nachweisen und damit in den Bereich von Fallfilmverdampfern vorstoßen. In den Untersuchungen ist neben der Verbesserung des Verdampfungsprozesses insbesondere auch die Füllstandsabhängigkeit des Wärmedurchgangs festgestellt worden. Dabei sind Rohre, die nicht vollständig geflutet, sondern nur teilweise in Wasser eingetaucht sind, leistungsfähiger. Eine Erklärung für den verbesserten Wärmeübergang liefert der Kapillareffekt, der für eine Benetzung des nicht eingetauchten Rohrteils mit einem dünnen Wasserfilm sorgt. Dieser Wasserfilm weist sehr gute Verdampfungseigenschaften auf: Zum einen ist der Wärmeleitwiderstand durch die dünne Wasserschicht stark reduziert. Zum anderen strömt Wasser über die Rohroberfläche nach, um den verdampften Wasseranteil im Film zu ersetzen. Dadurch kommt es zu einem konvektiven Verdampfungsprozess mit hohen Wärmeübergangskoeffizienten, der für Rippenstrukturen auch analytisch beschrieben werden kann [60][61]. Auf Grund des hohen Wärmedurchgangs und einfachen Aufbaus werden solch niedrig-berippte Rohre zunehmend in Adsorptionsanlagen eingesetzt [62].

Schnabel et al. [63][64][65] haben ebenfalls stark verbesserte Wärmeübergänge für berippte und makro-strukturierte Rohre aufgezeigt. Außerdem wiesen sie den positiven Effekt von galvanischen Beschichtungen auf den Verdampfungsprozess nach und untersuchten den Einfluss von TiO₂- und Emaille-Beschichtungen. Die Verbesserung des Wärmeübergangs wird auf die vergrößerte Oberfläche und gute Benetzung der Wärmeübertrager zurückgeführt. Die starke Füllstandsabhängigkeit des Verdampfungsprozesses konnte ebenfalls belegt werden. Durch Variation des Volumenstroms und Untersuchung verschiedener Innenstrukturen ist darüber hinaus der starke Einfluss des inneren Wärmeübergangs (Rohrströmung) aufgezeigt worden.

Die bisherigen Untersuchungen zeigen mit der kapillar-gestützten Verdampfung durch Rippen und Beschichtungen eine sehr vielversprechende Methode für die Erhöhung des Wärmedurchgangs auf, die bei niedrigen Drücken und geringer Wandüberhitzung eine Alternative zum klassischen Behältersieden (Blasensieden) darstellt. Eine stetige Analyse des Benetzungsverhaltens und des Einflusses auf den Wärmedurchgang steht allerdings noch aus, da die bisherigen Messungen bei jeweils unterschiedlichen diskreten, aber nicht kontinuierlich variierten Füllständen durchgeführt worden sind. Weiterhin ist die Abhängigkeit des Wärmeübergangs bei benetzten Oberflächen vom Wärmestrom und von der Temperatur noch nicht ausreichend untersucht. So bieten Xia und Schnabel in ihren Arbeiten zwar Ansatzpunkte, die genauen Randbedingungen der Messungen sind jedoch nicht angegeben, sodass eine eindeutige Trennung der Einflüsse nicht vorgenommen werden kann. Gerade Temperatur und Wärmestrom sind jedoch potenziell sensible Einflussgrößen, da sie in Verdampfern von Adsorptionsanlagen oftmals starken Schwankungen unterliegen. Zur genauen Identifikation des Verdampfungswiderstands sind außerdem weitere Messungen zur Abschätzung der inneren und äußeren Wärmeübergänge sinnvoll. Nur bei einem ausgewogenen Verhältnis der Wärmeübergänge ergibt sich ein hoher Gesamtwärmedurchgang (kA-Wert) des Verdampfers, ohne dass ein Wärmeübergang limitierend wirkt.

Daher wird in Kapitel 7, aufbauend auf den Ergebnissen von Xia und Schnabel, die systematische Untersuchung von Rippenstrukturen und porösen Beschichtungen zur Verdampfung von Wasser bei niedrigen Drücken beschrieben. Zur Beschichtung der Rohre wird ein thermisches Spritzverfahren eingesetzt, das neben der Realisierung verschiedener Porositäten und Schichtdicken auch die Beschichtung feiner Rippenstrukturen ermöglicht, sodass auch die Kombination von Rippen und Beschichtung untersucht werden kann. Für die ganzheitliche Analyse von Rippenstrukturen, Beschichtungen und Füllstandsabhängigkeit wird eine Methode vorgestellt, die eine Messung des Wärmedurchgangs bei kontinuierlicher Änderung des Füllstands erlaubt. Zudem wird der Einfluss von Wärmedurchgang und Verdampfungstemperatur auf die Wärmeübergangskoeffizienten genauer untersucht.

Abgesehen vom Verdampfungsvorgang selbst, ist auch der Einfluss des Verdampfers auf den Betrieb einer Adsorptionsanlage noch nicht ausreichend untersucht und oftmals nur theoretisch analysiert worden. Im Wesentlichen ist hierbei die Abhängigkeit von der Verdampfungstemperatur auf die Leistung einer Adsorptionsanlage untersucht worden. Nur wenige und zudem rein theoretische Arbeiten beschäftigen sich grundlegend mit dem Zusammenspiel von Verdampfer und Adsorber. So haben Alam und Khan [66][67][68] beispielsweise die Bedeutung ausgewogener Komponenten hinsichtlich des Wärmedurchgangsvermögens aufgezeigt. Nur aufeinander abgestimmte kA-Werte in den einzelnen Komponenten erlauben demnach einen effizienten Betrieb von Adsorptionsanlagen und die Erzielung hoher Wirkungsgrade und Leistungsdichten. Nach dem Adsorber hat der Verdampfer dabei oftmals den größten Einfluss auf die Leistungsfähigkeit einer Adsorptionsanlage [69][70].

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgt daher neben der systematischen Untersuchung von strukturierten und beschichteten Wärmeübertragern auch eine experimentelle Prüfung des Einflusses des Verdampfers auf den Betrieb einer Adsorptionsanlage (Kapitel 8). Hierbei sollen die theoretischen Vorarbeiten von Alam, Khan und Saha aufgegriffen und im Experiment demonstriert werden. Dazu wird die Abhängigkeit der Kälteleistung und der bereitgestellten Kältemenge vom Wärmedurchgangsvermögen des Verdampfers untersucht. Aus den Untersuchungen werden Empfehlungen zur Auslegung des Verdampfers abgeleitet. Eine Diskussion der Bauteilgröße erfolgt anhand aktueller und in dieser Arbeit entwickelter Wärmeübertrager. Ebenso wird der Einfluss auf die Verdampfertemperatur analysiert.

2.3.4. Wärmedurchgang des Adsorbens

Der Wärmedurchgang des Adsorbens setzt sich zusammen aus dem Wärmeübergang zwischen Wärmeübertrager und Adsorbens sowie dem Wärmetransport innerhalb des Adsorbens.

Hierbei treten prinzipiell alle möglichen Formen der Wärmeübertragung auf: Wärmeleitung, Konvektion und Wärmestrahlung. Zudem bilden Adsorber oftmals komplexe geometrische Objekte,

die aus strukturierten Wärmeübertragern (zum Beispiel Rippenrohren) und lose aufgeschüttetem Adsorptionsmittel in Form von Granulat bestehen.

Eine genaue Berechnung des Wärmedurchgangs anhand der einzelnen Effekte ist damit oftmals nicht möglich bzw. sehr aufwendig. Für viele Anwendungen, wie zum Beispiel der Simulation in einem nicht-diskretisierten Modell, ist es allerdings hinreichend, den Wärmedurchgang durch effektive Größen darzustellen:

$$\frac{1}{(\alpha A)_{\text{eff}}} = \left(\frac{d}{\lambda A}\right)_{\text{ads}} + \frac{1}{(\alpha A)_{\text{WU}}}.$$
(2.57)

Hierbei bezeichnet der erste Term auf der rechten Seite die Wärmeleitung im Adsorbens mit einer mittleren Schichtdicke d_{ads} und einer effektiven mittleren Wärmeleitfähigkeit λ_{ads} . Der zweite Term beschreibt den Wärmeübergang vom Wärmeübertrager auf das Adsorptionsmittel mit einem effektiven Wärmeübergangskoeffizienten α_{W0} .

Damit ergibt sich der Wärmestrom zwischen Adsorbens, mit der mittleren Temperatur T_{ads} , und dem Wärmeübertrager, mit der Temperatur T_{WU} , zu:

$$\dot{Q} = (\alpha A)_{\text{eff}} \cdot (T_{\text{ads}} - T_{W\ddot{U}}).$$
(2.58)

Die Werte für die Wärmeleitung λ_{ads} und den Wärmeübergang α_{WU} sind dabei systemspezifisch und können stark variieren. Daher muss der Wärmedurchgang im Adsorbens meist experimentell ermittelt werden. Eine Zusammenstellung größtenteils experimentell ermittelter Transport-koeffizienten ist in den Tabellen 1 und 2 im Anhang zu finden.

Für die Wärmeleitfähigkeit reiner Adsorptionsmittel sind dabei in der Literatur Werte zwischen 0,13 W/mK und 0,58 W/mK angegeben, wobei Silicagele mit ihrer amorphen Struktur im unteren und kristalline Zeolithstrukturen im oberen Bereich liegen. Die effektive Wärmeleitfähigkeit von Pulvern und Granulaten liegt mit 0,056 W/mK bis 0,233 W/mK teilweise nochmals deutlich unter diesen Werten. Durch die Formung von kompakten Adsorbensblöcken und der Bildung von Adsorbens-Metall-Verbundstrukturen lässt sich die effektive Wärmeleitfähigkeit zum Teil erheblich steigern und Werte bis zu 8,0 W/mK können erzielt werden. Allerdings nimmt bei den kompakten Verbundstrukturen sowohl der Anteil des Adsorptionsmittels als auch der Stofftransport teilweise drastisch ab.

Bei den Wärmeübergängen zwischen Wärmeübertrager und Adsorptionsmittel sind in der Literatur ebenfalls Werte mit einer großen Bandbreite zu finden. Die niedrigsten Werte mit ca. 20 W/m²K bis 500 W/m²K ergeben sich beim losen Kontakt zwischen Adsorptionsmittel (Granulat oder Block) und Wärmeübertrager. Bei beschichteten Wärmeübertragern oder aufgewachsenen Adsorbensschichten sind die Wärmeübergänge tendenziell deutlich höher und reichen von ca. 230 W/m²K bis über 2000 W/m²K.

Die große Bandbreite der Werte verdeutlicht auch die großen Unsicherheiten, die bei der Bestimmung des Wärmeübergangs auftreten. So gibt Völkl [71] z.B. eine Messunsicherheit von 50 % an. Vielfach finden sich jedoch keinerlei Angaben zu den Messunsicherheiten. Hinzu kommt, dass der Wärmeübergangskoeffizient oftmals als Nebenprodukt anderer Messungen oder aus

Parameteranpassungen mit weitem Konfidenzintervall hervorgeht. Zudem werden teilweise effektive Koeffizienten verwendet, ohne diese genau zu definieren. Insofern existieren zu den Wärmeübergangskoeffizienten nur sehr spezielle und kaum auf andere Geometrien übertragbare Angaben.

2.4. Stofftransport in Adsorptionsanlagen

Neben den beschriebenen Wärmetransport-Mechanismen treten in Adsorptionsanlagen auch verschiedene Stofftransport-Mechanismen auf. Dabei tritt ein Stofftransport sowohl im Inneren der Adsorptionsanlage zwischen Verdampfer, Adsorber und Kondensator (Primärkreislauf) als auch in den Wärmeübertragern der einzelnen Komponenten (Sekundärkreislauf) auf.

Das treibende Potenzial beim Stofftransport in den Sekundärkreisläufen ist eine Druckdifferenz, die üblicherweise durch Pumpen aufgeprägt wird und zur Umwälzung der Wärmeträgerfluide führt. Für die Zirkulation des Kältemittels innerhalb der Adsorptionsanlage sind ebenfalls Druckdifferenzen verantwortlich, die zwischen den einzelnen Komponenten Verdampfer, Adsorber und Kondensator herrschen. Der Stofftransport des Kältemittels im Adsorbens ist hingegen durch Diffusionsprozesse geprägt, die sowohl von Druck- als auch von Konzentrationsgradienten bestimmt werden.

2.4.1. Druckverlust bei Rohrströmungen

Im Allgemeinen lässt sich der Druckverlust einer Rohrströmung über folgenden Zusammenhang mit der Strömungsgeschwindigkeit *v* ins Verhältnis setzen [42]:

$$\Delta p = \zeta a \frac{\rho}{2} v^2 \,. \tag{2.59}$$

Dabei beschreibt ζ den Widerstandsbeiwert, *a* ist ein Geometriefaktor und ρ die Dichte des Fluids. Für Einbauten nimmt der Geometriefaktor den Wert *a* = 1 an, wohingegen er für gerade Rohrstücke das Verhältnis von Rohrlänge *L* zum Innendurchmesser *d*_i beschreibt:

$$a = \frac{L}{d_i} \,. \tag{2.60}$$

Der Gesamtdruckverlust einer Rohrstrecke setzt sich dann aus der Summe aller Druckverluste in den einzelnen Rohrstücken und Einbauten zusammen:

$$\Delta p = \sum_{i} \zeta_{i} a_{i} \frac{\rho_{i}}{2} v_{i}^{2} .$$
 (2.61)

Beim Druckverlust einer Rohrströmung muss weiterhin zwischen verschiedenen Strömungsformen unterschieden werden. Für eine laminare Strömung mit Reynolds-Zahlen kleiner Re < 2320 gilt für den Widerstandsbeiwert

$$\zeta = \frac{64}{Re} \tag{2.62}$$

und es ergibt sich zusammen mit Gleichung 2.46 und 2.59 die Hagen-Poiseuillesche Gleichung:

$$\Delta p = \frac{32 \,\mathrm{\eta} L}{d_{\mathrm{i}}^2} v \,. \tag{2.63}$$

Der Druckverlust für laminare Rohrströmungen ist demnach direkt proportional zur Strömungsgeschwindigkeit v.

Laminare Strömungen können allerdings je nach Rohrform und Stoffeigenschaften auch in einem Übergangsbereich von Re = 2320 bis etwa Re = 8000 auftreten. Des Weiteren können Rohrrauheiten und Erhebungen von einer Unterschicht der Strömung überdeckt werden. Der Druckverlust der Strömung ist in diesem Fall zwar höher, verläuft aber etwa nach dem gleichen Gesetz [42].

Im Falle einer turbulenten Rohrströmung mit $Re < 10^5$ und hinreichend glatten Rohren gilt hingegen für den Widerstandsbeiwert die Gleichung von Blasius:

$$\zeta = \frac{0.3164}{\sqrt[4]{Re}} \,. \tag{2.64}$$

Sie beschreibt eine turbulente Kernströmung mit einer laminaren Unterschicht zur Wand hin [72]. Aus Gleichung 2.59 ergibt sich damit folgende Proportionalität des Druckverlustes zur Strömungsgeschwindigkeit:

$$\Delta p \propto v^{1.75} \,. \tag{2.65}$$

Mit großen Reynolds-Zahlen und hinreichend hohen Wandrauheiten nimmt die laminare Unterschicht ab und der Widerstandsbeiwert wird zunehmend unabhängiger von der Reynolds-Zahl. Infolgedessen wird der Druckverlust bei ausschließlich turbulenten Strömungen proportional zum Quadrat der Strömungsgeschwindigkeit:

$$\Delta p \propto v^2. \tag{2.66}$$

Der Widerstandsbeiwert von Einbauten wie z.B. Armaturen, Diffusoren und Düsen ist im technisch relevanten Bereich ebenfalls nicht von der Reynolds-Zahl abhängig und es ergibt sich der gleiche quadratische Zusammenhang für den Druckverlust.

2.4.2. Diffusion und Adsorption in porösen Medien

Nach dem konvektiven Stofftransport des Kältemittels zum Adsorbens (siehe Abbildung 2.5, $1\rightarrow 2$) treten folgende diffusive Transportmechanismen bei der Adsorption auf [10]:

- Diffusion durch den Grenzfilm (2→3): Bei Mehrstoffsystemen bildet sich um das Adsorptionsmittel ein Grenzfilm mit fallender Konzentration des Kältemittels zum Feststoff hin. Insbesondere bei der Adsorption kann die Diffusion durch den Grenzfilm den Stofftransport deutlich beeinflussen. Bei Einstoffsystemen tritt dieser Grenzfilm nur in Folge unerwünschter inerter Gase auf. Zur Optimierung der Adsorptionskinetik ist daher das Eindringen inerter Gase in die Adsorptionsanlage möglichst zu vermeiden.
- Stofftransport in den Poren des Adsorbens (3→4): Innerhalb der Porenstruktur kann der Stofftransport durch eine Vielzahl von Diffusionsprozessen beeinflusst werden. Dabei können parallel oder sequentiell Mechanismen der freien Diffusion, Knudsen-Diffusion,

viskosen Strömung, Oberflächendiffusion und interkristallinen Diffusion auftreten. Eine genaue Trennung der einzelnen Effekte ist meist nicht möglich, oftmals kann nicht einmal der dominierende Mechanismus identifiziert werden. Eine genauere Beschreibung der einzelnen Transport-Phänomene ist in den Arbeiten von Kast [8] und Kärger und Ruthven [73] zu finden.

 Adsorption (4): Der eigentliche Adsorptionsprozess mit Freisetzung der Adsorptionsenthalpie ist in der Regel nicht limitierend was den Stofftransport betrifft. Vielmehr kann die in Kapitel 2.3.4 beschriebene Abfuhr der freigesetzten Wärme den weiteren Adsorptionsprozess verlangsamen.



Abbildung 2.5: Stofftransport aus der Gasphase (1) durch den Grenzfilm (2) zur Porenstruktur (3) und Adsorption (4) im Adsorbens nach Bathen [10]

Im Falle der Desorption verlaufen die beschriebenen Prozesse in umgekehrter Reihenfolge ab. Allerdings kann sich auf Grund unterschiedlicher Druck- und Konzentrationsprofile der Einfluss der einzelnen Mechanismen merklich verändern. Deutlich wird dies am Beispiel der Diffusion durch den Grenzfilm. Bei hinreichend starker Desorption kommt es zu einer konvektiven Strömung und Auflösung des Grenzfilms. Insofern spielen inerte Gase beim Desorptionsprozess eine sichtlich geringere Rolle.

Der Stofftransport im Adsorptionsmittel kann durch die Fick'sche Diffusionsgleichung beschrieben werden [74]:

$$\frac{dx}{dt} = D\nabla^2 x \,. \tag{2.67}$$

Auf Grund der komplexen und oftmals nur aufwendig zu quantifizierenden Vorgänge beim Stofftransport im Adsorptionsmittel werden verschiedene Diffusionsmechanismen, wie z.B. die Knudsen-Diffusion, Porendiffusion und Oberflächendiffusion, in einem Diffusionskoeffizienten *D* zusammengefasst. Für mikroporöse Adsorbentien mit einer hohen spezifischen Oberfläche entspricht dieser in etwa dem Oberflächendiffusionskoeffizienten [74].

Darüber hinaus hat sich für die Beschreibung des Stofftransports in Simulationsmodellen für Adsorptionsanlagen die vereinfachte Berechnung mit einem LDF-Ansatz (Linear Driving Force) durchgesetzt. Der LDF-Ansatz beschreibt den gesamten Transportprozess von der fluiden Phase bis zur Adsorption (2 \rightarrow 4) und geht dabei von einer homogenen Beladung des Adsorptionsmittels aus [10]. Die Beladungsänderung ist dabei direkt proportional zur Differenz zwischen der Gleichgewichtsbeladung x^* , die sich bei dem anliegenden Druck p_g der Gasphase und Temperatur T_{ads} des Adsorptionsmittels einstellen würde, und der aktuellen Beladung x:

$$\frac{dx}{dt} \propto x^*(T_{ads}, p_g) - x(T_{ads}, p_{ad}).$$
(2.68)

Nach Glückauf [75] kann dabei die Proportionalität für kugelförmige Adsorbentien in guter Näherung durch folgenden Ansatz beschrieben werden:

$$\frac{dx}{dt} = 15 \frac{D}{r_{\rm ads}^2} (x^* - x) .$$
(2.69)

Hierbei ist r_{ads} der Radius des kugelförmigen Adsorptionsmittels.

Zudem wird häufig eine Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten in Form eines Arrhenius-Terms angenommen:

$$D = D^{\circ} \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right).$$
(2.70)

Dabei stellt D° den Diffusionskoeffizienten bei unendlicher Temperatur und E_{A} die Aktivierungsenergie dar. Je nach Material und Temperatur nimmt der Diffusionskoeffizient D typischerweise Werte zwischen 10⁻¹¹ und 10⁻⁸ m²/s an [76][77][62].

Der Ansatz von Glückauf hat sich nach der experimentellen Validierung durch Sakoda und Suzuki [78] zu einem Standard bei der Modellierung von Anlagen mit granularen Adsorptionsmitteln entwickelt. Bei der Interpretation des Diffusionskoeffizienten ist allerdings zu beachten, dass dieser durch die Zusammenfassung verschiedener Transportmechanismen und die vereinfachte Betrachtung mittels LDF-Ansatz eher einem makroskopischen Stoffübergangskoeffizienten denn einer molekularen Größe entspricht.

2.5. Modellierung von Adsorptionsanlagen

Seit mehr als 25 Jahren werden Computersimulationen zur Unterstützung der technischen Entwicklung von Adsorptionsanlagen eingesetzt. Zu einer der ersten und bekanntesten Arbeiten gehört das Modell von Douss et al. [34]. Mittlerweile gibt es eine sehr große Anzahl verschiedener Modelle im Bereich der Adsorptionswärmepumpen und -kälteanlagen. Nach Yong und Sumathy [79] lassen sich die Modelle dabei in drei verschiedene Klassen einteilen:

- statische Modelle
- dynamische Punktmodelle
- diskretisierte, dynamische Modelle

Die statischen Modelle verzichten auf die zeitliche Beschreibung des Wärme- und Stofftransports und auch die Geometrie der Anlagen wird allenfalls durch die Wärmekapazitäten der Bauteile berücksichtigt. Mittels der Berechnung von Massen-, Energie- und Entropiebilanz können dennoch Abschätzungen zu den Wirkungsgraden getroffen werden. Auch ein Effizienzvergleich verschiedener Stoffpaarungen kann durchgeführt werden [80]. Die Dynamik einer Adsorptionsanlage kann mit den statischen Modellen jedoch nicht dargestellt werden. Dadurch können Leistungen einer Adsorptionsanlage, ebenso wie reale Wirkungsgrade, die thermischen Verlusten und begrenzten Zykluszeiten unterliegen, nur unzureichend beschrieben werden.

Diese Einschränkungen können durch die dynamische Simulation des Wärme- und Stofftransports weitestgehend aufgehoben werden. Hierzu werden oftmals nicht-diskretisierte Punktmodelle eingesetzt, die zwar die einzelnen Systemkomponenten abbilden, diesen aber homogene Eigenschaften (wie Temperatur, Druck, usw.) zuweisen. Mit Hilfe der dynamischen Punktmodelle können prinzipiell der zeitliche Verlauf aller Zustandsgrößen sowie die transferierten Wärmeströme berechnet werden. Dadurch können sowohl die Wirkungsgrade realer Anlagen als auch deren Leistungsdichte deutlich besser abgebildet werden. Häufig werden die dynamischen Simulationen zur Vorhersage der Anlagenleistung unter verschiedenen Betriebsbedingungen genutzt [35][81][82]. Aber auch Regelstrategien zur Optimierung von Adsorptionsanlagen können mit Hilfe dynamischer Modelle analysiert werden [83]. Zudem können die Systemeinbindung von Adsorptionsanlagen und das Zusammenwirken der verschiedenen Komponenten untersucht werden, um Limitierungen zu identifizieren und zu vermeiden. Außerdem kann ein detaillierterer Vergleich von Stoffpaarungen vorgenommen werden, als dies mit statischen Modellen möglich wäre [84].

Die dynamischen Punktmodelle besitzen gegenüber den statischen Modellen allerdings keinen Vorteil bezüglich der Darstellung von Bauteilgeometrien. Insofern ist auch eine Optimierung der Bauteile durch diese Modelle kaum zu realisieren. Dies wird erst durch die Diskretisierung der Modelle möglich. Damit bilden die diskretisierten Modelle die einzige Modellklasse, die sich prinzipiell zur Bauteiloptimierung eignet.

Der Übergang zur Diskretisierung ist hierbei fließend. So werden die dynamischen Punktmodelle oftmals um eine 1-dimensionale Diskretisierung der Wärmeübertrager in Durchströmungsrichtung erweitert [85][86]. Dies ermöglicht eine verbesserte Darstellung des dynamischen Temperaturverlaufs am Austritt des Wärmeübertragers und somit die Abbildung hoher Leistungswechsel. Außerdem lassen sich damit Temperaturprofile über den Wärmeübertragern darstellen, sodass Beladungsgradienten und Umverteilungseffekte innerhalb des Adsorbers, wie sie vor allem bei hohen Temperaturgradienten (wie z.B. beim Thermal-Wave-Verfahren) vorkommen, untersucht werden können [87].

Einen weiteren Detaillierungsgrad stellt die 2-dimensionale Diskretisierung dar. Hiermit können z.B. axialsymmetrische Adsorber abgebildet werden, um eine verbesserte Wiedergabe von Messdaten zu ermöglichen [88]. Die 2-dimensionalen Modelle werden oftmals zur Optimierung der Adsorbergeometrie und für Parameterstudien eingesetzt [89][90]. Als Nachteil der höheren Diskretisierung ist die längere Dauer zur Berechnung der Modelle zu nennen. Daher werden z.B. in den genannten Arbeiten Verdampfer und Kondensator vereinfacht als idealisierte Bauteile mit einem konstanten Druckniveau modelliert. Dies führt dazu, dass das dynamische Zusammenspiel der

einzelnen Komponenten nicht mehr beschrieben werden kann. Die Vorteile einer dynamischen Simulation, die Interaktion der Komponenten oder gar die Systemeinbindung einer Adsorptionsanlage analysieren zu können, geht mit einer erhöhten Diskretisierung zunehmend verloren. Insofern eignen sich detaillierte geometrische Modelle vor allem für die Optimierung einzelner Komponenten als Ergänzung zu dynamischen Simulationen des Gesamtsystems.

Unabhängig von der Modellklasse werden zur Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichts verschiedene Ansätze genutzt. Das Spektrum reicht von Abwandlungen des klassischen Langmuir-Modells [91], über das Linearized-Potential-Model [92] und die Freundlich-Gleichung [84] bis hin zum Dubinin-Modell [83] (vgl. auch Kapitel 2.1.1). Die Adsorptionsenthalpie wird dabei zumeist aus den Gleichgewichtsdaten berechnet (siehe auch Kapitel 2.1), oder auch einfach als konstant angenommen [93]. Einen Überblick zu den verwendeten Modellen bieten Yong und Sumathy [79].

Bei den dynamischen Modellen muss zusätzlich der Wärme- und Stofftransport modelliert werden. Der Stofftransport wird dabei in den meisten Fällen über den LDF-Ansatz dargestellt, in wenigen Fällen werden Transportwiderstände vollständig vernachlässigt und somit ein idealisierter Stofftransport angenommen [34][94]. Für die Modellierung des Wärmeübergangs und der Wärmeleitung im Adsorptionsmittel dienen überwiegend konstante Transportkoeffizienten, nur in detaillierten Modellen werden experimentell ermittelte Temperaturabhängigkeiten der Koeffizienten genutzt [95][91]. Zur Beschreibung des Wärmeübergangs im Sekundärkreislauf werden heutzutage meist empirische Korrelationen benutzt [81][96].

Eine Bewertung der Modellgüte oder Prognosegenauigkeit ist allerdings bei einem Großteil der Arbeiten nicht gegeben, da eine experimentelle Validierung der Modelle nicht vorgenommen wird. So werden vielfach Parameterstudien und Leistungsprognosen ohne jegliche Validierung der Modelle durchgeführt. Auch bei aktuellen Arbeiten ist dies häufig der Fall [84][97][98]. Als Beleg für die Modellgüte wird allenfalls auf frühere Arbeiten anderer Autoren verwiesen [99], auch wenn diese lediglich eine Modellkalibrierung für ein abweichendes Anlagenkonzept untersucht haben [93]. Ohne eine adäquate Modellvalidierung können verlässliche, quantitative Aussagen zum Einfluss der untersuchten Parameter jedoch kaum gewährleistet werden, sondern meist nur qualitative Abhängigkeiten aufgezeigt werden.

Zur Erhöhung der Aussagekraft kann, wie erwähnt, eine Kalibrierung der Modelle an Messdaten realer Adsorptionsanlagen erfolgen. Frühe Beispiele stellen die Arbeit von Douss et al. [34] und Saha et al. [93] dar. Die Modelle sind dabei jeweils in einem festen Betriebspunkt, d.h. bei Adsorptionszyklen unter festen Randbedingungen (Eintrittstemperaturen, Zykluszeit, Volumenströme, usw.), experimentell kalibriert worden. Diese Vorgehensweise ist auch heutzutage noch üblich. So ist auch in den Arbeiten von Verde et al. [82] und Zhang et al. [100] nur eine Kalibrierung in einem Betriebspunkt erfolgt, bevor die Modelle für Parameterstudien und Leistungsprognosen eingesetzt wurden. Als Beleg für die Güte der Modelle dient meist eine rein grafische Überlagerung von Mess- und Simulationskurven. Eine mathematische Analyse der dynamischen Modellgüte findet nicht statt. Allenfalls sind Abweichungen integraler Größen (Wärmemengen, COP, usw.) angegeben. Damit ist eine Vergleichbarkeit der Modellgüte leider kaum gegeben. Zudem werden selten die Kalibrierparameter benannt oder deren Plausibilität diskutiert.

Das einzige bekannte Modell, dessen dynamische Güte mathematisch quantifiziert ist, findet sich in der Arbeit von Schicktanz und Núñez [96]. Die Angabe der Güte erfolgt mit Hilfe einer normierten quadratischen Abweichung zwischen Messung und Simulation. Die Angabe der genauen Rechenvorschrift ermöglicht dabei erstmals einen Vergleich mit anderen Modellen.

Allerdings liefert die Kalibrierung der dynamischen Modelle in einem Betriebspunkt nur einen gewissen Anhaltspunkt für die Prognosegenauigkeit der Modelle. Erst durch eine Validierung der kalibrierten Modelle in anderen Betriebspunkten (z.B. durch Variation der Desorptionstemperatur oder Zykluszeit) sind belastbare Ergebnisse zu erwarten.

Die ersten Ansätze zur Modellvalidierung bei variablen Randbedingungen liefern Wang und Chua [86][101] sowie Chen et al. [62]. In den Arbeiten sind vorab die dynamischen Modelle in einem Betriebspunkt experimentell kalibriert worden. Die Güte der Kalibrierung wird anhand von Temperaturprofilen belegt, eine mathematische Quantifizierung fehlt allerdings. In den Arbeiten von Wang und Chua erfolgt daraufhin eine Validierung des Modells unter insgesamt 8 verschiedenen Temperaturkonstellationen bei fester Zykluszeit sowie 6 verschiedenen Zykluszeiten bei einem festen Temperaturtripel. Die starke Variabilität der Betriebsbedingungen fordert dabei ihren Tribut in der Prognosegenauigkeit der Modelle. So liegen die berechneten Werte für die Kühlleistung um bis zu ca. 25 % neben den gemessenen, und beim COP_{KM} treten Abweichungen von bis zu 50 % auf. Bei Chen et al. hingegen wird nur die Verdampfungstemperatur in 4 Schritten variiert. Die Abweichungen zur Modellvorhersage sind deutlich geringer und liegen sowohl für Kälteleistung als auch den COP_{KM} unterhalb von 7 %.

Die Güte der Modelle kann mit diesen Angaben dennoch nur schwierig beurteilt werden, da keinerlei Informationen zur dynamischen Modellgenauigkeit vorliegen. So können Abweichungen wie eine überschätzte Kälteleistung zu Beginn und eine unterschätzte Kälteleistung zu Ende eines Zyklus mit den integralen Kennzahlen wie der mittleren Kälteleistung und dem COP nicht hinreichend erfasst werden. Zudem sind in keiner der drei Arbeiten Angaben zu den verwendeten Kalibrierparametern und deren Plausibilität zu finden. Es ist somit ungewiss, inwieweit diese Modelle verwendet werden können, um eine gezielte Entwicklung, Optimierung und Systemintegration von Adsorptionsanlagen unter Beachtung dynamischer Einflüsse zu unterstützen.

Zudem ist die Variation von Materialparametern (Art des Adsorptionsmittels, kA-Werte der Wärmeübertrager, usw.) in den bisherigen Modellen zwar oftmals in Parameterstudien untersucht worden, aber nicht validiert worden. Ein erster Schritt zur Validierung von Materialparametern ist von Riffel et al. [102] gemacht worden. Dabei wurde ein Adsorber mit zwei verschiedenen Adsorbentien untersucht indem ein spezieller Adsorptionsprozess (schnelle Druckerhöhung bei konstanter Temperierung des Adsorbers) unter verschiedenen Bedingungen (Temperaturen, Volumenströmen) durchgeführt wurde. Anhand der Adsorptionsmessungen ist ein 2-dimensionales dynamisches Modell des Adsorbers mit einer Genauigkeit von ca. 20 % validiert worden. Für die Kalibrierung des Modells wurden 4 unabhängige Parameter genutzt. Mit dem validierten Modell konnte schließlich der qualitative Einfluss von Betriebsparametern auf die integralen Kennzahlen einer realen Adsorptionsanlage [103] größtenteils nachgebildet werden. Die quantitativen Abweichungen sind teilweise allerdings erheblich (> 50 %). Zudem wird auch hier keine

dynamische Güte des Modells beziffert, sodass eine verlässliche Optimierung hinsichtlich der einflussreichen Materialparameter weiterhin unsicher bleibt.

Im Rahmen dieser Arbeit wird daher erstmals die Robustheit eines dynamisches Modell einer Adsorptionsanlage gegenüber der Veränderung sowohl von Prozess- als auch von Materialparametern quantifiziert. Erst durch diesen Schritt kann die Universalität und Gültigkeit des Modells bewertet werden, sodass ein verlässliches Werkzeug für die Weiterentwicklung von Adsorptionsanlagen und die Bewertung von neuen Adsorptionsmaterialien zur Verfügung steht.

Zur Kalibrierung und Validierung des dynamischen Modells ist eine modulare, einstufige Adsorptionsanlage nebst Prüfstand konzipiert und entwickelt worden (Kapitel 3). Der Fokus lag hierbei auf einer möglichst großen Flexibilität zum Austausch von Komponenten, insbesondere zum Wechsel des Adsorptionsmittels, sowie der Möglichkeit zur Realisierung verschiedener Betriebspunkte. Durch die vollständige hausinterne Fertigung der Adsorptionsanlage sind zudem alle Geometrien und Materialien der Anlage bekannt.

Bei der Modellierung der Adsorptionsanlage (Kapitel 4) ist auf eine komplexe Diskretisierung der einzelnen Bauteile weitestgehend verzichtet worden. Einzig die Wärmeübertrager sind 1-dimensional in Strömungsrichtung diskretisiert, damit schnelle Temperaturwechsel und somit hohe Leistungsspitzen dargestellt werden können. Für den Stoff- und Wärmetransport innerhalb der Adsorptionsanlage werden nur konstante und nicht temperaturabhängige Koeffizienten verwendet. Dies hat den Vorteil, dass das Modell anhand einer Messung in nur einem Betriebspunkt vollständig kalibriert werden kann.

Die Kalibrierung des Modells (Kapitel 5) erfolgt dabei möglichst isoliert für jede einzelne Komponente, sofern die erforderlichen Messgrößen vorhanden sind. Dadurch werden die Unsicherheiten auf die einzelnen Kalibrierparameter minimiert. Die ermittelten Transportkoeffizienten werden zudem alle auf ihre physikalische Integrität geprüft. Außerdem wird die dynamische Abweichung zu den Messdaten quantifiziert, um die Qualität des Anlagenmodells zu beziffern und den Vergleich mit anderen Modellen zu ermöglichen.

Den entscheidenden Schritt dieser Arbeit stellt dann die Validierung des kalibrierten Modells gegenüber Prozessparametern (Kapitel 6.1) und erstmals auch Materialparametern (Kapitel 6.2) für eine kontinuierlich laufende Adsorptionsanlage dar. Bei den Prozessparametern wurden sowohl die Zykluszeit als auch alle drei Temperaturniveaus in weiten Grenzen variiert, um eine möglichst solide Aussage zur Modellflexibilität geben zu können. Zur Untersuchung des Materialeinflusses sind zwei baugleiche Adsorber mit unterschiedlichen Adsorbentien untersucht worden. Dabei kamen Silicagel und Zeolith 13X zum Einsatz.

Mit den erzielten Ergebnissen kann nun erstmals eine robuste, modellgestützte Optimierung einer Adsorptionsanlage mit belastbaren, quantitativen Prognosen erfolgen. Insbesondere der Einfluss des Adsorptionsmittels und das Potenzial neuer Adsorbentien kann nun solide quantifiziert werden und so zur gezielten Materialentwicklung beitragen (Kapitel 6.3).
3. Konzept der Adsorptionsanlage und Prüfstandsaufbau

Zur Kalibrierung und Validierung eines dynamischen Adsorptionswärmepumpen-Modells ist eine Adsorptionsanlage konzeptioniert und aufgebaut worden. Mit dem experimentellen Aufbau soll vor allem die Robustheit gegenüber Prozessparametern (wie z.B. Temperaturniveaus und Zykluszeit) sowie Materialparametern (Art des Sorptionsmittels) untersucht werden (vgl. Kapitel 2.5)

Für die Untersuchungen dient eine 1-modularen Adsorptionsanlage mit separaten Bauteilen für Verdampfer und Kondensator. Die Komponenten sind über Ventile miteinander verbunden. Mit diesem einfachen Aufbau lassen sich alle grundlegenden Prozessphasen einer Adsorptionswärmepumpe (vgl. Kapitel 2.2) bei gleichzeitig möglichst geringer Komplexität der Anlage untersuchen. Zudem bietet der Aufbau die Möglichkeit die einzelnen Bauteile separat zu prüfen und vermessen. Die Bilanzierung der Wärmeströme von Adsorber, Verdampfer und Kondensator erfolgt über die jeweiligen Sekundärkreisläufe der Komponenten. Zudem wird die Rückflusstemperatur des Kondensats und der Druck in den drei Bauteilen erfasst. Zwischen Kondensator und Verdampfer ist darüber hinaus ein Messzylinder als Wasserreservoir eingesetzt. Dieses ermöglicht in Verbindung mit einer steuerbaren Schlauchpumpe einen kontrollierten Kondensatrückfluss und somit eine Füllstandregelung im Verdampfer. Zudem kann mit Hilfe des Messzylinders die Beladungsänderung des Adsorbers redundant zur Bestimmung über die Energiebilanzen ermittelt werden. Eine Skizze der Adsorptionsanlage mit allen Messgrößen und ein Foto der Anlage sind in Abbildung 3.1 gezeigt.

Das einfache Konzept der Adsorptionsanlage und der komplett selbstständige Aufbau ermöglichen eine präzise und umfassende Vermessung der Anlage sowie Validierung des Anlagenmodells. Da die





Abbildung 3.1: Skizze (links) und Foto (rechts) Adsorptionsanlage

Komponenten über die Ventile voneinander entkoppelbar sind und auch die Steuerung der Anlage über den Messrechner vollkommen flexibel angepasst werden kann, ist eine gezielte Untersuchung einzelner Komponenten und Validierung von Teilsystemen sowie die Variation von Prozessparametern möglich.

Zudem sind die Geometrie und die Massen aller Wärmeübertrager vollständig bekannt, da die komplette Anlage von Grund auf am Lehrstuhl für Technische Thermodynamik hergestellt wurde. Dies gilt insbesondere für die aufgebrachte Menge des Adsorptionsmittels. Außerdem sind die einzelnen Komponenten durch den modularen Aufbau austauschbar, was eine Variation der Materialparameter ermöglicht.

Im Rahmen dieser Arbeit wird bei den Materialparametern vor allem der Einfluss des Adsorptionsmittels untersucht. Hierzu werden zwei bis auf das Adsorptionsmittel identische Adsorber vermessen. Zum einen kommt Silicagel und zum anderen Zeolith 13X zum Einsatz. Beides sind häufig in Adsorptionsanlagen verwendete Materialien mit einer großen Zyklenstabilität und bekannten Stoffdaten. Sie unterscheiden sich jedoch sehr stark in ihren physikalischen Eigenschaften. So wird Silicagel vor allem bei niedrigen Desorptionstemperaturen bis ca. 100°C eingesetzt, da auch diese eine hinreichende Trocknung ermöglichen (vgl. Abbildung 1 im Anhang). Eine typische Anwendung ist z.B. die solare Kühlung [104]. Zeolith 13X hingegen kann erst bei deutlich höheren Temperaturen ab 120°C bis 300°C ausreichend getrocknet werden (vgl. Abbildung 2 im Anhang). Dafür erlaubt Zeolith allerdings auch eine Auskopplung der Adsorptionswärme bei höheren Temperaturen, sodass diese als Prozesswärme genutzt werden kann [105].

Eine detaillierte Beschreibung der einzelnen Komponenten und des Prüfstandsaufbaus ist in den folgenden Unterkapiteln zu finden.

3.1. Adsorber

Bei der Auslegung des Adsorbers stand vor allem eine Anforderung im Fokus: Der Vergleich verschiedener Adsorbentien unter möglichst identischen Bedingungen. Für die Untersuchungen werden daher identische Wärmeübertrager eingesetzt, die mit den verschiedenen Sorbentien befüllt werden können. Des Weiteren sollen die Messungen nicht durch die Wärmeübertragung vom Wärmeübertrager auf das Adsorptionsmittel dominiert werden. Hierzu kann der Wärmetransportwiderstand mittels großer Wärmeübertragerflächen und dünner Schichtung des Adsorptionsmaterials reduziert werden (vgl. Kapitel 5.1.1).

Als Wärmeübertrager für den Adsorber werden daher Aluminium-Strangpressprofile genutzt (Abbildung 3.2, links). Die Rohre haben eine innere und äußere Rippenstruktur, um die Oberfläche und den Wärmeübergang zu vergrößern. Die Geometrie der äußeren Längsrippen ist so gewählt, dass sich granulares Adsorptionsmaterial auffüllen lässt und der maximale Abstand des Granulats zum Wärmeübertrager etwa 2 mm beträgt. Bei Durchmessern der eingesetzten Adsorptionsmittel von 0,9 mm (Silicagel) bzw. 1,4 mm (Zeolith) ist somit größtenteils ein direkter Wandkontakt mit gutem Wärmeübergang gegeben. Der Innendurchmesser der Rohre beträgt etwa 13,5 mm und der Außendurchmesser 36 mm. Die einzelnen Rohrstücke haben eine Länge von 460 mm, wovon 400 mm außen berippt sind.

Im Rahmen dieser Arbeit sind aus den Rippenrohren zwei identische Adsorber-Wärmeübertrager gefertigt worden und mit Silicagel SG123¹ bzw. mit Zeolith 13X² befüllt worden. Die Adsorptionsmittel sind als Granulat direkt von den Herstellern bezogen worden. Die Wärmeübertrager bestehen aus je 13 Rippenrohren, sodass sich jeweils etwa 2 kg Adsorptionsmittel aufbringen lassen, und sind über U-förmige Umlenkungen seriell miteinander verbunden sind (Abbildung 3.2, rechts).

Zur Befüllung der Rippenrohre mit dem granularen Adsorptionsmittel sind die Rohre mit einem engmaschigen Gewebe aus rostfreiem Stahl (VA) umwickelt worden. Zur Bestimmung der Masse des trockenen Adsorptionsmittels sind die befüllten Rohre bei hohen Temperaturen (SG bei 200°C und 13X bei 300°C) im Ofen über mindestens 40 Stunden getrocknet und dann gewogen worden. Die insgesamt aufgebrachte Masse beträgt beim Silicagel 2,236 kg und beim Zeolith 13X insgesamt 1,833 kg. Die höhere Masse beim Silicagel ist hierbei vor allem auf die geringere Korngröße des Granulats zurückzuführen. Die Massen der Adsorptionsmittel sind ebenso wie die Gesamtmasse des Adsorbers inklusive aller Rippenrohre, Umlenkungen und Zuleitungen sowie die im Betrieb in den Rohren enthaltende Wassermasse in Tabelle 3.1 aufgeführt. Außerdem sind die anhand der Rippenstruktur abgeschätzten Innen- und Außenoberflächen angegeben.

Der gesamte Wärmeübertrager ist in einen Aluminium-Zylinder (Höhe 600 mm, Durchmesser 230 mm, Wandstärke 1 mm) mit zwei KF40-Flanschen zur Anbindung an Verdampfer und Kondensator eingelassen. Der Vakuumbehälter enthält außerdem Anschlüsse für einen Druck- und einen Temperatursensor. Zur Minimierung von Wärmeverlusten ist der gesamte Adsorber mit einer ca. 60 mm dicken Isolation aus Mineralwolle ($\lambda = 0,04 \text{ W/}_{m \cdot K}$) gedämmt.



Abbildung 3.2: Foto eines Adsorber-Rippenrohres (links) und des gesamten und befüllten Adsorber-Wärmeübertragers (rechts)

¹ W. R. Grace & Co.-Conn.

² Honeywell UOP LLC

| Maß | Wert |
|------------------------------|---------------------|
| Gesamtlänge WÜ | 7,355 m |
| Oberfläche Rippenrohre innen | 0,45 m² |
| Oberfläche Rippenrohre außen | 2,15 m ² |
| Masse Wasser | 0,953 kg |
| Masse Alu | 4,024 kg |
| Masse VA | 0,338 kg |
| Masse SG123 | 2,236 kg |
| Masse 13X | 1,833 kg |

Tabelle 3.1: Maße des Silicagel- bzw. Zeolith-Adsorbers

3.2. Verdampfer

Im Verdampfer kommen niedrig-berippte Kupferrohre (RV) als Wärmeübertrager zum Einsatz. Die Rohre RV sind ähnlich zu den bei der Verdampferentwicklung untersuchten Rippenrohren R1 (vgl. Kapitel 7.2) und weisen auf Grund des Kapillareffekts ebenfalls eine starke Füllstandsabhängigkeit beim Wärmedurchgang der Verdampfung auf (vgl. auch Kapitel 2.3.3). Eine detaillierte Charakterisierung des Verdampfers, wie in Kapitel 7, wurde jedoch nicht vorgenommen.

Die hier eingesetzten Rippenrohre (RV) haben einen Innendurchmesser von $d_i=15$ mm, der Kernrohrdurchmesser beträgt $d_{Kern} = 17$ mm und der Außendurchmesser $d_a = 18,8$ mm. Die Rippenhöhe h_R und -dicke d_R sowie der lichte Rippenabstand t_R sind in Tabelle 3.2 angegeben. Die Rohre besitzen außerdem die gleichen turbulenzerzeugenden Innenstege wie die Rohre vom Typ R1 (s. Abbildung 7.3).



Abbildung 3.3: Fotos des Rippenrohrverdampfers

| Rohrtyp | d _i | d _{Kern} | d _a | h _R | d _R | t _R | Innen- |
|---------|----------------|-------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------|
| | (mm) | (mm) | (mm) | (mm) | (mm) | (mm) | struktur |
| RV | 15,0 | 17,0 | 18,8 | 0,9 | 0,3 | 0,34 | ja |

Tabelle 3.2: Maße der Rippenrohre im Verdampfer

Tabelle 3.3: Maße des Verdampfer-Wärmeübertragers

| Maß | Wert |
|--------------------------------|----------------------|
| Gesamtlänge WÜ | 2,31 m |
| Mantelfläche Rippenrohre innen | 943 cm ² |
| Mantelfläche Rippenrohre außen | 1181 cm ² |
| Masse Wasser | 0,390 kg |
| Masse Kupfer | 1,460 kg |
| Masse VA | 0,110 kg |

Für den Verdampfer sind insgesamt vier Rippenrohre mit einer Gesamtlänge von 2 m seriell miteinander verlötet worden. Dabei bestehen die Umlenkungen und Zuleitungen aus VA-Stahl. Die Gesamtmasse des Wärmeübertragers inklusive der Umlenkungen und Zuleitungen sind in Tabelle 3.3 aufgelistet. Zudem ist die innere und äußere Mantelfläche der Rippenrohre analog zur Definition in Kapitel 7.1.1 (s. Gleichung 7.3) aufgeführt.

Die Wärmeübertrager sind in einen rechteckigen Vakuumbehälter aus VA-Stahl mit einer Länge von 600 mm und einer Breite von 85 mm eingelassen (Abbildung 3.3). Neben einem KF40-Flansch zum Anschluss an den Adsorber und einen Anschluss für den Kondensatrücklauf besitzt der Behälter Durchführungen für Temperatur- und Drucksensoren sowie einen optischen Füllstandsensor und ein Sichtfenster zur Regelung und Kontrolle des Wasserfüllstands.

3.3. Kondensator

Der Wärmeübertrager des Kondensators besteht aus einer Kupferrohrwendel mit 17,5 Windungen. Die Wendel erstreckt sich über eine Höhe von 255 mm und hat einen mittleren Durchmesser von 75 mm (Abbildung 3.4, links). Gefertigt ist sie aus einem Kupferrohr mit einem Innendurchmesser von $d_i = 8$ mm und einem Außendurchmesser von $d_a = 10$ mm. Die Gesamtlänge des Kupferrohrs beträgt inklusive der Zuleitungen 4,55 m. Damit ergibt sich eine Wärmeübertragungsfläche von $A_i = 0,114$ m² bzw. $A_a = 0,143$ m². Die Daten des Kondensator-Wärmeübertragers sind in Tabelle 3.4 zusammengefasst.



Abbildung 3.4: Fotos der Kupferrohrwendel (links), des fertigen Kondensators (Mitte) und des Glaszylinders (rechts)

Bei dem Kondensator ist bewusst auf eine äußere Strukturierung des Wärmeübertragers verzichtet worden, damit das Kondensat ungehindert vom Rohr abfließen kann. Ein verlangsamter Kondensatabfluss würde ansonsten zu einem größeren Wasserfilm am Wärmeübertrager mit entsprechend schlechterem Wärmeübergang führen (vgl. Kapitel 2.3.2).

Die Kupferrohrwendel ist in einen zylindrischen Vakuumbehälter aus VA-Stahl eingebracht. Der Zylinder besitzt einen Durchmesser von etwa 110 mm und eine Höhe von ca. 355 mm. Der Vakuumbehälter besitzt einen KF40-Flansch zum Anschluss an den Adsorber sowie die üblichen Durchführungen für Temperatur- und Drucksensoren. Der Boden des Behälters ist abgeschrägt. An der tiefsten Stelle im Boden ist eine Durchführung zum Abfluss des Kondensats angebracht, sodass der Behälter vollständig entleert werden kann.

Das Kondensat wird allerdings nicht direkt in den Verdampfer zurückgeleitet, sondern in einem Wasserreservoir gesammelt. Das Reservoir besteht aus einem Messzylinder mit einem Fassungsvermögen von 1 ℓ (Abbildung 3.4, rechts). Damit besteht die Möglichkeit, die umgesetzte Wassermenge in der Adsorptionsanlage direkt zu erfassen. Die Beladungsänderung des Adsorbers kann somit quantifiziert werden, was ansonsten nur mit größeren Unsicherheiten über die Energiebilanzen der einzelnen Komponenten möglich ist. Die Wassermenge ist auf 10 m ℓ ablesbar, sodass sich die Beladungsänderung bei ungefähr 2 kg Adsorptionsmittel auf etwa 0,5 Prozentpunkte auflösen lässt.

| Мав | Wert |
|----------------------------------|----------------------|
| Gesamtlänge WÜ | 4,55 m |
| Rohrinnendurchmesser | 8 mm |
| Rohraußendurchmesser | 10 mm |
| Oberfläche innen | 0,114 m ² |
| Oberfläche außen | 0,143 m ² |
| mittlerer Durchmesser der Wendel | 75 mm |
| Anzahl der Windungen | 17,5 |
| Steigung der Wendel | 14 mm |
| Masse Kupfer | 1,149 kg |
| Masse Wasser | 0,229 kg |

Tabelle 3.4: Daten des Kondensator-Wärmeübertragers

3.4. Ventile und Pumpen

Neben den elementaren Komponenten Adsorber, Verdampfer und Kondensator sind weitere Bauteile notwendig, um den Kältemittelkreislauf in der Anlage zu schließen.

Für den Dampftransport werden die Komponenten über Rohre und Wellschläuche aus VA miteinander verbunden. Eine hydraulische Trennung ermöglichen pneumatisch angetriebene Schmetterlingsventile³ mit einem Innendurchmesser von 40 mm. Für die Verbindung zwischen Verdampfer und Adsorber bzw. Adsorber und Kondensator ergibt sich eine Gesamtlänge von 455 mm bzw. 380 mm mit einem mittleren Durchmesser von etwa 38,2 mm bzw. 34,5 mm.

Der Kondensatrückfluss vom Kondensator zum Verdampfer erfolgt nicht direkt, sondern über das zwischengeschaltete Reservoir, das über ein Magnetventil vom Kondensator getrennt werden kann. Vom Wasserreservoir ermöglicht eine Schlauchpumpe⁴ einen definierten und kontrollierten Kondensatrückfluss in den Verdampfer. Zudem wird die Temperatur T_{RF} des zurückfließenden Kondensats gemessen.

Während des normalen Betriebs der Adsorptionsanlage ist das Ventil zwischen Kondensator und Reservoir geöffnet, sodass entstehendes Kondensat direkt in den Glaszylinder ablaufen kann. Im Verdampfer hingegen steuert ein Füllstandssensor die Schlauchpumpe an, um das verdampfte und in den Adsorber geströmte Wasser direkt aus dem Reservoir nachzufüllen. Im Verdampfer und Kondensator wird somit während der Messungen ein nahezu konstanter Wasserfüllstand (± 1 mm) realisiert. Der Wasserspiegel im Reservoir hingegen schwankt und bildet direkt die Beladungsänderung im Adsorber ab.

³ Schwarz Vakuumtechnik DN40 E03

⁴ Heidolph Pumpdrive 5101

3.5. Prüfstand

Adsorber, Verdampfer und Kondensator bilden zusammen mit den Ventilen und der Schlauchpumpe die einfache, einstufige Adsorptionsanlage (Abbildung 3.1). Die Bilanzierung erfolgt wie bereits erwähnt über die Wasserkreisläufe der einzelnen Komponenten. Hierzu wird die Temperaturdifferenz ΔT zwischen Ein- und Austritt sowie der Volumenstrom \dot{V} messtechnisch erfasst. Mit Hilfe der Dichte $\rho(T)$ und der Wärmekapazität c(T) des Wassers, die im Messprogramm als Funktion der Temperatur hinterlegt sind [106], kann dann der übertragene Wärmestrom aus der Energiebilanz ermittelt werden:

$$\dot{Q} = \dot{m} c (T_{\rm ein} - T_{\rm aus}) = \dot{V} \rho c \Delta T$$
(3.1)

Zudem wird der Druck und die Temperatur in Adsorber, Verdampfer und Kondensator, die Temperatur der Behälterwände und des Kondensatrücklaufs erfasst. Die Aufzeichnung aller Messwerte erfolgt mit einer Frequenz von 1 Hz.

Die Temperierung von Verdampfer und Kondensator ist mittels zwei eigenständigen Thermostaten⁵ mit integrierten Umwälzpumpen umgesetzt, sodass die Sekundärkreisläufe beider Komponenten während der Messungen eine feste, voreingestellte Eintrittstemperatur haben.

Zur Temperierung des Adsorbers kommen hingegen zwei Thermostate⁶ zum Einsatz, die mittels Wärmeübertrager hydraulisch entkoppelt dem Adsorberkreislauf Wärme zu- und abführen können. Um hohe Leistungsspitzen abfangen zu können, sind im Heiz- und im Kühlkreislauf im Vorlauf der Thermostate jeweils ca. 10ℓ große Wasserpuffer installiert. Der Adsorberkreislauf ist für ein Temperaturspektrum von 30°C bis 160°C ausgelegt und erfüllt somit die Anforderungen zur Untersuchung von Silicagelen und im gewissen Bereich auch von Zeolithen. Im Heiz- und Kühlkreislauf des Adsorbers sorgen 2 Umwälzpumpen⁷ für einen definierten Volumenstrom. Da die Pumpen nicht drehzahlgeregelt sind, dient jeweils ein Bypass zur Regulierung des Volumenstroms. Zur Vermeidung von Druckunterschieden zwischen der heißen und kalten Seite des Adsorberkreislaufs sind beide Seiten außerdem über einen Ausgleichsbehälter miteinander verbunden. Zwei Manometer und ein Überdruckventil gewährleisten einen kontrollierten und sicheren Betrieb des Kreislaufs. Der Adsorberkreislauf ist dafür ausgelegt, zwei Adsorber im wechselseitigen Betrieb bedienen zu können. In Rahmen dieser Arbeit wird allerdings nur ein Adsorber (links) angeschlossen. Die andere Schnittstelle wird lediglich mit einem Schlauch kurzgeschlossen (Abbildung 3.5).

Der gezielte Temperaturwechsel zwischen Adsorptions- und Desorptionsphase wird über insgesamt 8 pneumatische Schrägsitzventile⁸ realisiert. Dabei erfolgt der Wechsel zwischen Adsorption und Desorption in jeweils drei Schritten, sodass insgesamt 6 verschiedene Phasen zur Temperierung der Anlage auftreten (vgl. hierzu die vier Phasen des Adsorptionswärmepumpenprozesses Kapitel 2.2):

⁵ Haake C41P

⁶ Single Typ STW 200

⁷ Speck NPY 2051

⁸ Bürkert Typ 2000 A13



Abbildung 3.5: Skizze des Adsorberkreislaufs zur Temperierung des Adsorbers

- Adsorptionsphase (blaue Ventile und Verdampferventil auf): In der Adsorptionsphase sind die blau (hell und dunkel) gekennzeichneten Ventile (s. Abbildung 3.5) geöffnet und der Adsorber wird vom Kühlthermostat bedient. Während dieser Phase ist das Schmetterlingsventil zwischen Verdampfer und Adsorber geöffnet (vgl. Abbildung 3.1), sodass sich der Adsorber zunehmend belädt, während er vom Thermostaten auf die minimale Adsorptionstemperatur abgekühlt wird.
- Vorheizphase (dunkle Ventile offen): Nach der Adsorption wird das Schmetterlingsventil zum Verdampfer geschlossen und im Adsorberkreislauf werden nur die dunkel markierten (rot und blau) Ventile geöffnet. Dadurch sind die kühle und heiße Seite des Adsorberkreislaufs direkt miteinander verbunden und es findet eine Wärmerückgewinnung im Sekundärkreislauf statt: Das kühle Wasser des Adsorbers wird direkt in das Schlauchstück an der zweiten Schnittstelle des Kreislaufs befördert und das heiße Wasser aus dem Schlauch in den Adsorber. Dadurch wird die Leistungsspitze zu Beginn des Phasenwechsels für die Thermostate deutlich reduziert, da das kühle Wasser des Adsorbers nicht zum Heizthermostaten und das heiße des Schlauchs nicht zum Kühlthermostaten gelangt. Damit ein möglichst vollständiger Austausch des Wassers zwischen Adsorber und Schlauch in etwa dem des Adsorber-Wärmeübertragers entspricht. Diese Art der externen Wärmerückgewinnung (d.h. im Sekundärkreislauf außerhalb der Adsorber) ist auch schon von Wang et al. [107] beschrieben worden.
- Heizphase (rote Ventile offen): Nachdem das heiße Wasser des Schlauchs in den Adsorber befördert wurde, werden die dunkelblauen Ventile geschlossen und die hellroten geöffnet. Der Adsorber befindet sich somit nur noch mit dem Heißwasserthermostaten in einem Kreislauf und wird weiter aufgeheizt.

- Desorptionsphase (rote Ventile und Kondensatorventil offen): Sofern der Druck im Adsorber den des Kondensators überstiegen hat, wird das Schmetterlingsventil zum Kondensator geöffnet und die Desorption beginnt. In der Desorptionsphase sind weiterhin alle roten Ventile geöffnet, sodass der Adsorber bis auf die maximale Desorptionstemperatur aufgeheizt wird, während die Beladung stetig abnimmt.
- Vorkühlphase (helle Ventile offen): Nach der Desorption wird das Schmetterlingsventil zum Kondensator geschlossen und die Vorkühlphase beginnt. Analog zur Vorheizphase wird hierbei das unterschiedlich temperierte Wasser zwischen Adsorber und Schlauchstück ausgetauscht. Dazu sind die hellblauen und hellroten Ventile des Adsorberkreislaufs geöffnet, während die dunklen Ventile geschlossen sind.
- Kühlphase (blaue Ventile offen): Nachdem das kalte Wasser des Schlauchstücks in den Adsorber transferiert wurde, werden nur noch die blauen Ventile des Kreislaufs geöffnet, sodass der Adsorber vom Kaltwasserthermostaten weiter gekühlt wird. Sobald der Druck im Adsorber auf Grund der Temperaturabsenkung weit genug abgefallen ist, kann mit der Adsorptionsphase ein neuer Zyklus beginnen.

3.6. Bilanzierung und Messgenauigkeit

Zur Abschätzung der Messgenauigkeit wird die Gaußsche Fehlerfortpflanzung genutzt [108]. Danach lässt sich die Standardunsicherheit σ_f einer Funktion *f* mit den unabhängigen Messgrößen x_i wie folgt ermitteln:

$$\sigma_{f} = \sqrt{\sum_{i} \left(\frac{\partial f}{\partial x_{i}} \sigma_{x_{i}} \right)^{2}}$$
(3.2)

Für die Standardunsicherheit auf den Wärmestrom (Gleichung 3.1) ergibt sich damit

$$\sigma_{\dot{Q}} = \sqrt{\left(\frac{\partial \dot{Q}}{\partial \dot{V}}\sigma_{\dot{V}}\right)^{2} + \left(\frac{\partial \dot{Q}}{\partial \Delta T}\sigma_{\Delta T}\right)^{2}} = \rho c \sqrt{\left(\Delta T \sigma_{\dot{V}}\right)^{2} + \left(\dot{V} \sigma_{\Delta T}\right)^{2}}$$
(3.3)

wobei die Unsicherheiten der Dichte ρ und Wärmekapazität *c* des Wassers vernachlässigt worden sind. Da der Volumenstrom \dot{V} während der Messungen nahezu konstant ist, bleibt somit nur ΔT als Variable und die Standardunsicherheit ist näherungsweise eine reine Funktion der Temperaturdifferenz bzw. des Wärmestroms (mit Gleichung 3.1):

$$\sigma_{\dot{Q}} \approx \sigma_{\dot{Q}}(\Delta T) = \sigma_{\dot{Q}}(\dot{Q}) . \tag{3.4}$$

Die in Gleichung 3.3 auftretenden Standardunsicherheiten der Temperaturdifferenz und des Volumenstroms ergeben sich dabei aus der Genauigkeit der Messsensoren. Das Auftreten des wahren Wertes innerhalb des vom Hersteller angegebenen Messbereichs wird dabei mit einer Rechteck-Wahrscheinlichkeitsverteilung angenommen. Die Umrechnung auf die Standardunsicherheit wird mit einen Divisor $\sqrt{3}$ vorgenommen [108].



Abbildung 3.6: Relative Standardunsicherheit der ermittelten Wärmeströme

Für die Temperaturerfassung werden Pt100 Widerstandssensoren in 4-Leiter-Schaltung verwendet. Die absolute Genauigkeit liegt etwa im Bereich von $\pm 0,2$ K. Durch paarweise Kalibrierung der Pt100-Sensoren in einem temperierten Wasserbad lässt sich die Temperaturdifferenz allerdings mit einer deutlich höheren Genauigkeit ermitteln. Für Verdampfer und Kondensator mit wenig schwankenden Betriebstemperaturen wird eine Genauigkeit von $\pm 0,03$ K erreicht, für den Adsorber mit stark schwankenden Temperaturen von etwa $\pm 0,05$ K. Zur Umrechnung auf die Standard-unsicherheit wird ebenfalls eine Rechteck-Verteilung angesetzt.

Die Volumenströme für die einzelnen Komponenten werden mittels verschiedener Sensoren ermittelt. So kommt beim Adsorber ein magnetisch-induktiver Sensor⁹ mit hoher Temperaturbeständigkeit zum Einsatz, während Verdampfer und Kondenstor mittels Vortex-Sensoren¹⁰ erfasst werden. Der magnetisch-induktive Sensor besitzt eine Genauigkeit von 0,3% auf den Messwert und die Vortex-Sensoren von 1% auf den Messbereich von 32 ℓ/min. Hinzu kommt jeweils die Ungenauigkeit des Datenerfassungssystems¹¹ von 0,15% auf den Messwert.

Die aus den Messgenauigkeiten ermittelten Standardabweichungen der einzelnen Sensoren sind in Tabelle 3.5 aufgeführt. Da die Volumenströme während der Messungen konstant sind (siehe Tabelle 5.2), lässt sich für die Durchflusssensoren die relative Messunsicherheit $\sigma_{\dot{v}, rel} = \sigma_{\dot{v}}/\dot{V}$ direkt angeben. Die relative Unsicherheit auf den Wärmestrom ist in Abbildung 3.6 aufgetragen.

Bei geringen Leistungen dominiert die Messgenauigkeit der Temperatursensoren die Unsicherheit aller drei Komponenten und führt zu großen relativen Messungenauigkeiten. Der starke Einfluss der Temperaturmessung ist auch im Auflösungsvermögen des Wärmestroms ersichtlich. Durch die Digitalisierung des Temperatursignals von minimal 0,02 K lässt sich der Wärmestrom maximal auf 14 W für den Adsorber, 16 W für den Verdampfer und 9 W für den Kondensator auflösen.

⁹ Krohne Optiflux 4100W

¹⁰ Huba Control Typ 210

¹¹ msl Datascan 7000 series

| Messgröße | Komponente | Messgenauigkeit | Divisor | σ | σ _{rel} |
|------------|-------------|-----------------|------------|---------------|------------------|
| ΔT | Adsorber | ± 0,05 K | $\sqrt{3}$ | ± 0,0289 K | |
| ΔT | Verdampfer | \pm 0,03 K | $\sqrt{3}$ | ± 0,0173 K | |
| ΔT | Kondensator | \pm 0,03 K | $\sqrt{3}$ | ± 0,0173 K | |
| \dot{V} | Adsorber | ± 0,045 ℓ/min | $\sqrt{3}$ | ± 0,026 ℓ/min | 0,26 % |
| \dot{V} | Verdampfer | ± 0,337 ℓ/min | $\sqrt{3}$ | ± 0,195 ℓ/min | 1,69 % |
| \dot{V} | Kondensator | ± 0,330 ℓ/min | $\sqrt{3}$ | ± 0,191 {/min | 2,84 % |

Tabelle 3.5: Messgenauigkeit der verwendeten Sensoren

Die relative Unsicherheit nimmt allerdings mit zunehmender Leistung schnell ab. So liegt sie für den Kondensator bereits ab 200 W unterhalb von 5%. Der Verdampfer erreicht dieses Niveau ab ca. 300 W und der Adsorber ab ca. 400 W. Für hohe Leistungen ist der Einfluss der Temperatursensoren vernachlässigbar und die relative Unsicherheit des Wärmestroms nähert sich zunehmend der relativen Unsicherheit des entsprechenden Volumenstroms an.

Auch bei der Berechnung der Unsicherheit der Wärmemengen ist die Fehlerfortpflanzung zu beachten. Die übertragene Wärmemenge ergibt sich aus der Summe der zwischen den Messpunkten $(\Delta t = 1 \text{ s})$ übertragenen Wärmemengen ΔQ_i :

$$Q = \sum_{i} \Delta Q_{i} = \sum_{i} \dot{Q}_{i} \Delta t$$
(3.5)

Die Unsicherheiten auf die einzelnen Wärmemengen ΔQ_i sind dabei allerdings stark miteinander korreliert, da sie mittels der selben Sensoren ermittelt werden. Zur Abschätzung der Unsicherheit wird der Grenzfall vollständiger Korrelation betrachtet. Dabei addieren sich die einzelnen Unsicherheiten linear:

$$\sigma_{\mathcal{Q}} = \sum_{i} \sigma_{\Delta \mathcal{Q}_{i}} = \Delta t \sum_{i} \sigma_{\dot{\mathcal{Q}}_{i}}$$
(3.6)

Die relative Unsicherheit auf die Wärmemenge ergibt sich dann zu:

$$\sigma_{Q, \text{rel}} = \frac{\sigma_Q}{Q} \tag{3.7}$$

Für die Wärmemengen resultieren hieraus für den Standardzyklus (siehe Kapitel 5) relative Unsicherheiten von 7,9 % für den Verdampfer, 6,1 % für den Kondensator und 1,9 % für den Adsorber. Die hohe Genauigkeit beim Adsorber rührt daher, dass ein Großteil der Wärmemenge einer Phase in den ersten Sekunden nach dem Phasenwechsel bei sehr hohen Leistungen und entsprechend niedrigen Unsicherheiten übertragen wird. Allerdings kommt es insbesondere beim Adsorber durch die Trägheit der Sensoren zu weiteren Messunsicherheiten im Zeitraum des Phasenwechsels. Beim Wechsel in die Vorheiz- und Vorkühlphase kommt es zu einem kurzzeitigen Einbruch des Volumenstroms durch das Schalten der Ventile. Dieser Einbruch kann wegen der Trägheit des Volumenstromsensors nicht vollständig erfasst werden. Dadurch werden die übertragenen Wärmemengen im Adsorber im Schnitt um ca. 1,5 % überschätzt (s. Anhang A.4). Die gemessenen Wärmemengen des Adsorbers werden entsprechend pauschal korrigiert. Durch die ungenaue Erfassung des Volumenstroms, dessen pauschale Korrektur und die Trägheit der Temperatursensoren erhöht sich die Messunsicherheit bei der Ermittlung der Wärmemengen beim Adsorber um geschätzt 2 Prozentpunkte auf 3,9 %.

Auch der Einfluss der Abtastrate von 1 Hz auf die Ermittlung der Wärmemengen ist untersucht worden (s. Anhang A.5). Dabei stellt sich heraus, dass die Abtastrate hinreichend groß ist, um die Dynamik der Wärmeströme zu erfassen. Der Summationsfehler bei Bestimmung der Wärmemengen ist dementsprechend vernachlässigbar klein.

Somit ergeben sich für den Standardzyklus Unsicherheiten zwischen 3,9 % und 7,9 % für die ermittelten Wärmemengen bei Adsorber, Verdampfer und Kondensator (Tabelle 3.6).

Mit den Unsicherheiten auf die Wärmemengen lässt sich dann wiederum die Messunsicherheit der Kennzahlen (wie z.B. den COP) der Adsorptionsanlage berechnen. Hierzu ist allerdings wieder die Berechnung nach Gleichung 3.2 für unkorrelierte Fehler zu nutzen, da unterschiedliche Sensoren für die Ermittlung der Wärmemengen verwendet werden. Auswertungen zur Messunsicherheit auf den COP_{wP} und die SCP finden sich in Tabelle 5.19 und den Abbildungen 6.3, 6.4, 6.9 und 6.10.

Eine Einordnung der Messunsicherheit gestaltet sich schwierig, da in der Literatur keine detaillierte Fehleranalyse bei vergleichbaren Anlagen gefunden werden konnte. So verbleibt nur ein Vergleich mit pauschalen Fehlerangaben: Wang et al. [107] geben z.B. für eine Adsorptionskälteanlage mit einer durchschnittlichen Kälteleistung von ca. 20 kW (ca. Faktor 100 größer als die in dieser Arbeit untersuchte Anlage) einen Unsicherheit auf die Kältemenge von 3,5 % an. Insofern liegen die hier abgeschätzte Messunsicherheit in einem ähnlichen Bereich, obwohl die bilanzierten Wärmeströme deulich geringer sind.

| Komponente | relative Standardunsicherheit |
|-------------|-------------------------------|
| Adsorber | 3,9 % |
| Verdampfer | 7,9 % |
| Kondensator | 6,1 % |

Tabelle 3.6: Messunsicherheit bei Bestimmung der übertragenen Wärmemengen im Standardzyklus

4. Modellierung der Adsorptionswärmepumpe

Die Modellierung und Simulation der Adsorptionswärmepumpe wird in der Modellierungssprache Modelica¹² und der zusätzlichen Modell-Bibliothek TIL¹³ durchgeführt. Modelica ist ein objektorientierter und gleichungsbasierter Sprachstandard zur dynamischen Beschreibung physikalischer Systeme. Beschreibungen zu Modelica [109][110] und der TIL-Bibliothek [111][112] sind in der Fachliteratur zu finden.

Der objekt-orientierte Ansatz von Modelica erleichtert es, reale Systeme komponentenweise in entsprechenden Modellen abzubilden und zu koppeln. Zudem wird die Wiederverwendung von Modellbausteinen vereinfacht.

Die Verknüpfung der Modelle erfolgt hierbei über definierte Schnittstellen, in denen intensive Zustandsgrößen gleichgesetzt werden und die Summe aller Flussvariablen gleich null ist. In dieser Arbeit werden dabei zwei Arten von Schnittstellen genutzt. Eine Art dient zur Wärmeübertragung: Die intensive Zustandsgröße ist hierbei die Temperatur und die Flussvariable der Wärmestrom. Die andere Schnittstellenart dient zur Übertragung von Stoffströmen. Hier treten Druck und spezifische Enthalpie als intensive Größen auf und der Massenstrom als Flussvariable.

Bei der Modellierung braucht zudem keine Fließrichtung für die Informationen vorgegeben werden, da eine automatische symbolische Umstellung der Gleichungen durch den Lösungsalgorithmus erfolgt. Dies erleichtert eine gleichungsbasierte Modellierung entsprechend physikalischer Modellvorstellungen.

Zur Modellierung des verwendeten Kältemittels Wasser wird ein Stoffmodell aus der TILMedia-Bibliothek genutzt. Dabei berechnet das TILMedia-Stoffmodell für Wasser alle notwendigen Stoffdaten im 1-phasigen und 2-phasigen Gebiet mit Hilfe der thermodynamischen Fundamentalgleichungen. Als Ausgangsbasis für die Berechnung dient die freie Enthalpie, die der RefProp-Datenbank [113] entnommen wird. Für die zeiteffiziente Berechnung werden die Gleichungen im Nassdampfgebiet zudem um tabellierte Werte ergänzt.

Zur Modellierung der Adsorptionsanlage sind mehrere Annahmen und Vereinfachungen getroffen worden, um die Implementierung in Modelica zu ermöglichen und die Komplexität des Systems zu verringern. Eine Diskussion der Annahmen, insbesondere zum Wärme- und Stofftransport, findet bei den Ergebnissen in Kapitel 5.2 und 6 statt.

- Die Wärmeübertrager werden 1-dimensional in Durchströmungsrichtung diskretisiert.
- Der Druckverlust in den Wärmeübertragerrohren wird vernachlässigt.
- Alle anderen Komponenten werden als homogene Punktmodelle abgebildet.
- Das Adsorptionsmittel befindet sich stets im Gleichgewichtszustand.
- Das Kältemittel Wasser in Kondensator, Verdampfer und Messzylinder befindet sich im 2-Phasen-Gleichgewicht.

¹² Modelica Association

¹³ TLK-Thermo GmbH

- Diffusionsprozesse werden über den LDF-Ansatz abgebildet.
- Die äußeren Wärmeübergänge $(\alpha A)_a$ der Wärmeübertrager sind konstant.
- Wärmeübergang und Wärmeleitung des Adsorptionsmittels werden in einem effektiven Wärmeübertragungskoeffizienten zusammengefasst.
- Das Gasvolumen im Adsorber wird vernachlässigt.
- Ein Wärmeaustausch von Adsorber, Verdampfer und Kondensator mit der Umgebung wird vernachlässigt.
- Die Adsorptionsanlage ist ein geschlossenes System mit dem Kältemittel Wasser. Es treten keine Inertgase auf.
- Die Wärmekapazitäten der Behälterwände werden vernachlässigt.
- Es tritt keine Wärmeleitung zwischen den Komponenten auf.

Unter diesen Annahmen ist ein Modell der gesamten Adsorptionsanlage bestehend aus Adsorber, Verdampfer, Kondensator und Messzylinder aufgestellt worden (Abbildung 4.1). Die Modelle dieser vier Komponenten bestehen wiederum aus Unter-Modellen für Wärmeübertragerrohre und aus Gleichgewichtsmodellen für das Kältemittel Wasser und das Adsorptionsmittel. Zudem gibt es ein Ventilmodell, um den Stofftransport zwischen den Komponenten und Diffusion im Adsorptionsmittel zu beschreiben. Das Modell reiht sich mit den getroffenen Annahmen und dem Aufbau in den derzeitigen Stand der Technik von maximal 1-dimensional diskretisierten, dynamischen Modellen



Abbildung 4.1: Gesamtmodell mit Eingangsgrößen (schwarz) und Kalibrierparametern (grün)



Abbildung 4.2: Adsorbermodell bestehend aus Adsorptionsmittel, Wärmeübergangswiderstand und Wärmeübertrager. Der Stofftransport (Diffusionswiderstand) wird extern (s. Kapitel 4.4) berechnet.

ein (vgl. z.B. [82][83][84][86][98]). Einzig die gleichzeitige Modellierung eines Strömungs- und Diffusionswiderstands beim Stofftransport (s. Kapitel 4.4) stellt eine gewisse Erweiterung gegenüber den meisten, vergleichbaren Modellen dar und verbessert insbesondere die Anbindung des Verdampfers (s. Kapitel 5.2).

Zur Anpassung des Modells an die Messdaten der Adsorptionsanlage dienen 6 Kalibrierparameter (in Abbildung 4.1 in grüner Schrift). Hierzu zählen der effektive Wärmeübergang an das Adsorptionsmittel (αA)_{Ads}, der Wärmeübergang der Verdampfung (αA)_V und Kondensation (αA)_K, der Diffusionskoeffizient *D* für den Stofftransport im Adsorptionsmittel sowie die Widerstandsbeiwerte für die Strömung des Kältemittels vom Verdampfer in den Adsorber (ζ_V) und von dort zum Kondensator (ζ_K). Alle anderen Parameter werden anhand der vorliegenden Geometrie und den Betriebsbedingungen abgeleitet und fest hinterlegt.

Als Eingangsgrößen (in Abbildung 4.1 in schwarzer Schrift) benötigt die Simulation die Eintrittstemperaturen $T_{i,ein}$ und Massenströme \dot{m}_i der Wärmeübertrager sowie die Temperatur T_{RF} des Kondensats. Diese werden entweder aus vorhandenen Messdaten ausgelesen oder in Modelica entsprechend gewisser Vorgaben generiert. So werden in Kapitel 5 zur Modellkalibrierung die Eingangswerte eines gemessenen Standardzyklus im Modell eingelesen und die simulierten Wärmeströme mit denen der Messung verglichen, um die Kalibrierparameter zu bestimmen. Bei der Modellvalidierung (Kapitel 6) werden ebenfalls gemessene Werte verschiedener Messungen als Eingangsgrößen vorgegeben und die Robustheit des Modells für den kalibrierten Parametersatz anhand der simulierten und gemessenen Wärmeströme überprüft. Andererseits kann das Modell auch genutzt werden, um fiktive Randbedingungen und Betriebspunkte zu simulieren. So werden in Kapitel 8 konstante Massenströme und ideale Temperaturverläufe als Eingangsgrößen vorgegeben und der Wert eines Kalibrierparameters variiert, damit dessen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit der Anlage untersucht werden kann. Das Modell kann somit durch die flexible Vorgabe der Eingangsgrößen auf verschiedene Arten zur Untersuchung von Prozess- und Materialparametern verwendet werden.

Im Folgenden werden die einzelnen Modellbausteine detaillierter erläutert.

4.1. Wärmeübertragerrohre

Für die Simulation der Wärmeübertragerrohre wird ein Modell aus der TIL-Bibliothek verwendet. Das Modell der Wärmeübertragerrohre ist das einzige diskretisierte Modell in dieser Arbeit. Die Diskretisierung ist hier notwendig, um zeitlich verzögerte Temperaturänderungen am Ein- und Austritt des Rohres darstellen zu können.

Das Modell besteht aus N in Reihe geschalteten Volumenelementen, die thermisch mit einer entsprechenden Anzahl von Wandelementen verbunden sind. Die Wandelemente selber sind nicht thermisch miteinander gekoppelt, sodass Wärmeströme nur radial fließen können (siehe Abbildung 4.3). Im Rahmen dieser Arbeit werden keine Druckverluste im Rohrmodell betrachtet.



Abbildung 4.3: Schematische Darstellung des Rohrmodells

Als Parameter sind die Rohrgeometrie (Länge L, Innendurchmesser d_i , Außendurchmesser d_a), Angaben zum Material der Rohrwand (Dichte ρ_W , Wärmekapazität c_W), Art des Wärmeübergangsgesetzes inkl. notwendiger Geometriefaktoren (C_{ST} bzw. D_{Wendel}) und die Diskretisierung N zu hinterlegen. Des Weiteren ist zur Initialisierung die Temperatur zu Beginn der Simulation anzugeben.

Die Wassermasse *m*_{fl} eines Rohrelements kann mittels der Parameter wie folgt bestimmt werden:

$$m_{\rm fl} = \rho_{\rm fl} \cdot V_{\rm fl} \,. \tag{4.1}$$

Dabei ist $V_{\rm fl}$ das Flüssigkeitsvolumen eines Elements

$$V_{\rm fl} = \frac{\pi}{4} d_{\rm i}^2 L/N \tag{4.2}$$

und $\rho_{\rm fl}$ die Dichte des Wassers. Alle notwendigen Stoffdaten werden hierbei über das Modell einer inkompressiblen Flüssigkeit berechnet, das in TIL-Media für Wasser hinterlegt ist. Dabei sind die Stoffeigenschaften nur von der Temperatur $T_{\rm fl}$ der Flüssigkeit abhängig. Die Druckabhängigkeit kann mit guter Genauigkeit vernachlässigt werden.

Durch die Verbindung des n-ten Volumenelements zu den benachbarten Elementen n-1 und n+1 lautet die Massenbilanz:

$$\frac{dm_{\text{fl},n}}{dt} = \dot{m}_{n-1} + \dot{m}_{n+1} \,. \tag{4.3}$$

Dabei bezeichnet \dot{m}_{n-1} den Massenstrom vom Volumenelement *n*-1 ins Volumenelement *n* und \dot{m}_{n+1} den Massenstrom vom Volumenelement *n*+1 ins Element *n*. Diese Indizierung wird im Folgenden ebenfalls für die Enthalpieströme genutzt. Insgesamt ist die Änderung der Masse im Volumenelement auf Grund der geringen Temperaturabhängigkeit der Dichte $\rho_{\rm fl}(T)$ nur gering und die Massenströme heben sich im Wesentlichen auf.

In den Volumenelementen wird eine ideale Mischung der Enthalpieströme angenommen, sodass sich folgende Energiebilanz ergibt:

$$\frac{dU_{\text{fl},n}}{dt} = m_{\text{fl},n} c_{\text{fl},n} \frac{dT_{\text{fl},n}}{dt} + \frac{dm_{\text{fl},n}}{dt} u_{\text{fl},n} = \dot{H}_{n-1} + \dot{H}_{n+1} + \dot{Q}_{\text{i},n} .$$
(4.4)

Der Wärmestrom zur Rohrwand $\dot{Q}_{i,n}$ errechnet sich aus dem im Modell hinterlegen Wärmeübergang $(\alpha A)_i$ und der Temperaturdifferenz zum Wasser:

$$\dot{Q}_{i,n} = (\alpha A)_i / N \cdot (T_{W,n} - T_{fl,n}).$$
 (4.5)

Der Wärmeübergangskoeffizient α_i wird dabei mit Hilfe der Nußelt-Zahl nach Gleichung 2.51 für innen-strukturierte Rohre bzw. nach Gleichung 2.52 für Rohrwendeln berechnet. Dabei ist entweder die Angabe der Sieder-Tate-Konstanten C_{ST} oder des Durchmessers D_{Wendel} der Rohrwendel notwendig. Die Oberfläche A_i ergibt sich aus der Rohrgeometrie.

Für die Berechnung der Enthalpieströme in der Energiebilanz wird eine Fallunterscheidung in Abhängigkeit der Strömungsrichtung vorgenommen. Einströmende Enthalpieströme transportieren die Enthalpien $h_{n\pm 1}$ der angrenzenden Elemente $n\pm 1$, ausströmende die Enthalpie h des Volumenelements n:

$$\dot{H}_{n\pm 1} = \begin{cases} \dot{m}_{n\pm 1} \cdot h_{\mathrm{fl},n} & \text{für } \dot{m}_{n\pm 1} < 0\\ \dot{m}_{n\pm 1} \cdot h_{n\pm 1} & \text{für } \dot{m}_{n\pm 1} > 0 \end{cases}$$
(4.6)

Für das Wandelement sind nur die Bilanzen für den Wärmetransport zu formulieren. Dabei berechnet sich die Masse eines Wandelements analog zum Flüssigkeitselement

$$m_{\rm W} = \rho_{\rm W} \cdot V_{\rm W} \,. \tag{4.7}$$

Das Volumen eines Wandelements ergibt sich in diesem Fall zu

$$V_{\rm W} = \frac{\pi}{4} (d_{\rm a}^2 - d_{\rm i}^2) L/N \ . \tag{4.8}$$

In der Energiebilanz des Wandelements

$$\frac{dU_{W,n}}{dt} = m_{W,n} c_{W,n} \frac{dT_{W,n}}{dt} = -\dot{Q}_{i,n} + \dot{Q}_{a,n}$$
(4.9)

tritt neben dem Wärmestrom $-\dot{Q}_{i,n}$ zur Flüssigkeit auch ein Wärmestrom $\dot{Q}_{a,n}$ nach außen auf. Die Größe dieses Wärmestroms wird durch den Wärmeübergang der angeschlossenen Komponenten (Adsorber, Verdampfer oder Kondensator) bestimmt und ist dort definiert.

4.2. Adsorber

Das Modell des Adsorbers setzt sich zusammen aus dem Modell des Wärmeübertragerrohrs und dem eigentlichen Modell des Adsorptionsmittels. Die beiden Modelle sind thermisch miteinander gekoppelt, sodass ein Wärmestrom \dot{Q} zwischen Adsorptionsmittel und Rohrwand ausgetauscht werden kann. Außerdem kann der Adsorber einen Stoffstrom (\dot{m} bzw. \dot{H}) mit externen Modellen austauschen (Abbildung 4.2).

Das Adsorptionsmittel wird als Punktmodell mit homogener Temperatur und Beladung modelliert. Eine Diskretisierung wird nicht vorgenommen, da die Temperatur- und Beladungsgradienten bei der vorliegenden Adsorbergeometrie (vgl. Kapitel 3.1) gering sind. Die Temperaturdifferenz zwischen Ein- und Austritt des Wärmeübertragers liegt in den Messungen typischerweise unterhalb von 3 K. Zudem wird auf die Darstellung einer Gasphase im Adsorber verzichtet, da die Stoffmenge des gasförmigen Wassers gegenüber dem Adsorbat vernachlässigbar klein ist. Die Dampfmasse m_g^{14} beträgt maximal 1,5 g wohingegen die adsorbierte Wassermasse m_{ad}^{15} im Mittel etwa 200 g beträgt. Da auf die Modellierung einer Gasphase im Adsorber verzichtet wird, wird der Gleichgewichtsdruck des Adsorbats p_{ad} an der Modellschnittstelle übergeben. Der Stofftransport zwischen Adsorber und Verdampfer bzw. Kondensator wird über ein Ventilmodell berechnet, dass die entsprechenden Diffusions- und Strömungswiderstände enthält (s. Kapitel 4.4).

Die Parametrierung des Adsorbers erfolgt neben den Angaben zum Wärmeübertragerrohr über den Typ und die Masse m_{ads} des Adsorptionsmittels und den Wärmeübergang $(\alpha A)_{Ads}$ zum Wärmeübertragerrohr. Zur Initialisierung werden außerdem Beladung x und Temperatur T des Adsorbers benötigt.

Aus Beladung x und Temperatur T ergeben sich über das hinterlegte Stoffmodell der Druck p_{ad} , die innere Energie des Adsorbats u_{ad} und die Wärmekapazität c_{ads} des Adsorbens. Dem Gleichgewichtsmodell liegt dabei die Annahme zugrunde, dass die Wärmekapazität c_{ad} , die Dichte ρ_{ad} und der thermische Ausdehnungskoeffizient α des Adsorbats gleich denen von flüssigem Wasser sind, sodass diese über das TIL-Media Stoffmodell ermittelt werden können.

Die Wärmekapazität des feuchten Adsorbens wird durch eine Superposition der spezifischen Wärmekapazität $c_{ads,tr}$ des trockenen Adsorptionsmittels und der Wärmekapazität des gebundenen Adsorbats c_{ad} berechnet:

$$c_{\rm ads} = c_{\rm ads,tr} + x \cdot c_{\rm ad} \ . \tag{4.10}$$

Zur Berechnung des Gleichgewichtsdrucks und der inneren Energie des Adsorbats ist das Dubinin-Modell hinterlegt worden, da Charakteristische Kurven W(A) für die in dieser Arbeit verwendeten Stoffpaarungen aus der Literatur verfügbar sind. Die experimentell ermittelten Kurven für die Paarungen Silicagel SG123 – Wasser [5] und Zeolith 13X – Wasser [18] sind im Anhang A.1 und A.2 dokumentiert.

¹⁴ $m_{\rm g} = V_{\rm Ads} \rho_{\rm g} \approx \frac{\pi}{4} d_{\rm Ads}^2 h_{\rm Ads} \rho_{\rm sat} (45^{\circ}C) \approx 1.5 \,{\rm g}$

¹⁵ $m_{\rm ad} \approx m_{\rm ads} \bar{x} \approx 200 \, {\rm g}$

Mit Kenntnis der Charakteristischen Kurve kann der Gleichgewichtsdruck p_{ad} direkt mittels Gleichung 2.25 berechnet werden:

$$p_{\rm ad} = p_{\rm sat} \exp\left(-\frac{A(W)}{RT}\right). \tag{4.11}$$

In Modelica ist hierzu nicht einmal die Invertierung der Funktion W(A) nach A(W) notwendig, da in der gleichungsbasierten Modellierungsumgebung automatisch eine symbolische Umstellung und Lösung des Gleichungssystems erfolgt. Der Sattdampfdruck p_{sat} wird dabei über das hinterlegte Stoffmodell des Wassers berechnet und das spezifische Porenvolumen W ist nach Gleichung 2.22 wie folgt mit der Beladung x verknüpft:

$$W = \frac{x}{\rho_{\rm ad}} \,. \tag{4.12}$$

Die Enthalpie der adsorbierten Phase lässt sich ebenfalls mit Hilfe der Charakteristischen Kurve ermitteln. Aus den Gleichungen 2.14 und 2.29 ergibt sich:

$$h_{\rm ad} = -A + T \alpha \left(\frac{\partial A}{\partial \ln W}\right)_T + h_{\rm fl} \,. \tag{4.13}$$

Die partielle Ableitung in Gleichung 4.13 kann wie folgt ersetzt werden

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \ln W}\right)_{T} = \frac{W}{\left(\frac{\partial W}{\partial A}\right)_{T}}.$$
(4.14)

Neben dem spezifischen Porenvolumen W muss somit auch die Ableitung von W nach dem Adsorptionspotenzial A im Modell hinterlegt werden.

Die innere Energie des Adsorbats berechnet sich dann über die Definitionsgleichung der Enthalpie wie folgt:

$$u_{\rm ad} = h_{\rm ad} - p_{\rm ad} / \rho_{\rm ad} . \tag{4.15}$$

Die Änderung der Adsorbatmasse m_{ad} bzw. die Beladungsänderung des Adsorbens ergibt sich direkt aus dem zu- oder abströmenden Kältemitteldampf \dot{m} :

$$\frac{dm_{\rm ad}}{dt} = m_{\rm ads} \frac{dx}{dt} = \dot{m} . \tag{4.16}$$

Die Energiebilanz um das Adsorptionsmittel lautet:

$$\frac{dU}{dt} = \dot{H} + \dot{Q} . \tag{4.17}$$

Dabei berechnet sich die innere Energie des Adsorptionsmittels inklusive Adsorbat wie folgt

$$U(x, T) = m_{ads} (u_{ads}(T) + x u_{ad}(x, T))$$
(4.18)

und die zeitliche Ableitung der inneren Energie ergibt sich somit zu:

$$\frac{dU}{dt} = m_{ads} c_{ads}(x) \frac{dT}{dt} + m_{ads} u_{ad}(x, T) \frac{dx}{dt}.$$
(4.19)

Dabei beschreibt der 1. Term den sensiblen Anteil der inneren Energie, der sich auf Grund der Temperaturänderung ergibt. Der 2. Term hingegen entspricht der Veränderung der inneren Energie auf Grund der zu- oder abnehmenden Sorbatmenge.

Die Berechnung des Wärmestroms \dot{Q} erfolgt mit Hilfe des angegebenen Wärmeübergangs und der Temperaturdifferenz zwischen Adsorbens und Wärmeübertrager:

$$\dot{Q} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^{N} (\alpha A)_{\text{Ads}} \cdot (T_n - T) .$$
(4.20)

Dabei ist die Diskretisierung des Wärmeübertragers in *N* Elemente mit den jeweiligen Temperaturen T_n zu beachten. Der anzugebende Wärmeübergang (αA)_{Ads} entspricht dabei einem Effektivwert, der sowohl aus der Geometrie und den Materialeigenschaften des Wärmeübertragers als auch aus der Wärmeleitung im Adsorbens hervorgeht (vgl. Kapitel 2.3.4).

Für den Enthalpiestrom ist ähnlich dem Rohrmodell eine Unterscheidung nach der Strömungsrichtung vorzunehmen:

$$\dot{H} = \begin{cases} \dot{m} \cdot h_{\rm g}(T, p_{\rm ad}) & \text{für } \dot{m} < 0 \text{ (Desorption)} \\ \dot{m} \cdot h_{\rm ext} & \text{für } \dot{m} > 0 \text{ (Adsorption)} \end{cases}$$
(4.21)

Im Falle der Desorption strömt Wasserdampf in überhitztem Zustand mit Temperatur T und Druck p_{ad} des Adsorptionsmittels ab. Im Falle der Adsorption strömt das Kältemittel mit der extern anliegenden Enthalpie h_{ext} ein.

4.3. Verdampfer und Kondensator

Für Verdampfer und Kondensator existiert ein identisches Modell, das durch die entsprechende Parametrierung und Verschaltung im Gesamtmodell die jeweilige Komponente abbildet. Wie schon beim Modell des Adsorbers koppelt es das Rohrmodell über einen thermischen Widerstand an ein spezifisches Modell; in diesem Fall an ein nicht-diskretisiertes 2-Phasen-Gleichgewichtsmodell für Wasser. Das Gleichgewichtsmodell wiederum kann über zwei Schnittstellen, eine für die Gasphase und eine für die Flüssigphase, einen Stoffstrom mit externen Modellen austauschen (Abbildung 4.4). Sowohl im Falle des Verdampfers als auch Kondensators ist die ist die Gasphase mit dem Adsorber verbunden und die Flüssigphase mit dem Wasserreservoir (vgl. Abbildung 4.1). Die Richtung der Stoffströme und somit die Funktion der Komponenten (Verdampfer/Kondensator) ergibt sich aus den Druck- bzw. Temperaturniveaus, die über die Wärmeübertrager aufgeprägt werden.



Abbildung 4.4: Modell des Verdampfers und Kondensators

Als einstellbare, konstante Parameter enthält das Modell das Gesamtvolumen *V* des Wassers im Verdampfer, den Wärmeübergang $(\alpha A)_{V/K}$ zum Rohrmodell sowie die Diskretisierung *N* des Rohrs. Initialisiert wird das Modell zu Beginn der Simulation mit Hilfe der Temperatur *T* und Dichte ρ des Wassers. Beide Größen sind dabei so zu wählen, dass das Wasser sich im 2-Phasen-Gebiet flüssig-dampfförmig befindet.

Aus Temperatur und Dichte werden zudem über das integrierte TILMedia-Stoffmodell alle weiteren Stoffdaten des Wassers im 2-Phasen-Gebiet berechnet. Der Druck im Verdampfer/Kondensator-Modell entspricht dabei dem Sattdampfdruck:

$$p = p_{\text{sat}}(T) \tag{4.22}$$

Aus dem angegebenen Volumen und der Dichte ergibt sich zudem direkt die Masse des im Verdampfer vorhandenen Wassers

$$m = V \cdot \rho \tag{4.23}$$

und dessen innere Energie:

$$U = \boldsymbol{m} \cdot \boldsymbol{u}(\boldsymbol{\rho}, T) \,. \tag{4.24}$$

Da Stoffströme nur über die beiden Schnittstellen ausgetauscht werden, folgt für die Massenbilanz im Verdampfer:

$$\frac{dm}{dt} = \dot{m}_{\rm g} + \dot{m}_{\rm fl} \,. \tag{4.25}$$

Durch die zusätzliche Bedingung

$$\frac{dm}{dt} = 0 \tag{4.26}$$

wird ein konstanter Füllstand in dem Modell realisiert, der näherungsweise auch bei den realen Bauteilen vorliegt (vergleiche Kapitel 3.4).

Die Energiebilanz im Verdampfer/Kondensator-Modell erhält neben den beiden Enthalpieströmen des Stofftransports auch noch einen Term für den Wärmestrom zum Rohrmodell:

$$\frac{dU}{dt} = \dot{H}_{g} + \dot{H}_{fl} + \dot{Q} . \qquad (4.27)$$

Zur Berechnung des Wärmestroms müssen die einzelnen Anteile des diskretisierten Wärmeübertragerrohrs aufsummiert werden

$$\dot{Q} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^{N} (\alpha A)_{V/K} (T_n - T)$$
(4.28)

und bei der Berechnung der Enthalpieströme ist wieder die Strömungsrichtung zu beachten:

$$\dot{H}_{g} = \begin{cases} \dot{m}_{g} \cdot h_{g} & \text{für } \dot{m}_{g} < 0\\ \dot{m}_{g} \cdot h_{ext} & \text{für } \dot{m}_{g} > 0 \end{cases}$$
(4.29)

$$\dot{H}_{\rm fl} = \begin{cases} \dot{m}_{\rm fl} \cdot h_{\rm fl} & \text{für } \dot{m}_{\rm fl} < 0\\ \dot{m}_{\rm fl} \cdot h_{\rm ext} & \text{für } \dot{m}_{\rm fl} > 0 \end{cases}$$
(4.30)

Bei eintretenden Massenströmen wird in beiden Fällen die extern vorliegende Enthalpie zur Berechnung herangezogen, bei austretenden Massenströmen unterscheiden sich die beiden Schnittstellen jedoch voneinander: In einem Fall ist die Schnittstelle an die Dampfphase (g) gekoppelt und es wird entsprechend die Enthalpie des gesättigten gasförmigen Fluids übergeben, im anderen Fall (fl) strömt das Wasser im gesättigten flüssigen Zustand ab.

Das Modell stellt somit eine Art Phasentrenner dar, der Stoffströme in beliebigem Zustand aufnimmt, aber nur in vollständig gasförmigen oder flüssigem Zustand wieder abgibt. Durch die Anbindung an das Wärmeübertragerrohr ist die Aufheizung und damit Verdampfung bzw. die Abkühlung und Kondensation des Wassers möglich und somit die entsprechende Funktionalität im Gesamtmodell gegeben.

4.4. Ventilmodell für Strömungs- und Diffusionswiderstand

Für den Stofftransport zwischen Adsorber, Verdampfer und Kondensator ist ein nicht-diskretisiertes Ventilmodell hinterlegt worden. Das Modell beinhaltet neben dem Diffusionswiderstand zum Adsorbens auch laminare Strömungswiderstände zwischen den Komponenten (s. Abbildung 4.5) und stellt damit eine Erweiterung gegenüber der üblichen Modellierung der Transportprozesse dar (vgl. Einleitung Kapitel 4). Die Beschränkung auf laminare Strömungswiderstände beruht auf den Erkenntnissen aus den Messergebnissen (vgl. Kapitel 5.2.2). Die Integration beider Stofftransport-koeffizienten in das Ventilmodell ist aus rein numerischen Gründen vorgenommen worden.



Abbildung 4.5: Ventilmodell für Strömungs- und Diffusionswiderstand

Zur Parametrierung des Modells sind die Länge *L*, der Innendurchmesser d_i der Zuleitungen und ein Widerstandsbeiwert ζ_{lam} sowie der Diffusionswiderstand *D* und der Radius r_{ads} des Adsorptionsmittelgranulats zu definieren. Zudem enthält das Modell eine boolesche Steuervariable zur Unterbindung des Stofftransports und Absperrung des Ventils.

Der Druckverlust im Ventil und den Zuleitungen berechnet sich für die laminare Strömung zu:

$$\Delta p = \zeta_{\text{lam}} \frac{32 \,\eta L}{d_i^2} v \,. \tag{4.31}$$

Hierbei wurde Gleichung 2.63 um den Widerstandsbeiwert ζ_{lam} erweitert, um erhöhte Strömungswiderstände gegenüber einer geraden und hydraulisch glatten Rohrstrecke berücksichtigen zu können.

Die Strömungsgeschwindigkeit im Ventil

$$v = \frac{\dot{m}}{\rho A} \tag{4.32}$$

berechnet sich über den Massenstrom und die Dichte des Fluids sowie den Rohrquerschnitt

$$A = \frac{\pi}{4} d_{i}^{2} . \tag{4.33}$$

Damit ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen Massenstrom und Druckabfall:

$$\dot{m} = \frac{A^2}{8\pi L} \frac{\rho}{\eta} \frac{1}{\zeta_{\text{lam}}} \Delta p . \qquad (4.34)$$

Die zur Berechnung notwendige Dichte ρ und Viskosität η des Fluids wird über das entsprechende TILMedia-Stoffmodell bereitgestellt.

Bei dem Druckabfall handelt es sich um die Druckdifferenz zwischen dem Druck $p_{V/K}$ im Verdampfer bzw. Kondensator und dem Dampfdruck p_{Ads} im Adsorber.

$$\Delta p = p_{\rm V/K} - p_{\rm Ads} \,. \tag{4.35}$$

Zur Bestimmung des Dampfdrucks im Adsorber ist ein weiterer Zusammenhang notwendig, den das LDF-Modell (Gleichung 2.69) liefert:

$$\dot{m} = \frac{15 \, m_{\rm ads} \, D}{r_{\rm ads}^2} \left(x * (p_{\rm Ads}) - x(p_{\rm ad}) \right). \tag{4.36}$$

Die Abhängigkeit von Druck und Beladung wird dabei über das Gleichgewichtsmodell (siehe Kapitel 4.2) beschrieben.

Durch die Implementierung von Strömungswiderstand und Diffusionswiderstand in einem Modell kann der Dampfdruck p_{Ads} im Adsorber bestimmt werden, ohne dass die Gasphase expliziert modelliert werden muss. Dadurch kann der Druck p_{Ads} im Adsorber allerdings erst mit Öffnen des Ventils und vorliegen des Massenstroms berechnet werden. Bei geschlossenem Ventil entspricht der Adsorberdruck p_{Ads} im Modell dagegen dem Druck p_{ad} des Sorptionsmittels. Die fehlende Modellierung der Gasphase sorgt auf der anderen Seite für eine hohe numerische Stabilität und vermeidet zeitaufwendige Berechnungen, da keine Energie- und Massenbilanz für die Gasphase gelöst werden muss. Wegen der geringen Wassermasse in der Gasphase (maximal ca. 1,5 g, siehe Kapitel 4.2) und dem hohen Kältemitteldurchsatz pro Zyklus (bis zu 400 g) müsste die Bilanzierung in sehr kleinen Zeitschritten erfolgen, um keine numerischen Ungenauigkeiten zu verursachen.

Da das Ventilmodell als Punktmodell ohne Speicherterme modelliert wird, ergeben sich die Massenund Energiebilanz trivial zu:

$$0 = \dot{m}_{\rm ein} + \dot{m}_{\rm aus} \tag{4.37}$$

und

$$0 = \dot{H}_{ein} + \dot{H}_{aus} \,. \tag{4.38}$$

4.5. Wasserreservoir

Zur Abbildung des Wasserreservoirs wird dasselbe 2-Phasen-Gleichgewichtsmodell für Wasser genutzt wie im Verdampfer/Kondensator-Modell. Das Gleichgewichtsmodell enthält ebenfalls zwei Schnittstellen zum Stoffaustausch mit externen Modellen. Der entscheidende Unterschied zum Verdampfer/Kondensator-Modell besteht darin, dass das Gleichgewichtsmodell nicht über einen Wärmeübertrager thermisch verbunden wird, sondern direkt an die gemessene Temperatur T_{RF} des Kondensatrücklaufs gekoppelt ist (siehe Abbildung 4.1). Außerdem ist der Füllstand im Modell variabel, sodass Gleichung 4.26 entfällt.

Die Parametrierung des Wasserreservoirs erfolgt einzig über das Volumen V und zur Initialisierung wird lediglich die Dichte ρ benötigt.

Durch die Einbindung des Wasserreservoir-Modells ins Gesamtmodell und der konstanten Wassermenge in Verdampfer und Kondensator kommt es zu folgendem Modellverhalten: Im Falle der Adsorption wird das im Verdampfer verdampfte und an den Adsorber transportierte Wasser direkt wieder über das Reservoir nachgeführt. Dabei besitzt das nachströmende Wasser durch die Ankopplung der Messdaten die gemessene Kondensattemperatur T_{RF} . Im Falle der Desorption wird der im Kondensator einströmende Wasserdampf verflüssigt und direkt in das Reservoir weitergeleitet.

Während in Verdampfer und Kondensator eine konstante Wassermenge vorliegt, spiegelt die variable Wassermenge im Reservoir somit direkt die Beladungsänderung des Adsorbers wieder.

5. Experimentelle Modellkalibrierung

Zur Nutzung des im vorherigen Kapitel vorgestellten Modells ist eine Parametrierung und Kalibrierung notwendig. Das Modell kann prinzipiell zur Beschreibung einer Vielzahl verschiedener Anlagen genutzt werden und muss daher entsprechend auf die zu beschreibende Anlage eingestellt werden. Hierzu müssen unter anderem die Art des Adsorptionsmittels, die Geometrie der Wärmeübertrager inklusive der Wärmeübergangskoeffizienten und die Diskretisierung festgelegt werden.

Die Anpassung des Modells an die reale Adsorptionsanlage erfolgt in dieser Arbeit in zwei Schritten. Zuerst wird eine Parametrierung der einzelnen Komponenten anhand der verfügbaren geometrischen Informationen und anhand von Wärmeübergangsgesetzen vorgenommen. Im zweiten Schritt folgt die Einstellung der Kalibrierparameter mit Hilfe der Messdaten eines zuvor festgelegten Standardzyklus. Im Folgenden wird die Kalibrierung des Modells an der Anlagenkonfiguration mit dem Silicagel-Adsorber vorgenommen.

5.1. Parametrierung

Da die Wärmeübertrager durch das Modell eines Rundrohrs beschrieben werden (siehe Kapitel 4.1), muss die Geometrie aller Wärmeübertrager auf ein solches zurückgeführt werden. Hierbei ist zu beachten, dass die innere Querschnittsfläche und Länge des Ersatzrohres der realen Wärmeübertrager entspricht, damit die Fließgeschwindigkeiten und Verweilzeiten des Wassers in den Rohren identisch sind. Dies ist sowohl für die Wärmeübergangsrelationen als auch die zeitliche Verzögerung des Temperatursignals zwischen Ein- und Austritt bedeutsam. Zur Berechnung der Wärmeübergänge in der Simulation muss außerdem eine Korrelation für den Wärmeübergang auf der Rohrinnenseite festgelegt werden. Der äußere Wärmeübergang wird hingegen als Kalibrierparameter genutzt und erst nach der Parametrierung bestimmt.

| Prozess | Temperatur (°C) |
|---------------------------|-----------------|
| Verdampfung | 520 |
| Adsorption + Kondensation | 2545 |
| Desorption | 70160 |

Tabelle 5.1: Betriebstemperaturen der Adsorptionsanlage

Tabelle 5.2: Volumenströme im Sekundärkreislauf der einzelnen Komponenten

| Komponente | Volumenstrom (ℓ/min) |
|-------------|----------------------|
| Adsorber | 10,0 |
| Verdampfer | 11,5 |
| Kondensator | 6,7 |

Damit die später bestimmten Kalibrierparameter auf Plausibilität geprüft werden können, wird außerdem eine quantitative Abschätzung der Wärmeübergänge vorgenommen. Für jeden Wärmeübertrager werden hierzu die minimalen und maximalen Wärmeübergänge in Abhängigkeit der auftretenden Betriebstemperaturen (Tabelle 5.1) und der vorliegenden Volumenströme (Tabelle 5.2) anhand der Rohrgeometrien und gewählten Wärmeübergangskorrelationen abgeschätzt.

5.1.1. Adsorber

Zur Parametrisierung des Adsorbers wird die komplexe Geometrie des Rippenrohr-Adsorbers (s. Kapitel 3.1) im Modell auf Geometrie eines Rundrohrs zurückgeführt und damit ein Ersatz-Wärmeübertrager für die Simulation definiert.

Der mittlere Innendurchmesser kann dabei über die Gesamtlänge der Rohre und in den Rohren geführte Wassermasse ermittelt werden. Bei einer Länge von L = 7,355 m und einem Wasservolumen von etwa $V_{\rm fl} = 0,953$ ℓ (vgl. Tabelle 3.1) ergibt sich eine mittlere innere Querschnittfläche des Rippenrohres von

$$A_{\rm i} = V_{\rm fl} / L = 1,30 \,\rm cm^2 \,. \tag{5.1}$$

Daraus lässt sich der Innendurchmesser des Ersatzrohres gleicher Länge L ermitteln:

$$d_i = \sqrt{\frac{4A_i}{\pi}} = 12,85 \,\mathrm{mm} \cdot$$
 (5.2)

Zur Bestimmung des Außendurchmessers des Ersatzrohres wird die gesamte Wärmekapazität des Adsorber-Wärmeübertragers inklusive der Umlenkungen, Zuleitungen und des VA-Gewebes berechnet. Diese Gesamt-Wärmekapazität des Adsorbers wird dann durch ein Aluminium-Äquivalent ausgedrückt, das die gleiche Wärmekapazität besitzt (siehe Tabelle 5.3). Für den Adsorber ergibt sich ein Aluminium-Äquivalent von 4,212 kg.

Über das Volumen des Aluminium-Äquivalents

$$V_{\rm Alu} = A_{\rm q} L \tag{5.3}$$

und die Querschnittfläche des Rundrohres

$$A_{q} = \frac{\pi}{4} (d_{a}^{2} - d_{i}^{2})$$
(5.4)

lässt sich dann analog zum Innen- der Außendurchmesser des Ersatz-Glattrohrs ermitteln:

$$d_{\rm a} = 20,86\,\rm{mm}$$
 (5.5)

Mit den so bestimmten Werten für Innen- und Außendurchmesser wird der Adsorber-Wärmeübertrager im Modell abgebildet.

Für die Modellierung des inneren Wärmeübergangs wird beim Adsorber die Sieder-Tate-Relation (Gleichung 2.51) genutzt. Der Geometriefaktor C_{ST} muss dabei anhand der Original-Geometrie der Rippenrohre festgelegt werden. Da für die längsberippten Rohre keine Werte für C_{ST} in der Literatur gefunden werden konnten, wird die Konstante C_{ST} anhand geometrischer Überlegungen abgeschätzt. Die hierzu notwendigen Geometrien sind in Tabelle 5.4 zusammengestellt.

| Material | Masse (kg) | Volumen (m ³) | spez. Wärmekapazität (J/kg K) | Wärmekapazität (J/K) |
|----------------------|---------------|------------------------------|----------------------------------|-------------------------|
| Aluminium | 4,024 | 1,49e-03 | 888 | 3573 |
| VA-Stahl | 0,338 | 4,33e-05 | 500 | 169 |
| Gesamter Adsorber | | | | 3742 |
| Aluminium-Äquivalent | 4,212 | 1,56e-03 | 888 | 3742 |

Tabelle 5.3: Wärmekapazität des Adsorber-Wärmeübertragers (Stoffdaten aus [37])

Zur Abschätzung des Wärmeübergangs werden die inneren Wärmeübertragungsflächen betrachtet. Das Rippenrohr besitzt eine Innenoberfläche von 0,45 m², die um einen Faktor 1,51 größer ist als die Oberfläche des Ersatzrohres mit 0,297 m². Die Oberfläche des Ersatzrohres entspricht wiederum in etwa der Innenoberfläche des Rippenrohres bei Vernachlässigung der Rippenstruktur. Die effektive Wärmeübertragungsfläche wird zwischen diesen beiden Werten liegen. Zur Modellierung wird daher eine mittlere Fläche von

$$A_{i,eff} = 0,374 \,\mathrm{m}^2$$
 (5.6)

zugrunde gelegt, die um einen Faktor 1,255 größer ist als die Oberfläche des Ersatzrohres. In der Simulation kann die vergrößerte effektive Wärmeübertragungsfläche über die Sieder-Tate-Konstante C_{ST} angepasst werden, da die Konstante direkt proportional zum Wärmeübergang ist (vgl. Kapitel 2.3.1). Die Sieder-Tate-Konstante C_{ST} des Ersatzrohres wird daher um den Faktor 1,255 gegenüber einem einfachen Glattrohr ($C_{\text{ST}} = 0,027$) erhöht:

$$C_{\rm ST} = 1,255 \cdot 0,027 = 0,033885 \,. \tag{5.7}$$

Im Folgenden werden noch die einzelnen Wärmeübergänge (innen, außen, Wärmeleitung durch Rohrwand) abgeschätzt, um deren Einfluss auf den Gesamtwärmedurchgang analysieren zu können und den später kalibrierten äußeren Wärmeübergang einordnen und bewerten zu können.

Die Abschätzung des inneren Wärmeübergangs $(\alpha A)_i$ erfolgt mittels der Sieder-Tate-Relation und der nach Gleichung 5.7 festgelegten Konstante $C_{ST} = 0,033885$. Bei einem Volumenstrom von 10 ℓ /min ergibt sich für das Ersatzrohr mit dem Innendurchmesser von $d_i = 12,85$ mm ein innerer Wärmeübergang zwischen 2259 W/K bei 25°C und 4944 W/K bei 160°C.

Tabelle 5.4: Oberflächen des Ersatz- und Original-Rohrs für den Adsorber

| Мав | innen | außen |
|--|-------|-------|
| Oberfläche Ersatzrohr (m ²) | 0,297 | 0,482 |
| Oberfläche Adsorber-Rippenrohr (m ²) | 0,450 | 2,154 |
| Flächenverhältnis Rippenrohr/Ersatzrohr | 1,51 | 4,47 |

Für den äußeren Wärmeübergang kann eine ähnliche Abschätzung erfolgen. Der Wärmeübergangskoeffizient α_a vom Wärmeübertrager auf das Adsorptionsmittel-Granulat liegt laut Literatur (siehe Tabelle 2) zwischen 20 W/m²K und 500 W/m²K. Des Weiteren muss die Wärmeleitung im Adsorptionsmittel berücksichtigt werden. Für die Wärmeleitfähigkeit λ_{ads} von Granulaten (siehe Tabelle 1) finden sich Werte von 0,056 W/mK bis 0,233 W/mK. Bei einer mittleren Schichtdicke von etwa $d_{ads} = 1$ mm berechnet sich ein Wärmeleitwert von 56 W/m²K bis 233 W/m²K. Für einen effektiven Wärmeübergangskoeffizienten

$$\alpha_{a,eff} = \left(\frac{1}{\alpha_a} + \frac{d_{ads}}{\lambda_{ads}}\right)^{-1}, \qquad (5.8)$$

der sowohl den Wärmeübergang vom Wärmeübertrager als auch die Wärmeleitung im Adsorbens beinhaltet, ergeben sich Werte von minimal 15 W/m²K bis maximal 159 W/m²K. Betrachtet man die Außenfläche des Ersatz-Glattrohrs mit $A_a = 0,482$ m² als untere Grenze für die Wärmeübertragungsfläche ergibt sich ein minimaler effektiver äußerer Wärmeübergang von

$$(\alpha A)_{a \text{ eff}} = 15 \text{ W/m}^2 \text{K} \cdot 0,482 \text{ m}^2 = 7 \text{ W/K}$$
(5.9)

Bei voller Berücksichtigung der 4,47fach größeren Rippenoberfläche (s. Tabelle 5.4) und maximalem Wärmeübergangskoeffizienten erhöht sich der Wert auf

$$(\alpha A)_{a,eff} = 159 \,\text{W/m^2K} \cdot 2,154 \,\text{m}^2 = 342 \,\text{W/K}$$
 (5.10)

Schließlich wird noch der Wärmeleitwert der Rohrwand anhand des Ersatzrohrs abgeschätzt. Da im Ersatzmodell des Glattrohrs die komplette Masse der Rippen in der Rohrwand lokalisiert ist, fällt die Wanddicke wesentlich stärker aus als beim Rippenrohr. Von daher ist die Abschätzung der Wärmeleitung durch die Rohrwand (s. auch Gleichung 2.43) anhand des Ersatz-Glattrohrs als untere Grenze für den Wärmeleitwert der Rohrwand des Rippenrohrs zu interpretieren. Auf Grund der guten Wärmeleitfähigkeit von Aluminium $\lambda_{Alu} = 237$ W/mK [37] ergibt sich jedoch selbst für das dickwandige Ersatzrohr ein hoher Wärmeleitwert von

$$\frac{2 \pi L \lambda_{Alu}}{\ln (d_a/d_i)} = 22.590 \,\text{W/K} \,. \tag{5.11}$$

Zur Übersicht sind die abgeschätzten Werte der Wärmeübergänge sowie der Wärmeleitwert in Tabelle 5.5 aufgeführt.

Aus der Tabelle ist deutlich ersichtlich, dass der Wärmedurchgang des Adsorbers maßgeblich auf der Außenseite der Rohre limitiert ist. Der Wärmeleitwert der Rohrwand hingegen ist so groß, dass sein Einfluss vernachlässigt werden kann. Der innere Wärmeübergang wiederum weist zwar wegen des großen Temperaturspektrums eine große Bandbreite auf, spielt für die Wärmeübertragung aber ebenfalls nur eine untergeordnete Rolle. Von daher ist die Festlegung der effektiven Wärmeübertragungsfläche auf der Innenseite $A_{i,eff}$ (s. Gleichung 5.6) nicht entscheidend für das Wärmedurchgangsvermögen, das vor allem durch die Kalibrierung des äußeren Wärmeübergangs bestimmt wird.

| | minimaler Wert (W/K) | maximaler Wert (W/K) |
|--|-------------------------|-------------------------|
| innerer Wärmeübergang $(\alpha A)_i$ | 2259 | 4994 |
| Wärmeleitwert Rohrwand | 22590 | 22590 |
| äußerer Wärmeübergang $(\alpha A)_{a,eff}$ | 7 | 342 |
| Wärmedurchgangsvermögen (kA) | 7 | 316 |

Tabelle 5.5: Abgeschätzte Wärmeübergänge und Wärmeleitwert des Adsorbers

Die Diskretisierung des Wärmeübertragerrohrs ist im Adsorber auf 40 Elemente festgelegt worden. Dadurch wird ein möglichst genaues Temperaturprofil im Wärmeübertrager während des Phasenwechsels bei noch akzeptabler Rechenzeit von unter 1 Minute erreicht. Eine Diskretisierung über 40 Elemente hinaus führt nur noch zu marginalen Verbesserungen des Temperaturprofils bei starkem Anstieg der Rechenzeit (s. Anhang A.6).

Neben der Geometrie und den Wärmeübergängen wird der Adsorptionsprozess auch durch den Stofftransport beeinflusst. Der hierfür ausschlaggebende Diffusionskoeffizient ist ebenfalls als Kalibrierparameter im Modell hinterlegt. Außerdem wird die Art, Masse und der mittlere Radius des Adsorptionsmittelgranulats zur Simulation des Adsorbers benötigt. In Tabelle 5.6 sind schließlich noch einmal alle Simulationsparameter für den Adsorber zusammengefasst.

| Parameter | Wert |
|--------------------------------|-------------------------|
| Rohrlänge | 7,355 m |
| Innendurchmesser Rohr | 12,85 mm |
| Außendurchmesser Rohr | 20,86 mm |
| innerer Wärmeübergang | Sieder-Tate-Korrelation |
| Sieder-Tate-Konstante | 0,033885 |
| äußerer Wärmeübergang | Kalibrierparameter |
| Diskretisierung | 40 Elemente |
| Masse Silicagel / Zeolith 13X | 2,236 kg / 1,833 kg |
| Radius Silicagel / Zeolith 13X | 0,45 mm / 0,7 mm |
| Diffusionskoeffizient | Kalibrierparameter |

Tabelle 5.6: Simulationsparameter des Adsorbers

5.1.2. Verdampfer

Beim Verdampfer ist ebenso wie beim Adsorber eine Reduzierung der Geometrie des Wärmeübertragers notwendig, da zum einen strukturierte Rippenrohre und zum anderen verschiedene Metalle im Wärmeübertrager verarbeitet sind (vgl. Kapitel 3.2). Analog zum Kapitel 5.1.1 wird daher der Innen- und Außendurchmesser eines Ersatz-Glattrohrs von der realen Geometrie abgeleitet.

Der Innendurchmesser ergibt sich dabei wiederum aus der Gesamtlänge des Wärmeübertragers und des enthaltenen Wassers. Mit L = 2,31 m und $V_{fl} = 0,390$ ℓ (vgl. Tabelle 3.3) ergibt sich ein mittlerer Innendurchmesser von

$$d_{\rm i} = \sqrt{\frac{4V_{\rm fl}}{\pi L}} = 14,67\,{\rm mm}$$
 (5.12)

Zur Ermittlung des Außendurchmessers wird wie gehabt die gesamte Wärmekapazität des Wärmeübertragers ermittelt. Jedoch wird in diesem Fall die Wärmekapazität durch ein Kupfer-Äquivalent ausgedrückt, da Kupfer der Hauptbestandteil des Wärmeübertragers ist.

Aus dem Volumen des Kupfer-Äquivalents V_{Cu} lässt sich dann wiederum der Außendurchmesser berechnen:

$$d_{\rm a} = \sqrt{\frac{4V_{\rm Cu}}{\pi L} + d_{\rm i}^2} = 17,72\,{\rm mm}$$
 (5.13)

Die Abschätzung der Wärmeübergänge wird wiederum anhand der Original-Geometrie des Rippenrohres vorgenommen.

Der innere Wärmeübergang der Rippenrohre lässt sich erneut mit Hilfe der Sieder-Tate-Korrelation (Gleichung 2.51) bestimmen. Da die Innenstruktur der Rohre identisch zu den Rohren R1 ist (vgl. Kapitel 7.3), kann die selbe Sieder-Tate-Konstante von $C_{ST} = 0,05$ verwendet werden. Bei einem Durchfluss von 11,5 ℓ /min und Temperaturen zwischen 5°C und 20°C ergibt sich dann ein innerer Wärmeübergang von (αA)_{i,min} = 758 W/K bis maximal (αA)_{i,max} = 948 W/K.

Der Wärmeleitwert der Rohrwand wird analog zum Adsorber über die Geometrie des Ersatz-Glattrohrs abgeschätzt. Bei dem relativ dünnwandigen Kupferrohr (Wandstärke ca. 3 mm) fällt der Wärmeleitwert auf Grund der guten Wärmeleitfähigkeit von Kupfer ($\lambda_{Cu} = 399 \text{ W/mK}$ [37]) mit 30596 W/K sehr hoch aus.

Tabelle 5.7: Wärmekapazität des Verdampfer-Wärmeübertragers

| Material | Masse (kg) | Volumen (m ³) | spez. Wärmekapazität (J/kg K) | Wärmekapazität (J/K) |
|-------------------|---------------|------------------------------|----------------------------------|-------------------------|
| Kupfer | 1,460 | 1,63e-04 | 382 | 558 |
| VA-Stahl | 0,110 | 1,41e-05 | 500 | 55 |
| Gesamter Adsorber | | | | 613 |
| Kupfer-Äquivalent | 1,604 | 1,80e-04 | 382 | 613 |

Im Vorfeld der Untersuchungen an der Adsorptionsanlage wurde der Gesamtwärmedurchgang des Verdampfers unter vergleichbaren Randbedingungen (10,5 l/min, 15°C) zum späteren Betrieb ermittelt. Aus den Messungen lässt sich der äußere Wärmeübergang bestimmen (vgl. auch Kapitel 7.3), der je nach Füllstand zwischen 115 W/K und 843 W/K liegt.

Da die Leistungsspitzen beim Verdampfer auf Grund der konstanten Eintrittstemperatur deutlich geringer ausfallen als beim Adsorber, ist eine Diskretisierung von 10 Elementen für die Abbildung der Dynamik ausreichend (s. Anhang A.6).

In Tabelle 5.8 sind die zu erwartenden Wärmeübergänge des Verdampfers nochmals zusammengefasst. Im Fall des Verdampfers sind die Wärmeübergänge auf der Innen- und Außenseite von vergleichbarer Größe. In der Simulation wird der innere Wärmeübergang mittels der Sieder-Tate-Korrelation ($C_{\text{ST}} = 0,05$) berechnet. Der äußere Wärmeübergang (αA)_a wird hingegen als Kalibrierparameter für die Simulation gesetzt.

In Tabelle 5.9 sind alle Simulationsparameter des Verdampfers aufgelistet.

| | minimaler Wert (W/K) | maximaler Wert (W/K) |
|--------------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| innerer Wärmeübergang $(\alpha A)_i$ | 758 | 948 |
| Wärmeleitwert Rohrwand | 30596 | 30596 |
| äußerer Wärmeübergang $(\alpha A)_a$ | 115 | 843 |
| Gesamtwärmedurchgang kA | 100 | 440 |

 Tabelle 5.8: Abgeschätzte Wärmeübergänge und Wärmeleitwert des Verdampfers

Tabelle 5.9: Simulationsparameter Verdampfer

| Parameter | Wert |
|-----------------------|-------------------------|
| Rohrlänge | 2,31 m |
| Innendurchmesser Rohr | 14,67 mm |
| Außendurchmesser Rohr | 17,72 mm |
| innerer Wärmeübergang | Sieder-Tate-Korrelation |
| Sieder-Tate-Konstante | 0,05 |
| äußerer Wärmeübergang | Kalibrierparameter |
| Diskretisierung | 10 Elemente |

5.1.3. Kondensator

Die geometrische Parametrierung des Kondensators kann ohne Umrechnung auf eine Ersatzgeometrie vorgenommen werden, da der Wärmeübertrager durchgehend aus einem glatten Kupferrohr mit kreisförmigen Querschnitt gefertigt ist. Insofern können die Länge (L = 4,55 m) sowie Innenund Außendurchmesser ($d_i = 8 \text{ mm}$ und $d_a = 10 \text{ mm}$) direkt auf das Modell übertragen werden.

Für die Abschätzung der Wärmeübergänge werden die Korrelationen aus dem Grundlagenkapitel 2.3 herangezogen. Der innere Wärmeübergang der Rohrwendel wird für einen Volumenstrom von 6,7 l/min und Temperaturen zwischen 25°C und 45°C abgeschätzt. Nach der Korrelation von Schmidt (Gleichungen 2.52 und 2.53) ergeben sich damit Wärmeübergangskoeffizienten von 13.998 W/m²K bis 17.525 W/m²K. Bei der inneren Oberfläche des Kondensators von 0,114 m² führt dies zu einem Wärmeübergang von 1601 W/K bis 2005 W/K.

Die Wärmeleitung durch die Rohrwand ist wie beim Adsorber und Verdampfer mit 51.141 W/K ebenfalls wieder so groß, dass sie nur geringen Einfluss (< 5% des Gesamtwiderstands) auf den Wärmetransport hat.

Die Abschätzung des Wärmeübergangs bei der Kondensation erfolgt ebenfalls im Temperaturbereich zwischen 25°C und 45°C. Dabei wird eine mögliche Überhitzung des Dampfes vernachlässigt. Da der Wärmeübergang auch von der Filmdicke und somit vom Massenstrom des Kondensats abhängig ist, muss auch dieser abgeschätzt werden. Der Massenstrom wird dazu anhand der erwarteten Kondensationsleistung $\dot{Q}_{\rm K}$ von etwa 500 W bis 3000 W und der Verdampfungsenthalpie berechnet:

$$\dot{Q}_{\rm K} = \dot{m}\Delta_{\rm evap}h \,. \tag{5.14}$$

Damit ergibt sich nach Formel 2.54 für ein waagerechtes Rohr ein Wärmeübergangskoeffizient zwischen 20.014 W/m²K und 43.153 W/m²K. Der Wärmeübergang der unteren Rohrwindungen wird hierbei vermutlich durch ablaufendes Kondensat gemindert. Betrachtet man die Rohrwendel mit ihren nur flach ansteigenden Windungen wie ein waagerechtes Rohrregister mit n = 17,5 Rohren so reduziert sich nach Formel 2.55 der mittlere Wärmeübergangskoeffizient um circa die Hälfte auf Werte zwischen 9785 W/m²K und 21.098 W/m²K. Multipliziert mit der Außenfläche der Rohrwendel von 0,143 m² errechnet sich für die Kondensation ein äußerer Wärmeübergang von minimal 1399 W/K bei vermindertem Wärmeübergang bis maximal 6171 W/K bei unvermindertem Wärmeübergang.

Alle Wärmeübergänge sowie der Gesamtwärmedurchgang des Kondensators sind zur Übersicht in Tabelle 5.10 zusammengestellt. Ebenso wie beim Verdampfer spielt der Wärmeleitwiderstand der Rohrwand keine Rolle und wird in der Simulation vernachlässigt. Der innere Wärmeübergang wird mittels der Korrelation nach Schmidt abgebildet. Der äußere Wärmeübergang (αA)_a dient wie auch bei den anderen Wärmeübertragern als Kalibrierparameter.

Der Kondensator wird wie der Verdampfer mit 10 Elementen diskretisiert, da ebenfalls kein hoher Temperatursprung am Bauteil auftritt.

Die vollständigen Simulationsparameter des Kondensators sind in Tabelle 5.11 zusammengestellt.

| | minimaler Wert (W/K) | maximaler Wert (W/K) |
|--------------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| innerer Wärmeübergang $(\alpha A)_i$ | 1601 | 2005 |
| Wärmeleitwert Rohrwand | 51141 | 51141 |
| äußerer Wärmeübergang $(\alpha A)_a$ | 1399 | 6171 |
| Gesamtwärmedurchgang kA | 736 | 1470 |

Tabelle 5.10: Abgeschätzte Wärmeübergänge und Wärmeleitwert des Kondensators

Tabelle 5.11: Simulationsparameter Kondensator

| Parameter | Wert |
|-----------------------|--------------------------|
| Rohrlänge | 4,55 m |
| Innendurchmesser Rohr | 8,0 mm |
| Außendurchmesser Rohr | 10,0 mm |
| Wendeldurchmesser | 75 mm |
| innerer Wärmeübergang | Korrelation nach Schmidt |
| äußerer Wärmeübergang | Kalibrierparameter |
| Diskretisierung | 10 Elemente |

5.1.4. Ventile und Zuleitungen

Widerstandsbeiwert

Die Strömungswiderstände werden anhand der Gesamtlänge und des mittleren Durchmessers der Zuleitungen sowie einem Widerstandsbeiwert für das Ventil berechnet. Hierzu werden die geometrischen Daten fest im Modell hinterlegt (Tabelle 5.12). Mit Hilfe des Widerstandsbeiwerts, der als Kalibrierparameter dient, wird dann das Modell an die Messdaten angepasst.

| Parameter | Verdampfer | Kondensator |
|-----------------------|------------|-------------|
| Rohrlänge | 0,455 m | 0,38 m |
| Innendurchmesser Rohr | 38,2 mm | 34,5 mm |

Kalibrierparameter

Kalibrierparameter

Tabelle 5.12: Simulationsparameter Ventile und Zuleitungen

5.2. Anpassung der Kalibrierparameter

Nach Festlegung aller geometrischer Faktoren und der Wärmeübergangskorrelationen werden die Kalibrierparameter des Modells mit Hilfe von Messdaten angepasst. Die Parameter sollten dabei innerhalb der zuvor abgeschätzten Bereiche liegen. Andernfalls müssten der physikalische Sinngehalt der Parameter und die Konsistenz zwischen Modell und Realität in Frage gestellt werden.

Die Anpassung erfolgt, soweit möglich, sukzessive und isoliert für jeden einzelnen Kalibrierparameter, um eine Unbestimmtheit auf Grund der Reihenschaltung von Transportkoeffizienten zu vermeiden. So kann zum Beispiel der Strömungswiderstand $\zeta_{\rm V}$ zwischen Verdampfer und Adsorber mit Hilfe des Drucks im Verdampfer $p_{\rm V}$ und im Adsorber $p_{\rm Ads}$ einzeln kalibriert werden und der auftretende Druckverlust eindeutig dem Strömungswiderstand ζ_V zugeordnet werden (siehe Abbildung 5.1). Beim Diffusionskoeffizienten D und Wärmeübergang $(\alpha A)_{Ads}$ im Adsorber ist hingegen keine isolierte Bestimmung möglich, da die vorliegenden Messdaten nicht ausreichend sind. So kann die mittlere Temperatur oder der Gleichgewichtsdruck des Adsorptionsmittels messtechnisch nicht erfasst werden, was für eine einzelne Bestimmung der Transportkoeffizienten notwendig wäre. So müssen der Diffusionskoeffizient D und der Wärmeübergang $(\alpha A)_{Ads}$ zusammen ermittelt werden, ohne dass eine geeignete Messgröße eine eindeutige Zuordnung der Anteile am Transportwiderstand zwischen Dampfphase im Adsorber (Messgröße p_{Ads}) und Sekundärkreislauf (Messgröße \dot{Q}_{Ads}) erlaubt (vgl. Abbildung 5.1). Einzig die Wärmekapazität des Adsorptionsmittels und die unterschiedlichen treibenden Kräfte (Δx beim Diffusionswiderstand und ΔT beim Wärmewiderstand) sorgen für eine gewisse Festlegung der einzelnen Koeffizienten. Ohne diese könnte nur der Gesamttransportwiderstand zwischen Wärmeübertrager und Dampfphase ermittelt werden.

Zur Kalibrierung des Modells sind typische Betriebsbedingungen einer Adsorptionsanlage, wie sie zum Beispiel beim solaren Kühlen vorkommen [6], ausgewählt und am Eintritt der jeweiligen Wärmeübertrager vorgegeben worden. Die Verdampfungstemperatur für den Standardzyklus ist dabei auf 10°C festgelegt worden. Diese entspricht in der Kälteanwendung der Kühltemperatur bzw. in der Wärmepumpenanwendung der Temperatur der Niedertemperaturquelle wie z.B. Erdwärme.



Abbildung 5.1: Zu kalibrierende Transportwiderstände (grün) und verfügbare Messgrößen (schwarz)

Für das mittlere Temperaturniveau des Adsorptions- und Kondensationsprozesses sind 35°C gewählt worden, die der Umgebungstemperatur bzw. der Temperatur des Heiznetzes entsprechen. Eine Desorptionstemperatur von 90°C kann für beide Fälle mittels Solarkollektoren bereitgestellt werden. Die Temperaturen des Standardzyklus sind in Tabelle 5.13 zusammengefasst.

Die Zykluszeiten des Standardzyklus sind anhand von Betriebserfahrungen mit der Adsorptionsanlage festgelegt worden. Dabei beträgt die Adsorptions- bzw. Desorptionszeit jeweils 900 s, sodass die beiden Phasen nahezu vollständig (Wärmeströme sinken unter 100 W) ablaufen können. Durch die später durchgeführte Variation der Betriebsbedingungen kann es zwar vorkommen, dass die Phasen bei höheren oder niedrigeren Leistungen abgebrochen werden, der grundsätzliche Betrieb der Anlage und die Modellbewertung sind jedoch gewährleistet. Die Vorheiz- und Vorkühlphase betragen in allen Fällen je 20 s, die Heiz- und Kühlphase jeweils 10 s (siehe auch Tabelle 5.14). Diese Zeiten sind auf die Leitungslänge und den Volumenstrom des Heiz- und Kühlkreislaufs abgestimmt.

Für die Kalibrierung des Modells ist eine fortlaufende Messung von mehreren, vollständigen Zyklen durchgeführt worden, sodass die Anlage sich unter konstanten Betriebsbedingungen einschwingen konnte, bis die Zyklen nahezu identisch waren. Für die Kalibrierung ist ein repräsentativer Zyklus ausgewählt worden.

| Prozess | Temperatur (°C) |
|---------------------------|-----------------|
| Verdampfung | 10 |
| Adsorption + Kondensation | 35 |
| Desorption | 90 |

Tabelle 5.13: Temperaturniveaus des Standardzyklus

Tabelle 5.14: Phasendauern des Standardzyklus

| Zyklus | Zeit (s) |
|-------------------------|----------|
| Adsorption / Desorption | 900 |
| Vorheizung / Vorkühlung | 20 |
| Heizung /Kühlung | 10 |

5.2.1. Wärmeübergang bei Verdampfung und Kondensation

Die Anpassung der Wärmeübergänge bei Verdampfung $(\alpha A)_V$ und Kondensation $(\alpha A)_K$ wird mit Hilfe der Teilmodelle für Verdampfer und Kondensator (s. Kapitel 4.3) durchgeführt. Hierzu werden die Modelle entsprechend der Vorgaben aus Kapitel 5.1.2 bzw. 5.1.3 parametriert. Als Eingangsgrößen werden im Modell die Eintrittstemperatur $T_{V/K,ein}$ und der Volumenstrom $\dot{V}_{V/K}$ des entsprechenden Sekundärkreislaufs sowie der Druck $p_{V/K}$ in den Komponenten aus den Messdaten
des Standardzyklus vorgegeben (s. Abbildung 5.1, links). Durch die Vorgabe des Drucks kann das Verdampfer-/Kondensator-Modell einzeln und unabhängig von den restlichen Modellkomponenten der Adsorptionsanlage berechnet werden. Der vorgegebene Druck führt dabei zur Anregung des Verdampfungs- bzw. Kondensationsprozesses und dem entsprechenden Stofftransport über die Modellgrenze. Den einzig verbleibenden Freiheitsgrad zur Berechnung des Wärmeübergang (αA)_{V/K} der Verdampfung bzw. Kondensation dar. Durch die Variation des Wärmeübergangs (αA)_{V/K} wird das Modell kalibriert, um eine möglichst gute Übereinstimmung des gemessenen und simulierten Wärmestroms $\dot{Q}_{V/K}$ zu erlagen.

Als Gütekriterium dient bei der Kalibrierung die Wurzel der mittleren quadratischen Abweichung (RMSD: <u>Root Mean Square D</u>eviation) zwischen Mess- und Simulationswert:

$$\text{RMSD} = \sqrt{\frac{1}{\Delta t_{\text{Zyklus}}} \int (\dot{Q}_{\text{mess}} - \dot{Q}_{\text{sim}})^2 dt} \,.$$
(5.15)

Zudem wird der Variationskoeffizient (CV: <u>C</u>oefficient of <u>V</u>ariation) der RMSD, d.h. die Normierung auf die mittlere Leistung, eingeführt:

$$CV = \frac{RMSD}{Q_{mess}/\Delta t_{Zyklus}} = \frac{1}{Q_{mess}/\Delta t_{Zyklus}} \sqrt{\frac{1}{\Delta t_{Zyklus}}} \int (\dot{Q}_{mess} - \dot{Q}_{sim})^2 dt} .$$
(5.16)

Zur Beurteilung der Modellgüte ist hier der Wärmestrom als Kriterium gewählt worden, da die Kennzahlen (z.B. COP und SCP, vgl. Kapitel 2.2) einer Adsorptionsanlage aus den Wärmeströmen der einzelnen Komponenten berechnet werden.

Für den Verdampfer ergibt sich aus der Parametervariation ein kalibrierter Wärmeübergang von 176 W/K (s. Tabelle 5.15). Dieser Wert liegt im unteren Viertel des abgeschätzten Bereichs (vgl. Tabelle 5.8). Durch die Position des Füllstandsensors im Verdampfer ergibt sich allerdings auch ein relativ hoher Wasserspiegel im Verdampfer. Da der Wärmeübergang bei hohen Wasserständen niedrig ist und mit sinkendem Wasserspiegel zunimmt, ist dies konsistent zu den Untersuchungen in Kapitel 7.2. Beim Kondensator ergibt sich wie erwartet ein deutlich größerer Wärmeübergang von 3174 W/K. Dieser Wert ist ebenfalls plausibel, da er inmitten des geschätzten Bereichs für den Kondensationsprozess liegt (siehe Tabelle 5.10).

Tabelle 5.15: Kalibrierte Parameter des Verdampfers und Kondensators für den Silicagel-Adsorber

| Komponente | $(\alpha A)_{V/K} (W/K)$ | RMSD (W) | CV (%) | |
|-------------|--------------------------|----------|--------|--|
| Verdampfer | 176 | 14,9 | 8,0 | |
| Kondensator | 3174 | 20,0 | 10,5 | |



Abbildung 5.2: Vergleich von gemessenem und simuliertem Wärmestrom im Verdampfer (links) und Kondensator (rechts)

Betrachtet man den RMSD-Wert von 14,9 W für den Verdampfer, so liegt dieser im selben Bereich wie die Messauflösung (16 W) der Verdampferleistung. Der Variationskoeffizient CV liegt mit 8,0 % ebenfalls kaum höher als die Standardabweichung (7,9 %) der gemessenen Wärmemenge im Verdampfer (vgl. Kapitel 3.6). Somit wird eine exzellente Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment erzielt. Beim Kondensator ergeben sich mit einer RMSD von 20 W bzw. einem CV von 10,5 % höhere Werte als bei der Messauflösung (9 W) und Standardabweichung der gemessenen Wärmemenge (6,1 %). Wie gut das Modell die Messdaten trotz dieser etwas größeren Abweichung beschreibt, wird aus dem Vergleich der Leistungskurven ersichtlich (Abbildung 5.2). Die Kurven sind sowohl beim Verdampfer als auch beim Kondensator nahezu deckungsgleich und eine weitere Verbesserung des Modells ist anhand der vorliegenden Messdaten kaum zu erwarten. Die Abweichungen rühren zum Großteil vom Rauschen der Messensoren her. Insofern liefern die isolierten Modelle von Verdampfer und Kondensator unter den gegebenen Betriebsbedingungen eine exzellente Beschreibung der Messkurven und die Modellannahme eines 2-Phasen-Gleichgewichts ermöglicht eine hinreichend genaue Beschreibung der Komponenten.

5.2.2. Strömungswiderstände

Zur Kalibrierung der Strömungswiderstände sind die gemessenen Druckdifferenzen zwischen Adsorber und Verdampfer bzw. Adsorber und Kondensator analysiert worden. Da sich die Druckdifferenz nach Gleichung 4.34 zu

$$\Delta p = \zeta_{\text{lam}} \frac{8\pi L}{A^2} \frac{\eta}{\rho} \dot{m}$$
(5.17)

ergibt, ist diese graphisch mit einer Abszisse von

$$x = \frac{8\pi L}{A^2} \frac{\eta}{\rho} \dot{m}$$
(5.18)



Abbildung 5.3: Bestimmung des Widerstandsbeiwerts zwischen Verdampfer und Adsorber (links) und Kondensator und Adsorber (rechts)

aufgetragen worden (siehe Abbildung 5.3). Die Steigung der Ausgleichsgeraden entspricht dabei direkt dem gesuchten Widerstandsbeiwert ζ_{lam} .

Auf Grund des starken Rauschens der Drucksensoren ($\pm 0,4$ mbar) und der kleinen Druckdifferenzen von maximal 2 mbar, können bei der Messung negative Druckdifferenzen auftreten. Des weiteren weisen die Drucksensoren einen temperaturabhängigen Offset auf, der vor der Bestimmung der Widerstandsbeiwerte korrigiert werden muss. Hierzu ist gegen Ende der Adsorptions- bzw. Desorptionsphase, wo nahezu Gleichgewichtsbedingungen vorliegen, der Sattdampfdruck aus der gemessenen Dampftemperatur errechnet worden. Der Offset der Drucksensoren ergibt sich direkt aus der Differenz zwischen gemessenem Druck und berechnetem Sattdampfdruck. Er liegt im Bereich von ca. 1 bis 2 mbar und ist entsprechend korrigiert worden. Durch das starke Rauschen der Sensoren und die nicht vollständigen Gleichgewichtsbedingungen am Ende des Zyklus verbleibt eine gewisse Unsicherheit bei dieser Vorgehensweise.

Für den Verdampfer kann so ein Wert von $\zeta_{V,lam} = 14,8$ ermittelt werden. Dies bedeutet, dass der Strömungswiderstand gegenüber einem hydraulisch glatten und geraden Rohrstück gleicher Abmessungen fast Fünfzehnmal größer ist. Allerdings ist auch zu beachten, dass der ermittelte Widerstandsbeiwert auch Reibungsverluste durch das Ein- und Ausströmen in die Behälter sowie die Druckverluste der Umlenkungen, der Querschnittsveränderungen und des Ventils enthält. Diese Widerstände gehorchen jedoch üblicherweise quadratischen Relationen (vgl. Kapitel 2.4.1). Die Ventile werden in dieser Arbeit dennoch über den rein linearen Zusammenhang nach Gleichung 5.17 abgebildet, da kein quadratischer Zusammenhang anhand der Messdaten identifiziert werden kann. Die auftretenden Reynolds-Zahlen liegen ebenfalls in allen Fällen unterhalb von 4500, im Mittel sogar unter 1500, und lassen somit eine laminare Strömung mit linearer Druckverlust-Charakteristik vermuten.

Der Widerstandsbeiwert für die Verbindung zwischen Kondensator und Adsorber ist auf dieselbe Weise ermittelt worden und ergibt sich zu $\zeta_{K,lam} = 30,1$ (siehe auch Tabelle 5.16 und Abbildung 5.3).

| Tabelle 5.16: Ermittelte Widerstandsbeiwer | e für die | Verbindungen | zum Adsorber |
|--|-----------|--------------|--------------|
|--|-----------|--------------|--------------|

| Verbindung | Widerstandsbeiwert ζ _{lam} |
|------------------------|-------------------------------------|
| Verdampfer – Adsorber | 30,1 |
| Kondensator – Adsorber | 14,8 |

Zum Test der ermittelten Werte sind die isolierten Modelle von Verdampfer und Kondensator (vgl. Kapitel 5.2.1) um ein Ventilmodell zur Abbildung des Druckverlusts erweitert und der gemessene Druck im Adsorber $p_{Ads,mess}$ als Eingangsgröße am Ventil vorgegeben worden. Zur Bewertung dient dann der Vergleich zwischen gemessenem ($p_{V/K,mess}$) und simuliertem ($p_{V/K,sim}$) Druck im Verdampfer bzw. Kondensator. In Abbildung 5.4 ist das Ergebnis für die Verbindung zum Verdampfer gezeigt. Der simulierte Druckverlauf ist auch in diesem Fall fast identisch mit dem gemessenen Druck. Das starke Rauschen der Sensoren lässt hierbei keine genauere Bestimmung der Widerstandsbeiwerte zu. Für die Verbindung zum Kondensator ergibt sich eine ähnlich gute Übereinstimmung.



Abbildung 5.4: Vergleich zwischen gemessenem und simuliertem Druckverlauf im Verdampfer

5.2.3. Diffusionswiderstand und Wärmeübergang des Adsorbers

Nach Kalibrierung der Wärmeübergänge im Verdampfer und Kondensator sowie den Strömungswiderständen zum Adsorber verbleiben mit dem Diffusionskoeffizienten *D* als effektive Größe zur Beschreibung des Stoffübergangs im Adsorptionsmittel (vgl. Kapitel 2.4.2) und dem effektiven Wärmeübergang (αA)_{Ads} zwei Kalibrierparameter, die jedoch nicht unabhängig voneinander bestimmt werden können (vgl. Kapitel 5.2).

Zur Bestimmung der beiden Werte ist daher eine 2dimensionale Parametervariation mit dem Modell durchgeführt worden. Die Simulationen hierzu wurden am Gesamtmodell (siehe Abbildung 4.1) mit

allen bisher ermittelten Parametern durchgeführt. Als Eingangsgrößen dienen die Eintrittstemperaturen $T_{i,ein}$ und Volumenströme \dot{V}_i aller drei Sekundärkreisläufe sowie die Temperatur T_{RF} des Kondensatrücklaufs (vgl. Kapitel 4 und 4.5). Die Drücke im Adsorber p_{Ads} , Verdampfer p_V und Kondensator p_K werden für die Kalibrierung des Adsorbers am Gesamtmodell nicht mehr aus den Messdaten vorgegeben, da das Modell sonst überbestimmt wäre. Dies bedeutet aber nicht, dass die Druckdaten keine Beachtung bei der Kalibrierung finden, sondern sie gehen indirekt durch die bereits kalibrierten und nun implementierten Wärmeübergänge von Verdampfer (αA)_V und Kondensator (αA)_K sowie die Strömungswiderstände $\zeta_{V/K}$ ein.

Zur Bewertung der Modellgüte wird bei der Kalibrierung des Adsorbers am Gesamtmodell der gemittelte Variationskoeffizient \overline{CV} der Wärmeströme aller drei Komponenten herangezogen:

$$\overline{\text{CV}} = \frac{1}{3} \sum_{i} \text{CV}_{i} = \frac{1}{3} \sum_{i} \left(\frac{1}{Q_{\text{mess}, i} / \Delta t_{\text{Zyklus}}} \sqrt{\frac{1}{\Delta t_{\text{Zyklus}}} \int (\dot{Q}_{\text{mess}, i} - \dot{Q}_{\text{sim}, i})^{2} dt} \right).$$
(5.19)

Die Normierung auf die durchschnittliche Leistung hat den Effekt, dass die Komponenten entsprechend ihrer übertragenen Wärmeströme gewichtet werden. Es wurde bewusst auf die sonst oftmals übliche Normierung auf die Schwankungsbreite der Messwerte verzichtet, da hierdurch der Adsorber wegen der hohen Leistungsspitzen gegenüber Verdampfer und Kondensator deutlich geringer gewichtet würde.

Das Ergebnis des gemittelten Variationskoeffizienten \overline{CV} für die Parametervariation von Diffusionskoeffizient und Wärmeübergang ist in einem Konturgraphen dargestellt (Abbildung 5.5). Daraus ist ersichtlich, dass Wärmeübergänge kleiner 200 W/K zu einem deutlichen Anstieg der Abweichung zwischen Messung und Simulation führen. Gleiches gilt für Diffusionskoeffizienten kleiner 1e-10 m²/s. Ein eindeutiges Minimum ist für den Variationskoeffizienten \overline{CV} allerdings nicht zu bestimmen. Vielmehr gibt es einen Bereich zwischen $(\alpha A)_{Ads} = 250 \dots 480 \text{ W/K}$ und $D = 1,3e-10 \dots$ 2,7e-10 m²/s in dem der Variationskoeffizient $\overline{\text{CV}}$ unter 15 % liegt. Die Korrelation der beiden Transportkoeffizienten führt somit dazu, dass ein erhöhter Widerstand auf der einen Seite durch einen niedrigeren Widerstand auf der anderen Seite ausgeglichen werden kann, ohne die Modellgüte wesentlich zu beeinträchtigen. Es verbleibt somit eine gewisse Unsicherheit bei der Bestimmung der einzelnen Koeffizienten, da lediglich der Gesamttransportwiderstand aus der Summe beider Koeffizienten einen messbaren Einfluss aufweist (vgl. Kapitel 5.2). Für die weiteren Simulationen ist schließlich das, mit einem roten Kreuz markierte, flache Minimum bei $(\alpha A)_{Ads} = 331 \text{ W/K}$ und $D = 1,8e-10 \text{ m}^2/\text{s}$ mit $\overline{\text{CV}} = 13,3 \%$ gewählt worden. Die beiden Kalibrierparameter liegen ebenfalls innerhalb der erwarteten Wertebereiche (vgl. Kapitel 2.4.2 und 5.1.1) und es ergibt sich somit ein stimmiges Gesamtbild der Modellkalibrierung.

Tabelle 5.17: Ermittelte Transportkoeffizienten des Silicagel-Adsorbers

| Parameter | Wert | |
|-----------------------------------|---------------------------|---|
| Wärmeübergang (aA) _{Ads} | 331 W/K | _ |
| Diffusionskoeffizient D | 1,8e-10 m ² /s | |
| $\overline{\mathrm{CV}}$ | 13,3 % | |



Abbildung 5.5: Gemittelter Variationskoeffizient $\overline{\text{CV}}$ als Höhenlinien in Abhängigkeit von Wärmeübergang (α A)_{Ads} und Diffusionskoeffizient *D* des Silicagel-Adsorbers

5.3. Bewertung der Modellgüte

Nach der Kalibrierung der Parameter wird abschließend die Güte des Modells analysiert. Zur Bewertung des dynamischen Modellverhaltens wird wiederum der gemittelte Variationskoeffizient \overline{CV} herangezogen (Tabelle 5.19). Aufgelistet sind die CV der einzelnen Komponenten nach Gleichung 5.16 sowie der gemittelte \overline{CV} des Gesamtmodells nach Gleichung 5.19.

Im Gegensatz zur isolierten Betrachtung von Verdampfer und Kondensator (vlg. Kapitel 5.2.1) hat sich deren Variationskoeffizient CV im Rahmen des Gesamtmodells etwas erhöht. Dies liegt daran, dass der in den Komponenten herrschende Druck nicht mehr über die Messdaten eingebunden wird, sondern sich aus dem Zusammenspiel mit dem Adsorber berechnet. Der Einfluss des Adsorbermodells auf den Verdampfer ist hierbei gering, jedoch erhöht sich der Variationskoeffizient CV_K des Kondensators von 10,5 % auf 16,8 % signifikant. Insofern besteht bei der dynamischen Berechnung des Adsorberdrucks p_{Ads} aus dem Wärmeübergang (αA)_{Ads}, dem Diffusionskoeffizienten D und den Gleichgewichtsstoffdaten des Adsorbers noch Optimierungspotenzial. Insgesamt ergibt sich mit dem kalibrierten Modell ein mittlerer Variationskoeffizient \overline{CV} von 13,3 % auf die gemessenen Wärmeströme.

Beim Vergleich des Kurvenverlaufs der gemessenen und simulierten Wärmeströme (Abbildung 5.6) wird deutlich, welche Qualität das kalibrierte Modell besitzt. In allen drei Komponenten wird die Dynamik sehr gut wiedergegeben, wobei der Verdampfer am besten abgebildet wird. Die angesprochene, leicht erhöhte Abweichung im Kondensator ist, im Vergleich mit dem zuvor einzeln betrachteten Kondensatormodell (siehe Abbildung 5.2), auch am Verlauf der Kurven ersichtlich. Im Gesamtmodell ergibt sich gegenüber der Messung eine leicht größere Kondensationsleistung.

Beim Adsorber wird sowohl die Dynamik der Leistungskurve (Abbildung 5.6) als auch die übertragene Wärmemenge (Tabelle 5.19) sehr gut durch die Simulation berechnet. Zu beachten ist, dass der Adsorber gegenüber Verdampfer und Kondensator mit 30 kW eine 15 bis 30 mal höhere Spitzenleistung aufweist. Dabei wird die Leistungsspitze von der Simulation in der Höhe gut abgebildet, in der Breite jedoch etwas unterschätzt. Dies liegt zum einen an der Trägheit des Volumenstromsensors zu den Umschaltzeitpunkten (vgl. Kapitel 3.6 und Anhang A.4) und zum anderen an der Diskretisierung des Wärmeübertragermodells (vgl. Anhang A.6), wodurch der Volumenstrom überschätzt und gleichzeitig die Temperaturfront im Sekundärkreislauf verbreitert wird. Dadurch kommt es im Modell zu einer etwa 2 s früheren Reaktion des Temperatursignals am Adsorberaustritt $T_{ads,aus}$ und entsprechend schnellerem Leistungsabfall.

Des Weiteren kommt es beim Adsorber zu geringen Abweichungen kurz hinter der Leistungsspitze. Der Wärmestrom wird sowohl bei der Adsorption als auch bei der Desorption vom Betrag um ca. 200 bis 300 W unterschätzt, bevor sich die simulierten und gemessenen Kurven annähern und nahezu deckungsgleich verlaufen. Bedenkt man allerdings, dass der Abweichung eine Leistungsänderung von 30 kW vorausgeht, so ist der Fehler von weniger als 1 % dieser Änderung als gering einzustufen.

Neben den Wärmeströmen ist auch der Druckverlauf während der Adsorption und Verdampfung (Abbildung 5.7) sowie Desorption und Kondensation (Abbildung 5.8) analysiert worden. Beim Verdampfer entspricht der simulierte Druckverlauf im Wesentlichen dem gemessenen. Es ergeben sich nur geringe Abweichungen, die kaum größer als das Rauschen des Drucksensors sind und der CV des Wärmestroms im Verdampfer im Gesamtmodell ist mit 9,1 % nur unwesentlich größer als am isolierten Einzelmodell mit 8,0 % (vgl. Kapitel 5.2.1). Außerdem ist zu erkennen, dass die Druckdifferenz zwischen dem Gleichgewichtsdruck des Adsorptionsmittels p_{ad} und dem Druck p_V im Verdampfer vor allem durch den Diffusionswiderstand geprägt ist, der die Druckdifferenz zwischen Adsorptionsmittel p_{ad} und Adsorber p_{Ads} bestimmt. Erst ab Leistungen kleiner 400 W (t > 700 s) liegt der Einfluss des Strömungswiderstands (Druckdifferenz zwischen Verdampfer p_V und Adsorber p_{Ads}) in der selben Größenordnung. Allerdings ist in diesem Bereich die gemessene Druckdifferenz zwischen Adsorber und Verdampfer geringer als die simulierte. Diese Abweichung ist auf das starke Rauschen der Drucksensoren und die damit verbundene Unsicherheit beim Widerstandsbeiwert ζ zurückzuführen.

| Komponente | CV |
|---------------|--------|
| Adsorber | 14,0 % |
| Verdampfer | 9,1 % |
| Kondensator | 16,8 % |
| Mittelwert CV | 13,3 % |

| Tabelle 5.18: Variationskoeffizienten des Silicagel-Adsorbers im Standardzyklus |
|---|
| nach Gleichungen 5.16 und 5.19 |







Abbildung 5.7: Vergleich gemessener und simulierter Druckkurven während der Verdampfung



Abbildung 5.8: Vergleich gemessener und simulierter Druckkurven während der Kondensation

Beim Kondensationsprozess ist der Einfluss des Diffusionswiderstands noch weitaus dominanter. Die Differenz zwischen Gleichgewichtsdruck des Adsorptionsmittels und Kondensatordruck wird über die komplette Phase vom Diffusionswiderstand beherrscht, der die Druckdifferenz zwischen Adsorptionsmittel p_{ad} und Adsorber p_{Ads} bestimmt. Die auftretenden Abweichungen zwischen gemessenem und simuliertem Druck im Kondensator sind somit diesem Widerstand zuzuschreiben und führen wie erwähnt zu einem erhöhten Variationskoeffizient CV von 16,8 % auf den Wärmestrom des Kondensators. In Summe gibt die Simulation jedoch auch den Druck im Kondensator gut wieder. Zu den Abbildungen 5.7 und 5.8 sei noch angemerkt, dass der Druck p_{Ads}

im Adsorber erst mit Öffnen der Ventile berechnet werden kann und die Kurven daher zu Beginn einen Sprung aufweisen (vgl. Kapitel 4.4).

Zusätzlich zur Betrachtung der Modelldynamik sind auch die integralen Kennzahlen der Adsorptionsanlage mit den Simulationsergebnissen verglichen worden. Das Ergebnis des Vergleichs ist in Tabelle 5.19 zu finden. Das Modell bestimmt die über einen Zyklus transferierten Wärmemengen und daraus abgeleiteten Kennzahlen durchweg mit einer hohen Genauigkeit. Die Abweichungen liegen in fast allen Fällen, teilweise deutlich, unter der Messgenauigkeit der entsprechenden Kennzahlen. Bei den abgeleiteten Kennzahlen ist zu beachten, dass sich Fehler gegenseitig aufheben können. So wird beispielsweise die zu klein geschätzte Adsorptionswärme durch die überschätzte Kondensationswärme bei der Berechnung des COP_{wP} teilweise ausgeglichen, was zu einer sehr geringen Abweichung von nur 2,0 % gegenüber dem gemessenen Wert führt.

Der Vergleich der Modellgüte mit anderen Arbeiten gestaltet sich schwierig, da auf Grund fehlender Angaben zu den Abweichungen eine Interpretation anhand weniger Temperatur- und Leistungskurven erfolgen muss. Gegenüber älteren Arbeiten [34][93] lässt sich jedoch auch rein graphisch eine deutlich bessere Abbildung der Messkurven und entsprechend höhere Modellgüte feststellen. Im Vergleich zu aktuelleren Arbeiten [62][82][100] sind die Verbesserungen des vorliegenden Modells nicht so augenscheinlich. Tendenziell scheint das hier vorgestellte Modell aber auch gegenüber diesen Arbeiten eine höhere Güte zu besitzen. Eine qualifiziertere Aussage ist wegen mangelnder Fehlerangaben leider nicht möglich.

Einen quantitativen Vergleich erlaubt hingegen das Modell von Schicktanz und Núñez [96]. Hier ergibt der graphische Vergleich eine ähnliche Güte wie in den zuvor genannten Arbeiten. Darüber hinaus sind die Abweichungen zwischen Simulation und Messung auch mathematisch quantifiziert. Für die Normierung der Abweichung wählen Schicktanz und Núñez jedoch die Schwankungsbreite der Messwerte:

$$\text{RMSD}_{\text{max-min}} = \frac{\text{RMSD}}{y_{\text{max}} - y_{\text{min}}} = \frac{1}{y_{\text{max}} - y_{\text{min}}} \sqrt{\frac{1}{\Delta t_{\text{Zyklus}}}} \int (y_{\text{mess}} - y_{\text{sim}})^2 dt .$$
(5.20)

Die so normierte Abweichung der Austrittstemperaturen von Adsorber, Verdampfer und Kondensator sowie der Drücke im Verdampfer und Kondensator sind in Tabelle 5.20 für das vorliegenden Modell im Vergleich zur Arbeit von Schicktanz und Núñez aufgeführt.

Dabei wird deutlich, dass die in dieser Arbeit erreichte dynamische Modellgüte im Mittel etwa eine Größenordnung besser ist. Die größeren Abweichungen bei Schicktanz und Núñez [96] sind unter anderem wohl auf die Vermessung und Analyse einer kommerziellen Adsorptionsanlage mit komplexeren Wärmeübertragern und weniger detaillierten Informationen über die Anlage zurückzuführen. So ist laut Schicktanz und Núñez insbesondere die angegebene Adsorbensmasse zu hinterfragen. Unterschiede zu der hier vorliegenden Arbeit bestehen zudem in der Anlagengröße, die hier nur etwa ein Zehntel beträgt, und in der Diskretisierung der Wärmeübertrager. Vor allem die fehlende Diskretisierung wird vermutlich zu höheren Ungenauigkeiten führen, und kann nicht durch die explizite Modellierung der Gasphase im Adsorber und die Berechnung von Druckverlusten in den Wärmeübertragern (vgl. [96]) aufgewogen werden.

| Kennzahl | gemessener Wert | rel. Standard- abweichung | simulierter Wert | rel. Abweichung zur Messung |
|------------------------------|--------------------|------------------------------|---------------------|--------------------------------|
| $Q_{ m Ads}$ | -1027 kJ | ±3,9 % | -974 kJ | -5,2 % |
| $Q_{ m Des}$ | 1033 kJ | ±3,9 % | 992 kJ | -4,0 % |
| $Q_{ m v}$ | 343 kJ | ±7,9 % | 353 kJ | +3,0 % |
| $Q_{ m K}$ | -345 kJ | ±6,1 % | -370 kJ | +7,4 % |
| $\mathrm{COP}_{\mathrm{WP}}$ | 1,33 | ±9,8 % | 1,36 | +2,0 % |
| СОРкм | 0,33 | ±11,1 % | 0,36 | +7,2 % |
| SHP | 329 W/kg | ±3,3 % | 322 W/kg | -2,0 % |
| SCP | 82,3 W/kg | ±7,9 % | 84,8 W/kg | +3,0 % |

Tabelle 5.19: Kennzahlen der Adsorptionsanlage im Standardzyklus

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass das hier entwickelte Modell die Messdaten einer realen Adsorptionsanlage in bisher nicht gezeigter Güte beschreibt. Das kalibrierte Modell gibt dabei sowohl die Dynamik als auch jegliche Kennzahlen der Adsorptionsanlage im ausgewählten Standardzyklus mit hoher Genauigkeit wieder. Die Abweichungen des Modells liegen dabei in der gleichen Größenordnung wie die Standardabweichung der Messwerte. Außerdem zeigt sich, dass ein qualifizierter Vergleich dynamischer Simulationsmodelle und deren Fähigkeit zur Beschreibung realer Anlagen erst durch eine numerische Angabe der dynamischen Modellgüte möglich wird. Die Vernachlässigung der Wärmeübertragergeometrie (Rundrohrmodell) und die vereinfachende Annahme konstanter Transportkoeffizienten ((αA)_a, $\zeta_{V/K}$, *D*) innerhalb der Adsorptionsanlage scheinen zumindest für die Abbildung eines fest vorgegebenen Betriebszustands (Standardzyklus) keinen Nachteil zu haben. Inwieweit die vereinfachte Geometrie sowie die vernachlässigte Temperatur- und Druckabhängigkeit der Kalibrierparameter zu negativen Auswirkungen bei anderen Betriebsbedingungen führt, wird im folgenden Kapitel untersucht.

| Variable | RMSD _{max-min} (%) Standardzyklus | RMSD _{max-min} (%) Modell von Schicktanz |
|------------------|---|--|
| $T_{ m Ads,aus}$ | 0,4 | 10,0 |
| $T_{ m V,aus}$ | 1,6 | 7,2 |
| $T_{\rm K,aus}$ | 1,4 | 5,3 |
| $p_{ m V}$ | 3,0 | 49,0 |
| $p_{ m K}$ | 1,3 | 8,1 |

Tabelle 5.20: Normierter RMSD_{max-min} im Vergleich zur Arbeit von Schicktanz und Núñez [96]

6. Experimentelle Modellvalidierung

Nach der Kalibrierung des Modells anhand des Standardzyklus wird das Modell auf Robustheit gegenüber Veränderungen von Prozessparametern und Materialparametern untersucht. Hierzu werden experimentell Parametervariationen vermessen und die ermittelten, zeitlich aufgelösten Druck- und Leistungskurven sowie die daraus errechneten Kennzahlen mit den Vorhersagen des Modells verglichen. Als Eingangsgrößen werden hierbei im Modell lediglich die gemessenen Eintrittstemperaturen und Volumenströme der Sekundärkreisläufe, die die Betriebsbedingungen der Adsorptionsanlage darstellen, vorgegeben. Erst dieser Schritt stellt eine Modellvalidierung dar und ermöglicht es, die Güte des Modells unter veränderten Bedingungen beurteilen zu können. Dies gilt streng genommen zwar nur für Bereiche innerhalb der durchgeführten Parametervariation, jedoch kann für darüber hinausgehende Veränderungen zumindest eine Einschätzung der Prognosegenauigkeit gegeben werden.

6.1. Robustheit gegenüber Prozessparametern

Zur Untersuchung der Modellgüte unter veränderten Prozessbedingungen sind die drei Temperaturniveaus der Adsorptionsanlage und die Zykluszeit variiert worden. Alle vier Parameter wurden dabei in einem möglichst großen, anwendungsrelevanten Bereich für solare Wärme- und Kältebereitstellung [6] verändert (Tabelle 6.1).

| Zyklus | Verdampfungs- temperatur (°C) | Kondensations- und Adsorptionstemperatur (°C) | Desorptions- temperatur (°C) | Adsorptions-/ Desorptionszeit (s) |
|----------|-------------------------------------|---|------------------------------------|---|
| Standard | 10 | 35 | 90 | 900 |
| T 450 | 10 | 35 | 90 | 450 |
| T 1800 | 10 | 35 | 90 | 1800 |
| V 5 | 5 | 35 | 90 | 900 |
| V 20 | 20 | 35 | 90 | 900 |
| Des 70 | 10 | 35 | 70 | 900 |
| Des 110 | 10 | 35 | 110 | 900 |
| Ads 25 | 10 | 25 | 90 | 900 |
| Ads 45 | 10 | 45 | 90 | 900 |

Tabelle 6.1: Variation der Temperaturen und Zykluszeiten beim Silicagel-Adsorber (Gegenüber dem Standardzyklus veränderte Parameter in Fettdruck)

So ist die Verdampfungstemperatur beispielsweise zwischen 5°C und 20°C untersucht worden, wobei die untere Temperatur durch den Gefrierpunkt von Wasser begrenzt wird und die obere Grenze eine noch sinnvolle Temperatur für eine Kühlanwendung darstellt. Die Kondensations- und Adsorptionstemperatur variiert zwischen 25°C und 45°C und entspricht bei der Kälteanwendung der Umgebungstemperatur für die Rückkühlung und bei der Heizanwendung der Vorlauftemperatur



Abbildung 6.1: Mittlerer CV für Silicagel-Anlage in Abhängigkeit verschiedener Prozessparameter nach Tabelle 6.1

einer Flächenheizung. Die Desorptionstemperatur liegt zwischen 70°C und 110°C, sodass die Antriebsenergie über Solarkollektoren zur Verfügung gestellt werden kann. In allen Fällen sind die Volumenströme unverändert gegenüber dem Standardzyklus (s. Tabelle 5.4) belassen worden, sodass die Wärmeübergänge auf der Innenseite der Rohre lediglich von den Temperaturänderungen beeinflusst werden.

Gegenüber dem Standardzyklus ist immer nur ein Prozessparameter gleichzeitig verändert worden, sodass eine eindeutige Zuordnung des Einflusses der einzelnen Parameter auf die Modellgüte möglich ist. Eine gleichzeitige Variation verschiedener Prozessparameter zur Analyse von Wechselwirkungen bezüglich der Modellgüte ist bisher nicht durchgeführt worden; hier bietet sich Raum für weiterführende Untersuchungen. Alle Messungen der einzelnen Variationen sind analog zur Messung für die Anpassung der Kalibrierparameter (Kapitel 5.2) über mehrere, vollständige Zyklen durchgeführt worden. Für die Validierung wird jeweils ein repräsentativer Zyklus ausgewählt, nachdem die Anlage sich unter konstanten Betriebsbedingungen eingeschwungen hat und anhand der Messkurven keine Abweichungen zwischen verschiedenen Zyklen erkennbar sind.

Zur Beurteilung der Modellgüte in Abhängigkeit der Prozessparameter dient wiederum der gemittelte Variationskoeffizient \overline{CV} der Wärmeströme nach Gleichung 5.19. Hierzu sei nochmals betont, dass im Modell gegenüber dem Standardzyklus nur die Initialisierungswerte (Bauteiltemperaturen und Beladung des Adsorbers) wegen der veränderten Temperaturniveaus neu eingestellt worden sind, jedoch kein Kalibrierparameter verändert wurde. Der gemittelte \overline{CV} spiegelt daher direkt die Robustheit des kalibrierten Modells auf die veränderten Temperaturen und Zykluszeiten wider. Die ermittelten \overline{CV} der Parametervariation sind in Abbildung 6.1 aufgetragen.



Abbildung 6.2: Vergleich gemessener und simulierter Leistungskurven für "Des 70"

Die Werte für die gemittelten $\overline{\text{CV}}$ liegen dabei alle, bis auf die Messung mit hoher Adsorptionstemperatur (Ads 45), in einem Bereich von 12,6 % bis 27,4 % und sind damit maximal doppelt so groß wie im Standardzyklus. Bei der Adsorptionstemperatur von 45°C ist es zu einer unerwünschten Kondensation im Glaszylinder gekommen¹⁶, die im Modell nicht wiedergegeben werden kann. Hierdurch kommt es zu einer sehr hohen RMSD von 239 %, die aber nicht kennzeichnend für das Modell ist und von daher nicht weiter zur Bewertung der Modellgüte herangezogen wird.

In Abbildung 6.2 sind die gemessenen und simulierten Leistungskurven von Verdampfer und Kondensator bei einer Desorptionstemperatur von 70°C (Des 70) gezeigt. Dies ist der Zyklus mit dem größten gemittelten \overline{CV} von 27,4 %, wobei Verdampfer und Kondensator eine Abweichung von 27 % bzw. 39 % aufweisen. Trotz dieser großen Abweichungen liegen die Kurven nahe beieinander und die Dynamik der Anlage wird sehr gut erfasst. Die hohen Abweichungen gehen vor allem auf die niedrige mittlere Leistung (Verdampfer 76 W und Kondensator 92 W) und das im Verhältnis starke Rauschen der Sensoren zurück. Insofern verdeutlicht dieses Beispiel, dass der scheinbar hohe \overline{CV} von 27,4 % eine gute Übereinstimmung zwischen Messung und Simulation beschreibt. Beachtlich ist auch, dass die Ausschläge zu Beginn der Verdampfung und Kondensation von der Simulation wiedergegeben werden. Auf Grund einer zu kurzen (Vor-)Heiz- bzw. (Vor-)Kühlphasen beim Temperaturwechsel des Adsorbers ist der einhergehende Druckwechsel noch nicht abgeschlossen und es kommt zu einer unerwünschten Kondensation im Verdampfer bzw. Verdampfung im Kondensator. Durch die hohe Genauigkeit des Modells wird die sprunghafte Druckänderung während der Umschaltvorgänge in der Simulation gut abgebildet, sodass diese Effekte wiedergegeben werden können.

¹⁶ Der Effekt ist erst nach der Umrüstung des Prüfstands auf den Zeolith-Adsorber beim Auswerten der Messdaten aufgefallen. Für die Messungen mit dem Zeolith-Adsorber ist der Glaszylinder während der Desorptionsphase mittels Ventil vom Kondensator getrennt worden, um die dort unerwünschte Kondensation zu unterbinden. Für den Zeolith-Adsorber werden demnach die Versuche bei hoher Temperatur gut beschrieben (vgl. Kapitel 6.2.2).

Neben der dynamischen Güte sind auch integrale Kennzahlen der Adsorptionsanlage ermittelt und mit den Ergebnissen der Simulation verglichen worden. Hierzu sind exemplarisch der COP_{WP} (Abbildung 6.3) und die SCP (Abbildung 6.4) ausgewählt worden, sodass die Wärmeströme aller Komponenten in den Kennzahlen auftreten.

Beim COP_{WP} liegen die simulierten Werte alle innerhalb der einfachen Standardabweichung der experimentell ermittelten Größen und prognostizieren die Leistungszahl der Adsorptionsanlage somit sehr gut. Bei der spezifischen Kälteleistung (SCP) sind die Abweichungen etwas größer. Die simulierten Werte liegen alle innerhalb der zweifachen Standardabweichung und etwa die Hälfte innerhalb der einfachen. Die maximale Abweichung der SCP zum gemessenen Wert liegt bei 12 % und bestätigt die hohe Genauigkeit des Modells.

Insgesamt sind die integralen Kennzahlen jedoch nur ein schwaches Gütekriterium. So wird der COP im Zyklus "Des 70" nahezu exakt ermittelt, obwohl diese Parametereinstellung mit 27,4 % den höchsten, mittleren Variationskoeffizient \overline{CV} auf die Verläufe der Wärmeströme aufweist. Dies liegt daran, dass sich die Abweichungen der Wärmemengen von Kondensation, Adsorption und Desorption, die bis zu 14% betragen, bei der Berechnung des COP aufheben. Die Abweichungen bei der spezifischen Kälteleistung sind daher im Schnitt höher, da nur die Kältemenge in die Berechnung eingeht und Abweichungen nicht durch andere fehlerhafte Wärmemengen aufgewogen werden können. In allen Fällen macht sich eine falsche Dynamik bei der Bestimmung der Kennzahlen nicht bemerkbar, solange das Integral über den Zyklus stimmt.

Am deutlichsten wird dies bei der Betrachtung von "Ads 45". Hier wird die Dynamik des Zyklus von der Simulation nur sehr schlecht erfasst (\overline{CV} von 239 %), was sich aber kaum im COP und SCP widerspiegelt. Die Abweichungen der Kennzahlen sind kaum größer, als in den anderen Fällen. Insbesondere beim COP heben sich systematisch unter- oder überschätzte Wärmemengen bei der Berechnung auf. Zur verlässlichen Beurteilung der Modellgüte sollten daher besser die ermittelten Wärmemengen oder die hier genutzten Variationskoeffizienten angegeben werden.

Im Vergleich zu anderen Modellen liefert das hier vorgestellte Modell für die Wärmeströme und -mengen eine hohe Prognosegenauigkeit über einen weiten Parameterbereich. So weichen die prognostizierten Werte einer Zwei-Bett-Silicagel-Kälteanlage für SCP und COP bei Wang und Chua [86][101] deutlich weiter von den experimentell ermittelten Kennzahlen ab. Die maximalen Abweichungen zur gemessenen Kälteleistung betragen 25 % und bis zu 50 % bei der Leistungszahl, wohingegen in der vorliegenden Arbeit maximale Abweichungen von 11,6 % bzw. 4,2 % auftreten. Dabei ist der hier gewählte Variationsbereich der Prozessparameter mehr als doppelt so groß wie bei Wang und Chua. Im Vergleich der vorliegenden Arbeit mit der Arbeit von Chen et al. [62] ergeben sich hingegen ähnliche Abweichungen bei den Kennzahlen. So liegen die prognostizierten Werte für COP und SCP bei Chen et al. unterhalb von 7 % und somit sind die Abweichungen bei der Kälteleistung sogar etwas geringer, dafür ist der Parameterbereich allerdings stark eingeschränkt: Chen et al. variieren nur die Verdampfungstemperatur im Bereich von etwa 10°C bis 20°C. Ein detaillierterer Vergleich ist leider nicht möglich, da jegliche Angaben zur dynamischen Güte (wie z.B. die RMSD und CV) fehlen. Ebenso ist weder die Wahl der Kalibrierparameter noch deren Plausibilität dokumentiert.



Abbildung 6.3: Gemessene und simulierte COP_{WP} in Abhängigkeit verschiedener Prozessparameter für den Silicagel-Adsorber



Abbildung 6.4: Gemessene und simulierte SCP in Abhängigkeit verschiedener Prozessparameter für den Silicagel-Adsorber

Als Fazit ist somit festzuhalten, dass das Modell durch die systematische Bestimmung der Kalibrierparameter in der Lage ist, die Dynamik einer realen Adsorptionsanlage in einer Vielzahl von Betriebspunkten präzise vorauszusagen. Durch die gute Übereinstimmung der dynamischen Leistungskurven können die integralen Kennwerte der Adsorptionsanlage verlässlich und in noch nicht gezeigter Güte über einen großen Bereich von Betriebsparametern ermittelt werden.

Dabei entspricht das Modell mit den getroffenen Annahmen und dem Diskretisierungsniveau im Wesentlichen dem Stand der Technik zur Modellierung von Adsorptionsanlagen (vgl. Kapitel 4). So sind die Wärmeübertrager 1-dimensional diskretisiert und alle Anlagenkomponenten als homogene, im Gleichgewicht befindliche Punktmodelle abgebildet worden. Zudem sind die Wärmeübergänge im Adsorber, Verdampfer und Kondensator und der Diffusionskoeffizient vereinfacht als temperaturabhängige Effektivwerte modelliert worden. Lediglich die gleichzeitige Abbildung von Strömungs- und Diffusionswiderstand stellt eine geringfügige Erweiterung gegenüber den meisten üblichen Modellen dar. Somit zeigt die vorliegende Modellvalidierung, dass die typischen Vereinfachungen bei der Modellierung von Adsorptionsanlagen gerechtfertigt sind, um eine gute dynamische Beschreibung der Anlagen und Prognose deren Kennzahlen erzielen, und eine detailliertere Modellierung nicht zwingend notwendig ist.

Die verlässlichen Aussagen zu den Kennzahlen und der Dynamik ermöglichen eine gezielte Optimierung und Weiterentwicklung der Adsorptionsanlage, da zum Beispiel die Auswirkungen von verbesserten Wärmeübergängen genau quantifiziert werden können. Auch für die Regelung von Wärmerückgewinnungsprozessen ist eine präzise Berechnung der Dynamik der Adsorptionsanlage unentbehrlich, um die richtigen Umschaltzeitpunkte zu ermitteln [83]. Die gleichen Überlegungen gelten auch für die Einbindung von Adsorptionsanlagen in Systeme, die sensibel auf Leistungsspitzen reagieren, z.B. für die Bewertung von Leistungspuffern. Eine hohe Genauigkeit bei der Beschreibung der Anlagendynamik liefert das kalibrierte und in mehreren Betriebspunkten validierte Modell. Gegenüber nicht-kalibrierten Modellen können damit nicht nur Tendenzen einer Parametervariation aufgezeigt werden, sondern darüber hinaus kann eine effektive Weiterentwicklung von Adsorptionsanlagen zuverlässig unterstützt werden.

6.2. Robustheit gegenüber Materialparametern

Nachdem die Verwendbarkeit des Modell unter vielfältigen Prozessbedingungen demonstriert worden ist, wird nun im zweiten Schritt die Robustheit gegenüber Materialparametern untersucht. Zur grundlegenden Prüfung der Modelluniversalität wird hierbei der Wechsel des Adsorptionsmittels vorgenommen. Hierzu wird ein baugleicher Adsorber eingesetzt, der anstatt des Silicagels mit Zeolith 13X befüllt ist. Durch die unterschiedliche Korngröße und Dichte des Materials ist die Füllmenge beim Zeolith um ca. 400 g geringer (Tabelle 6.2) und auch der Wärmeübergang zum Wärmeübertrager wird auf Grund der kleineren Kontaktfläche vermutlich geringer ausfallen.

Der wesentliche Unterschied besteht jedoch in dem veränderten Adsorptionsgleichgewicht zu Wasser und der höheren Adsorptionsenthalpie. Durch die größere Adsorptionsenthalpie wird der Wärmeumsatz im Adsorber zunehmen und auch die benötigten Temperaturen zur Trocknung des Materials sind deutlich größer. Von daher erfolgt die Desorption des Zeolith-Adsorbers im Standardzyklus bei 140°C anstatt bei 90°C.

| Eigenschaft | Silicagel SG123 | Zeolith 13X |
|-------------------|-------------------------|------------------|
| Masse | 2,236 kg | 1,833 kg |
| Kornradius | 0,45 mm | 0,7 mm |
| Wärmekapazität | 1000 J/ _{kg K} | 960 J/ $_{kg K}$ |
| Isosterendiagramm | Abbildung 1 | Abbildung 2 |

Tabelle 6.2: Vergleich der Adsorptionsmittel

6.2.1. Modellkalibrierung für den Zeolith-Adsorber

Der Standardzyklus dient ebenso wie beim Silicagel-Adsorber zur Überprüfung und Anpassung der Kalibrierparameter. Vom Wechsel des Adsorbers sind prinzipiell nur der Wärmeübergang im Adsorber (αA)_{Ads} und der Diffusionskoeffizient *D* des Adsorptionsmittels betroffen. Beim Umbau der Anlage hat sich allerdings die Ausrichtung des Verdampfers, und damit entsprechend der Füllstand, geringfügig verändert. Durch die starke Füllstandsabhängigkeit des Wärmeübergangs (αA)_V im Verdampfer (vgl. Kapitel 7.3), ist auch hier eine Anpassung des Kalibrierparameters notwendig gewesen.

Nach der Kalibrierung ist, ebenso wie beim Silicagel-Adsorber, eine Variation der Prozessparameter durchgeführt worden, um die Modellgüte nicht nur in einem bestimmten Betriebspunkt, sondern möglichst universell beurteilen zu können. Gegenüber der vorherigen Parametervariation sind die Desorptionstemperaturen angepasst auf den Zeolith zwischen 120°C und und 160°C variiert worden. Außerdem beträgt die kurze Zykluszeit beim Zeolith-Adsorber 600 s anstatt 450 s wie beim Silicagel-Adsorber. Dadurch kann der höhere Temperaturwechsel im Adsorber noch realisiert werden, der sonst durch den geringen Wärmeübergang auf das Adsorptionsmittel limitiert wäre. Die durchgeführten Parametervariationen mit dem Zeolith-Adsorber sind in Tabelle 6.3 aufgelistet.

| Zyklus | Verdampfungs- temperatur | Kondensations- und Adsorptionstemperatur | Desorptions- temperatur | Adsorptions-/ Desorptionszeit |
|----------|-----------------------------|---|----------------------------|----------------------------------|
| | (°C) | (°C) | (°C) | (\$) |
| Standard | 10 | 35 | 140 | 900 |
| T 600 | 10 | 35 | 140 | 600 |
| T 1800 | 10 | 35 | 140 | 1800 |
| V 5 | 5 | 35 | 140 | 900 |
| V 20 | 20 | 35 | 140 | 900 |
| Des 120 | 10 | 35 | 120 | 900 |
| Des 160 | 10 | 35 | 160 | 900 |
| Ads 25 | 10 | 25 | 140 | 900 |
| Ads 45 | 10 | 45 | 140 | 900 |

 Tabelle 6.3: Variation der Temperaturen und Zykluszeiten beim Zeolith-Adsorber (Gegenüber dem Standardzyklus veränderte Parameter in Fettdruck)



Abbildung 6.5: Überprüfung und Anpassung des Wärmeübergangs bei Verdampfer und Kondensator

Wie erwähnt sind die Wärmeübergänge im Verdampfer und Kondensator, ähnlich zum Vorgehen in Kapitel 5.2.1, an den isolierten Einzelmodellen überprüft worden, um deren Integrität vor Ermittlung der abhängigen Kalibrierparameter des Adsorbers sicherzustellen. Hierbei stellte sich heraus, dass sich der Wärmeübergang im Verdampfer durch den Umbau deutlich verändert hat (Abbildung 6.5). Die starke Füllstandsabhängigkeit führt dazu, dass schon geringe Änderungen an der Ausrichtung des Verdampfers einen starken Einfluss auf den Wärmeübergang haben. Im vorliegenden Fall erhöht sich der innere Wärmeübergang von 176 W/K auf 384 W/K und ist entsprechend im Modell angepasst worden. Beim Kondensator war hingegen keine Anpassung des Kalibrierparameters notwendig. Insgesamt sind die Variationskoeffizienten CV (Tabelle 6.4) für die beiden isolierten Komponenten etwa doppelt so groß wie beim Standardzyklus des Silicagel-Adsorbers (vgl. Tabelle 5.15). Insbesondere beim Kondensator ergeben sich für Leistungen unterhalb von 1000 W systematische Abweichungen zwischen Simulation und Messung. Die Vereinfachungen im Verdampfer-/Kondensator-Modell, wie z.B. die Annahmen eines konstanten Wärmeübergangs und 2-Phasen-Gleichgewichts, scheint somit bei den stärkeren Druckabsenkungen durch den Zeolith-Adsorber und dem entsprechend größeren Leistungsbereich nicht mehr uneingeschränkt gerechtfertigt.

Bei den Strömungswiderständen ζ_{lam} zum Adsorber ergibt sich ein unverändertes Bild zur Silicagel-Anlage (Kapitel 5.2.2). Die Bestimmung der Strömungswiderstände ist von ebenso großen Unsicherheiten gezeichnet und führt in etwa zu den selben Werten. Daher werden die Koeffizienten unverändert übernommen.

| Tabelle 6.4: Kalibrierte Parameter des | Verdampfers | und Kondensators | für den | Zeolith-Adsor | ber |
|--|-------------|------------------|---------|---------------|-----|
| | | | | | |

| Komponente | $(\alpha A)_{V/K}$ (W/K) | RMSD (W) | CV (%) | | |
|-------------|--------------------------|----------|--------|--|--|
| Verdampfer | 384 | 37,0 | | | |
| Kondensator | 3174 | 68,1 | 26,4 | | |

Nach der Überprüfung und Anpassung der Kalibrierparameter sind dann der Diffusionskoeffizient und der Wärmeübergang im Adsorber mittels einer 2dimensionalen Parametervariation analog zum Vorgehen in Kapitel 5.2.3 ermittelt worden. Das Ergebnis ist im Vergleich zum Silicagel-Adsorber allerdings signifikant schlechter. Zwar liegen die ermittelten Koeffizienten mit (αA)_{Ads} = 104 W/K und $D = 2,7e-08 \text{ m}^2/\text{s}$ in einem noch plausiblen Bereich, aber der gemittelte $\overline{\text{CV}}$ nimmt mit 38,3 % fast den dreifachen Wert im Vergleich zur Silicagel-Anlage an (vgl. Tabelle 5.18).

Mögliche Ursachen für die größeren Abweichungen können sowohl die vernachlässigte Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten und des Wärmeübergangskoeffizienten als auch auch ungenaue Gleichgewichtsstoffdaten sein. Im Rahmen dieser Arbeit können die maßgeblichen Effekte weder identifiziert noch quantifiziert werden. Eine stichpunktartige Überprüfung der Beladungsänderung von Silicagel- und Zeolith-Adsorber mit Hilfe des Messzylinders (s. Kapitel 3.3 und Anhang A.7) zeigt für beide Adsorber eine Abweichung von weniger als 2 Prozentpunkten gegenüber den hinterlegten Stoffdaten auf. Inwiefern diese Abweichungen für den erhöhten \overline{CV} beim Zeolith-Adsorber verantwortlich sein können, müssen detailliertere Untersuchungen¹⁷ zeigen. Da die Abweichungen der Gleichgewichtsdaten für Silicagel- und Zeolith-Adsorber vergleichbar sind, wird im Weiteren eine Anpassung der Transport-koeffizienten zur Verbesserung der Kalibrierung verfolgt.

In einem zweiten Anlauf werden dazu die Transportkoeffizienten für Adsorptions- und Desorptionsphase getrennt voneinander ermittelt (Abbildung 6.6). Hierbei ergibt sich ein deutlich besseres Ergebnis für den gemittelten $\overline{\text{CV}}$ von 19,0 % für die Adsorptionsphase und 25,9 % für die Desorptionsphase (s. Tabelle 6.5). Die Abhängigkeit des mittleren Variationskoeffizienten $\overline{\text{CV}}$ vom Wärmeübergang (αA)_{Ads} und vom Diffusionskoeffizienten D ist für beide Phasen des Zeolith-Adsorbers prinzipiell ähnlich zum Ergebnis des Silicagel-Adsorbers (vgl. Abbildung 5.5). In allen Fällen liegt das Minimum in einem relativ flachen, gekrümmten Bereich. Die optimalen Werte der



Abbildung 6.6: \overline{CV} als Höhenlinien in Abhängigkeit von Wärmeübergang (αA)_{Ads} und Diffusionskoeffizient *D* des Zeolith-Adsorbers für Adsorption (links) und Desorption (rechts)

¹⁷ Im Rahmen einer Masterarbeit wird zurzeit der Einfluss der Gleichgewichtsstoffdaten auf die Modellgüte genauer analysiert.

Wärmeübergangs- und Diffusionskoeffizienten zur Minimierung des $\overline{\text{CV}}$ unterscheiden sich jedoch deutlich voneinander. So liegt der Wärmeübergang bei der Adsorption und Desorption für den Zeolith-Adsorber bei ca. 140 W/K, wohingegen beim Silicagel-Adsorber der $\overline{\text{CV}}$ für einen Wärmeübergang von 331 W/K minimal ist (vgl. Tabelle 5.17). Bei den Diffusionskoeffizienten unterscheiden sich hingegen die beiden Phasen des Zeolith-Adsorbers signifikant. So wird der $\overline{\text{CV}}$ in der Adsorptionsphase für $D_{ads} = 3e-10 \text{ m}^2/\text{s}$ minimal und liegt somit im selben Bereich wie der Silicagel-Adsorber ($D = 1,8e-10 \text{ m}^2/\text{s}$), während der Diffusionskoeffizient in der Desorptionsphase mit $D_{des} = 3,0e-9 \text{ m}^2/\text{s}$ ca. eine Größenordnung höher liegt.

Die deutlich unterschiedlichen Werte der Diffusionskoeffizienten für die Adsorptions- bzw. Desorptionsphase lassen eine Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten vermuten, wohingegen der Wärmeübergang nicht diese starke Abhängigkeit zeigt. Zur Modellierung der Temperaturabhängigkeit wird oftmals ein Arrhenius-Term (s. Gleichung 2.70) genutzt. Jedoch konnte in der Literatur für die Stoffpaarung Zeolith 13X und Wasser keine Koeffizienten (Diffusionskoeffizient D^0 und Aktivierungsenergie E_A) gefunden werden. Anhand der Messdaten konnten ebenfalls keine geeigneten Koeffizienten ermittelt werden, die eine akzeptable Beschreibung der Messkurven ermöglichen.

Für die weiteren Simulationsrechnungen sind daher konstante, aber unterschiedliche Diffusionskoeffizienten für Adsorptions- und Desorptionsphase festgelegt worden. Der Wärmeübergang ist hingegen für beide Phasen konstant auf 142 W/K festgelegt worden. Bei diesem Wärmeübergang ergibt sich für die Adsorptionsphase ein Diffusionskoeffizienten von $D_{ads} = 3,4e-10 \text{ m}^2/\text{s}$ und für die Desorptionsphase $D_{des} = 2,8e-9 \text{ m}^2/\text{s}$ zur Minimierung des $\overline{\text{CV}}$. Über den vollständigen Zyklus hinweg (Adsorptions- und Desorptionsphase) errechnet sich ein mittlerer Variationskoeffizient $\overline{\text{CV}}$ von 26,3 % (s. Tabelle 6.5). Durch die Implementierung verschiedener Diffusionskoeffizienten für die Adsorption und Desorption wird die Temperaturabhängigkeit des Koeffizienten zumindest näherungsweise erfasst, auch wenn in Realität natürlich keine abrupte Änderung anzunehmen ist und auch bei den später vorgenommenen Temperaturvariationen des Adsorbers gewisse Abweichungen zu erwarten sind.

| Parameter | Adsorption | Desorption | vollständiger Zyklus | | |
|--------------------------|---------------------------|--------------------------|---|--|--|
| Wärmeübergang (aA)Ads | 144 W/K | 139 W/K | 142 W/K | | |
| Diffusionskoeffizient D | 3,3e-10 m ² /s | 3,0e-9 m ² /s | 3,4e-10 m ² /s (ads) 2,8e-9 m ² /s (des) | | |
| Variationskoeffizient CV | 19,0 % | 25,9 % | 26,3 % | | |

Tabelle 6.5: Ermittelte Transportkoeffizienten des Zeolith-Adsorbers

Gegenüber einem einheitlichen Diffusionskoeffizienten kann durch die Wahl unterschiedlicher Diffusionskoeffizienten für Adsorptions- und Desorptionsphase der gemittelte \overline{CV} über den vollständigen Zyklus signifikant von 38,3 % auf 26,3 % verbessert werden. Die Abweichungen der einzelnen Komponenten liegen dabei alle in einem vergleichbaren Bereich (Tabelle 6.6), sind jedoch doppelt so hoch wie im Fall des Silicagel-Adsorbers (vgl. Tabelle 5.18). Nichtsdestotrotz

wird die Dynamik der Anlage gut vom Modell wiedergegeben und die Leistungskurven liegen nahe beieinander (Abbildung 6.7). Jedoch ist der Qualitätsunterschied zur Silicagel-Anlage anhand der deutlicheren und häufiger systematischen Abweichungen zu erkennen. Die Ursachen hierfür liegen vermutlich in der vereinfachten Annahme konstanter Transportkoeffizienten und der Güte der verwendeten Gleichgewichtsmodelle.

| Komponente | CV |
|----------------------------|--------|
| Adsorber | 25,3 % |
| Verdampfer | 20,2 % |
| Kondensator | 33,3 % |
| Mittelwert \overline{CV} | 26,3 % |

Tabelle 6.6: RMDS des Zeolith-Adsorbers im Standardzyklus



Abbildung 6.7: Vergleich gemessener und simulierter Leistungskurven der Zeolith-Anlage

6.2.2. Variation der Prozessparameter für den Zeolith-Adsorber

Mit dem kalibrierten Modell ist ebenfalls eine Variation der Prozessparameter (s. Tabelle 6.3) durchgeführt worden. Hierbei wurden analog zum Silicagel-Adsorber wiederum nur die Initialisierungswerte im Modell an die jeweiligen Temperaturen angepasst, aber keine Veränderung der Kalibrierparameter gegenüber dem Standardzyklus vorgenommen. Die Ergebnisse der Parametervariation sind in Abbildung 6.8 aufgetragen.

Der gemittelte Variationskoeffizient $\overline{\text{CV}}$ schwankt dabei von 27,3 % bis 44,7 % und liegt damit, wie zu erwarten, in einem etwas höheren Bereich als beim Silicagel-Adsorber. Durch die Trennung des Glaszylinders vom Kondensator (vgl. Kapitel 6.1) während der Desorption, kann auch die Messung bei hoher Kondensationstemperatur (Ads 45) gut wiedergegeben werden. Die höchste Abweichung tritt nunmehr beim langen Zyklus (T 1800) auf. Eine mögliche Ursache hierfür sind die Wärmeverluste des Adsorbers, die im Modell ebenfalls nicht berücksichtigt werden. So kommt es bei den hohen Desorptionstemperaturen zwischen 120°C und 160°C des Zeolith-Adsorbers zu Verlusten von bis zu 200 W, die sich insbesondere bei einer langen Zykluszeit in der Energiebilanz und dem $\overline{\text{CV}}$ bemerkbar machen.

Die Wärmeverluste sind auch der Grund dafür, dass der COP_{WP} von der Simulation systematisch überschätzt wird (Abbildung 6.9). Die simulierten Desorptionswärmen sind im Schnitt 12 % geringer als die experimentell ermittelten Werte und diese systematischen Abweichungen finden sich unvermindert im COP_{WP} wieder. Durch die Modellierung des Wärmeverlusts¹⁸ ist daher eine weitere Verbesserung der Prognosegenauigkeit zu erwarten.



Abbildung 6.8: Mittlerer CV für Zeolith-Anlage in Abhängigkeit verschiedener Prozessparameter nach Tabelle 6.3

¹⁸ Die Erweiterung des Modells um Wärmeverluste und Wärmekapazitäten der Behälterwände wird derzeit im Rahmen einer Masterarbeit untersucht.



Abbildung 6.9: Gemessene und simulierte COP_{WP} für den Zeolith-Adsorber in Abhängigkeit verschiedener Prozessparameter nach Tabelle 6.3



Abbildung 6.10: Gemessene und simulierte SCP für den Zeolith-Adsorber in Abhängigkeit verschiedener Prozessparameter nach Tabelle 6.3



Abbildung 6.11: Vergleich der Druckkurven während der Verdampfung (V 20) am Zeolith-Adsorber

Bei der spezifischen Kälteleistung SCP sind die Abweichungen zwischen Simulation und Messung etwas geringer (Abbildung 6.10), da die Desorptionswärme nicht in die Berechnung eingeht. So liegt etwa die Hälfte der prognostizierten Werte innerhalb der einfachen Standardabweichung, nur im Fall hoher Temperaturen (V 20, Des 160 und Ads 45) sind die Abweichungen signifikant größer. Aufschluss zur Ursache dieser Abweichung bringt eine Analyse der Druckkurven. Dazu sind in Abbildung 6.11 beispielhaft die Druckverläufe während der Adsorptionsphase bei der Messung V 20 gezeigt. Hierbei ist zu erkennen, dass zum einen der Druckverlust durch die Strömung zu Beginn der Verdampfung, nach Öffnen des Ventils und Drucksprung im Adsorber, unterschätzt wird. Die gemessene Druckdifferenz zwischen Verdampfer und Adsorber ist größer, als die Simulation einer laminaren Strömung ergibt. Das stark instationäre Verhalten zu Beginn sowie die vermutlich turbulente Strömung am Ein- und Auslass der Komponenten und im Ventildurchgang, kann mit einer linearen Relation nicht hinreichend beschrieben werden. Zum anderen wird der Diffusionsprozess nicht vollkommen richtig wiedergegeben. Der Diffusionskoeffizient ist zu Beginn der Adsorptionsphase zu groß, sodass die Druckdifferenz zwischen Adsorber p_{Ads} und Adsorptionsmittel p_{ad} überschätzt. Entsprechend ist der Adsorberdruck p_{Ads} in der Simulation gegenüber der Messung zu groß. Im mittleren Teil der Phase ist der Koeffizient hingegen zu gering und der Adsorberdruck wird unterschätzt. Zu ähnlichen Abweichungen kommt es auch bei den anderen Betriebsbedingungen, insbesondere bei hohen Desorptionstemperaturen (Des 160) und Adsorptionstemperaturen (Ads 45).

Die im Modell abgebildete Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten ist somit wie zu erwarten noch nicht vollkommen zufriedenstellend. Dennoch wird schon mit dem einfachen Ansatz eine hohe Genauigkeit bei der Modellierung verschiedener Betriebsbedingungen und der Prognose der integralen Kennzahlen erreicht.

Neben der Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten und den Wärmeverlusten des Adsorbers stellt die Modellierung variabler Wärmeübergänge ein weiteres Verbesserungspotenzial dar. Insbesondere der eingesetzte Verdampfer besitzt eine starke Füllstandsabhängigkeit und Temperaturabhängigkeit des Wärmeübergangs (vgl. Kapitel 7), die derzeit im Modell nicht dargestellt wird und somit die Prognosegenauigkeit einschränken.

6.3. Ausblick

Die Validierung des dynamischen Modells liefert vielfältige Möglichkeiten zur Optimierung und Weiterentwicklung der energetischen Nutzung des Adsorptionseffekts. Durch die Robustheit des Modells gegenüber zahlreichen Prozessparametern und auch Materialparametern können nicht nur Regelstrategien und die Systemeinbindung gezielt verbessert werden, sondern es eröffnen sich auch Möglichkeiten zur Bewertung neuer Adsorptionsmaterialien und der gleichzeitigen Optimierung von Prozess und Material.

Während für fluide Systeme ausgereifte Modelle für die simultane Optimierung von Prozessen und Materialien zur Verfügung stehen und zunehmend eingesetzt werden [114][115], steht die Adsorptionstechnik erst am Beginn dieser Entwicklung. Erste Ansätze zur Materialoptimierung stammen von Follin et al. [116] und Teng et. al [117]. In beiden Arbeiten wird mit Hilfe des Dubinin-Modells der Einfluss von Mikroporen auf den COP und die erzielte Kältemenge untersucht. So wird z.B. gezeigt, dass durch die Wahl optimaler Porengrößen und Stukturparameter im Dubinin-Modell der Wirkungsgrad einer Adsorptionskälteanlage maximiert werden kann. Darüber hinaus ist mittels des Langmuir-Modells auch der Einfluss der Adsorptionsenthalpie und -entropie auf den COP und die Wärmemengen von Adsorptionsanlagen untersucht worden [118] [119]. Hierbei konnte gezeigt werden, dass es in Abhängigkeit der Adsorptionsentropie eine ideale Adsorptionsenthalpie zur Optimierung der Adsorptionsanlagen gibt. In allen Fällen sind jedoch statische Modelle von Adsorptionsanlagen verwendet worden, um den Effekt der verschiedenen Materialeigenschaften zu ermitteln. Hierdurch können jedoch nur Tendenzen aufgezeigt werden, da die Dynamik der Anlagen nicht in den Modellen abgebildet wird.

Mit dem in dieser Arbeit vorgestellten Modell kann nun die Optimierung von Prozess und Material gekoppelt werden. Dabei ermöglicht die Validierung des Modells quantitativ robuste Aussagen zu den hier untersuchten Materialien. Außerdem zeigt das Modell deutlich auf, dass nicht nur das Adsorptionsgleichgewicht für die Leistungsfähigkeit einer Adsorptionsanlage entscheidend ist, sondern ebenso der Diffusionskoeffizient und Wärmeübergang im Adsorber. Im vorliegendem Fall hat sich der Wärmeübergang von 331 W/K für das Silicagel auf 142 W/K für den Zeolith bei identischen Wärmeübertragern mehr als halbiert. Beim Diffusionskoeffizient unterscheiden sich die Materialien sogar um bis zu eine Größenordnung voneinander. Für eine rigorose Optimierung müssen die Stoffmodelle neben den Gleichgewichtsdaten daher auch den Wärme- und Stofftransport in den Materialien beschreiben können. Der Wärmetransport ist darüber hinaus nicht nur von den intrinsischen Materialeigenschaften, sondern auch von der makroskopischen Struktur der Adsorptionsmittel und der Form der Wärmeübertrager abhängig. Insofern muss die Schnittstelle

zwischen Adsorptionsmittel-Modell und Wärmeübertrager-Modell in Zukunft erweitert und verbessert werden, um den Einfluss dieser Faktoren darstellen zu können.

Insgesamt stellt das validierte Modell der Adsorptionsanlage einen weiteren, konsequenten Schritt in Richtung ganzheitlicher Optimierung dar, den es zukünftig zu nutzen und auszubauen gilt.

7. Verdampferentwicklung

Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit steht die Weiterentwicklung von Adsorptionsanlagen auf der Bauteilebene, hier der Verdampfer, im Fokus. Der Verdampfer stellt ein elementares Bauteil einer Adsorptionsanlage dar, da er die Niedertemperatur-Schnittstelle zur Umwelt bildet und den Kältemitteldampf in der Adsorptionsphase bereitstellt.

Auf Grund der im allgemeinen geringen Wärmeübergänge beim Verdampfen von Wasser unter den typischen Betriebsbedingungen einer Adsorptionsanlage kann der Verdampfer zu einer Limitierung der Anlagenleistung führen. Durch die Nutzung des Kapillareffekts können aber auch bei der Verdampfung von Wasser große Wärmeübergänge erzielt werden (vgl. Kapitel 2.3.3). Im Rahmen dieser Arbeit werden die jüngsten Erkenntnisse der kapillargestützten Verdampfung aufgegriffen und mit Hilfe poröser Beschichtungen für alternative Wärmeübertrager-Strukturen erschlossen.

Die Bewertung der Wärmeübertrager-Strukturen erfolgt mittels des Wärmedurchgangskoeffizienten *k*, da dieser die entscheidende Größe bei der Auslegung von Verdampfern ist. Zudem erleichtert der *k*-Wert den Vergleich verschiedener Wärmeübertrager, deren Wärmeübergangskoeffizienten sich sowohl auf der Innen- als auch auf der Außenseite unterscheiden. Zusätzlich wird jedoch eine Abschätzung der äußeren und inneren Wärmeübergangskoeffizienten vorgenommen, um den Effekt veränderter Oberflächeneigenschaften beziffern zu können. In dieser Arbeit wird der verbesserte Wärmeübergang auf der Außenseite auf Grund der veränderten Struktur dem Wärmeübergangskoeffizienten zugeschlagen. Alternativ könnte man die Verbesserung mittels vergrößerter Oberfläche und einem Wirkungsgrad beziffern. Von dieser bei Rippenstrukturen oft üblichen Bewertung mittels vergrößerter Oberfläche und Rippenwirkungsgrad [37] wird hier jedoch abgesehen, da für Beschichtungen die Oberfläche unbekannt ist bzw. nur grob abgeschätzt werden kann.

Zur systematischen Bewertung und Optimierung des Verdampfungsvorgangs ist ein Prüfstand entwickelt worden, der die Bestimmung des Wärmedurchgangs bei einer kontinuierlichen Variation des Füllstands erlaubt. Dies ist eine wesentliche Neuerung gegenüber den vorausgegangen Arbeiten von Xia et al. [59] und Schnabel et al. [65], in denen zwar unterschiedliche, aber diskrete Füllstände untersucht wurden. Durch die lückenlose Erfassung der Füllstandsabhängigkeit ist nun erstmals eine direkte Identifikation des optimalen Betriebspunkts realisierbar. Der Prüfstand erlaubt den einfachen Austausch der Wärmeübertrager, sodass verschiedene Rohrtypen und Beschichtungen untersucht werden können. Zudem wird die Kombination aus makroskopischer Rippenstruktur und mikroskopischer Beschichtung hinsichtlich des Verdampfungsprozesses analysiert.

Neben Füllstandsabhängigkeit und Oberflächenstruktur ist auch die Abhängigkeit des Wärmeübergangs von Verdampfungstemperatur und Wärmestrom untersucht worden. Die Kenntnis beider Einflüsse ist für die Auslegung des Verdampfers bedeutend, da die Temperatur einen großen Einfluss auf den Adsorptionsprozess hat (vgl. Kapitel 2.3.3) und der Wärmestrom auf Grund des zyklischen Betriebs starke Schwankungen aufweist.

Zusammengenommen wird der Verdampfungsprozess an Rippenstrukturen und Beschichtungen in Abhängigkeit von Füllstand, Temperatur, Wärmestrom und Strömungsgeschwindigkeit somit umfassend charakterisiert und analysiert.

7.1. Prüfstandaufbau und Messkonzept

Das zentrale Konzept der Untersuchungen besteht in der füllstandsabhängigen Ermittlung des Wärmedurchgangs verschiedener Rohrtypen. Der Prüfstand muss daher eine Variation des Füllstands sowie einen einfachen Austausch der Wärmeübertragerrohre ermöglichen.

Zentrales Element des Prüfstands ist ein Vakuumbehälter aus durchsichtigem PVC ($\lambda_{PVC} = 0,15 \text{ W/mK}$ [37]) mit einer Wandstärke von 15 mm. Die Innenmaße des Behälters betragen 700 mm × 250 mm × 100 mm. Der durchsichtige Behälter ermöglicht die optische Beobachtung des Verdampfungsprozesses und Kontrolle des Füllstands. Im Deckel des Behälters befinden sich Durchführungen für Druck- und Temperatursensoren sowie ein KF40-Flansch für den Anschluss einer Vakuumpumpe. Zum Anschluss der verschiedenen Wärmeübertragerrohre sind seitlich zwei Durchführungen mit Schlaucholiven angebracht. Mittels eines Teflonschlauchs können die Rohre an diese Durchführung angeschlossen werden. Die Rohre liegen im Behälter auf einem PVC-Einsatz auf und sind mit Kabelbindern festgezurrt, um einen waagerechten Einbau zu ermöglichen und ein Verrutschen der Rohre zu vermeiden (Abbildung 7.1).



Abbildung 7.1: Vakuumbehälter mit eingebauten Verdampferrohren und Anschlüssen für Sekundärkreislauf (seitlich), Drucksensor (Deckel links), Vakuumpumpe (Deckel mittig) und Temperatursensoren (Deckel rechts)



Abbildung 7.2: Schematische Darstellung des Verdampferprüfstands

Für die Messungen werden 4 seriell verlötete Rohre mit einer strukturierten bzw. beschichten Länge von insgesamt 2 m in den Vakuumbehälter eingebaut. Die Temperierung der Rohre erfolgt über einen Kaltwasserkreislauf, der von einem Thermostaten¹⁹ gespeist wird. Die Eintrittstemperatur T_{ein} und der Volumenstrom \dot{V} des Wassers können mit Hilfe des Thermostaten eingestellt werden. Sofern nicht anders erwähnt, sind die Messungen bei einer Eintrittstemperatur von 15°C und einem Volumenstrom von 16 ℓ /min durchgeführt worden. Zur Bilanzierung wird außerdem die Austrittstemperatur T_{aus} im Kaltwasserkreislauf sowie die Dampftemperatur T_g und der Druck p im Vakuumbehälter gemessen. Mittels einer Vakuumpumpe wird der Wasserdampf aus dem Verdampfer abgesogen. Ein Schema des verwendeten Versuchsaufbaus ist in Abbildung 7.2 gezeigt.

Für die füllstandsabhängigen Untersuchungen wird nun ein einfaches aber sehr effektives Messkonzept angewandt: Zu Beginn einer Messung wird der Behälter mit destilliertem Wasser befüllt, bis die Rohre überstaut sind. Der Verdampfungsprozess selbst wird durch eine Druckabsenkung angeregt, wie sie auch bei Adsorptionswärmepumpen vorkommt. Dazu wird der Wasserdampf im Behälter mittels einer Vakuumpumpe²⁰ abgesaugt. Da die Vakuumpumpe einen konstanten Volumenstrom aus dem Behälter abführt, ist auch die Verdampfungsleistung während einer Messung nahezu konstant, da die Dichte des Dampfes nur schwach von der Temperatur abhängt. Der entscheidende Punkt ist nun, dass während der Messung kein Wasser in den Vakuumbehälter nachgefüllt wird, sodass der Füllstand im Laufe der Zeit sinkt. Die Messung beginnt so mit komplett überstauten Rohren und endet erst, wenn die Rohre keinen Kontakt mehr zum Wasser haben und die Verdampferleistung einbricht. Über einen einzelnen Versuch kann somit der Wärmedurchgang in Abhängigkeit des Füllstands lückenlos ermittelt werden.

7.1.1. Bilanzierung und Messgenauigkeit

Für die Ermittlung des Wärmedurchgangskoeffizienten bei der Verdampfung muss der Wärmestrom, die Übertragungsfläche und die Temperaturdifferenz erfasst werden. Durch Umstellung von Gleichung 2.41 ergibt sich der Wärmedurchgangskoeffizient zu:

$$k = \frac{\dot{Q}}{A\Delta_{\ln}T} \,. \tag{7.1}$$

Der übertragene Wärmestrom der Verdampferrohre wird in diesem Fall über den Kaltwasserkreislauf des Prüfstands bilanziert:

$$\dot{Q} = \dot{V} \rho c \left(T_{\rm ein} - T_{\rm aus} \right) \,. \tag{7.2}$$

Bei der Bilanzierung wird die Änderung der inneren Energie im Kaltwasserkreislauf vernachlässigt, da sich dessen mittlere Temperatur während der Messung nur marginal (< 0,25 K) ändert. Auch die Dichte ρ und Wärmekapazität *c* des Wassers können bei dieser geringen Temperaturänderung als konstant angenommen werden. Die Temperaturen am Ein- und Auslass der Rohre werden mit Pt100-Sensoren gemessen und der Volumenstrom wird mit einem magnetisch-induktiven Durchflussmesser²¹ bestimmt (siehe Abbildung 7.2). Während der Messung ist der komplette

¹⁹ Haake Phoenix II P1

²⁰ Leybold D65B

²¹ Kobold MIK

Verdampfer zudem mit einer 25 mm dicken Elastomer-Isolierung ($\lambda_{Iso} = 0,04 \text{ W/mK}$) umgeben, sodass die Wärmeverluste ($\dot{Q} \approx (\lambda_{PVC}/d_{PVC}) A_{Behälter} \Delta T_{Umbegung} \approx 1 \text{ W}$) an die Umgebung vernachlässigt werden können.

Zur Ermittlung des Wärmedurchgangskoeffizienten bei der Verdampfung wird außerdem die Temperaturdifferenz zwischen Kaltwasserseite und Dampfphase benötigt. Da die Temperaturen auf der Innenseite der Rohre am Eintritt (T_{ein}) und Austritt (T_{aus}) nicht gleich sind, muss die mittlere logarithmische Temperaturdifferenz $\Delta_{ln}T$ nach Gleichung 2.42 zur Berechnung des Wärmedurchgangs verwendet werden. In der Dampfphase kann die Temperatur T_g hingegen als homogen angenommen werden. Diese wird ebenfalls über einen Pt100-Sensor erfasst. Zudem wird der Druck im Behälter mittels Drucktransmitter²² gemessen, über den redundant die Sattdampftemperatur bestimmt werden kann.

Als Wärmeübertragungsfläche A wird hier der Zylindermantel der Rohre mit dem Außendurchmesser d_a und der Rohrlänge L als Fläche festgelegt, da dieser ein Maß für den benötigten Bauraum der Wärmeübertrager darstellt:

$$A = \pi d_{a} L \,. \tag{7.3}$$

Die Messunsicherheit auf den so ermittelten k-Wert wird analog zu Kapitel 3.6 bestimmt. Nach Gleichung 3.2 ergibt sich für die Standardunsicherheit auf den k-Wert:

$$\sigma_{k} = \sqrt{\sum_{i} \left(\frac{\partial k}{\partial \Delta T_{i}} \sigma_{\Delta T_{i}}\right)^{2} + \left(\frac{\partial k}{\partial \dot{V}} \sigma_{\dot{V}}\right)^{2}}.$$
(7.4)

Die Genauigkeit des k-Werts ist demnach im Wesentlichen von den drei Temperaturdifferenzen zur Bestimmung der logarithmischen Temperaturdifferenz und des Wärmestroms abhängig. Durch die Kalibrierung der Pt100-Sensoren kann hier wegen der geringen Temperaturschwankungen eine Genauigkeit von $\pm 0,02$ K für die einzelnen Temperaturdifferenzen erzielt werden. Da die Genauigkeit im Bereich der Messauflösung der Sensoren liegt, wird eine Rechteck-Wahrscheinlichkeitsverteilung für die Temperaturmessung angesetzt. Die Umrechnung auf die Standardunsicherheit erfolgt mit einem Divisor $\sqrt{3}$ nach [108].

In die Berechnung des k-Werts geht des Weiteren die Unsicherheit bei der Ermittlung des Volumenstroms ein. Die Messgenauigkeit des Durchflussmessers liegt laut Herstellerangaben bei $\pm 0,64 \ell/min$ und wird ebenfalls von einer Rechteck-Verteilung mit dem Divisor $\sqrt{3}$ auf die Standardunsicherheit umgerechnet.

Die Unsicherheiten der Rohroberfläche sowie der Dichte und Wärmekapazität des Wassers werden bei der Bestimmung des Wärmedurchgangskoeffizienten vernachlässigt, da die Fertigungstoleranz der Rohre und die Temperaturschwankungen während der Messung sehr gering sind und somit die anderen Unsicherheiten deutlich überwiegen. In Tabelle 7.1 sind die Standardunsicherheiten für die Erfassung der Temperaturdifferenzen und des Volumenstroms nochmals aufgeführt.

²² Honeywell Sensotec TJE 100 mbar

Tabelle 7.1: Standardunsicherheiten bei der Berechnung des Wärmedurchgangskoeffizienten

| Messgröße | Messgenauigkeit | Divisor | σ |
|--------------|-----------------|------------|--------------|
| ΔT_i | ± 0,02 K | $\sqrt{3}$ | ± 0,012 K |
| Ż | ± 0,64 ℓ/min | $\sqrt{3}$ | ± 0,37 ℓ/min |

Für den Wärmedurchgangskoeffizienten resultiert daraus für die durchgeführten Messungen eine Standardunsicherheit von:

$$\sigma_k < 10\%$$
 (7.5)

Nur für sehr geringe Wärmeströme \hat{Q} und gleichzeitig niedrige Wärmedurchgangskoeffizienten $k < 1000 \text{ W/m}^2\text{K}$ erhöht sich die Unsicherheit auf Grund der geringen Temperaturdifferenzen auf etwa 12%. Alle Messungen sind mehrmals wiederholt worden, um die Reproduzierbarkeit der Versuche zu überprüfen. Gezeigt sind später aber immer nur Einzelmessungen, da geringe Unterschiede zu Beginn (leicht unterschiedliche Wasserfüllmenge) und Ende der Messungen (Abreißen des Wasserfilms) nicht vermeidbar sind.

Neben der Messunsicherheit ergibt sich ein systematischer Fehler bei der Ermittlung des k-Werts durch die instationäre Messmethode. Da der Wärmedurchgangskoeffizient streng genommen nur für stationäre Prozesse definiert ist, ergeben sich Abweichungen durch die Temperatur- und Massenänderungen im System während der Messung. Die Effekte können über eine Energiebilanz (für die Herleitung siehe Anhang A.8) um den Vakuumbehälter abgeschätzt werden:

$$\dot{Q} = \dot{m}_{g} \Delta_{evap} h(T_{g}) - \dot{m}_{g} c_{fl}^{if} (T_{fl} - T_{g}) - m_{fl} c_{fl}^{if} \frac{d T_{fl}}{d t} = \dot{Q}_{evap} + \dot{Q}_{AH} + \dot{Q}_{Sp} .$$
(7.6)

Der eingekoppelte Wärmestrom \dot{Q} über den Kaltwasserkreislauf entspricht im stationären Fall der Verdampfungsenthalpie des abgesaugten Dampfes \dot{Q}_{evap} . Im instationären Fall treten zwei weitere relevante Terme auf: Dabei beschreibt der erste Zusatzterm \dot{Q}_{AH} die Aufheizung des verdampfenden Wassers auf die Dampftemperatur T_g und der zweite Zusatzterm \dot{Q}_{Sp} die Temperaturänderung des Wassers im Behälter.

Anhand der gemessenen Temperaturdifferenzen und Massenströme kann eine obere Grenze für die beiden vernachlässigten Terme abgeschätzt werden (s. Anhang A.8). Die größten Effekte treten zu Beginn und Ende einer Messung auf. Hier sind die Veränderungen im System durch Beginn und Ende des Verdampfungsprozesses am stärksten. Es ergeben sich maximal Abweichungen von 10 % zwischen der stationären und instationären Betrachtung. Zudem ist die Abweichung systematisch und aufgrund ähnlicher Temperaturschwankungen bei allen Messungen vergleichbar. Die in dieser Arbeit vorgenommene Gegenüberstellung verschiedener Rohrtypen und Beschichtungen wird daher kaum durch das instationäre Messverfahren beeinflusst.

7.2. Untersuchung verschiedener Rohrtypen und Beschichtungen

Im Rahmen dieser Arbeit sind drei Rohrtypen und zwei Beschichtungen im Hinblick auf das Verdampfungsverhalten von Wasser untersucht worden.

Bei den Rohrtypen handelt es sich zum einen um ein Glattrohr (GL) und zum anderen um zwei Rippenrohre mit niedrigen (R1) und hohen (R2) Rippen. Die strukturierte Rohrlänge beträgt in allen Fällen 2 m. Das Rippenrohr R1 besitzt zudem eine Innenstruktur zur Verbesserung des inneren Wärmeübergangs, der hier aber nicht zentraler Gegenstand der Untersuchungen ist; eine Abschätzung des inneren Wärmeübergangs erfolgt in Kapitel 7.3. Die Abmessungen der untersuchten Rohre sind in Tabelle 7.2 gegeben. Neben den Durchmessern der Rohre sind die Höhe (h_R) und Dicke (d_R) der Rippen sowie der lichte Rippenabstand (t_R) aufgeführt.

| Rohrtyp | L (m) | d _i (mm) | d _{Kern} (mm) | d _a (mm) | A (cm²) | h _R (mm) | d _R (mm) | t _R (mm) | Innen- struktur |
|---------------|----------|------------------------|---------------------------|------------------------|------------|------------------------|------------------------|------------------------|--------------------|
| Glattrohr GL | 2,0 | 13,0 | 15,0 | 15,0 | 942 | | | | nein |
| Rippenrohr R1 | 2,0 | 13,3 | 15,8 | 18,8 | 1181 | 1,5 | 0,3 | 1,0 | ja |
| Rippenrohr R2 | 2,0 | 12,5 | 14,5 | 21,5 | 1351 | 3,5 | 0,3 | 2,0 | nein |

Tabelle 7.2: Abmessungen der untersuchten Rohrtypen



Bei den Beschichtungen handelt es sich um Kupferbeschichtungen, die in einem thermischen Spritzverfahren in definierter Schichtdicke von der Firma Pallas²³ auf die Rohre aufgebracht worden sind. Die Beschichtungen unterscheiden sich nur hinsichtlich der Struktur des Ausgangswerkstoffes und den Prozessparametern bei der Beschichtung. Genauere Angaben sind aus Gründen der Geheimhaltung nicht möglich.

Neben den Glattrohren wurden auch beide Rippenrohrtypen beschichtet. Dazu sind die Oberflächen der Rippenrohre mit der Beschichtung 2 versehen worden, da diese sich in den durchgeführten Messreihen als leistungsfähiger herausstellte. Die Rippengeometrie wurde im Vorfeld der Untersuchungen so ausgewählt, dass eine vollständige Beschichtung der Rohroberfläche inklusive der Rippenflanken produktionstechnisch möglich war. In Abbildung 7.3 sind Fotos aller untersuchten Rohre gezeigt.

Der ermittelte Wärmedurchgangskoeffizient (k-Wert) wird für jede Messreihe über den relativen Füllstand h_{rel} der Rohre dargestellt, um die Rohre mit unterschiedlichen Durchmessern besser vergleichen zu können. Dabei bedeutet ein relativer Füllstand von 1, dass die Rohre komplett im Wasser liegen und der Wasserspiegel gerade die Oberkante der Rohre erreicht. Bei einem Füllstand von 0 liegt der Wasserspiegel auf Höhe der Rohrunterkante. Ein Abreißen des Wasserfilms von den Rohren geschieht mitunter erst bei negativen Füllständen, da über den Kapillareffekt eine Benetzung der Rohre selbst dann noch möglich ist (Abbildung 7.4).

Die Genauigkeit bei der Ermittlung des Füllstands liegt bei ± 1 mm. Durch die Umrechnung auf den relativen Füllstand ergibt sich je nach Außendurchmesser der Rohre maximal eine relative Ungenauigkeit von $\pm 0,067$.



Abbildung 7.4: Definition des relativen Füllstands

7.2.1. Unbeschichtete Rohre

Die erste Messreihe befasst sich mit dem Vergleich der unbeschichteten Rohre: Glattrohr (GL), Rippenrohr 1 (R1) und Rippenrohr 2 (R2). Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 7.5 zusammengefasst. Dort sind die füllstandsabhängigen Wärmedurchgangskoeffizienten k für die drei unbeschichteten Rohre gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Verdampfungseigenschaften der drei Rohrtypen sich sehr unterscheiden:

²³ Pallas Oberflächentechnik GmbH & Co. KG



Abbildung 7.5: k-Wert der unbeschichteten Glattrohre GL sowie Rippenrohre R1 und R2 als Funktion des relativen Füllstands

Bei dem handelsüblichen Kupfer-Glattrohr (GL) ist mit sinkendem Füllstand ein leicht sinkender k-Wert auf sehr niedrigem Niveau von unter 500 W/m²K zu verzeichnen. Optische Beobachtungen zeigen zudem, dass die freiliegende Rohroberfläche nicht benetzt ist und somit nicht zur Verdampfung beiträgt. Mit sinkendem Füllstand wird somit die aktive Rohroberfläche unterhalb des Wasserspiegels geringer und der k-Wert des gesamten Rohres nimmt daher ab. Mit dem Glattrohr kann ein maximaler Wärmedurchgangskoeffizient von 500 W/m²K bei vollständiger Überstauung erreicht werden.

Ganz anders verhält sich dagegen das Rippenrohr R1: Hier zeigt sich ein deutlicher Anstieg des k-Werts mit sinkendem Füllstand. Dies ist vor allem darin zu begründen, dass die Rohroberfläche über dem Wasserspiegel stark zur Verdampfung beiträgt. Die freiliegende feinen Rippenstruktur ist auf Grund des Kapillareffekts optisch sichtbar komplett mit einem Wasserfilm überzogen. Dieser Effekt ist für diskrete Füllstände bereits von Xia et al. [59] und Schnabel et al. [64] beobachtet worden. Die hier präsentierten Ergebnisse zeigen zudem, das die benetzte Oberfläche mit sinkendem Füllstand kontinuierlich zunimmt. Die Rohre werden selbst bei Absinken des Füllstands von ca. 2 mm unter die Rohrkante noch über einen Meniskus mit Wasser versorgt (vgl. Skizze in Abbildung 7.4). In diesem instabilen Betriebspunkt wird ein maximaler Wärmedurchgangskoeffizient von 3550 W/m²K erreicht. Mit weiter sinkendem Füllstand kann der Meniskus nicht mehr aufrecht erhalten werden und der Wasserfilm reißt ab. Damit nimmt der k-Wert drastisch ab, da die Verdampfung nur noch auch dem Wassersumpf erfolgt und die Wärmeübertragerrohre thermisch nahezu isoliert sind.

Auch das grob berippte Rohr R2 zeigt ein deutlich besseres Verdampfungsverhalten als das Glattrohr. Allerdings ist die Verbesserung sehr viel weniger ausgeprägt, als bei Rippenrohr R1. Bis zu einem relativen Füllstand von 0,6 steigt der k-Wert auf bis zu 1450 W/m²K. Mit weiter sinkendem Füllstand kann die Benetzung der gesamten Oberfläche jedoch nicht aufrecht erhalten werden, da der Kapillareffekt an der groben Rippenstruktur zu gering ist. Ein solcher Effekt kann
hier erstmals durch die kontinuierliche Füllstandsänderung aufgezeigt werden. Der Wärmeübergang wird folglich schlechter, da die freiliegende Rohroberfläche nicht mehr komplett zur Verdampfung beiträgt. Der Wärmedurchgangskoeffizient schwankt im weiteren Verlauf um einen Wert von etwa 1000 W/m²K. Die recht starken Schwankungen bei niedrigen Füllständen (< 0,3) sind durch Siedeverzug zu erklären. Hierbei kommt es auf Grund einer lokaler Überhitzung des Wassers zur schlagartigen Verdampfung, die durch plötzliches Aufspritzen des Wassers im Behälter beobachtet werden kann.

Beide Rippenrohre zeigen somit gegenüber dem Glattrohr einen deutlich besseren Wärmeübergang, der drei- bis siebenmal so hoch liegt. Zudem unterscheiden sich die optimalen Betriebszustände deutlich voneinander. Während der Füllstand für das Glattrohr GL nahezu unerheblich ist, sollte das niedrig-berippte Rohr R1 bei minimalem Füllstand betrieben werden, um das Potenzial auszuschöpfen. Beim hoch-berippten Rohr R2 hingegen liegt der beste Betriebspunkt bei knapp 60% des Füllstands, da der Kapillareffekt nicht ausreicht, um das Rohr bei niedrigeren Füllständen noch vollständig zu benetzen. Für den bestmöglichen Betrieb der unterschiedlichen Rohrtypen ist daher die Kenntnis der Füllstandsabhängigkeit des k-Werts unerlässlich.

Ein Vergleich der Ergebnisse mit Literaturwerten gestaltet sich schwierig, da sowohl das Messkonzept als auch die untersuchten Rohre andere sind. So geben Schnabel et al. [64][65] in ihren Untersuchungen keine Geometriedaten der Rippenrohre an, womit eine quantitative Gegenüberstellung unmöglich ist. In den Untersuchungen von Xia et al. [59] ist hingegen statt des Wärmedurchgangskoeffizienten der Wärmeübergangskoeffizient auf der Rohraußenseite bestimmt worden. In den Untersuchungen konnten Werte zwischen 6000 W/m²K und 7000 W/m²K mit niedrig-berippten Rohren bei einem relativen Füllstand von 0,25 nachweisen werden. Dabei betrug die Rippenhöhe $h_{\rm R}$ der untersuchten Rohre zwischen 0,5 mm und 1 mm und der lichte Rippenabstand t_R zwischen 0,2 mm und 0,5 mm. Die besten Ergebnisse sind mit Rohrtypen erzielt worden, die ein großes Geometrieverhältnis Λ von 2,5 bis 4 aufweisen. Dabei bezeichnet Λ das Verhältnis von Rippenhöhe $h_{\rm R}$ zu Rippenabstand $t_{\rm R}$. Für einen Vergleich mit den hier erzielten Ergebnissen muss der äußere Wärmeübergangskoeffizient ermittelt werden. Eine genaue Betrachtung der inneren und äußeren Wärmeübergangskoeffizienten findet in Kapitel 7.3 statt. Für das Rippenrohr R1 wird dort ein innerer Wärmeübergangskoeffizient von etwa 13.500 W/m²K ermittelt. Daraus ergibt sich ein äußerer Wärmeübergangskoeffizient von 3400 W/m²K bei einem relativen Füllstand von 0,25 und ein maximaler Wert von 5500 W/m²K bei optimalem Füllstand. Die erzielten Wärmeübergänge sind mit denen von Xia et al. vergleichbar, wenn auch etwas geringer. Dies ist vermutlich auf das kleinere Rippenverhältnis ($\Lambda_{R1} = 1,5$) und insbesondere auf den größeren Rippenabstand von $t_{R,R1} = 1,0$ mm zurückzuführen. Für den starken Einfluss des Rippenabstands sprechen auch die geringeren Wärmedurchgänge bei Rohr R2. Im Vergleich zu R1 ist das Verhältnis $\Lambda_{R2} = 1,75$ ähnlich, aber der Abstand der Rippen mit $t_{R,R2} = 2,0$ mm doppelt so groß.

Für die folgende Bewertung der beschichteten Rohre dient das Rippenrohr R1, da es den aktuellen Stand der Technik repräsentiert und somit einen sinnvollen Maßstab darstellt.

7.2.2. Beschichtete Glattrohre

Zur Untersuchung des Einflusses der Beschichtungen auf den Wärmeübergang sind unstrukturierte Glattrohre mit den Beschichtungen B1 und B2 analog zum Verfahren in Kapitel 7.2.1 vermessen worden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.6 dargestellt.

Beide Beschichtungen verbessern den Wärmeübergang erheblich, unterscheiden sich aber dennoch merklich voneinander. Im Falle der beschichteten Rohre ist eine Benetzung optisch nicht nachweisbar, sodass die Deutung der Ergebnisse alleine auf dem Verlauf des k-Werts beruht.

Mit der Beschichtung 1 (GL-B1) kann eine starke Verbesserung des k-Werts bei hohem Füllstand zu Beginn erreicht werden. Das Maximum beträgt 2100 W/m²K bei 80% des Füllstands. Danach kommt es zu einem leichten Abfall des k-Werts mit weiter sinkendem Füllstand. Kurz bevor der Wasserfilm abreißt, beträgt der k-Wert dann noch 1600 W/m²K. Der mit sinkendem Füllstand nicht kontinuierlich steigende k-Wert mag darin begründet sein, dass die Beschichtung 1 zwar zu einer gewissen Benetzung führt und dadurch den Wärmeübergang verbessert, jedoch nicht in der Lage ist, eine vollständige Benetzung der Rohre bei niedrigen Füllständen zu realisieren. Ab einem gewissen Punkt (80% des Füllstands) scheint der Anteil der benetzten Oberfläche zu stagnieren bzw. mit abnehmendem Wasserspiegel sogar wieder leicht zu sinken, sodass nicht die komplette freiliegende Oberfläche der Rohre zur Verdampfung beiträgt. Darüber hinaus könnte der Wärmeübergang in der benetzten Schicht wegen der anderen Morphologie und somit anderer Strömungsverhältnisse des nachfließenden Wassers geringer sein.

Bei der Beschichtung 2 (GL-B2) steigt hingegen der k-Wert kontinuierlich bis zum Ende der Messung an und erreicht einen maximalen Wert von 4100 W/m²K. Damit ist der Wärmedurchgang beim beschichteten Glattrohr GL-B2 sogar gegenüber dem aktuellen Maßstab, dem unbeschichteten Rippenrohr R1, verbessert. Für die Beschichtung 2 weist der kontinuierlich steigende k-Wert auf eine durchgängige Benetzung der Rohre auch bei minimalem Füllstand hin.



Abbildung 7.6: k-Wert der beschichteten Glattrohre GL-B1 und GL-B2 im Vergleich zum unbeschichteten Glattrohr GL als Funktion des relativen Füllstands

Im Vergleich mit dem unbeschichteten Glattrohr GL ist durch die Beschichtung eine Steigerung des k-Werts um einen Faktor 4 bzw. 8 erreicht worden. Dies ist allein auf die Beschichtungen zurückzuführen, da die Rohre ansonsten identisch sind und unter gleichen Bedingungen vermessen wurden. Dies verdeutlicht die enorme Bedeutung der Oberflächenstruktur. Obwohl beide Beschichtungen B1 und B2 aus Kupfer sind und näherungsweise die gleiche Dicke aufweisen, sorgt die spezifische Morphologie für Unterschiede im Wärmeübergang von fast 100%.

Die hier vorgestellten thermischen Beschichtungen führen zu vergleichbaren Leistungen wie die von Schnabel et al. [65] untersuchten galvanischen Beschichtungen. Schnabel et al. konnten für Reynolds-Zahlen zwischen 4000 und 20.000 Wärmedurchgangskoeffizienten von ca. 2000 W/m²K bis 4000 W/m²K nachweisen. Allerdings besitzen die galvanisch beschichteten Rohre, im Gegensatz zu den hier vorliegenden Glattrohren, eine interne Turbulenzstruktur zur Verbesserung des Wärmeübergangs. Daher lassen sich die Zahlenwerte nicht direkt miteinander vergleichen. Im Vergleich mit unbeschichteten Rohren des selben Typs erzielen Schnabel et al. [63] durch die galvanische Beschichtung eine Vergrößerung des Wärmedurchgangs um etwa einen Faktor 2,5. Dieser Verbesserungsfaktor wird von der hier vorgestellten thermischen Beschichtung deutlich übertroffen. Es ist allerdings anzumerken, dass bei den Messungen von Schnabel et al. wahrscheinlich eine Limitierung des Verdampfungsvorgangs durch den Wärmeübergang auf der Rohrinnenseite vorlag.

7.2.3. Beschichtete Rippenrohre

Nachdem die Wärmeübertragungseigenschaften der Rippenstrukturen und der Beschichtungen separat analysiert worden sind, ist nun eine Kombination der beiden Strukturierungsmöglichkeiten Gegenstand der Untersuchungen. Damit soll evaluiert werden, ob sich die hohen Wärmeüber-tragungswerte der einzelnen Techniken verbinden und somit noch weiter steigern lassen.

Dazu ist die Beschichtung Typ 2 mit den besseren Wärmeübertragungseigenschaften auf die Rippenrohre R1 und R2 aufgebracht worden. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 7.7 wiedergegeben. In beiden Fälle ist die Kombination erfolgreich und der Wärmedurchgang lässt sich weiter steigern.

Im Falle des hoch-berippten Rohres (R2) ist eine deutliche Steigerung des k-Werts durch die Beschichtung festzustellen. Der Wärmedurchgang steigt allerdings unterhalb eines Füllstands von 50% nicht mehr weiter an, sondern es bildet sich ein Plateau mit einem breiten Maximum von 3300 W/m²K. Dies entspricht mehr als einer Verdopplung des Wärmedurchgangs. Durch die Beschichtung verschiebt sich zudem der optimale Betriebspunkt gegenüber dem unbeschichteten Rippenrohr von 0,55 (R2) zu niedrigeren Füllständen bei etwa 0,25 (R2-B2). Allerdings kann trotz der Beschichtung keine vollständige Benetzung der Rohroberfläche erzielt werden. Vielmehr scheint der Anteil der benetzten und aktiven Verdampfungsoberfläche unterhalb von 50% des Füllstands konstant zu bleiben bzw. leicht abzunehmen. Die Kombination von Rippenstruktur und Beschichtung ist in diesem Fall also noch nicht optimal, auch wenn die Steigerung des Wärmedurchgangs beim Rippenrohr R2 durch die Beschichtung bereits mehr als 100% beträgt.



Abbildung 7.7: k-Wert der beschichteten Rippenrohre R1-B2 und R2-B2 im Vergleich zu den unbeschichteten Rippenrohren R1 und R2 als Funktion des relativen Füllstands

Bei dem niedrig-berippten Rohres R1 führt die Beschichtung ebenfalls zu einer durchgehenden Verbesserung des Wärmeübergangs. Der k-Wert steigt mit sinkendem Füllstand darüber hinaus stetig an und erreicht einen maximalen Wert von 5500 W/m²K. Das Ansteigen des k-Werts bis zum Schluss lässt sich durch die vollständige Benetzung des Rohres und einer entsprechend großen aktiven Verdampfungsoberfläche erklären (siehe auch Kapitel 7.5). Am Ende der Messung ist ein Rückgang des k-Werts in vier Stufen zu erkennen, was durch das zeitlich versetzte Abreißen des Wasserfilms an den einzelnen Rohren zu erklären ist. Ein absolut ebener Einbau in die Vakuum-kammer ist nicht immer möglich, weil die Rippenrohre fertigungsbedingt weichgeglüht werden und teilweise leicht gekrümmt sind.

Ansonsten hätte vermutlich ein noch höherer k-Wert von über 6000 W/m²K erreicht werden können, da nach dem Abriss eines Rohres der k-Wert der verbleibenden Rohre mit sinkendem Füllstand und entsprechend größerer Benetzung nochmals zunimmt.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass mit der Kombination von makroskopischer Rippenstruktur und thermischer Beschichtung die höchsten Wärmeübergänge erzielt werden können. Durch die zusätzliche Beschichtung der Rippenrohre kann der maximale k-Wert teilweise mehr als verdoppelt werden (R2-B2). Die Beschichtung des bereits sehr guten Rippenrohrs R1 führt immerhin noch zu einer Steigerung von 50% auf einen k-Wert von mehr als 5500 W/m²K bei optimalem Füllstand. Die Vorteile beider Strukturierungsmöglichkeiten lassen sich somit vereinen und Steigerungen des maximalen Wärmedurchgangskoeffizienten um den Faktor 11 gegenüber unbeschichteten Glattrohren erreichen.

Im Vergleich zu den von Schnabel et al. [64] untersuchten Titanoxid- und Emaillebeschichtungen von Rippenrohren²⁴ konnten hier durchweg hohe Steigerungen des Wärmeübergangs durch die thermische Beschichtung festgestellt werden. Dagegen zeigten die Emaillebeschichtungen mal negative, mal positive Auswirkungen auf die Verdampfung. Schnabel et al. führen das auf eine uneinheitliche Qualität der Emaillebeschichtungen zurück. Der Einfluss von Emaille- und

²⁴ Galvanische Beschichtungen wurden von Schnabel et al. nicht in Kombination mit Rippenrohren untersucht

Titanoxid-Beschichtungen ist insgesamt gering und führt maximal zu Leistungssteigerungen von 10%. Jedoch ist auch bei diesen Messungen von Schnabel et al. von einer Limitierung des Verdampfungsprozesses durch den Wärmeübergang auf der Rohrinnenseite auszugehen, sodass eine abschließende Bewertung der beiden Beschichtungen nicht vorgenommen werden kann.

Die Ergebnisse von Schnabel et al. zeigen, wie schwierig eine Interpretation der Ergebnisse sein kann, wenn die einzelnen Wärmeübergange unbekannt sind. Daher werden im folgenden Abschnitt, durch Variation des Volumenstroms, die Wärmeübergänge auf der Innen- und Außenseite der Rohre genauer untersucht, um Aufschluss zum limitierenden Vorgang zu bekommen.

7.3. Variation des Volumenstroms und Analyse der Wärmeübergänge

Bei den durchgeführten Messungen in Kapitel 7.2 wurde der Wärmedurchgangskoeffizient k für die Diskussion der äußeren Wärmeübergänge an Rippenstrukturen und Beschichtungen herangezogen. Der k-Wert wird jedoch auch vom inneren Wärmeübergang der Rohrströmung beeinflusst (s. Gleichung 2.43). Zwar ist durch die hohe Strömungsgeschwindigkeit bei dem Volumenstrom von 16 ℓ /min ein guter Wärmeübergang auf der Rohrinnenseite sichergestellt, jedoch kann auch dieser mit zunehmendem äußeren Wärmeübergang limitierend für den k-Wert werden.

Für eine Bewertung des Einflusses muss der innere Wärmeübergang quantifiziert werden. Eine direkte Messung des Wärmeübergangs ist mit dem vorhandenen Prüfstand leider nicht möglich, sodass nur eine Abschätzung des Übergangskoeffizienten anhand einschlägiger Korrelationen erfolgen kann. Für Rohre mit einfachem, kreisförmigen Querschnitt (GL und R2) ist dies direkt über die Sieder-Tate-Relation (Gleichung 2.49) möglich. Für die innen-strukturierten Rohre R1 jedoch muss zuerst die Sieder-Tate-Konstante ermittelt werden (Gleichung 2.51).

Eine Möglichkeit zur Identifikation der Sieder-Tate-Konstanten besteht in der Messung des Wärmedurchgangskoeffizienten bei verschiedenen Volumenströmen. In Anlehnung an die Wilson-Plot-Methode [120] wird davon ausgegangen, dass der äußere Wärmeübergang bei der Variation des Volumenstroms nicht bzw. nur unmerklich beeinflusst wird. Diese Annahme ist dadurch zu rechtfertigen, dass sich die physikalischen Randbedingungen des äußeren Wärmeübergangs bis auf eine geringfügige Variation der Wandtemperatur nicht ändern.

Nach der Bestimmung des k-Werts ist die Aufteilung der Wärmeübergänge nach Gleichung 2.43 zunächst unbekannt. Mit der Definition des Zylindermantels (s. Gleichung 7.3) als Bezugsfläche und der Wärmeleitung bis zum Kernrohrdurchmesser $d_{\rm K}$ folgt für den Wärmedurchgangskoeffizienten:

$$k = \left(\frac{d_{\rm a}}{\alpha_{\rm i}d_{\rm i}} + \frac{d_{\rm a}}{2\lambda}\ln\frac{d_{\rm K}}{d_{\rm i}} + \frac{1}{\alpha_{\rm a}}\right)^{-1}.$$
(7.7)

Durch diese Definition setzt sich der äußere Wärmeübergang aus der Wärmeleitung in den Rippen und dem Verdampfungsvorgang zusammen. Bis auf die beiden Wärmeübergangskoeffizienten α_i und α_a sind alle weiteren Größen in Gleichung 7.7 bekannt.



Abbildung 7.8: Messung des k-Werts bei verschiedenen Volumenströmen zur Bestimmung der Sieder-Tate-Konstanten für das Rohr R1-B2

Ersetzt man nun den inneren Wärmeübergangskoeffizienten

$$\alpha_{i} = C_{\rm ST} \frac{\lambda}{d_{i}} R e^{0.8} P r^{1/3}$$
(7.8)

mit Hilfe der Nußelt-Zahl (Gleichung 2.44) und der Sieder-Tate-Relation (Gleichung 2.51), so bleiben als unbekannte Größen die Sieder-Tate-Konstante C_{ST} und der äußere Wärmeübergangskoeffizient α_a . Beide Größen sind jedoch von einer Änderung des Volumenstroms nicht betroffen. So können durch Messungen bei mindestens zwei verschiedenen Volumenströmen die beiden Unbekannten bestimmt werden. Der Einfluss der Viskosität in der Sieder-Tate-Relation kann hier auf Grund der geringen Temperaturunterschiede zwischen Wand und Rohrströmung vernachlässigt werden.

Die Bestimmung der Sieder-Tate-Konstanten erfolgt hier mit Hilfe von zwei Messungen bei Volumenströmen von 10 ℓ/\min und 16 ℓ/\min (Abbildung 7.8).

Es ist ein deutlicher Unterschied des k-Werts bei niedrigen Füllständen zu erkennen. Bei dem Volumenstrom von 10 l/min wird in der Spitze nur noch ein k-Wert von ca. 4300 W/m²K anstatt von 5500 W/m²K erreicht. Dies deutet auf eine Limitierung des Wärmedurchgangs durch den Wärmeübergang auf der Rohrinnenseite hin. Dahingegen ist der Wärmedurchgangskoeffizient am Anfang der Messung bei hohen Füllständen nahezu deckungsgleich. Hier begrenzt der äußere Wärmeübergang des stillen Siedens den Prozess so sehr, dass sich eine Absenkung des Volumenstroms und damit einhergehende Verringerung des inneren Wärmeübergangs nicht bemerkbar macht.

Die Ermittlung der Sieder-Tate-Konstanten ist nach dem oben beschriebenen Verfahren für Rohr R1-B2 durchgeführt worden und das Ergebnis in Abhängigkeit des Füllstands in Abbildung 7.9 aufgetragen.



Abbildung 7.9: Sieder-Tate-Konstante für das innen-strukturierte Rohr R1-B2

Da sich zu Beginn der Messungen bei hohem Füllstand die k-Werte nur geringfügig unterscheiden, ist eine sinnvolle Bestimmung der Konstanten nicht möglich. Gleiches gilt zu Ende der Messung, wo durch zeitlich versetztes Abreißen des Wasserfilms große Schwankungen auftreten. Über einen großen Füllstandbereich zwischen 0,85 und -0,1 ist das Rauschen allerdings deutlich geringer und die Sieder-Tate-Konstante lässt sich ermitteln. In diesem Bereich nimmt die Sieder-Tate-Konstante einen mittleren Wert von

$$C_{\rm ST} = 0.05$$
 (7.9)

mit einer maximalen Schwankungsbreite von $\pm 0,01$ an. Die Güte der ermittelten Sieder-Tate-Konstanten lässt sich nur schwer einordnen, da in der Literatur keine Unsicherheiten zu den Konstanten angegeben sind. Da die Angabe der Sieder-Tate-Konstanten typischerweise mit 3 Nachkommastellen erfolgt [41], ist aber zu vermuten, dass eine genauere Ermittlung möglich ist.

Im Gegensatz zum Wärmedurchgangskoeffizienten k lässt sich für die Sieder-Tate-Konstante C_{ST} keine eindeutige Entwicklungstendenz bei sinkendem Füllstand feststellen. Das schwache Maximum von $C_{ST} = 0,06$ bei einem relativen Füllstand von 0,25 wird auf das Rauschen und die Messunsicherheit zurückgeführt. Die insgesamt geringe Schwankungsbreite bekräftigt die Annahme eines nur vom Füllstand und nicht vom Volumenstrom abhängigen äußeren Wärmeübergangs, auf deren Basis die Konstante ermittelt worden ist.

Mit Hilfe der Sieder-Tate-Konstanten lässt sich nun auch der innere Wärmeübergangskoeffizient α_i für das Rippenrohr R1 nach Gleichung 7.8 abschätzen. Dabei ergibt sich die Unsicherheit auf den Wärmeübergangskoeffizienten α_i vor allem aus der Sieder-Tate-Relation.

Da die Sieder-Tate-Relation strukturell sehr ähnlich zur Dittus-Boelter-Relation ist, wird für sie die selbe Unsicherheit von 25% abgeschätzt (vgl. Kapitel 2.3.1). Bei Rohr R1 fließt wegen der Innenstruktur zudem noch die Unsicherheit der gemittelten Konstanten C_{ST} ein (vgl. Abbildung 7.9 und Gleichung 7.9). Zudem muss bei der Berechnung der äußeren Wärmeübergänge auch die Unsicherheit des experimentell ermittelten k-Wertes berücksichtigt werden. Es ergibt sich somit

eine relative hohe Unsicherheit auf die absoluten Werte der Wärmeübergangskoeffizienten. Durch den hohen Anteil systematischer Unsicherheiten ist ein Vergleich der einzelnen Messungen jedoch problemlos möglich. Die Ergebnisse zur Abschätzung der inneren und äußeren Wärmeübergänge sind in Tabelle 7.3 aufgeführt. Bei der Interpretation der Wärmeübergänge sind die unterschiedlichen Rohrgeometrien zu beachten (vgl. Tabelle 7.2).

| Rohr- | <i>d</i> _i | Innen- | α_i | Q _a | k | $\alpha_i A_i$ | $\alpha_a A_a$ | kA (W////) |
|-------|-----------------------|----------|------------|----------------|---------|----------------|----------------|---------------|
| тур | (mm) | struktur | (W/M²K) | (W/m²K) | (W/M²K) | (W/K) | (W/K) | (W/K) |
| GL-B2 | 13,0 | nein | 7600 | 11300 | 4100 | 620 | 1060 | 390 |
| R1-B2 | 13,3 | ja | 13400 | 13800 | 5500 | 1120 | 1630 | 650 |
| R2-B2 | 12,5 | nein | 8100 | 11500 | 3300 | 640 | 1550 | 450 |

Tabelle 7.3: Abschätzung der maximalen inneren und äußeren Wärmeübergänge für alle Rohrtypen mit der Beschichtung B2 bei 15°C und 16 ℓ/min

Die inneren und äußeren Wärmeübergangskoeffizienten liegen für alle Rohrtypen in der gleichen Größenordnung und reichen von etwa 8000 W/m²K bis hin zu maximal 14.000 W/m²K. Für eine Analyse des limitierenden Wärmeübergangs müssen allerdings die Übertragungsflächen mit einbezogen werden. Hierbei wird ersichtlich, dass der äußere Wärmeübergang bei allen Rohren größer ist und beim Rohrtyp R2 sogar den doppelten Wert des inneren Wärmeübergangs überschreiten kann. Insbesondere bei niedrigen Füllständen ist die Limitierung durch den inneren Wärmeübergang zu berücksichtigen, wie dies auch schon anhand Abbildung 7.8 diskutiert worden ist. Bei den hier vorgestellten Untersuchungen sind die inneren Wärmeübergänge in der selben Größenordnung wie die äußeren, sodass die Effekte der Beschichtung, Rippenstruktur und Füllstandsabhängigkeit analysiert werden können. Bei einer weiteren Steigerung der äußeren Wärmeübergänge ist allerdings auch eine Erhöhung des inneren Wärmeübergangs notwendig. Das vorliegende Messverfahren ist hierbei allerdings limitiert, da der innere Wärmeübergang nur mittels höherer Volumenströme verbessert werden kann. Die führt gleichzeitig zu einer geringeren Temperaturdifferenz T_{aus} - T_{ein} und ungenaueren Bilanzierung des Wärmestroms und k-Werts.



Abbildung 7.10: k-Wert und Wärmeübergangskoeffizienten von Rohr GL-B2 bei 15°C und 16 t/min

Beim Vergleich der einzelnen Rohrtypen fällt auf, dass mit dem Glattrohr GL-B2 und dem Rippenrohr R2-B2 in beiden Fällen ein äußerer Wärmeübergangskoeffizient von ca. 11.500 W/m²K erzielt wird. Beim Rippenrohr R1-B2 liegt der Wert mit knapp 14.000 W/m²K nochmals deutlich höher. Abhängig von der makroskopischen Geometrie der Rohre wird das Potenzial der Beschichtung somit unterschiedlich gut genutzt. Bei der Makrostruktur der Rohrgeometrie bestehen von daher noch Optimierungsmöglichkeiten, um die Verdampfungseigenschaften der Beschichtung perfekt auszunutzen. Die bisher erzielten äußeren Wärmeübergangskoeffizienten der beschichteten Rohre sind allerdings auch ohne optimierte Makrostruktur mit den Wärmeübergangskoeffizienten von Fallfilmverdampfern vergleichbar [53]. Ebenso werden die von Xia et al. [59] erreichten Wärmeübergangskoeffizienten von ca. 7000 W/m²K bei niedrig berippten Rohren mit Hilfe der Beschichtung deutlich übertroffen.

Durch Kenntnis des inneren Wärmeübergangs ist es nun auch möglich, den Einfluss der Beschichtung auf den eigentlich relevanten äußeren Wärmeübergang besser zu interpretieren. In Abbildung 7.10 sind dazu neben dem k-Wert auch der innere und äußere Wärmeübergangskoeffizient für das Rohr GL-B2 aufgetragen. Hierbei wird ersichtlich, dass der Einfluss der Beschichtung auf den äußeren Wärmeübergang deutlich stärker ist, als dies die Betrachtung des k-Werts (vgl. Kapitel 7.2.3) erkennen lässt. Das starke Rauschen beim äußeren Wärmeübergang bei allen Füllständen näherungsweise konstant ist, ist die Steigerung des k-Werts im Wesentlichen der Verbesserung des äußeren Wärmeübergangs zuzuschreiben. So vervielfacht sich der äußere Wärmeübergangskoeffizient von 600 W/m²K auf 11.300 W/m²K um beinahe einen Faktor 19 bei Annahme eines konstanten inneren Wärmeübergangskoeffizienten von 7600 W/m²K.

Nach einer Studie von Wang et al. [121] lässt sich die Verbesserung des Wärmeübergangs mittels poröser Schichten vor allem durch die größere Benetzung der Oberfläche mit einem dünnen Wasserfilm erklären. In den konkaven Menisken der porösen Beschichtung kommt es auf Grund des Kapillareffekts zur Bildung eines dünnen Flüssigkeitsfilms mit guten Verdampfungseigenschaften. Wang et al. schätzen die Verbesserung des Wärmeübergangs für dreieckige Rillen mit einer porösen Deckschicht von 100 µm für die Verdampfung von Wasser bei 100°C unter Atmosphärendruck auf das 3 bis 6-fache ab. Mit den hier vorgestellten Ergebnissen für die Verdampfung bei 15°C wird diese Abschätzung deutlich übertroffen. Bei niedrigen Temperaturen ist der Effekt der porösen Beschichtung somit nochmals merklich stärker, als die theoretische Abschätzung von Wang et al. erwarten lässt. Dies kann neben der unterschiedlichen Temperatur möglicherweise an einer stärkeren Vergrößerung des nachfließenden Wassers liegen. Da weder eine experimentelle Validierung theoretischer Analyse von Wang et al. noch die Porengröße und Porenverteilung der hier vorgestellten Schicht bekannt sind, ist eine genauere Einordnung der Ergebnisse zurzeit leider nicht möglich.

7.4. Temperaturabhängigkeit und Einfluss des Wärmestroms

Die Untersuchungen zu den Rohrtypen, Beschichtungen und Aufteilung der Wärmeübergänge sind alle bei einer Eintrittstemperatur in den Verdampfer von 15°C durchgeführt worden. Bei einer

realen Anwendung wird diese Temperatur jedoch von den äußeren Randbedingungen beeinflusst und kann somit stark variieren. Ebenfalls große Schwankungen treten bei der Verdampfungsleistung auf, da durch den zyklischen Adsorptionsprozess hohe Leistungsspitzen auftreten. Daher werden im Folgenden die Temperaturabhängigkeit und der Einfluss des Wärmestroms auf den Verdampfungsprozess untersucht. Die Messungen sind alle am beschichteten Rippenrohr R1-B2 mit den höchsten k-Werten durchgeführt worden.

In einer ersten Messreihe ist die Eintrittstemperatur T_{ein} des Verdampfers in 5 K-Schritten von 5°C bis 20°C variiert worden. Die Austrittstemperatur T_{aus} des Kaltwasserkreislaufs liegt auf Grund des hohen Volumenstroms und der vergleichsweise niedrigen Wärmeströme \dot{Q} bei allen Messungen nur 0,2 K bis 0,6 K höher als die Eintrittstemperatur. Die Variation der Eintrittstemperatur überträgt sich somit nahezu unverändert auf die Austrittstemperatur und mittlere Wassertemperatur.

Die Ergebnisse (Abbildung 7.11) zeigen eine Verbesserung des Wärmedurchgangskoeffizienten k mit steigender Eintrittstemperatur T_{ein} . Der Effekt ist bei niedrigen Füllständen gering, da stilles Sieden den Verdampfungsprozess limitiert. Mit sinkendem Füllstand bilden sich allerdings größere Unterschiede heraus. In der Spitze ergibt sich ein Temperatureinfluss von ca. 500 W/m²K bis 600 W/m²K bei einer Anhebung der Temperatur um 5 K. Der Wärmedurchgangskoeffizient k variiert somit bei optimalem Füllstand zwischen 4000 W/m²K und 6000 W/m²K.

Zur genaueren Untersuchung der zugrundeliegenden Effekte sind die Stoffwerte von Wasser in Tabelle 7.4 aufgetragen. Mit steigender Temperatur erhöht sich die Wärmeleitfähigkeit von Wasser wohingegen Viskosität und Oberflächenspannung sinken. Die prozentual größte Veränderung liegt in der verringerten Viskosität. Anhand der Definitionen von Reynolds-, Prandtl- und Nußelt-Zahl sowie der Korrelation nach Sieder und Tate (vgl. Kapitel 2.3.1) ergibt sich ein positiver Einfluss auf den inneren Wärmeübergangskoeffizienten. Dieser erhöht sich beim Rippenrohr R1 von 11.500 W/m²K bei 5°C auf 14.400 W/m²K bei 20°C.

| (" | T °C) | Re | Pr | Nu | η (mPa s) | λ (W/mK) | σ (mN/m) | α _i (W/m²K) | α _a (W/m ² K) |
|----|----------|-------|-------|-----|--------------|-------------|-------------|---------------------------|--|
| | 5 | 16800 | 11,19 | 269 | 1,518 | 0,5705 | 74,94 | 11500 | 9200 |
| | 10 | 19500 | 9,45 | 286 | 1,306 | 0,5800 | 74,22 | 12500 | 11800 |
| | 15 | 22400 | 8,09 | 303 | 1,138 | 0,5893 | 73,49 | 13400 | 13800 |
| , | 20 | 25400 | 7,00 | 320 | 1,002 | 0,5984 | 72,74 | 14400 | 16200 |

Tabelle 7.4: Stoffeigenschaften von flüssigem Wasser im Sättigungszustand bei verschiedenen Temperaturen und Wärmeübergangskoeffizienten bei 16 {/min für Rohr R1-B2 [42]



Abbildung 7.11: k-Wert für Rohr R1-B2 in Abhängigkeit der Eintrittstemperatur

Mit dem Anstieg des inneren Wärmeübergangs ist der steigende k-Wert jedoch nicht vollständig zu erklären. Auch der äußere Wärmeübergang muss ansteigen, damit der gemessene Gesamtwärmedurchgang zustande kommt (s. Gleichung 7.7). Insgesamt steigt der äußere Wärmeübergangskoeffizient sogar stärker an als der innere, nämlich von 9200 W/m²K bei 5°C auf 16.200 W/m²K bei 20°C. Die veränderten Stoffwerte haben somit ebenfalls einen positiven Einfluss auf die Verdampfung auf der beschichteten Rohraußenseite. Möglicherweise erlaubt die stark verringerte Viskosität des Wassers eine verbesserte Strömung in und auf der porösen Beschichtung.

Die Erhöhung des Wärmeübergangs mit zunehmender Verdampfungstemperatur T_g deckt sich mit den Erfahrungen von Xia et al. [59]. Der Zuwachs des äußeren Wärmeübergangskoeffizienten bei Xia et al. beträgt ca. 250 W/m²K bis 500 W/m²K bei einer Temperaturerhöhung um 5 K, bei einem Ausgangswert von ca. 3500 W/m²K. Auch Xia et al. begründen den verbesserten Verdampfungsprozess mit den veränderten Stoffeigenschaften von Wasser.

Bei der bisherigen Diskussion blieb unbeachtet, dass sich mit der Variation der Temperatur auch der Wärmestrom beim Verdampfungsprozess ändert. Dies liegt an der Versuchsdurchführung: Aus dem Verdampfer wird mittels der Vakuumpumpe ein konstanter Volumenstrom Wasserdampf $\dot{V}_{\rm g}$ abgeführt. Steigt nun die Dampftemperatur im System durch die erhöhte Eintrittstemperatur am Wärmeübertrager, so erhöht sich auch die Dichte $\rho_{\rm g}$ des Wasserdampfes (Sattdampf) und damit die abgeführte Dampfmenge $\dot{m}_{\rm g}$. Zwar sinkt mit steigender Temperatur die Verdampfungsenthalpie $\Delta_{evap}h$ leicht, kann dadurch aber nicht die Erhöhung der Dichte kompensieren, sodass insgesamt die Verdampfungsleistung steigt:

$$Q = \dot{m}_{g} \Delta_{evap} h = V_{g} \rho_{g}(T) \Delta_{evap} h(T) .$$
(7.10)



Abbildung 7.12: k-Wert von R1-B2 bei 15°C (dunkel) und 20°C (hell) bei hohen (grün) und niedrigen (blau) Wärmeströmen

Um den Einfluss des veränderten Wärmestroms *Q* zu bewerten, sind daher weitere Messungen bei 15°C und 20°C mit niedrigeren Wärmeströmen durchgeführt worden. Technisch wurden die Messungen durch Drosselung des Volumenstroms realisiert. Hierbei wurde die Drossel so eingestellt, dass die Wärmeströme der zusätzlichen Messungen bei 15°C und 20°C in beiden Fällen 360 W betragen. In Abbildung 7.12 sind die beiden zusätzlichen Messungen zusammen mit den Messungen bei ungedrosseltem Wärmestrom eingezeichnet.

Die Messkurven beim niedrigem Wärmestrom von 360 W liegen nahezu identisch auf ihrem Pendants bei ungedrosselter Leistung von 450 W (15°C) bzw. 610 W (20°C). Die auftretenden Abweichungen sind alle im Rahmen der Messgenauigkeit, sodass kein Unterschied im Wärmedurchgang in Abhängigkeit des Wärmestroms festgestellt werden kann.

Bei genauerer Betrachtung der Versuchsbedingungen ist ersichtlich, dass sich durch die Variation der Verdampfungsleistung bei konstanter Eintrittstemperatur T_{ein} die Austrittstemperatur T_{aus} und die Dampftemperatur T_g im Prozess ändern (s. Gleichungen 2.41 und 2.42). Die Versuchsparameter sind jedoch so gewählt, dass die Unterschiede nur gering sind. So variiert die Austrittstemperatur T_{aus} auf Grund des hohen Volumenstroms je nach Versuch um maximal 0,3 K und die Veränderung der Dampftemperatur T_g beträgt in allen Fällen weniger als 1 K.

Bei den genannten Versuchsbedingungen konnte zwar keine Abhängigkeit des k-Werts vom Wärmestrom \dot{Q} festgestellt werden, es ist allerdings nicht abschließend geklärt, ob sehr niedrige oder sehr hohe Wärmeströme einen Einfluss aufweisen. Insbesondere bei hohen Wärmeströmen könnte es zur Austrocknung der Rohroberfläche kommen, wenn die Verdampfungsrate den Flüssig-keitstransport in der porösen Schicht übersteigt.

Zum Einfluss des Wärmestroms \hat{Q} bzw. der logarithmischen Temperaturdifferenz $\Delta_{\ln}T$ haben Xia et al. [59] ebenfalls Untersuchungen durchgeführt. Dort wird bei konstanter Dampftemperatur T_g die logarithmische Temperaturdifferenz $\Delta_{\ln}T$ und damit der Wärmestrom \hat{Q} des Verdampfungsprozesses variiert. Eine Absenkung der Temperaturdifferenz $\Delta_{\ln}T$ von 5 K auf 1 K und somit Erniedrigung des Wärmestroms \dot{Q} führt zu einer Steigerung des äußeren Wärmeübergangskoeffizienten α_a um 30% bis 60%. Da die Absenkung der Temperaturdifferenz $\Delta_{\ln}T$ mittels einer Erhöhung der Eintrittstemperatur T_{ein} vorgenommen wird, sind allerdings die Effekte von Wärmestrom und Temperatur nicht klar zu trennen. Die von Xia et al. ebenfalls durchgeführte Variation der Verdampfungstemperatur T_g bei gleichbleibender Temperaturdifferenz $\Delta_{\ln}T$ zeigt einen deutlich geringeren Effekt (Zuwachs $\alpha_a < 10\%$ bei Änderung T_g um 5 K) und legt somit einen Einfluss des Wärmestroms nahe. Für eine Abschließende Bewertung des Einflusses von Verdampfungstemperatur T_g , logarithmischer Temperaturdifferenz $\Delta_{\ln}T$ und Wärmestrom \dot{Q} sind weitere Untersuchungen notwendig, um die teilweise abweichenden Aussagen der unterschiedlichen Messverfahren von Xia et al. und der vorliegenden Arbeit zu klären.

7.5. k-Wert der benetzten Rohroberfläche

Die starke Füllstandsabhängigkeit des Wärmedurchgangs ist bisher dadurch begründet worden, dass die freiliegende bzw. mit einem dünnen Wasserfilm benetze Rohroberfläche den Verdampfungsprozess dominiert. Dahingegen trägt der unterhalb des Wasserspiegels befindliche Rohrteil, auf Grund der geringen Wärmeübergänge beim stillen Sieden, kaum zur Verdampfung bei.

Um diese Vermutung zu belegen, wird im Folgenden ein weiterer Wärmedurchgangskoeffizient definiert: Dieser bezieht sich nicht wie bisher auf die gesamte Mantelfläche des Rohres (s. Gleichung 7.3), sondern nur auf den benetzen Rohranteil über der Wasseroberfläche. Die benetzte Rohroberfläche wird dabei über folgende Beziehung bestimmt:

$$A_{\text{benetzt}}(h_{\text{rel}}) = A \frac{\gamma(h_{\text{rel}})}{\pi} .$$
(7.11)

Dabei entspricht das Winkelverhältnis γ/π dem Verhältnis der freiliegenden Oberfläche zur gesamten Mantelfläche des Rohres (vgl. Abbildung 7.13). Der Winkel γ wiederum kann mit Hilfe des Kosinus in Abhängigkeit des relativen Füllstands berechnet werden:

$$\cos(\gamma) = \frac{h_{\rm rel} - 0.5}{0.5} \,. \tag{7.12}$$

Die Ermittlung des neuen k-Werts erfolgt schließlich analog zur bisherigen Vorgehensweise (s. Gleichung 7.1), jedoch mit der neuen Definition der Übertragungsfläche nach Gleichung 7.11. Für relative Füllstände kleiner 0 sind beide Definitionen identisch, da die freiliegende Rohroberfläche dem Rohrmantel entspricht.





Abbildung 7.14: k-Wert für Rohr R1-B2 bezüglich der Mantelfläche und benetzten Rohroberfläche

Der neu ermittelte k-Wert ist beispielhaft für das Rohr R1-B2 in Abbildung 7.14 dargestellt. Auffällig ist der über einen weiten Füllstandsbereich konstante k-Wert. Zwischen einem relativen Füllstand von 0,9 bis 0,1 schwankt der Wärmedurchgangskoeffizient nur leicht zwischen 5200 W/m²K und 5500 W/m²K.

Für hohe Füllstände mit $h_{rel} > 0,9$ tendiert der k-Wert allerdings gegen unendlich große Werte. Dies liegt daran, dass die berechnete Übertragungsfläche sehr gering ist und für $h_{rel} = 1$ den Wert 0 annimmt. Da der gemessene Wärmestrom jedoch auch die Anteile des stillen Siedens vom eingetauchten Rohrteil beinhaltet und nicht auf 0 abfällt, bildet sich hier eine Polstelle. Für diese hohen Füllstände ist eine sinnvolle Berechnung des Wärmeübergangs der benetzten Rohroberfläche somit nicht möglich.

Eine ähnliche Problematik ergibt sich bei einem relativen Füllstand von 0. Da sich auf Grund der Oberflächenspannung eine kleine Wassersäule unterhalb des Rohres befindet, kann sich dort kein besonders dünner Wasserfilm ausbilden (vgl. Abbildung 7.4). Die berechnete benetzte Oberfläche ist deshalb größer als die tatsächliche, sodass der k-Wert etwas abfällt. Ab einem relativen Füllstand unterhalb von 0 entspricht die berechnete Oberfläche dann der Rohrmantelfläche und nimmt nicht mehr weiter zu. Jedoch verringert sich die Dicke des Wasserfilms an der Unterseite des Rohres. Dadurch steigt der Wärmeübergang wieder etwas an, bevor der Wasserfilm schließlich abreißt.

Durch den konstanten Verlauf des Wärmedurchgangskoeffizienten über einen weiten Füllstandsbereich wird die Annahme, dass die oberhalb des Wasserspiegels liegende Rohroberfläche den Verdampfungsvorgang dominiert, eindrucksvoll bestätigt.

7.6. Zusammenfassung der Verdampferentwicklung

Im Rahmen dieser Arbeit wird der Wärmedurchgang von berippten und beschichteten Rohren für die Verdampfung von Wasser bei niedrigen Drücken untersucht. Das hier vorgestellte Messkonzept erlaubt dabei die schnelle und einfache Ermittlung des k-Werts in Abhängigkeit des Füllstands: von komplett mit Wasser überstauten bis hin zu trocken gefallenen Rohren.

Die Ergebnisse zeigen, dass der Wärmedurchgang stark von Rippenstruktur, Beschichtung und Füllstand abhängig ist. Die maximal erreichten k-Werte der untersuchten Rohre sind in Tabelle 7.5 aufgeführt.

Die aus der Literatur bekannten guten Verdampfungseigenschaften von berippten Rohren [59][64] [65] können bestätigt und teilweise übertroffen werden. So wird eine Steigerung des Wärmedurchgangs gegenüber einem einfachen Glattrohr um einen Faktor 3 (R2) bis 7 (R1) bei den hier untersuchten Rippenrohren nachgewiesen. Darüber hinaus wird gezeigt, dass es abhängig von der Rippenstruktur einen optimalen Füllstand für den Wärmedurchgang gibt. Bei den niedrigberippten Rohren R1 können die höchsten k-Werte bei minimalem Füllstand erzielt werden. Das hoch-berippte Rohr R2 weist dahingegen das Maximum bei 60% auf, da die Benetzung der groben Rippenstruktur auf Grund des Kapillareffekts bei niedrigeren Füllständen unvollständig ist.

Als Alternative zur Rippenstruktur werden thermische Beschichtungen eingesetzt, um die Verdampfungseigenschaften einfacher Glattrohre zu verbessern. Durch die Veränderung der Oberflächentopologie gelingt es den Wärmedurchgang gegenüber einem unbeschichteten Rohr um einen Faktor 4 (Beschichtung B1) bis 8 (Beschichtung B2) auf bis zu 4100 W/m²K zu steigern. Die beschichteten Glattrohre übertreffen somit sogar die Verdampfungseigenschaften der untersuchten niedrig-berippten Rohre R1.

Des Weiteren wird die Kombination von Rippenstruktur und Beschichtung betrachtet. Die Verknüpfung beider Methoden führt zu einer weiteren Steigerung des Wärmedurchgangs. Durch die zusätzliche Beschichtung der Rippenrohre wird der maximale k-Wert teilweise mehr als verdoppelt (R2). Die Beschichtung des bereits sehr guten Rippenrohrs R1 führt immerhin noch zu einer Steigerung von 50% auf einen k-Wert von mehr als 5500 W/m²K.

Die guten Verdampfungseigenschaften der beschichteten Rohre können dabei eindeutig der benetzten Rohroberfläche oberhalb des Wasserspiegels zugeordnet werden. Dazu ist ein weiterer Wärmedurchgangskoeffizient definiert worden, dem als Bezugsfläche die füllstandsabhängige benetzte Rohroberfläche zugewiesen ist. Der eingetauchte Rohrteil trägt auf Grund der geringen Wärmeübertragungskoeffizienten (stilles Sieden) hingegen kaum zur Verdampfung bei.

| Rohrtyp | Beschichtung | max. k-Wert (W/m ² K) |
|---------|--------------|-------------------------------------|
| GL | | 500 |
| R1 | | 3550 |
| R2 | | 1450 |
| GL | B1 | 2100 |
| GL | B2 | 4100 |
| R1 | B2 | 5500 |
| R2 | B2 | 3300 |

Tabelle 7.5: Maximaler k-Wert der untersuchten Rohre

Eine Abschätzung der inneren und äußeren Wärmeübergänge zeigt, dass es bei niedrigen Füllständen mit entsprechend hohem Wärmedurchgang zunehmend zu einer Limitierung durch die Rohrströmung kommen kann. Für den äußeren Wärmeübergang werden Koeffizienten von etwa 11.000 W/m²K bis 14.000 W/m²K bestimmt.

Damit liegen die Wärmeübergänge in einem Bereich, der aktiven Systemen wie Fallfilmverdampfern zuzuordnen ist [53]. Im Vergleich zu den unbeschichteten Glattrohr lässt sich der äußere Wärmeübergang mittels Beschichtung 2 von 600 W/m²K auf 11.300 W/m²K um fast das 19fache steigern.

Um den Einfluss von Temperatur und Wärmestrom auf den Wärmedurchgang zu beziffern, sind zudem weitere Messungen mit variabler Eintrittstemperatur und gedrosselter Verdampferleistung an Rohr R1-B2 durchgeführt worden. Im Rahmen der Messgenauigkeit wird dabei keine Abhängigkeit von der Verdampfungsleistung festgestellt. Auf die Steigerung der Verdampfungstemperatur um 5 K reagiert der Wärmedurchgang allerdings mit einem erhöhten Koeffizienten von etwa 500 W/m²K bei optimalem Füllstand. Dies ist wahrscheinlich auf die verringerte Viskosität des Wassers zurückzuführen.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Beschichtung der Rohroberflächen in jedem Fall das Verdampfungsverhalten deutlich positiv beeinflusst und den Wärmedurchgang verbessert. Die entwickelten Beschichtungen können somit eine Alternative zu Rippenrohren darstellen oder durch die Kombination mit der Rippenstruktur den k-Wert weiter steigern.

8. Einfluss des Verdampfers auf den Adsorptionsprozess

Nach der Charakterisierung der Verdampfer-Wärmeübertrager und der Analyse des Einflusses von Temperatur und Wärmestrom auf den Verdampfungsprozess wird im Folgenden die Wechselwirkung zwischen Verdampfer und Adsorber untersucht. Insbesondere wird der Einfluss des Wärmedurchgangsvermögens des Verdampfers auf die Leistungsfähigkeit der Adsorptionsanlage (vgl. Kapitel 2.3.3) experimentell quantifiziert. So kann eine ausgewogene Dimensionierung des Verdampfers und optimierte Nutzung des Adsorberpotenzials erfolgen.

Zur Beurteilung des Einflusses des Verdampfers auf den Betrieb einer Adsorptionsanlage, sollte die Wärmeübertragungsfähigkeit des Verdampfers möglichst isoliert variiert werden, ohne sonstige Randbedingungen an der Adsorptionsanlage zu verändern. Die augenscheinlichste Möglichkeit besteht darin, den Verdampfer bei sonst unveränderter Adsorptionsanlage auszutauschen. Dieses Vorgehen gestaltet sich jedoch äußerst aufwendig, da für jede Variation des Wärmeübergangsvermögens (kA-Wert) ein anderer Verdampfer bereitgestellt, eingebaut und vermessen werden muss.

Eine deutlich einfachere Option zur Veränderung des kA-Werts des Verdampfers stellt die Ausnutzung des füllstandsabhängigen k-Werts geeigneter Wärmeübertrager (vgl. Kapitel 7.2) dar. Durch Variation des Füllstands im Verdampfer ändert sich der k-Wert des Wärmeübertragers und damit auch das Wärmedurchgangsvermögen des Verdampfers. Lediglich die Wassermenge im Verdampfer und damit die thermische Masse des Bauteils ändert sich bei diesem Vorgehen ebenfalls und muss bei der Interpretation der Ergebnisse berücksichtigt werden. Die Variation des Füllstandes kann analog zu den Untersuchungen in Kapitel 7.1 umgesetzt werden: Die Messungen starten mit überstauten Verdampferrohren und beim Betrieb der Adsorptionsanlage wird kein Wasser in den Verdampfer nachgefüllt. Dadurch sinkt der Füllstand im Laufe der Zeit und der k-Wert der Rohre steigt ebenso wie das Wärmedurchgangsvermögen des Verdampfers, ohne dass ein Umbau der Adsorptionsanlage vorgenommen werden muss.

Mit dieser Methode kann auf relativ einfache Art und Weise der Einfluss des kA-Werts des Verdampfers auf die Kältebereitstellung einer Adsorptionsanlage experimentell erfasst werden. Gleichzeitig können die beschichteten und stark füllstandsabhängigen Verdampferrohre (s. Kapitel 7) unter den stark veränderlichen Temperaturen und Wärmeströmen einer Adsorptionsanlage getestet werden. Hiermit soll belegt werden, dass das große Potenzial der beschichteten Wärmeübertrager auch im realen Betrieb genutzt werden kann.

Zur Ermittlung eines sinnvollen Untersuchungsbereichs wird das kalibrierte Anlagenmodell eingesetzt. Diese Abschätzung sowie der experimentelle Aufbau und die Durchführung der Messungen werden dazu im nächsten Abschnitt erläutert. Die erreichte Variation des Wärmedurchgangsvermögens sowie der Einfluss auf die Kälteleistung und -menge werden anschließend gezeigt und diskutiert. Zum Abschluss erfolgt eine Diskussion des Platzbedarfs und der Dimensionierung des Verdampfers sowie eine Untersuchung der Verdampfungstemperatur.

8.1. Modellgestützte Analyse und experimentelle Umsetzung

Für die Untersuchungen des Verdampfereinflusses dient die in Kapitel 3 vorgestellte Adsorptionsanlage mit Silicagel-Adsorber, einzig der Verdampfer wird für die Messungen ersetzt.

Damit der Einfluss des Verdampfers deutlich wird, sollte dieser im Vergleich zum Adsorber ein deutlich kleineres Wärmedurchgangsvermögen aufweisen. Aus den kalibrierten Wärmeübergangskoeffizienten (s. Kapitel 5.2) lässt sich das Wärmedurchgangsvermögen der einzelnen Komponenten berechnen (Tabelle 8.1). Die Betriebserfahrungen mit der Anlage (vgl. Kapitel 5 und 6) zeigen, dass bei einem Wärmedurchgangsvermögen des Verdampfers von $kA_V \approx 150$ W/K der Leistungsverlauf trotz des Wärmedurchgangsvermögens des Adsorber von $kA_{Ads} \approx 290$ W/K stark vom Adsorptionsprozess geprägt ist. Der Verdampfereinfluss zeigt sich nur an der geringeren Spitzenleistung gegenüber dem Kondensator der im Vergleich nicht vollständig abgefallenen Leistung zum Phasenende. Nach Simulationsrechnungen von Khan et al. [68] ist der Einfluss des Verdampfers bei ausgewogenen kA-Werten kaum sichtbar ist und wird erst signifikant, wenn das Wärmedurchgangsvermögen von Verdampfer zu Adsorber kAv/kA_{Ads} einen gewissen Schwellwert unterschreitet. Zur Ermittlung des spezifischen Schwellwerts für die vorliegende Anlage und Festlegung des Untersuchungsbereichs wird das kalibrierte Modell der Adsorptionsanlage herangezogen (siehe Kapitel 5 und 6), um aufwendige und oftmals unnötige Messungen zu vermeiden.

Das gewählte Temperaturtripel für die Untersuchungen orientiert sich hierbei wieder an einer typischen Anwendung von Adsorptionskälteanlagen, der solaren Kühlung: Die Desorptionstemperatur ist bei 90°C festgelegt worden, die auch durch Solarkollektoren bereitgestellt werden kann. Adsorption und Kondensation erfolgen bei einer Temperatur von 30°C, was im Anwendungsfall der Umgebungstemperatur entspräche. Die Kältebereitstellung im Verdampfer erfolgt bei 15°C.

Für die Simulationen werden diese Temperaturen am Eintritt der Wärmeübertrager entsprechend vorgegeben. Dies stellt eine Idealisierung gegenüber den später durchgeführten Messungen dar, in denen die Temperaturen nicht absolut konstant eingeregelt werden können und insbesondere der Temperaturwechsel im Adsorber einige Zeit in Anspruch nimmt.

| | Adsorber bei 30°C (W/K) | Verdampfer bei 15°C (W/K) | Kondensator bei 30°C (W/K) |
|--------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| innerer Wärmeübergang $(\alpha A)_i$ | 2394 | 921 | 1706 |
| Wärmeleitwert Rohrwand | 22590 | 30596 | 51141 |
| äußerer Wärmeübergang $(\alpha A)_a$ | 331 | 176 | 3174 |
| Wärmedurchgangsvermögen (kA) | 287 | 147 | 1086 |

Tabelle 8.1: Berechnetes Wärmedurchgangsvermögen von Adsorber, Verdampfer und Kondensator



Abbildung 8.1: Prognostizierte Kältemenge in Abhängigkeit des kA-Werts des Verdampfers

Die Dauer der Adsorptionsphase wird auf 1800 s festgesetzt. Adsorptions- und Verdampfungsprozess werden in dieser Zeitspanne nicht vollständig abgeschlossen sein, sodass sich der Einfluss des kA-Werts sowohl in der mittleren Kälteleistung als auch in der bereitgestellten Kältemenge zeigen wird. Die Zeiten der Vorheiz- bzw. Vorkühlphase und Heiz- bzw. Kühlphase betragen je 15 s und 20 s. Im Hinblick auf den Zeitaufwand für die späteren Messungen wird eine Desorptionszeit von 900 s festgelegt. Da der kA-Wert des Kondensators mit etwa 1100 W/K sehr groß ist, genügt diese kurze Desorptionszeit zur vollständigen Regeneration des Adsorbers bei den vorliegenden Temperaturniveaus, sodass die anschließenden Adsorptionsphasen alle unter einheitlichen Bedingungen starten.

Mit diesen Eckdaten ist die Simulation für verschiedene, aber in den einzelnen Simulationen konstanten kA-Werten des Verdampfers zwischen 0 W/K und 400 W/K durchgeführt worden. Das Ergebnis (Abbildung 8.1) bestätigt die Betriebserfahrungen, nach denen der Einfluss des vorliegenden Verdampfers bei 150 W/K gering ist. Selbst eine Steigerung des kA-Werts auf 400 W/K würde nur zu einer Erhöhung der bereitgestellten Kältemenge um knapp 15 % führen. Die Limitierung liegt also vorwiegend beim Adsorber. Erst bei kA-Werten des Verdampfers unter 100 W/K nehmen die Einschränkungen merklich zu und der Verdampfungsprozess wird zum limitierenden Faktor.

Für die Untersuchungen ist daher ein deutlich kleinerer Verdampfer gewählt worden: Zum Einsatz kommt ein insgesamt 25 cm langes, beschichtetes Rippenrohr vom Typ R1-B2. Eine Abschätzung des zu erwartenden Wärmedurchgangsvermögens kann mit Hilfe des k-Werts erfolgen. Für das Rippenrohr R1-B2 schwankt dieser maximal zwischen 500 W/m²K und 5500 W/m²K bei einer Durchströmung mit 16 l/min und einer Verdampfungstemperatur von 15°C (s. Abbildung 7.7). Mit der Manteloberfläche des berippten Rohrteils von 148cm² ergibt sich somit eine mögliche Variation des kA-Werts von 7,4 W/K bis 81,2 W/K. Damit liegt der kA-Wert des Verdampfers deutlich niedriger als der des Adsorbers und der Einfluss sollte stark sichtbar sein (vgl. Abbildung 8.1).

Als Vakuumgehäuse für die Verdampferrohre dient der PVC-Behälter (s. Kapitel 7.1) aus den vorhergehenden Untersuchungen der strukturierten Rohre. Für den Einbau in den Vakuumbehälter wurde das 25 cm lange Rippenrohr halbiert und mittels eines PVC-Rohrs zu einem U-förmigen Wärmeübertrager verbunden (vgl. Abbildung 8.2). Hierbei wurde PVC als Rohrmaterial gewählt, um die Wärmeübertragungsfähigkeit des Verbindungsstücks möglichst gering zu halten. Die Abmessungen und erwarteten Wärmedurchgangswerte des Verdampfers sind zur Übersicht in Tabelle 8.2 aufgeführt.

Tabelle 8.2: Eckdaten des Verdampfers

| Bezeichnung | Wert |
|--------------------|--|
| Rohrtyp | R1-B2 |
| Rohrlänge | 25 cm |
| Mantelfläche | 148 cm ² |
| k-Wert | $500 \dots 5500 \text{ W/m}^2\text{K}$ |
| erwarteter kA-Wert | 7,4 81,2 W/K |

Der genutzte Behälter besitzt eine deutlich größere Grundfläche als zum Einbau der kurzen Rohrstücke notwendig wäre. Dies hat zur Folge, dass zur Überstauung der Rohre eine ebenfalls große Wassermenge von knapp 2 Litern benötigt wird. Auf Grund dieser großen Wassermenge sinkt der Füllstand im Verdampfer während der Messung nur langsam und es liegen quasi-stationäre Bedingungen vor, sodass der k-Wert ermittelt werden kann (vgl. Kapitel 7.1.1 und Anhang A.8). Pro Adsorptionszyklus werden dabei ca. 250 ml Wasser verdampft, was zu einer Absenkung des Füllstands um nur ca. 2 mm führt. Damit ändert sich der kA-Wert des Verdampfers innerhalb eines Zyklus ebenfalls nur gering um etwa 8 W/K (10% des Maximalwerts). Mit jedem weiteren Adsorptionszyklus sinkt der Füllstand im Verdampfer allerdings weiter, da der Betrieb der Adsorptionsanlage ohne Kondensatrückfluss erfolgt. Der mittlere kA-Wert der Rohre erhöht sich somit sukzessive von Zyklus zu Zyklus, bei ansonsten gleichen Betriebsbedingungen der Adsorptionsanlage.

Für die Messunsicherheiten auf die ermittelten Wärmeströme und kA-Werte gelten die angegebenen Werte der Adsorptionsanlage (vgl. Kapitel 3.6) bzw. des Verdampferprüfstands (vgl. Kapitel 7.1.1).



Abbildung 8.2: Zwei beschichtete Rippenrohre vom Typ R1-B2 verbunden mittels eines PVC-Rohrs

8.2. Variation des kA-Werts

Nach der beschriebenen Methodik ist der Verdampfereinfluss auf die Adsorptionsanlage untersucht worden. Die Messung der Verdampferleistung des 25 cm langen Rippenrohrs an der Silicagel-Adsorptionsanlage unter dem Temperaturtripel 15°C/30°C/90°C ist mit leicht überstauten Rohren gestartet worden. Insgesamt sind neun Adsorptionszyklen notwendig gewesen, um die den Füllstand im Verdampfer soweit zu senken, dass der Wasserfilm, analog zu den Versuchen am Verdampferprüfstand mit der Vakuumpumpe (vgl. Kapitel 7), von den Rohren abreißt. In Abbildung 8.3 ist der kA-Wert des Verdampfers für die durchgeführte Messung aufgetragen.

Die erwartete Variation des kA-Werts auf Grund des sinkenden Füllstands im Verdampfer kann in der Messung an der Adsorptionsanlage für die einzelnen Zyklen größtenteils bestätigt werden. Im ersten Zyklus beeinträchtigt der Anfahrvorgang der Anlage bei leicht überstauten Rohren die Ermittlung des kA-Werts. Im letzten Zyklus hingegen ist der Füllstand soweit gesunken, dass der Wasserfilm während der Verdampfung abreißt und es zu einem Einbruch des kA-Werts kommt. Nach Abreißen des Wasserfilms kann der kA-Wert ebenso wie beim Anfahrvorgang auf Grund der starken instationären Einflüsse nicht mehr sinnvoll ermittelt werden (vgl. Kapitel 7.1.1 und Anhang A.8). Bei der Messung wird ein minimaler kA-Wert von 15 W/K und ein maximaler Wert von etwa 90 W/K erreicht. Damit liegt der kA-Wert im Schnitt etwa 8 W/K bis 9 W/K höher als berechnet. Der Grund hierfür konnte bisher nicht abschließend geklärt werden. Der Einfluss des PVC-Verbindungsstücks ist jedenfalls zu gering, um den höheren Wärmedurchgang zu erklären. Auf Grund der geringen Wärmeleitfähigkeit von PVC ($\lambda_{PVC}=0.15$ W/m K [37]) ist maximal ein Anstieg um 1 W/K zu erwarten. Der erhöhte kA-Wert im ersten Zyklus ist sehr wahrscheinlich auf deutlich größere instationäre Effekte als bei der Charakterisierung (Kapitel 7) zurückzuführen. Da die Rohrlänge im Vergleich nur ein Achtel beträgt, ist von einer deutlich stärkeren Auskühlung des Wassers im Verdampfer mit entsprechend stärkerer Verfälschung des Wärmedurchgangs zu höheren Werten auszugehen. Infolge fehlender Temperatursensoren zur Ermittlung der Wassertemperatur



Abbildung 8.3: Veränderung des kA-Werts des Verdampfers über mehrere Adsorptionszyklen auf Grund des sinkenden Füllstands

kann diese Vermutung allerdings nicht quantifiziert werden. Für die höheren kA-Werte der späteren Zyklen ist diese Erklärung jedoch nicht ausreichend, da der instationäre Einfluss mit zunehmendem k-Wert und abnehmender Wassermasse im Verdampfer geringer wird. Hier ist vielmehr von einer gleichmäßigeren Benetzung der beschichteten Rippenrohre auszugehen. Bei der Charakterisierung in Kapitel 7.2.3 kommt es zu einem zeitlich versetzten Abreißen des Wasserfilms an den einzelnen Rohren (s. Abbildung 7.7), sodass keine vollständige Benetzung der gesamten Oberfläche aller vier Rohre erreicht wird. Bei dem kurzen Rohrstück der hier diskutierten Messung kann jedoch von einer vollständigen Benetzung ausgegangen werden, da kein Abfall des kA-Werts in zwei Stufen zu erkennen ist.

Durch die Füllstandsänderung schwankt der kA-Wert dabei innerhalb eines Adsorptionszyklus maximal um etwa ± 20 %. Während der Desorptionsphasen ist der Verdampfer hingegen durch ein Ventil vom Adsorber getrennt und die Verdampfungsleistung kommt zum Erliegen. Der Wärmeübergangskoeffizient kann in dieser Zeit nicht ermittelt werden, sodass der Graph des kA-Werts während der Desorption Lücken aufweist. Die Ausschläge zu Beginn der Adsorptionsphasen kommen durch die stark instationären Effekte mit Öffnen des Ventils zustande. Die dabei auftretenden großen Temperaturschwankungen im System erlauben keine zuverlässige Ermittlung des kA-Werts. Ein Auswirkung der, über die einzelnen Zyklen, teilweise stark abnehmenden Verdampferleistung (vgl. Abbildung 8.5) und zunehmenden Verdampfungstemperatur (vgl. Abbildung 8.8) auf den kA-Wert ist allerdings nicht zu erkennen. Dies deckt sich mit den Erkenntnissen aus Kapitel 7.4, dass der k-Wert im Wesentlichen vom Wasserfüllstand und von der Eintrittstemperatur des Kaltwasserkreislaufs beeinflusst wird.

Insgesamt lässt sich durch die Ausnutzung der Füllstandsabhängigkeit der beschichteten Rippenrohre somit der kA-Wert um einen Faktor 6 von 15 W/K auf 90 W/K erhöhen, ohne dass die Adsorptionsanlage umgebaut oder die Betriebsbedingungen geändert werden müssten. Betrachtet man die vollständigen Adsorptionszyklen 2 bis 8 nach dem Anfahren der Anlage, so lässt sich der mittlere kA-Wert der Zyklen immerhin noch um einen Faktor 4 von etwa 20 auf 79 W/K variieren.

8.3. Einfluss auf Kälteleistung, Kältemenge und Zykluszeit

Im Folgenden wird der Einfluss des kA-Werts vom Verdampfer auf die wichtigen Kenngrößen Kälteleistung, Kältemenge und Zykluszeit einer Adsorptionskälteanlage untersucht und diskutiert. Zuerst wird dazu die Kälteleistung in Abhängigkeit des kA-Werts analysiert (Abbildung 8.5). Es ist deutlich zu erkennen, dass die Kälteleistung mit sinkendem Füllstand des Verdampfers und zunehmendem kA-Wert stark ansteigt. Das starke Rauschen im 1. Zyklus ist dabei dem Anfahrvorgang der Anlage bei überstauten Verdampferrohren zuzuschreiben. Zu Beginn wird eine maximale Leistung von nur ca. 200 W erreicht, wohingegen die Spitze im letzten Zyklus kurz vor Abriss des Wasserfilms bei 600 W liegt. Auch die mittlere Kälteleistung der einzelnen Zyklen nimmt deutlich zu. Betrachtet man die Form der einzelnen Zyklen, so fällt auf, dass in den ersten Zyklen ein relativ konstantes Leistungsniveau gegeben ist. Gegen Ende der Messung spitzt sich die Form immer mehr zu und die typische Form eines Adsorptionszyklus mit abfallender Leistung stellt sich heraus. Während zu Beginn der Messung der Verdampfer das limitierende Element darstellt, verschiebt sich mit steigendem kA-Wert die Limitierung zusehends zum Adsorber.



Abbildung 8.4: Kälteleistung der Adsorptionsanlage über mehrere Adsorptionszyklen

In Abbildung 8.5 ist durch Integration der Kälteleistung die bereitgestellte Kältemenge für die einzelnen Zyklen aufgetragen. Es fällt auf, dass mit der Zykluszahl und damit mit zunehmendem kA-Wert die Kältemenge zu jedem Zeitpunkt der Adsorptionsphase steigt. Ein interessantes Detail ist die weiter steigende Kältemenge nach Abschluss des Adsorptionszyklus und geschlossenem Ventil nach 1800 s. Es findet quasi keine Verdampfung mehr statt, jedoch steigt die Temperatur im Verdampfer wieder auf den ursprünglichen Wert von 15°C an, sodass es zu einer Wärmeaufnahme aus dem Kaltwasserkreislauf kommt. Während der Adsorptionsphase sinkt nämlich die Temperatur im Verdampfer, um die benötigte Temperaturdifferenz zur Wärmeübertragung auszubilden. Je geringer der kA-Wert ist, umso größer ist der Temperaturabfall (vgl. Kapitel 8.5) und die nachgelagerte Kältebereitstellung während der Desorptionsphase durch den Temperaturausgleich auf 15°C im Verdampfer.



Abbildung 8.5: Kältemenge der einzelnen Adsorptionszyklen



Abbildung 8.6: Erzielte Kältemenge (●) und benötigte Adsorptionszeit (■) in Abhängigkeit des kA-Werts des Verdampfers

Zur genaueren Quantifizierung der Kältemengen sind in Abbildung 8.6 die erreichten Werte zum Ende der Adsorptionszyklen (1800 s) über dem mittleren kA-Wert des jeweiligen Zyklus aufgetragen. Hier sind nur noch die Zyklen 2 bis 8 dargestellt, die sowohl vollständig sind als auch nur geringe instationäre Effekte aufweisen. Außerdem ist die benötigte Zeit zur Bereitstellung einer Kältemenge von 350 kJ in der Abbildung dargestellt.

Für den hier untersuchten Verdampfer ergibt sich beinahe eine Verdopplung der Kältemenge von 350 kJ auf 650 kJ in Abhängigkeit des Füllstands. Ebenso kann die benötigte Zeit zur Aufnahme der Wärmemenge von 350 kJ bei ansonsten identischen Bedingungen von 1800 s auf unter 900 s halbiert werden. Die verbesserten Verdampfereigenschaften haben somit einen positiven Effekt zur Annäherung an das Adsorptionsgleichgewicht. Durch den im Mittel höheren Dampfdruck (näher am Sattdampfdruck von 15°C) strebt die Anlage schneller ins Gleichgewicht und somit wird die erzielbare Kältemenge pro Zyklus signifikant erhöht.

Für die Verdopplung der Kältemenge muss das Wärmedurchgangsvermögen des Verdampfers im Verhältnis deutlich stärker erhöht werden: Es ist beinahe eine Vervierfachung von 20 W/K auf 79 W/K notwendig. Somit ist festzuhalten, dass die Verbesserung des Wärmeübergangs im Verdampfer sich nicht eins zu eins auf die Kälteleistung bzw. Kältemenge überträgt. Die bereitgestellte Kälteleistung ist immer ein Gemeinschaftsprodukt von Verdampfer und Adsorber. Mit steigender Leistungsfähigkeit des Verdampfers wirkt sich der Adsorber zunehmend limitierend aus und eine weitere Erhöhung der Gesamtperformance wird schwieriger. Dies belegen auch die deutlich abflachenden Kurven in Abbildung 8.6. Auf Grund der starken Abhängigkeit der erzielbaren Kälteleistung vom kA-Wert des Verdampfers ist daher bei füllstandssensitiven Wärmeübertragern eine Regelung des Füllstands bzw. der Phasendauer erforderlich, um das Potenzial der Adsorptionsanlage voll zu nutzen.

Der experimentell ermittelte Einfluss des kA-Werts entspricht im Wesentlichen der Prognose des Modells. Laut Simulation verdoppelt sich die Kältemenge im Bereich zwischen 20 W/K und 79 W/K (vgl. Abbildung 8.1). In den Messungen wird annähernd das gleiche Verhältnis erzielt, allerdings sind die absoluten Kältemengen etwas geringer. Im Modell liegen diese zwischen 400 kJ und 800 kJ wohingegen im Experiment 350 kJ bis 650 kJ erzielt werden. Diese Abweichungen sind vor allem auf die idealisierten und nicht vollständig ans Experiment angepassten Bedingungen im Modell zurückzuführen. So wird im Modell ein perfekter Temperaturwechsel des Adsorbers und ein konstanter kA-Wert und Füllstand des Verdampfers angenommen. Um eine genauere Übereinstimmung zu erreichen, müsste das Modell noch an die veränderten Randbedingungen angepasst werden. Dies verdeutlicht, wie schwierig eine quantitative Prognose des Anlagenverhaltens ist: Durch die Vorgabe idealisierter, statt gemessener Eintrittstemperaturen (vgl. Kapitel 6), und die Variation der Materialparameter des Verdampfers kommt es zu signifikanten Abweichungen der berechneten und gemessenen Kältemengen, wenngleich eine gute qualitative Übereinstimmung gegeben ist. Nichtsdestotrotz war der Einsatz des Modells enorm hilfreich, um die optimalen Versuchsbedingungen zu identifizieren und so eine gezielte, experimentelle Untersuchung des Verdampfereinflusses zu ermöglichen.

8.4. Grenzfall großer Verdampfer

Eine Ausnutzung der maximalen Leistungsfähigkeit des Adsorbers und die damit verbundene Erhöhung der Kälteleistung kann lediglich durch den Einsatz sehr großer Verdampfer erreicht werden. In Abbildung 8.7 ist hierzu neben den Zyklen 2, 5 und 8 des kleinen Verdampfers (25 cm Rippenrohr R1-B2) zusätzlich die Leistungskurve eines deutlich größeren Verdampfers mit einem Wärmedurchgangsvermögen von 443 W/K gezeigt. In diesem Fall ist die Kälteleistung stark durch den Adsorber limitiert und eine weitere Steigerung durch den Verdampfer ist nur noch unter großem Aufwand möglich (vgl. auch Abbildung 8.1).

Durch den Einsatz des größeren Verdampfers und der damit verbundenen Erhöhung des kA-Werts um einen Faktor 5,5 ist immerhin noch eine Verdopplung der Spitzenleistung zu Beginn des Adsorptionszyklus zu erreichen. Allerdings nimmt die Kältemenge nicht in gleichem Maße zu, da das Adsorptionsgleichgewicht schon nach etwa 1300 s weitestgehend erreicht ist und die Verdampferleistung stark nachlässt. Es wird eine Kältemenge von 790 kJ erreicht. Eine mögliche Verkürzung des Adsorptionszyklus um etwa 30 % auf 1300 s belegt die Bedeutung des Verdampfers zur optimalen Nutzung des Anlagenpotenzials und Erhöhung der Leistungsdichte.

Zur Ausschöpfung des Adsorberpotenzials ist in der Praxis der Einsatz von Hochleistungswärmeübertragern sinnvoll, da ansonsten die benötigte Fläche für den Verdampfer sehr groß wird. Bei der Verwendung konventioneller Glattrohre mit einem k-Wert von 500 W/m²K würde ein Verdampfer eine Grundfläche von 2800 cm² benötigen. Diese Fläche lässt sich durch den Einsatz von effektiven Verdampferstrukturen um mehr als eine Größenordnung verringern. Schon unbehandelte Rippenrohre mit einem maximalen k-Wert von 3500 W/m²K (siehe Kapitel 7.2.1) mindern die Fläche um einen Faktor 7 auf 400 cm². Mit der hier verwendeten Beschichtung lässt sich eine weitere Reduktion auf 255 cm² erreichen.



Abbildung 8.7: Verlauf der Kälteleistung für verschiedene kA-Werte

Durch die stark reduzierte Verdampferfläche ergeben sich größere Freiheiten beim Anlagendesign. Da die meisten Verdampfertypen waagerecht platziert werden müssen, bestimmt die Größe des Verdampfers oftmals die Grundfläche der gesamten Adsorptionsanlage. Die Minimierung der Verdampferfläche ermöglicht somit eine flexiblere Anordnung der einzelnen Anlagenkomponenten und eine Verringerung des Platzbedarfs.

8.5. Einfluss auf Verdampfungstemperatur

Der kA-Wert des Verdampfers hat einen weiteren wichtigen Einfluss auf den Betrieb einer Adsorptionskälteanlage: Ein geringer kA-Wert führt zu großen Temperaturdifferenzen beim Verdampfungsprozess (s. Gleichung 2.41) mit entsprechend geringen Verdampfungstemperaturen. In der untersuchten Anlage können die Verdampfungstemperatur bis zu 11 K niedriger liegen als die Kaltwasserversorgung des Verdampfers bei 15°C (s. Abbildung 8.8). Neben der bereits erwähnten Absenkung des Sattdampfdrucks und der negativen Auswirkung auf das Adsorptionsgleichgewicht (vgl. Kapitel 2.3.3 und 8.3), können solch niedrige Temperaturen auch problematisch für den Verdampfungsprozess selbst werden. Bei Kälteanwendungen mit niedriger Vorlauftemperatur (z.B. 5°C) kann es zum Einfrieren des Verdampfers kommen. Dadurch sinkt der Wärmeübergang erheblich und die Kältebereitstellung kommt quasi zum Erliegen.

Abhilfe kann hier ebenfalls der Einsatz leistungsstarker Verdampfer schaffen. Schon durch Wahl des optimalen Füllstands, mit einem kA-Wert von 79 W/K, kann die mittlere Temperaturabsenkung auf etwa 5 K reduziert werden. Allerdings geht die Gefahr des Einfrierens von der niedrigsten Temperatur zu Beginn des Adsorptionszyklus aus. Hier beträgt die Absenkung immer noch fast 8 K. Erst durch eine deutliche Erhöhung des kA-Werts auf 443 W/K mittels des größeren Verdampfers sinkt die Temperaturabsenkung auf ca. 3,5 K.



Abbildung 8.8: Verlauf der Verdampfungstemperatur in Abhängigkeit des kA-Werts

Wichtig für den Betrieb von Adsorptionskälteanlagen ist aber auch die Verdampfertemperatur zu Ende eines Zyklus. Beträgt diese nicht näherungsweise wieder die Ausgangstemperatur, so startet der nächste Verdampfungszyklus womöglich bei niedrigeren Temperaturen. In Abbildung 8.8 ist dieses Verhalten für die Messungen mit geringem kA-Wert gut zu erkennen. Am Ende des Verdampfungszyklus beträgt die Temperatur bei dem kA-Wert von 20 W/K unter 8°C und selbst in der anschließenden Desorptionsphase über 15 Minuten wird die ursprüngliche Temperatur von 15°C nicht wieder vollständig erreicht. Problematisch kann diese Temperaturabsenkung bei mehrmodularen Anlagen werden, bei denen der Verdampfer mehrere Adsorber bedienen muss und quasi kontinuierlich arbeitet. Dann steht dem Verdampfer keine Regenerationszeit während der Desorptionsphase zur Verfügung und die durchschnittlichen Temperaturen sinken weiter ab, womit sich der Wirkungsgrad verschlechtert und die Gefahr des Einfrierens erhöht.

Somit zeigt sich auch hier, dass die Wahl eines leistungsstarken Verdampfers und die Einhaltung des optimalen Betriebspunkts entscheidend für den störungsfreien und effizienten Betrieb einer Adsorptionskälteanlage sind.

8.6. Zusammenfassung des Verdampfereinflusses

Durch die Ausnutzung der Füllstandsabhängigkeit der thermisch beschichteten Rippenrohre wird der Einfluss des Wärmedurchgangsvermögens des Verdampfers auf den Betrieb einer Adsorptionskälteanlage untersucht. Der optimale Untersuchungsbereich ist hierbei zuvor mit Hilfe des kalibrierten Anlagenmodells ermittelt worden. Der mittlere kA-Wert der einzelnen Zyklen kann, bei konstanten Betriebsbedingungen, um einen Faktor 4 variiert werden, da kein Umbau der Adsorptionsanlage notwendig ist. Es wird insbesondere der Einfluss auf Kälteleistung, Kältemenge, Zykluszeit und Verdampfungstemperatur analysiert.

Beim Betrieb des Verdampfers mit den beschichteten Rippenrohren werden im übrigen keine Einschränkungen gegenüber der vorher durchgeführten Charakterisierung unter definierten Versuchsbedingungen festgestellt. Ein Einsatz der beschichteten Rippenrohre bei stark schwankender Kälteleistung und Verdampfungstemperatur in einer Adsorptionskälteanlage ist somit problemlos möglich.

Die Ergebnisse belegen eine starke Abhängigkeit der Kälteleistung und Kältemenge vom kA-Wert des Verdampfers. Für eine Erhöhung des kA-Werts von 20 W/K auf 79 W/K kann in etwa eine Verdopplung der Kältemenge pro Adsorptionszyklus bzw. eine Halbierung der Zykluszeit zur Bereitstellung einer definierten Kältemenge quantitativ nachgewiesen werden. Da diese Verbesserungen allein durch Variation des Füllstands im Verdampfer erzielt werden, ist bei füllstandssensitiven Wärmeübertragern eine Regelung zur Optimierung des Betriebsverhaltens erforderlich.

Zur vollständigen Nutzung des Adsorptionspotenzials und Maximierung der Kälteleistung einer Adsorptionsanlage ist ein sehr guter Wärmedurchgang beim Verdampfer erforderlich. Da die Limitierung der Kälteleistung mit steigendem kA-Wert des Verdampfers zunehmend bei Adsorber liegt, ist ein überproportionaler Aufwand notwendig, um noch signifikante Leistungssteigerungen durch Verbesserung des Verdampfers zu erzielen. Durch Verwendung von Hochleistungsverdampfern, wie z.B. beschichteter Rippenrohre, verringert sich die benötigte Wärmeübertragungsfläche gegenüber einfachen Glattrohren um mehr als eine Größenordnung, gegenüber unbeschichteten Rippenrohren immerhin noch um fast 40%.

Schließlich kann in den Untersuchungen gezeigt werden, dass ein ausreichend dimensionierter Verdampfer auch wichtig für den reibungslosen Betrieb einer Adsorptionskälteanlage ist. Durch Minimierung der Temperaturabsenkung im Verdampfer wird ein Einfrieren effektiv verhindert.

Der Verdampfer stellt somit ein wichtiges Bauteil für den Bau kompakter, dynamischer und zuverlässiger Adsorptionskälteanlagen dar. Die thermischen Beschichtungen erweitern dabei das Spektrum der Wärmeübertrager und eröffnen neue Möglichkeiten hinsichtlich Bauform und Steigerung der Leistungsdichte.

9. Zusammenfassung

Gegenstand dieser Dissertation ist die Modellierung und Weiterentwicklung von Adsorptionswärmepumpen und -kältemaschinen. Dazu wird auf Systemebene ein dynamisches Modell der gesamten Adsorptionsanlage erarbeitet, kalibriert und validiert sowie auf Bauteilebene gezielt die Weiterentwicklung des Verdampfers vorangetrieben und der Einfluss im Systemkontext analysiert.

Die Modellierung folgt dabei einem objekt-orientierten Ansatz, um ein flexibles, dynamisches Modell der Adsorptionsanlage zu entwickeln. Auf eine Diskretisierung der Bauteile wird weitestgehend verzichtet. Nur die Wärmeübertrager werden in Durchströmungsrichtung diskretisiert, damit hohe Leistungswechsel der Anlage erfasst werden können. Die Kalibrierung des Modells erfolgt durch insgesamt 6 Transportkoeffizienten (3 Wärmeübergänge, 1 Diffusionskoeffizient und 2 Strömungswiderstände). Durch Annahme konstanter Transportkoeffizienten ist die Kalibrierung des Modells anhand einer einzigen Messung möglich. Die ermittelten Koeffizienten liegen dabei alle in einem zuvor abgeschätzten, physikalisch plausiblen Bereich.

Bei dem experimentell untersuchten System handelt es sich um eine modulare, einstufige Adsorptionsanlage. Die Bilanzierung erfolgt über die Sekundärkreisläufe der Komponenten und zusätzlich wird der Druck in allen Bauteilen erfasst. Die Besonderheit der Anlage besteht in der Existenz von zwei austauschbaren, bis auf das Adsorptionsmittel identischen Adsorbern. So kann neben einer Vielzahl von Prozessparametern, durch den Austausch des Adsorbers, erstmals auch der Einfluss von Materialparametern untersucht werden: im vorliegenden Fall der gezielte Wechsel des Adsorptionsmittels von Silicagel SG123 auf Zeolith 13X. Hierdurch kann die Universalität des Anlagenmodells in einer weiteren Dimension untersucht werden.

Nach der Kalibrierung des Modells für den Silicagel-Adsorber liefert das Modell eine durchweg hohe Präzision bei der dynamischen Simulation der Adsorptionsanlage. Die Prognose der Leistungskurven und der Kennzahlen (COP und SCP) erfolgt über einen weiten Bereich von Prozessparametern in bisher nicht gezeigter Güte. Die Abweichungen der Kennzahlen liegen dabei meist im Rahmen der einfachen Standardunsicherheit der experimentell ermittelten Werte. Zudem wird gezeigt, dass die Bewertung der Modellgüte mittels der prognostizierten, dynamischen Leistungskurven vorgenommen werden sollte, da diese eine wesentlich robustere Modellbewertung ermöglichen als die integralen Kennzahlen.

Das Ergebnis für den Zeolith-Adsorber ist ebenfalls bemerkenswert. Für die Kalibrierung ist eine geringfügige Erweiterung des Modells notwendig, um die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten zu modellieren. Damit kann dann auch die stark unterschiedliche Kinetik des Zeolith-Systems während Adsorptions- und Desorptionsphase problemlos abgebildet werden. Die Leistungskurven und Kennzahlen werden ebenfalls mit hoher Genauigkeit, auch bei Variation der Prozessparameter, vorhergesagt.

Durch das stark erweiterte Spektrum der Parametervariation für die zwei Stoffpaarungen werden außerdem einige Möglichkeiten zur Verbesserung des Modells aufgezeigt. Neben der Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten kann die Modellgüte durch die genauere Modellierung der Druckverluste und die Einbeziehung von Wärmeverlusten weiter erhöht werden. Mit dieser Arbeit wird zudem erstmals die hohe Robustheit eines Modells gegenüber Prozess- und Materialparametern aufgezeigt. Außerdem wird die dynamische Güte beziffert, sodass eine quantitative Bewertung und Vergleichbarkeit des Modells gegeben ist.

Die verlässliche Beschreibung der Dynamik und die Prognose der Kennzahlen gestattet eine deutlich zielgerichtetere Optimierung und Weiterentwicklung von Adsorptionsanlagen, als dies mit nicht-kalibrierten Modellen möglich wäre. Auf diese Weise werden im Rahmen der Arbeit die Untersuchungen zum Verdampfereinfluss gezielt vorausgeplant und durchgeführt. Da mit dem Modell generell eine quantitative Bewertung verbesserter Wärmeübergänge möglich ist, kann zukünftig ebenfalls eine präzise und ökonomische Optimierung des Adsorber-Designs erfolgen.

Durch die Robustheit des Modells gegenüber Materialparametern eröffnen sich darüber hinaus auch Möglichkeiten zur Bewertung neuer Adsorbentien und zur ganzheitlichen Optimierung von Adsorptionsanlagen, indem Prozess und Material simultan optimiert werden. Für eine rigorose, ganzheitliche Optimierung ist allerdings ein weitreichenderes Stoffmodell erforderlich. So zeigen die Simulationen deutlich auf, dass nicht nur das Adsorptionsgleichgewicht, sondern ebenso die Transportkoeffizienten des Adsorptionsmittels essentiell für eine adäquate Modellierung sind. Während der Diffusionskoeffizient für granulares Adsorptionsmittel nahezu unabhängig von der Geometrie des Wärmeübertragers ist, wird der Wärmeübergang sowohl vom Adsorptionsmittels als auch vom Wärmeübertrager stark beeinflusst. Somit sind konsistente und aufeinander abgestimmte Stoff- und Anlagenmodelle für die Schnittstelle Adsorptionsmittel/Wärmeübertrager unumgänglich. Mit dem hier vorgestellten Modell ist ein weiterer Schritt in Richtung ganzheitlicher Optimierung von Adsorptionsanlagen getan, den es nun konsequent fortzuführen gilt.

Auf Bauteilebene erfolgt eine solch konsequente Weiterentwicklung der Adsorptionsanlage im Rahmen dieser Dissertation. Im Fokus der Entwicklung steht dabei der Verdampfer, der auf Grund des im Allgemeinen geringen Wärmeübergangs bei der Verdampfung eine Limitierung des Adsorptionsprozesses verursachen kann. Der geringe Wärmeübergang führt dabei entweder zu langen Adsorptionszyklen oder zu großen und entsprechend trägen, schweren und teuren Verdampfer-Wärmeübertragern.

Eine Steigerung des Wärmeübergangs bei der Verdampfung kann mit Hilfe des Kapillareffekts erfolgen. Durch diesen kann ein dünner Wasserfilm auf den Wärmeübertragern generiert werden, der deutlich günstigere Verdampfungseigenschaften aufweist. Im Rahmen der Arbeit wird die kapillargestützte Verdampfung von niedrig-berippten Rohren aufgegriffen und mit Hilfe poröser Beschichtungen weiterentwickelt. Neben verschiedenen Beschichtungen wird auch die Kombination von Beschichtung (Mikrostruktur) mit makroskopischen Rippenstrukturen untersucht.

Zur Untersuchung der beschichteten Wärmeübertrager wird ein Messkonzept entwickelt, das eine kontinuierliche, füllstandsabhängige Ermittlung des k-Werts bei der Verdampfung erlaubt. So kann eine lückenlose Interpretation der kapillargestützten Verdampfung in Abhängigkeit des Wasserfüllstands bzw. der mit einem dünnen Wasserfilm benetzten Rohroberfläche erfolgen.

Die Ergebnisse zeigen die starke Füllstandsabhängigkeit des k-Werts bei allen strukturierten Rohrtypen auf, wobei der maximale Wärmedurchgang typischerweise bei minimalem Wasserfüllstand erreicht wird. Mit den entwickelten Beschichtungen wird sogar der k-Wert von berippten Rohrstrukturen übertroffen und ein Wert von 4100 W/m²K erzielt. Die Kombination von Beschichtung und Rippenstruktur führt zu einer weiteren Steigerung des k-Werts auf 5500 W/m²K und liegt damit eine Größenordnung höher als der Wärmedurchgang einfacher Glattrohre.

Zusätzlich werden die Verdampferrohre unter diversen Betriebsbedingungen charakterisiert, um eine Beurteilung der Beschichtungen für die stark schwankenden Bedingungen in Adsorptionsanlagen vornehmen zu können. Hierzu werden die Temperaturabhängigkeit, der Einfluss des Wärmestroms und der Einfluss des Volumenstroms untersucht. Zudem ist eine Abschätzung der inneren und äußeren Wärmeübergänge erfolgt.

Mit Hilfe dieser Messungen wird die direkte Proportionalität des k-Werts mit der benetzten Rohroberfläche belegt. Dies bestätigt die Theorie, dass die Verdampfung vor allem im dünnen Wasserfilm stattfindet. Die Abschätzung des äußeren Wärmeübergangs ergibt Werte von bis zu 14.000 W/m²K, womit der Wärmeübergang im Bereich von Fallfilmverdampfern liegt.

Schließlich wird der Einfluss des Verdampfers auf den Adsorptionsprozess experimentell untersucht. Mittels der Simulation wird dazu der optimale Untersuchungsbereich identifiziert und die experimentelle Untersuchung erfolgt mit den beschichteten Rohren. Durch den füllstandsabhängigen k-Wert der Rohre kann so der kA-Wert des Verdampfers für die Messungen zwischen 20 W/K und 79 W/K variiert werden, ohne dass ein Umbau der Anlage notwendig ist. Alle anderen Betriebsbedingungen können dadurch problemlos konstant gehalten werden.

Durch die vorgenommene Variation des kA-Werts kann eine mögliche Verdopplung der Kältemenge bzw. Halbierung der Zykluszeit aufgezeigt werden. Bei hohen kA-Werten des Verdampfers ist allerdings, wegen der zunehmenden Limitierung durch den Adsorber, ein überproportionaler Aufwand auf Seiten des Verdampfers notwendig, um die Kälteleistung weiter zu steigern. Diese Ergebnisse stehen in Einklang mit der Prognose der zuvor durchgeführten Simulationsrechnungen. Des Weiteren besteht bei Einsatz eines leistungsschwachen Verdampfers das Risiko, dass das Kältemittel gefriert und der reibungslose Betrieb der Adsorptionsanlage gefährdet wird.

Anhand der quantitativen Ergebnisse zu kA-Wert und Kälteleistung des Verdampfers kann eine wirtschaftliche Bewertung und Auslegung des Verdampfers erfolgen. Zur vollständigen Ausnutzung des Adsorberpotenzials sind allerdings leistungsstarke Verdampfer notwendig. Hier bieten die entwickelten Beschichtungen die Möglichkeit kompakte Bauteile zu realisieren und die Leistungsdichte von Adsorptionsanlagen weiter zu steigern. Zudem eröffnen die Beschichtungen neue Möglichkeiten hinsichtlich der zur Verdampfung nutzbaren Wärmeübertrager-Strukturen, sodass perspektivisch neuartige Verdampferkonzepte entwickelt werden können.

Unter stärkerer Einbeziehung von validierten Simulationsmodellen ist, wie hiermit bereits stellenweise demonstriert, eine gezielte Verbesserung von Adsorptionsanlagen zur weiteren Steigerung des Wirkungsgrades und der Leistungsdichte möglich. Dieser Prozess kann durch die in Aussicht gestellte ganzheitliche Optimierung von Prozess und Material einen weiteren Schub erhalten. Eine erhöhte Leistungsdichte und Wirtschaftlichkeit ist essentiell für die Akzeptanz und Verbreitung von Adsorptionsanlagen, damit diese Technologie zukünftig dazu beitragen kann, einen größeren Anteil des weltweit zunehmenden Wärme- und Kältebedarfs durch die umweltfreundliche Nutzung von Abwärme oder von regenerativen Energien zu decken.

Anhang

A.1 Stoffdaten Silicagel SG123

Für die Stoffpaarung Silicagel SG123 und Wasser existieren experimentell ermittelte Stoffdaten, die in einem Dubinin-Modell hinterlegt sind [5]. Schawe nutzt dabei eine kumulierte Lorentzverteilung mit folgenden Koeffizienten zur Beschreibung der Charakteristische Kurve:

$$W(A) = d + \frac{a}{\pi} \left[\arctan\left(\frac{A-b}{c}\right) + \frac{\pi}{2} \right] \quad \text{mit} \quad \begin{array}{l} a = 5,072313e-1 \\ b = 1,305531e2 \\ c = -8,492403e1 \\ d = 4,128962e-3 \end{array}$$
(1)

Als Gültigkeitsbereich für das Adsorptionspotenzial gibt Schawe eine Spanne zwischen 17 J/g und 1940 J/g an. Das resultierende Isosterendiagramm ist in Abbildung 1 dargestellt.



Abbildung 1: Isosterendiagramm SG123-Wasser

A.2 Stoffdaten Zeolith 13X

Für die Gleichgewichtsstoffdaten von Zeolith 13X und Wasser werden ebenfalls experimentell ermittelte Daten in Form einer Charakteristischen Kurve hinterlegt. Die Koeffizienten der Charakteristischen Kurve sind der Dissertation von Núñez [18] entnommen.

$$W(A) = \frac{a+cA+eA^{2}+gA^{3}}{1+bA+dA^{2}+fA^{3}} \quad \text{mit} \quad \begin{array}{l} a = 0,2974 \\ b = -1,4929e-3 \\ c = -5,9680e-4 \\ d = 5,3610e-7 \\ e = 4,2790e-7 \\ f = 2,6400e-10 \\ g = -9,3900e-11 \end{array}$$
(2)

Als Gültigkeitsbereich für das Adsorptionspotenzial gibt Núñez eine Spanne zwischen 18 J/g und 2000 J/g an.Das resultierende Isosterendiagramm ist in Abbildung 2 dargestellt.



Abbildung 2: Isosterendiagramm Zeolith 13X-Wasser

A.3 Wärmetransportkoeffizienten von Adsorbentien

Der Überblick zur Wärmeleitfähigkeit und Wärmeübergangskoeffizienten von Sorbentien stellt eine erweiterte Zusammenstellung von Schnabel [95] dar. Die übernommenen Literaturstellen von Schnabel sind mit einem Sternchen * gekennzeichnet.

| λ (W/mK) Form | | Material | Quelle |
|---------------|-----------------|---|----------|
| 0,14-0,2 | | Silicagele | [8][10]* |
| 0,13-0,58 | | Zeolithe | [10]* |
| 0,58 | | Zeolith Typ X und Y | [8]* |
| 0,58 | | Zeolith Mg-A (aus Kinetikmessung berechnet) | [122] |
| 0,062-0,17 | Pulver | Zeolith NaX (abhängig von Temperatur und Partikelgröße) | [123] |
| 0,08 | Pulver | Zeolith 4A bei Vakuum und 300K | [124] |
| 0,056 | Schüttung | Zeolith 13X | [125]* |
| 0,084 | Schüttung | Silicagel SG 123 | [7]* |
| 0,09 | Schüttung | Zeolith | [126] |
| 0,1 | Schüttung | Silicagel Fuji A Typ | [7]* |
| 0,1 | Schüttung | Zeolith KA | [127] |
| 0,106 | Schüttung | Silicagel | [128] |
| 0,13-0,2 | Schüttung | Schüttung Na-Y Zeolith (p=14853mbar, T=64216°C) | [71] |
| 0,185-0,233 | Schüttung | Zeolith NaX | [129] |
| 0,09-0,26 | Schüttung | Zeolith 13X-Verbundstoff mit Alu, Graphit, Kupfer oder Polymer | [125]* |
| 0,141-0,363 | Schüttung | Silicagel mit Metallspänen aus Stahl, Kupfer, Aluminium oder Messing | [128] |
| 0,12-0,31 | Block | SWS (beladungsabhängig) | [130]* |
| 0,15 | Block | Zeolith 13X und 10% PTFE | [131] |
| 0,16-0,21 | Block | Zeolith 4A | [132] |
| 0,186 | Schicht | Zeolith (aus Kristall-Leitfähigkeit und Porosität berechnet) | [133]* |
| 0,26 | Schicht | Zeolith (aus Kristall-Leitfähigkeit und Porosität berechnet) | [122] |
| 0,36 | Block (kompakt) | Zeolith | [126] |
| 1,7-8,0 | Block (kompakt) | Zeolith-Metallverbund | [126] |

Tabelle 1: Wärmeleitfähigkeit verschiedener Adsorptionsmittel

| α (W/m ² K) | Material-Verbindung | Quelle |
|------------------------|---|--------|
| 20 | Zeolith-Schüttung mit losem Wandkontakt | [126] |
| 25 | Zeolith-Schüttung mit losem Wandkontakt bei $p = 5$ mbar | [71] |
| 140 | Zeolithscheibe (Mg-A) auf Metallwand | [122] |
| 180 | Zeolith-Metallverbund | [126] |
| 230 | Zeolith DDZ70-Beschichtung | [77]* |
| 500 | Zeolith-Schüttung mit losem Wandkontakt bei p = 14 mbar | [71] |
| 1000 | Mit Zeolith beschichtete Wabenstruktur | [133]* |
| 20002500 | Mit WÜ verlötete und mit Zeolith beschichtete Wabenstruktur | [134]* |

Tabelle 2: Wärmeübergangskoeffizient verschiedener Adsorptionsmittel

A.4 Trägheit der Messsensoren

Bei der Ermittlung der Wärmeströme und Wärmemengen kommt es auf Grund der Trägheit der Messsensoren zu Unsicherheiten.

So ist zum Beispiel festgestellt worden, dass der Volumenstrom im Sekundärkreislauf des Adsorbers beim Schalten der Ventile kurzzeitig einbricht und nicht korrekt vom Volumenstromsensor erfasst wird. Der tatsächlich vorliegende Volumenstrom lässt sich anhand des Wasservolumens im Adsorber von $V_{fl,Ads} = 9,5 \ell$ und der Zeitdifferenz Δt , die zwischen der Reaktion der Temperatursensoren am Ein- und Austritt liegt, abschätzen (s. Abbildung 3). Die Zeitdifferenz Δt , die das Wasser zum Durchströmen des Adsorbers benötigt, liegt im Mittel bei 6,5 s. Somit ergibt sich ein Volumenstrom von

$$\dot{V} = \frac{V_{\text{fl,Ads}}}{\Delta t} \approx 8,8 \,\ell/\text{min} \,. \tag{3}$$

Der gemessene Volumenstrom liegt hingegen etwa 10 % höher. Obwohl nur wenige Sekunden eines Zyklus von der fehlerhaften Erfassung des Volumenstroms betroffen sind, schlägt sich dieser wegen der hohen Leistungen beim Phasenwechsel auch in der Gesamtwärmemenge eines Zyklus nieder. Innerhalb der ersten 6 bis 7 Sekunden nach dem Phasenwechsel werden etwa 15 % der gesamten Wärmemenge eines Zyklus übertragen. Durch den überschätzten Volumenstrom wird somit die Gesamtwärmemenge um ca. 1,5 % überschätzt. Die ermittelten Wärmemengen im Adsorber werden von daher pauschal um 1,5 % korrigiert.

Neben dem Volumenstromsensor weisen auch die Temperatursensoren eine gewisse Trägheit auf, die im Rahmen der Arbeit jedoch nicht ermittelt werden konnte. Die Unsicherheit auf die Bestimmung der Wärmemenge im Adsorber, die sich durch die Trägheit der Messsensoren (Volumenstrom und Temperatursensoren) ergibt, wird auf insgesamt 2 % abgeschätzt. Für Verdampfer und Kondensator liegt die Unsicherheit wegen der konstanten Volumenströme und geringeren Wärmeströme um mehr als eine Größenordnung niedriger und wird vernachlässigt.



Abbildung 3: Ein- und Austrittstemperatur am Adsorber beim Phasenwechsel
A.5 Einfluss der Abtastrate auf Ermittlung der Wärmemengen

Bei der Ermittlung der Wärmemengen durch einfache Summation des Wärmestroms kann es bei starken Leistungsschwankungen zu Ungenauigkeiten auf Grund der festen Abtastrate von 1 Hz kommen. Insbesondere beim Adsorber mit den hohen Leistungsspitzen zu den Umschaltzeitpunkten kann durch eine zu geringe Abtastrate der Messsensoren zu Fehlern kommen.

Zur Abschätzung des Summationsfehlers bei der Berechnung der Wärmemengen ist der gemessene Wärmestrom des Silicagel-Adsorbers im Standardzyklus mittels eines Splines (zwischen den einzelnen Messpunkten stückweise definiertes Polynom) interpoliert worden (siehe Abbildung 4). In der Abbildung ist gut zu erkennen, dass das Spline zwischen den Messpunkten nur geringe Krümmungen aufweist und nahezu linear verläuft.

Zur Ermittlung der Wärmemenge ist das Spline analytisch integriert worden. Die so ermittelte Wärmemenge ist mit der einfachen Summation der Messwerte, was einer linearen Interpolation entspricht, verglichen worden. Die Abweichungen liegen unterhalb von 0,1 %. Die Abtastrate von 1 Hz ist somit ausreichend, um die Dynamik des Wärmestroms zu erfassen und es ergeben sich quasi keine Unsicherheiten bei der einfachen Summation des Wärmestroms. Für Verdampfer und Kondensator sind die Abweichungen auf Grund der geringeren Spitzenleistung noch geringer.



Abbildung 4: Interpolierter Wärmestrom des Adsorbers in der Standardmessung

A.6 Diskretisierung der Modelle

Zur Festlegung der Diskretisierung in den Modellen für Adsorber, Verdampfer und Kondensator sind Simulationen mit verschiedenen Diskretisierungsstufen durchgeführt worden, um den Einfluss auf die Modellgenauigkeit und die notwendige Rechenzeit zu eruieren.

Um den Einfluss der Diskretisierung auf das Temperaturprofil einer Strömung zu untersuchen, ist das Modell eines adiabaten Wärmeübertragerrohrs mit der Geometrie des Adsorber-Ersatzrohrs (vgl. Tabelle 5.6) parametriert worden und dann mit verschiedenen Diskretisierungsstufen simuliert worden. Dabei ist ein Temperatursprung von 90°C auf 35°C bei einem konstanten Volumenstrom von 10 ℓ/min untersucht worden. Dies entspricht in etwa den Bedingungen des Standardzyklus beim Silicagel-Adsorber.

In Abbildung 5 ist das Temperatursignal am Austritt des simulierten Wärmeübertragerrohrs für die Diskretisierung von 2, 10, 40 und 400 Elementen gezeigt. Hierbei ist zu erkennen, dass es auf Grund der idealen Mischung in den einzelnen Bilanzelementen zu einer deutlichen Verbreiterung des Temperaturprofils kommt. Dadurch tritt die Temperaturreaktion am Rohraustritt ebenfalls schneller auf. Gegenüber einer Kolbenströmung mit einer Durchlaufzeit von 5,7 s ist bei einer Diskretisierung mit 2 Elementen eine direkte, wenn auch geringe, Temperaturabsenkung am Austritt zu erkennen. Mit zunehmender Diskretisierung verschiebt sich der Zeitpunkt auf etwa 5 s bei 400 Elementen, erreicht die 5,7 s der Kolbenströmung jedoch nicht ganz. Ebenso wird mit höherer Diskretisierung die Temperaturflanke zunehmend steiler, hat jedoch selbst bei 400 Elementen noch eine Breite von etwa 20 s. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Diskretisierungsstufen nehmen mit zunehmender Anzahl an Elementen zudem deutlich ab. So ist der zeitliche Verlauf der Temperatur am Austritt des Wärmeübertragers für 40 und 400 Elemente schon sehr ähnlich. Deutlich unterschiedlich ist hingegen die notwendige Rechenzeit. Während eine Simulation des Gesamtsystems mit 40 Elementen etwa 30 s benötigt, steigt die Rechenzeit nahezu proportional mit Anzahl der Elemente und liegt bei über 4 min für 400 Elemente.

Die Diskretisierung des Wärmeübertragerrohrs ist im Adsorber daher auf 40 Elemente festgelegt worden, da eine höhere Anzahl an Elementen kaum Auswirkungen auf das Temperaturprofil hat. Mit 40 Elementen wird das Temperaturprofil im Adsorber-Wärmeübertrager während des Phasen-wechsels bereits sehr genau wiedergegeben (siehe Abbildung 6). Grund hierfür ist, dass es im realen Wärmeübertrager durch die turbulente Strömung und die Wärmeübertragung ebenfalls zu einer Aufweitung des Temperaturprofils kommt. Die erste Reaktion des Temperatursignals erfolgt in der Simulation auf Grund der Diskretisierung und der fehlerhaften Volumenstrommessung (vgl. Anhang A.4) allerdings etwa 2 s früher als in der Messung. Da eine höhere Diskretisierung nur eine geringfügige Verbesserung des Temperaturprofils bei gleichzeitig deutlicher Erhöhung der Rechenzeit mit sich bringt, kann eine genauere Abbildung der Temperaturkurven wohl nur durch eine reaktionsschnellere Erfassung des Volumenstroms und einen alternativen Modellierungsansatz erreicht werden.

Bei Verdampfer und Kondensator ist die Diskretisierung auf 10 Elemente festgelegt worden, da die Temperaturgradienten in den Bauteilen deutlich geringer ausfallen und so die Rechenzeit für die Simulationen verringert werden kann. So treten am Eintritt der Bauteile maximal Temperaturgradienten von 0,5 K/min am Verdampfer bzw. etwa 2 K/min am Kondensator auf, die auf eine Unzureichende Heiz- bzw. Kühlleistung der entsprechenden Thermostate zurückzuführen ist. Der Temperaturgradient am Eintritt des Adsorber beträgt hingegen bis zu 660 K/min im Standardzyklus. Von daher können die Temperaturprofile im Verdampfer und Kondensator auch mit der geringeren Anzahl von Elementen gut wiedergegeben werden.





A.7 Überprüfung der Beladungsänderung mittel Messzylinder

Zur Überprüfung der hinterlegten Gleichgewichtsstoffdaten ist die Beladungsänderung des Silicagel- und Zeolith-Adsorbers mit Hilfe des Messzylinders bei jeweils zwei Druckniveaus gemessen worden. Dazu sind die Adsorber bei dem vorgegebenen Druck und bei niedriger Temperatur beladen und dann durch schrittweise Temperaturerhöhung sukzessive desorbiert worden. Der desorbierte Wasserdampf ist im Kondensator verflüssigt und mit Hilfe des Messzylinders in jedem Schritt quantifiziert worden. Aus der ermittelten Wassermasse lässt sich direkt die Beladungsänderung des Adsorbers berechnen.

Der Silicagel-Adsorber ist bei einem Wasserdampferdruck von etwa 17 mbar und 42 mbar und in einem Temperaturbereich von 20°C bis 100°C vermessen worden. Das Ergebnis ist zusammen mit der berechneten Beladung (vgl. Anhang A.1) in Abbildung 7 aufgetragen. Für Beladungen unterhalb von 25 % liegen die Abweichungen unterhalb von 2 Prozentpunkten, meist noch deutlich niedriger. Für höhere Beladungen sind die Abweichungen zum Teil erheblich und betragen bis zu 8 Prozentpunkte. Im Rahmen dieser Arbeit sind diese Abweichungen bei Beladungen über 25 % allerdings irrelevant, da solche bei den vorgegebenen Betriebsbedingungen nicht auftreten.

Für den Zeolith-Adsorber sind ebenfalls Messungen zur Gleichgewichtsbeladung bei zwei Druckniveaus durchgeführt worden. Hierbei betrug der vorgegebene Druck in etwa 12 mbar bzw. 57 mbar und die Temperatur des Adsorbers ist zwischen 20°C und 160°C variiert worden. Das Ergebnis der Messungen ist in Abbildung 8 zu sehen. Im Fall des Zeolith 13X liegen die Abweichungen zur Gleichgewichtsbeladung nach Dubinin/Núñez (vgl. Anhang A.2) im gesamten Messbereich unterhalb von 2 Prozentpunkten.





Abbildung 8: Gemessen Beladung des Zeolith-Adsorbers im Vergleich zu den GGW-Stoffdaten nach Dubinin/Núñez (s. Anhang A.2)

A.8 Instationärer Einfluss des Verdampferprüfstands

Um die instationären Einflüsse des in Kapitel 7.1 vorgestellten Messkonzepts abzuschätzen, wird ein stationärer Vergleichsprozess definiert. In dem Vergleichsprozess sind die Temperaturen von Gasphase und Flüssigphase identisch und zeitlich konstant (T = konst). Auch die Wassermenge im Verdampfer wird durch Nachfüllen mit flüssigem Wasser mit der gleichen Temperatur T konstant gehalten. Damit lautet die Energiebilanz für den Vergleichsprozess:

$$0 = \dot{Q} + \dot{H}_{g}(T) + \dot{H}_{fl}(T) = \dot{Q} - \dot{m}_{g} \Delta_{evap} h(T) .$$
(4)

Der zugeführte Wärmestrom wird im Vergleichsprozess somit komplett zum Verdampfen des Wassers genutzt:

$$\dot{Q} = \dot{m}_{\rm g} \Delta_{\rm evap} h(T) \,. \tag{5}$$

Bei der füllstandsabhängigen Ermittlung des k-Werts im Experiment wird indes kein Wasser nachgefüllt und die Temperaturen sowie Massen im System ändern sich:

$$\frac{dU}{dt} = \dot{Q} + \dot{H}_{g}(T_{g}) = \dot{Q} - \dot{m}_{g}h_{g}(T_{g}).$$
(6)

Die Änderung der inneren Energie lässt sich auf das Wasser, den Dampf und den Wärmeübertrager aufteilen

$$\frac{dU}{dt} = \frac{d}{dt} \left(m_{\rm fl} u_{\rm fl} + m_{\rm g} u_{\rm g} + m_{\rm W\bar{U}} u_{\rm W\bar{U}} \right). \tag{7}$$

Dabei kann man die Änderung der inneren Energie der Wärmeübertrager vernachlässigen, da deren Temperatur während der Versuche nahezu konstant ($\Delta T_{WU} < 0.5$ K) sind. Ebenso kann der Term für den Wasserdampf vernachlässigt werden, da die Dampfmasse mit

$$m_{\rm g} = V_{\rm g} \rho_{\rm g} \approx V_{\rm Behälter} \rho_{\rm sat} (15 \,^{\circ}{\rm C}) \approx 0.2 \,\text{g}$$
(8)

sehr gering ist. Somit folgt aus der Energiebilanz

$$\dot{Q} = \dot{m}_{\rm g} h_{\rm g} (T_{\rm g}) - \left(\frac{dm_{\rm fl}}{dt} u_{\rm fl} + m_{\rm fl} \frac{du_{\rm fl}}{dt}\right).$$
⁽⁹⁾

Die Abnahme der Wassermenge im System entspricht unter den getroffenen Annahmen gerade der abgesaugten Dampfmasse:

$$\frac{dm_{\rm fl}}{dt} = \dot{m}_{\rm g} \,. \tag{10}$$

Weiterhin unterscheidet sich die innere Energie des Wassers nur geringfügig von dessen Enthalpie

$$u_{\rm fl} \approx h_{\rm fl}$$
, (11)

da $pv_{\rm fl} \ll u_{\rm fl}$. Somit ergibt sich die Energiebilanz im instationären Fall zu:

$$\dot{Q} = \dot{m}_{g}h_{g}(T_{g}) - \dot{m}_{g}h_{fl}(T_{fl}) - m_{fl}\frac{du_{fl}}{dt}$$

$$= \dot{m}_{g}\Delta_{evap}h(T_{g}) - \dot{m}_{g}c_{fl}(T_{fl} - T_{g}) - m_{fl}c_{fl}\frac{dT_{fl}}{dt}$$

$$= \dot{Q}_{evap} + \dot{Q}_{AH} + \dot{Q}_{Sp} .$$
(12)

Der instationäre Fall unterscheidet sich vom stationären somit durch den zweiten und dritten Term. Dabei beschreibt \dot{Q}_{AH} die Aufheizung des zu verdampfenden Wassers und \dot{Q}_{Sp} die Temperaturänderung des Wassers im Behälter.

Eine Obergrenze für die beiden Terme kann folgendermaßen abgeschätzt werden: Über die gesamte Messdauer von etwa $t_{\text{Messung}} = 12.000$ s werden in einem Versuch etwa $m_{\text{fl}} = 4$ kg Wasser verdampft. Dabei beträgt die Temperaturdifferenz zum Dampf ungefähr 2 K. Für die Aufheizung ergibt sich daraus ein mittlerer Wärmestrom von

$$\dot{Q}_{\rm AH} = \dot{m}_{\rm g} c_{\rm fl} (T_{\rm fl} - T_{\rm g}) = \frac{4 \, \rm kg}{12000 \, \rm s} \cdot 4.12 \, \rm kJ/kg.K \cdot 2 \, \rm K \approx 3 \, \rm W$$
 (13)

Für die Abschätzung des Speicherterms werden die maximalen Temperaturänderungen im System betrachtet. Die größten Temperaturänderungen im relevanten Messbereich bestehen zu Beginn kurz nach Erreichen der Rohroberfläche und zu Ende beim Abreißen des Wasserfilms von den Rohren. Zu Beginn des 2. Bereichs befinden sich noch etwa die vollen 4 kg Wasser im System. Nimmt man an, dass das komplette im Verdampfer befindliche Wasser dieselbe Temperaturänderung wie der Dampf erfährt, so ergibt sich aus der gemessenen Dampftemperatur eine maximale Temperaturänderung von 0,1 K/min bei einer Verdampferleistung von 610 W. Damit ergibt sich eine obere Grenze für den Wärmestrom von

$$\dot{Q}_{\rm Sp} = m_{\rm fl} c_{\rm fl} \frac{dT_{\rm fl}}{dt} = 4 \, \text{kg} \cdot 4,12 \, \text{kJ/kg.K} \cdot 0,1 \, \text{K/min} \approx 28 \, \text{W} \,.$$
 (14)

Bei einer eingekoppelten Wärme von 610 W liegt der Fehler somit bei maximal 31 W, also etwa 5 %. Bei geringeren Leistungen von 220 W liegt der Speicherterm bei etwa \dot{Q}_{sp} =18 W. Hier ergeben sich dann maximal Abweichungen von 21 W, also 10 %. Selbst im extremsten Fall beträgt somit die Abweichung zwischen dem stationären Fall und der instationären Messmethode maximal 10 %. In Realität liegen die Abweichungen deutlich darunter und sind insbesondere für den mittleren Teil des relevanten Messbereichs, bei niedrigen Temperaturänderungen im System, vernachlässigbar. Zudem ist die Abweichung systematisch, sodass der Vergleich der Messungen untereinander nicht vom Messverfahren beeinflusst wird.

Abkürzungsverzeichnis

| Abkürzung | Bezeichnung |
|-----------------|---|
| 0 (Superscript) | Bezugszustand, Standardzustand |
| A | Aktivierung |
| a | außen |
| ad | Adsorbat, adsorbiert |
| Ads | Adsorber |
| ads | Adsorption, Adsorbens bzw. Adsorptionsmittel |
| AH | Aufheizung |
| AK | Abkühlung |
| Alu | Aluminium |
| bond | Bindung |
| СОР | Coefficient Of Performance bzw. Leistungszahl |
| Cu | Kupfer |
| CV | Variationskoeffizient |
| Des | Desorber |
| des | Desorption |
| eff | effektiv |
| evap | Verdampfung |
| ext | extern |
| fl | flüssig |
| g | gasförmig |
| i | innen |
| Κ | Kondensator |
| Kern | Kernrohr |
| KM | Kältemaschine |

| Abkürzung | Bezeichnung |
|-----------|--|
| LDF | Linear Driving Force |
| ln | natürlicher Logarithmus |
| max | maximal |
| mess | Messung |
| min | minimal |
| q | Querschnitt |
| R | Rippen |
| RF | Rückfluss |
| rel | relativ |
| sat | Sättigungszustand |
| SCP | Specific Cooling Power bzw. spez. Kühlleistung |
| SHP | Specific Heating Power bzw. spez. Heizleistung |
| sim | Simulation |
| Sp | Speicher |
| ST | Sieder-Tate |
| tr | trocken |
| V | Verdampfer |
| VA | rostfreier Stahl |
| W | Wand |
| WP | Wärmepumpe |
| WÜ | Wärmeübertrager |

Indizes werden nur verwendet sofern es zur Unterscheidung verschiedener Formelzeichen in den jeweiligen Kapiteln notwendig ist.

Veröffentlichungen und studentische Arbeiten

Teile der Dissertation sind auszugsweise vorab veröffentlicht worden:

- F. Lanzerath, G. Tebrügge, S. Kalawrytinos und A. Bardow, *Thermisch-beschichtete Wärmeübertrager zur Verdampfung von Wasser bei niedrigen Drücken*, DKV Tagung (2011)
- F. Lanzerath, M. Steinhilber und A. Bardow, *Thermisch-beschichtete Wärmeübertrager als Basis für kompakte und dynamische Verdampfer in Adsorptionskälteanlagen und -speichern*, DKV Tagung (2012)
- F. Lanzerath, S. R. und B. A., *Thermisch-beschichtete Hochleistungsverdampfer für das Kältemittel Wasser*, KI Kälte Luft Klimatechnik, 4, S. 14 29 (2012)
- F. Lanzerath, M. Erdogan, M. Steinhilber und A. Bardow, *Verdampfer in Adsorptionskälte-anlagen: Potenziale und Grenzen*, KI Kälte Luft Klimatechnik, 3, S. 18 21 (2013)

Zudem sind folgende studentische Arbeiten im Rahmen der Promotion betreut und wissenschaftlich begleitet worden:

- Paula M. Rodríguez de Vicente, Messung der Wärmeleitfähigkeit von FAM mittels Hot-Wire-Methode, Diplomarbeit (2008)
- Robin Sluzalek, Aufbau und Betrieb eines Prüfstandes zur Vermessung von Verdampfern, Studienarbeit (2009)
- David Fischer, Entwicklung und Vermessung eines Verdampfers zum Einsatz in einer Adsorptionskältemaschine für solare Anwendungen, Studienarbeit (2009)
- Gerrit Tebrügge, Messung und Analyse des Wärmeübergangs von beschichteten Kupferrohren für die Verdampfung von Wasser bei niedrigen Drücken, Studienarbeit (2011)
- Stefan Graf, *Tieftemperaturkühler für Miniaturanlagen*, Bachelorarbeit (2011)
- Georg F. Schneider, *Dynamische Simulation und experimentelle Validierung eines hybriden Rückkühlwerks für Adsorptionsprozesse in Modelica*, externe Bachelorarbeit (2011)
- Fabian Thelen und Stephan Nolden, *Thermostatisierung einer thermo-gravimetrischen Waage und Installation einer elektronischen Datenerfassung und Steuerung*, Projektarbeit (2012)
- Matthias Steinhilber, *Experimentelle Untersuchung beschichteter Verdampferrohre für Adsorptionskältemaschinen*, Diplomarbeit (2012)
- Max Baumgärtner, Simulation einer Adsorptionskältemaschine mit Validierung der Prognosegenauigkeit anhand experimenteller Untersuchungen, Diplomarbeit (2012)
- Dominik Bongartz, Modellierung und numerische Untersuchung eines Konzepts für die *PKW-Standklimatisierung mit einer Adsorptionskältemaschine in Modelica*, Bachelorarbeit (2012)
- Jan Seiler, Simulation und experimentelle Validierung des Adsorbenseinflusses auf den Adsorptionswärmepumpenprozess, Masterarbeit (2013)
- Christoph Bara, Analyse und Optimierung eines Adsorptionswärmepumpenmodells in Modelica, Masterarbeit (2013)

Literaturverzeichnis

- [1] P. Forster und V. Ramaswamy, *Climate Change 2007: The Physical Science Basis Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing*, IPCC (2007)
- [2] Brussels European Council, *Presidency conclusions* (2007)
- [3] J. Albers, A. Kühn, S. Petersen und F. Ziegler, *Development and Progress in Solar Cooling Technologies with Sorption Systems*, Chemie Ingenieur Technik, 83, S. 1 12 (2011)
- [4] R. Gasper, *Entwicklung einer kompakten zweimodularen Adsorptionswärmepumpe*, Dissertation, RWTH Aachen University (2008)
- [5] D. Schawe, *Theoretical and Experimental Investigations of an Adsorption Heat Pump with Heat Transfer between two Adsorbers*, Dissertation, Universität Stuttgart (2001)
- [6] S. K. Henninger, F. Jeremias, H. Kummer, P. Schossig und H.-M. Henning, *Novel Sorption Materials for Solar Heating and Cooling*, Energy Procedia, 30, S. 279 288 (2012)
- [7] K. Oertel, Adsorberwärmeübertrager zur Kälteerzeugung mit Niedertemperaturwärme, Dissertation, DLR Stuttgart (2001)
- [8] W. Kast, Adsorption aus der Gasphaseingenieurwissenschaftliche Grundlagen und technische Verfahren, VCH (1988)
- [9] D. M. Ruthven, *Principles of Adsorption & Adsorption Processes*, John Wiley & Sons, Ltd. (1984)
- [10] D. Bathen und M. Breitbach, Adsorptionstechnik, Springer Verlag Berlin Heidelberg (2001)
- [11] W. Greiner, L. Neise und H. Stöcker, *Thermodynamik und Statistische Mechanik*, Verlag Harri Deutsch (1993)
- [12] I. Langmuir, *The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum*, Journal of the American Chemical Society, 40, S. 1361 1403 (1918)
- [13] S. Brunauer, P. H. Emmett und E. Teller, *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*, Journal of the American Chemical Society, 60, S. 309 319 (1938)
- [14] M. Polanyi, Adsorption of gases by a non-volatile adsorbent, Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 18, S. 55 - 80 (1916)
- [15] M. M. Dubinin, Adsorption in micropores, Journal of Colloid and Interface Science, 23, S. 487 - 499 (1967)
- [16] M. Pons und P. Grenier, A phenomenological adsorption equilibrium law extracted from experimental and theoretical considerations applied to the activated carbon methanol pair, Carbon, 24, S. 615 - 625 (1986)
- [17] H. Freundlich, Adsorption in solutions, Zeitschrift fur Physikalische Chemie, 57, S. 385 470 (1906)
- [18] T. Núñez, Charakterisierung und Bewertung von Adsorbentien für Wärmetransformationsanwendungen, Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg (2001)
- [19] M. M. Dubinin, *Theory of the physical adsorption of gases and vapors and adsorption properties of adsorbents of various natures and porous structures*, Russian Chemical Bulletin, 9, S. 1072 1078 (1960)

- [20] S. Chen und R. Yang, Theoretical investigation of relationships between characteristic energy and pore size for adsorption in micropores, Journal of Colloid and Interface Science, 177, S. 298 - 306 (1996)
- [21] B. Bering, M. Dubinin und V. Serpinsky, *Theory of volume filling for vapor adsorption*, Journal of Colloid and Interface Science, 21, S. 378 393 (1966)
- [22] M. M. Dubinin und V. A. Astakhov, Description of Adsorption Equilibria of Vapors on Zeolites Over Wide Ranges of Temperature and Pressure, Advances in Chemistry Series, 102, S. 69 - 85 (1971)
- [23] M. Dubinin und H. Stoeckli, *Homogeneous and heterogeneous micropore structures in carbonaceous adsorbents*, Journal of Colloid and Interface Science, 75, S. 34 - 42 (1980)
- [24] A. Hauer, Beurteilung fester Adsorbentien in offenen Sorptionssystemen für energetische Anwendungen, Dissertation, Technische Universität Berlin (2002)
- [25] F. Bosnjakovic und K. F. Knoche, *Technische Thermodynamik, Teil I*, Steinkopff Verlag Darmstadt (1998)
- [26] M. Stricker, *Entwicklung einer mehrmodularen Zeolith-Wasser-Adsorptionswärmepumpe*, Dissertation, RWTH Aachen University (2003)
- [27] F. E. Meunier, F. Poyelle und M. D. LeVan, Second-law analysis of adsorptive refrigeration cycles: The role of thermal coupling entropy production, Applied Thermal Engineering, 17, S. 43 - 55 (1997)
- [28] K. Alem, B. B. Saha, A. Akisawa und T. Kashiwagi, Influence Of Design And Operating Conditions On The System Performance Of A Two-Stage Adsoption Chiller, Chemical Engineering Communications, 191, S. 981 - 997 (2004)
- [29] S. V. Shelton, W. J. Wepfer und D. J. Miles, Square wave analysis of the solid-vapor adsorption heat pump, Heat Recovery Systems and CHP, 9, S. 233 - 247 (1989)
- [30] N. B. Amar, L. M. Sun und F. E. Meunier, *Numerical analysis of adsorptive temperature wave regenerative heat pump*, Applied Thermal Engineering, 16, S. 405 418 (1996)
- [31] M. Pons und F. Poyelle, *Adsorptive machines with advanced cycles for heat pumping or cooling applications*, International Journal of Refrigeration, 22, S. 27 37 (1999)
- [32] R. Lang, M. Roth, M. Stricker und T. Westerfeld, *Development of a modular zeolite-water heat pump*, Heat and Mass Transfer, 35, S. 229 - 234 (1999)
- [33] F. Meunier, Second law analysis of a solid adsorption heat pump operating on reversible cascade cycles: Application to the Zeolite-water pair, Journal of Heat Recovery Systems, 5, S. 133 - 141 (1985)
- [34] N. Douss, F. E. Meunier und L.-M. Sun, Predictive model and experimental results for a twoadsorber solid adsorption heat pump., Industrial & Engineering Chemistry Research, 27, S. 310 - 316 (1988)
- [35] R. Z. Wang, *Performance improvement of adsorption cooling by heat and mass recovery operation*, International Journal of Refrigeration, 24, S. 602 611 (2001)
- [36] A. Akahira, K. C. A. Alam, Y. Hamamoto, A. Akisawa und T. Kashiwagi, *Mass recovery adsorption refrigeration cycle improving cooling capacity*, International Journal of Refrigeration, 27, S. 225 234 (2004)
- [37] H. D. Baehr und K. Stephan, Wärme- und Stoffübertragung, Springer (2010)

- [38] W. Dittus und L. Boelter, *Heat transfer in automobile radiators of the tubular type*, University of California Publications in Engineering, 2, S. 443 461 (1930)
- [39] E. N. Sieder und G. E. Tate, *Heat Transfer and Pressure Drop of Liquids in Tubes*, Industrial & Engineering Chemistry, 28, S. 1429 1435 (1936)
- [40] J. R. Thome, *Engineering Data Book III*, Wolverine Tube, Inc. (2010)
- [41] Wolverine Tube, Inc., TURBO-CIII Data Sheet (2009)
- [42] VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, VDI-Wärmeatlas, Springer-Verlag (2006)
- [43] E. F. Schmidt, *Wärmeübergang und Druckverlust in Rohrschlangen*, Chemie Ingenieur Technik, 39, S. 781 789 (1967)
- [44] W. Nusselt, *Die Oberflächenkondensation des Wasserdampfes*, Zeitschrift VDI 60, 60, S. 541ff (1916)
- [45] S. Nukiyama, *The maximum and minimum values of the heat Q transmitted from metal to boiling water under atmospheric pressure*, International Journal of Heat and Mass Transfer, 9, S. 1419 1433 (1966)
- [46] M. Jakob und W. Fritz, Versuche über den verdampfungsvorgang, Forschung im Ingenieurwesen, 2, S. 435 - 447 (1931)
- [47] M. Jakob und W. Linke, Der Wärmeübergang von einer waagerechten Platte an siedendes Wasser, Forschung auf dem Gebiet des Ingenieurwesens A, 4, S. 75 - 81 (1933)
- [48] R. Critoph und Y. Zhong, *Review of trends in solid sorption refrigeration and heat pumping technology*, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part E-Journal of Process Mechanical Engineering, 219, S. 285 300 (2005)
- [49] H. Demir, M. Mobedi und S. Ülkü, A review on adsorption heat pump: Problems and solutions, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 12, S. 2381 - 2403 (2008)
- [50] W. R. McGillis, V. P. Carey, J. S. Fitch und W. R. Hamburgen, *Boiling binary mixtures at subatmospheric pressures*, InterSociety Conference on Thermal Phenomena in Electronic Systems, I-THERM III (1992)
- [51] Y. L. Liu, R. Z. Wang und Z. Z. Xia, *Experimental performance of a silica gel-water adsorption chiller*, Applied Thermal Engineering, 25, S. 359 - 375 (2005)
- [52] G. Ribatski und A. M. Jacobi, *Falling-film evaporation on horizontal tubes A critical review*, International Journal of Refrigeration, 28, S. 635 - 653 (2005)
- [53] W. Li, X.-Y. Wu, Z. Luo und R. L. Webb, Falling water film evaporation on newly-designed enhanced tube bundles, International Journal of Heat and Mass Transfer, 54, S. 2990 - 2997 (2011)
- [54] Z. Ayub und A. Bergles, *Pool Boiling From Gewa Surfaces In Water And R-113*, Wärme und Stoffübertragung Thermo and Fluid Dynamics, 21, S. 209 219 (1987)
- [55] R. L. Webb und C. Pais, Nucleate pool boiling data for five refrigerants on plain, integral-fin and enhanced tube geometries, International Journal of Heat and Mass Transfer, 35, S. 1893 -1904 (1992)
- [56] D. Schäfer, R. Tamme und H. Müller-Steinhagen, *The effect of novel plasma-coated compact tube bundles on pool boiling*, Heat Transfer Engineering, 28, S. 19 24 (2007)

- [57] Y. Takata, S. Hidaka, J. Cao, T. Nakamura, H. Yamamoto, M. Masuda und T. Ito, *Effect of surface wettability on boiling and evaporation*, Energy, 30, S. 209 220 (2005)
- [58] H.-Y. Kim und B. Kang, *Effects of hydrophilic surface treatment on evaporation heat transfer at the outside wall of horizontal tubes*, Applied Thermal Engineering, 23, S. 449 - 458 (2003)
- [59] Z. Z. Xia, G. Z. Yang und R. Z. Wang, *Experimental investigation of capillary-assisted evaporation on the outside surface of horizontal tubes*, International Journal of Heat and Mass Transfer, 51, S. 4047 - 4054 (2008)
- [60] R. H. Nilson, S. W. Tchikanda, S. K. Griffiths und M. J. Martinez, Steady evaporating flow in rectangular microchannels, International Journal of Heat and Mass Transfer, 49, S. 1603 -1618 (2006)
- [61] Z. Z. Xia, G. Z. Yang und R. Z. Wang, Capillary-assisted flow and evaporation inside circumferential rectangular micro groove, International Journal of Heat and Mass Transfer, 52, S. 952 - 961 (2009)
- [62] C. Chen, R. Wang, Z. Xia, J. Kiplagat und Z. Lu, Study on a compact silica gel-water adsorption chiller without vacuum valves: Design and experimental study, Applied Energy, 87, S. 2673 - 2681 (2010)
- [63] L. Schnabel und K. T. Witte, *Water As Refrigerant Evaporator Development For Cooling Applications*, DKV Tagung (2009)
- [64] L. Schnabel, K. Witte, J. Kowol und P. Schossig, Vergleich von Verdampferstrukturen für das Kältemittel Wasser, DKV Tagung (2010)
- [65] L. Schnabel, K. Witte, J. Kowol und P. Schossig, *Evaluation of different evaporator concepts* for Thermally driven sorption Heat Pumps and Chiller, International Sorption Heat Pump Conference (2011)
- [66] K. C. A. Alam, B. B. Saha, A. Akisawa und T. Kashiwagi, Optimization of a solar driven adsorption refrigeration system, Energy Conversion and Management, 42, S. 741 - 753 (2001)
- [67] M. Z. I. Khan, K. C. A. Alam, B. B. Saha, Y. Hamamoto, A. Akisawa und T. Kashiwagi, Parametric study of a two-stage adsorption chiller using re-heat - The effect of overall thermal conductance and adsorbent mass on system performance, International Journal of Thermal Sciences, 45, S. 511 - 519 (2006)
- [68] M. Z. I. Khan, K. C. A. Alam, B. B. Saha, A. Akisawa und T. Kashiwagi, Study on a re-heat two-stage adsorption chiller - The influence of thermal capacitance ratio, overall thermal conductance ratio and adsorbent mass on system performance, Applied Thermal Engineering, 27, S. 1677 - 1685 (2007)
- [69] B. B. Saha, A. Akisawa und T. Kashiwagi, *Silica gel water advanced adsorption refrigeration cycle*, Energy, 22, S. 437 447 (1997)
- [70] B. Saha, I. El-Sharkawy, S. Koyama, J. Lee und K. Kuwahara, *Waste heat driven multi-bed adsorption chiller: Heat exchangers overall thermal conductance on chiller performance*, Heat Transfer Engineering, 27, S. 80 87 (2006)
- [71] J. Völkl, *Heat Conduction In Zeolite Beds*, 7. International Heat Transfer Conference (1982)
- [72] L. Böswirth und S. Bschorer, *Technische Strömungslehre*, Vieweg+Teubner (2012)
- [73] J. Kärger und D. M. Ruthven, *Diffusion in Zeolites and other Microporous Solids*, John Wiley & Sons, Ltd. (1992)

- [74] A. Raymond und S. Srinivas, Intraparticle Mass Transfer in Adsorption Heat Pumps: Limitations of the Linear Driving Force Approximation, Journal of Heat Transfer, 11, S. 42001 (2011)
- [75] E. Glueckauf, Theory of Chromatography .10. Formulae for Diffusion into Spheres and their Application to Chromatography, Transactions of the Faraday Society, 51, S. 1540 - 1551 (1955)
- [76] L. Z. Zhang und L. Wang, Performance estimation of an adsorption cooling system for automobile waste heat recovery, Applied Thermal Engineering, 17, S. 1127 - 1139 (1997)
- [77] B. Dawoud, U. Vedder, E. H. Amer und S. Dunne, *Non-isothermal adsorption kinetics of water vapour into a consolidated zeolite layer*, International Journal of Heat and Mass Transfer, 50, S. 2190 2199 (2007)
- [78] A. Sakoda und M. Suzuki, *Fundamental Study on Solar Powered Adsorption Cooling System*, Journal of Chemical Engineering of Japan, 17, S. 52 - 57 (1984)
- [79] L. Yong und K. Sumathy, Review of mathematical investigation on the closed adsorption heat pump and cooling systems, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 6, S. 305 - 338 (2002)
- [80] G. Cacciola und G. Restuccia, *Reversible adsorption heat pump: a thermodynamic model*, International Journal of Refrigeration, 18, S. 100 - 106 (1995)
- [81] B. B. Saha, A. Chakraborty, S. Koyama und Y. I. Aristov, A new generation cooling device employing CaCl2-in-silica gel-water system, International Journal of Heat and Mass Transfer, 52, S. 516 - 524 (2009)
- [82] M. Verde, L. Cortés, J. Corberán, A. Sapienza, S. Vasta und G. Restuccia, Modelling of an adsorption system driven by engine waste heat for truck cabin A/C. Performance estimation for a standard driving cycle, Applied Thermal Engineering, 30, S. 1511 - 1522 (2010)
- [83] M. Gräber, C. Kirches, H. G. Bock, J. P. Schlöder, W. Tegethoff und J. Köhler, *Determining the optimum cyclic operation of adsorption chillers by a direct method for periodic optimal control*, International Journal of Refrigeration, 34, S. 902 913 (2011)
- [84] C. Tso, C. Y. Chao und S. Fu, Performance analysis of a waste heat driven activated carbon based composite adsorbent – Water adsorption chiller using simulation model, International Journal of Heat and Mass Transfer, 55, S. 7596 - 7610 (2012)
- [85] M. Nasruddin, *Dynamic Modeling and Simulation of a Two-Bed Silicagel-Water Adsorption Chiller*, Dissertation, RWTH Aachen University (2005)
- [86] X. Wang und H. T. Chua, *Two bed silica gel-water adsorption chillers: An effectual lumped parameter model*, International Journal of Refrigeration, 30, S. 1417 1426 (2007)
- [87] B. K. Sward, M. D. LeVan und F. E. Meunier, *Adsorption heat pump modeling: the thermal wave process with local equilibrium*, Applied Thermal Engineering, 20, S. 759 780 (2000)
- [88] H. T. Chua, K. C. Ng, W. Wang, C. Yap und X. L. Wang, *Transient modeling of a two-bed silica gel-water adsorption chiller*, International Journal of Heat and Mass Transfer, 47, S. 659 669 (2004)
- [89] K. C. Leong und Y. Liu, System performance of a combined heat and mass recovery adsorption cooling cycle: A parametric study, International Journal of Heat and Mass Transfer, 49, S. 2703 - 2711 (2006)

- [90] G. Maggio, A. Freni und G. Restuccia, A dynamic model of heat and mass transfer in a double-bed adsorption machine with internal heat recovery, International Journal of Refrigeration, 29, S. 589 600 (2006)
- [91] K. Leong und Y. Liu, Numerical modeling of combined heat and mass transfer in the adsorbent bed of a zeolite/water cooling system, Applied Thermal Engineering, 24, S. 2359 - 2374 (2004)
- [92] L. Marletta, G. Maggio, A. Freni, M. Ingrasciotta und G. Restuccia, A non-uniform temperature non-uniform pressure dynamic model of heat and mass transfer in compact adsorbent beds, International Journal of Heat and Mass Transfer, 45, S. 3321 - 3330 (2002)
- [93] B. B. Saha, E. C. Boelman und T. Kashiwagi, *Computational analysis of an advanced adsorption-refrigeration cycle*, Energy, 20, S. 983 994 (1995)
- [94] Giulio Santori and Alessio Sapienza and Angelo Freni, *A dynamic multi-level model for adsorptive solar cooling*, Renewable Energy, 43, S. 301 312 (2012)
- [95] L. Schnabel, Experimentelle und numerische Untersuchung der Adsorptionskinetik von Wasser an Adsorbens-Metallverbundstrukturen, Dissertation, Technische Universität Berlin (2009)
- [96] M. Schicktanz und T. Nunez, *Modelling of an adsorption chiller for dynamic system simulation*, International Journal of Refrigeration, 32, S. 588 - 595 (2009)
- [97] G. Santori, A. Sapienza und A. Freni, *A dynamic multi-level model for adsorptive solar cooling*, Renewable Energy, 43, S. 301 312 (2012)
- [98] S. Farid, M. Billah, M. Khan, M. Rahman und U. M. Sharif, A numerical analysis of cooling water temperature of two-stage adsorption chiller along with different mass ratios, International Communications in Heat and Mass Transfer, 38, S. 1086 - 1092 (2011)
- [99] T. Miyazaki, A. Akisawa und B. B. Saha, *The performance analysis of a novel dual evapo*rator type three-bed adsorption chiller, International Journal of Refrigeration, 33, S. 276 - 285 (2010)
- [100] G. Zhang, D. Wang, J. Zhang, Y. Han und W. Sun, Simulation of operating characteristics of the silica gel-water adsorption chiller powered by solar energy, Solar Energy, 85, S. 1469 -1478 (2011)
- [101] X. Wang und H. T. Chua, A comparative evaluation of two different heat-recovery schemes as applied to a two-bed adsorption chiller, International Journal of Heat and Mass Transfer, 50, S. 433 - 443 (2007)
- [102] D. B. Riffel, U. Wittstadt, F. P. Schmidt, T. Nunez, F. A. Belo, A. P. F. Leite und F. Ziegler, *Transient modeling of an adsorber using finned-tube heat exchanger*, International Journal of Heat and Mass Transfer, 53, S. 1473 - 1482 (2010)
- [103] W. S. Chang, C. C. Wang und C. C. Shieh, *Experimental study of a solid adsorption cooling system using flat-tube heat exchangers as adsorption bed*, Applied Thermal Engineering, 27, S. 2195 2199 (2007)
- [104] Z. Lu, R. Wang, Z. Xia, Q. Wu, Y. Sun und Z. Chen, An analysis of the performance of a novel solar silica gel-water adsorption air conditioning, Applied Thermal Engineering, 31, S. 3636 - 3642 (2011)
- [105] H. Schreiber, B. Klitzing, F. Lanzerath, A. Gebhardt und A. Bardow, *Integrating Cogenera*tion and Heat Storage for Energy-Efficient Industrial Batch Processing, Euro Heat & Power, 10, S. (2013)

- [106] E. Lemmon, M. McLinden und D. Friend, "Thermophysical Properties of Fluid Systems" in NIST Chemistry WebBook, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899 (2013)
- [107] X. Wang, H. T. Chua und K. C. Ng, Experimental investigation of silica gel-water adsorption chillers with and without a passive heat recovery scheme, International Journal of Refrigeration, 28, S. 756 - 765 (2005)
- [108] JCGM, Evaluation of measurement data Guide to the expression of uncertainty in measurement (2008)
- [109] P. Fritzson, Principles of Object-Oriented Modeling and Simulation with Modelica 2.1, John Wiley & Sons (2004)
- [110] M. Tiller, Introduction to Physical Modeling with Modelica, Springer (2001)
- [111] C. C. Richter, Proposal of New Object-Oriented Equation-Based Model Libraries for Thermodynamic Systems, Dissertation, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig (2008)
- [112] M. Gräber, K. Kosowski, C. Richter und W. Tegethoff, Modelling of heat pumps with an object-oriented model library for thermodynamic systems, Mathematical and Computer Modelling of Dynamical Systems, 16, S. 195 - 209 (2010)
- [113] E. W. Lemmon, M. L. Huber und M. O. McLinden, NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties-REFPROP, National Institute of Standards and Technology (2010)
- [114] J. Gross, K. Steur und A. Bardow, *Continuous-Molecular Targeting for Integrated Solvent and Process Design*, Industrial Engineering Chemistry Research, 49, S. 2834 - 2840 (2010)
- [115] M. Lampe, J. Groß und A. Bardow, Simultaneous process and working fluid optimisation for Organic Rankine Cycles (ORC) using PC-SAFT, 30, S. 572 576 (2012)
- [116] S. Follin, V. Goetz und A. Guillot, Influence of microporous characteristics of activated carbons on the performance of an adsorption cycle for refrigeration, Industrial & Engineering Chemistry Research, 35, S. 2632 - 2639 (1996)
- [117] Y. Teng, R. Z. Wang und J. Y. Wu, *Study of the fundamentals of adsorption systems*, Applied Thermal Engineering, 17, S. 327 338 (1997)
- [118] F. P. Schmidt, J. Luther und E. D. Glandt, Influence of Adsorbent Characteristics on the Performance of an Adsorption Heat Storage Cycle, Industrial & Engineering Chemistry Research, 42, S. 4910 - 4918 (2003)
- [119] F. Lanzerath, B. Klitzing und A. Bardow, *Towards Tailored Materials for Adsorption Heat Pump Application*, International Sorption Heat Pump Conference (2011)
- [120] J. Fernandez-Seara, F. J. Uhia, J. Sieres und A. Campo, A general review of the Wilson plot method and its modifications to determine convection coefficients in heat exchange devices, Applied Thermal Engineering, 27, S. 2745 - 2757 (2007)
- [121] J. Wang und I. Catton, *Enhanced evaporation heat transfer in triangular grooves covered with a thin fine porous layer*, Applied Thermal Engineering, 21, S. 1721 1737 (2001)
- [122] A. Gerlich, Gekoppelter Wärme- und Stofftransport in der kompakten Zeolithschicht einer Adsorptionswärmepumpe, Dissertation, RWTH Aachen University (1993)
- [123] M. B. Jakubinek, B.-Z. Zhan und M. A. White, *Temperature-dependent thermal conductivity* of powdered zeolite NaX, Microporous and Mesoporous Materials, 103, S. 108 112 (2007)

- [124] V. V. Murashov und M. A. White, *Thermal properties of zeolites: effective thermal conducti*vity of dehydrated powdered zeolite 4A, Materials Chemistry and Physics, 75, S. 178 - 180 (2002)
- [125] L. Wang, D. Zhu und Y. Tan, *Heat Transfer Enhancement on the Adsorber of Adsorption Heat Pump*, Adsorption, 5, S. 279 286 (1999)
- [126] J. J. Guilleminot, A. Choisier, J. B. Chalfen, S. Nicolas und J. L. Reymoney, *Heat transfer intensification in fixed bed adsorbers*, Heat recovery systems & CHP, 13, S. 297 300 (1993)
- [127] A. Griesinger, K. Spindler und E. Hahne, Measurements and theoretical modelling of the effective thermal conductivity of zeolites, International Journal of Heat and Mass Transfer, 42, S. 4363 - 4374 (1999)
- [128] H. Demir, M. Mobedi und S. Ülkü, The use of metal piece additives to enhance heat transfer rate through an unconsolidated adsorbent bed, International Journal of Refrigeration, 33, S. 714 - 720 (2010)
- [129] H. Sahnoune und P. Grenier, *Measurement of thermal conductivity of a zeolite*, Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal, 40, S. 45 54 (1989)
- [130] A. Freni, M. Tokarev, G. Restuccia, A. Okunev und Y. Aristov, *Thermal conductivity of selective water sorbents under the working conditions of a sorption chiller*, Applied Thermal Engineering, 22, S. 1631 - 1642 (2002)
- [131] Z. Y. Liu, G. Cacciola, G. Restuccia und N. Giordano, *Fast simple and accurate measurement of zeolite thermal conductivity*, Zeolites, 10, S. 565 570 (1990)
- [132] B. Dawoud, M. I. Sohel, A. Freni, S. Vasta und G. Restuccia, On the effective thermal conductivity of wetted zeolite under the working conditions of an adsorption chiller, Applied Thermal Engineering, 31, S. 2241 - 2246 (2011)
- [133] T. Westerfeld, Numerische Untersuchung einer periodisch arbeitenden Adsorptionswärmepumpe, Dissertation, RWTH Aachen University (1996)
- [134] R. Lang, Leistungsfähige Adsorptionsmodule für eine Zeolith-Wasser-Adsorptionswärmepumpe, Dissertation, RWTH Aachen University (1994)