

Labor Regenerative Wärmetechnik

Protokoll zum Laborversuch „Adsorptionswärmespeicher“

Verfasser

Rahmandityo Muhammad, s0561024

Pablo Da Costa, s0558331

Charly Schneeweiss, s0551839

Dipesh Mainali, s0563353

Jhapendra Bahadur Shahi, s0564278

Fachbereich 1

Ingenieurwissenschaften – Energie und Information

Studiengang Regenerative Energien



Hochschule für Technik
und Wirtschaft Berlin

University of Applied Sciences

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	3
2. Versuchsaufbau	3
3. Versuchsdurchführung	4
3.1 Adsorptionsversuch	4
3.2 Desorptionsversuch	4
4. Versuchsauswertung	5
Literaturverzeichnis	11
Anhang	12

1. Einleitung

Um die globalen CO₂-Emissionen nachhaltig zu reduzieren und die Energieversorgung aus erneuerbaren Energiequellen sicherzustellen, spielen Energiespeicher eine entscheidende Rolle. Thermochemische Energiespeicher können hier einen wesentlichen Beitrag leisten. Sie zeichnen sich durch eine langzeitstabile und verlustarme Wärmespeicherung sowie durch hohe Kapazitäten aus (Wesselak et al. 2013).

In diesem Laborversuch wird die Funktionsweise eines thermochemischen Adsorptionsspeichers untersucht. Dazu wird eine Versuchsreihe zur Be- und Entladung eines Zeolithen durchgeführt und die Ergebnisse ausgewertet. Anschließend soll die energetische Speicherkapazität des untersuchten Sorptionsspeichers mit der eines herkömmlichen Wasserspeichers verglichen werden.

2. Versuchsaufbau

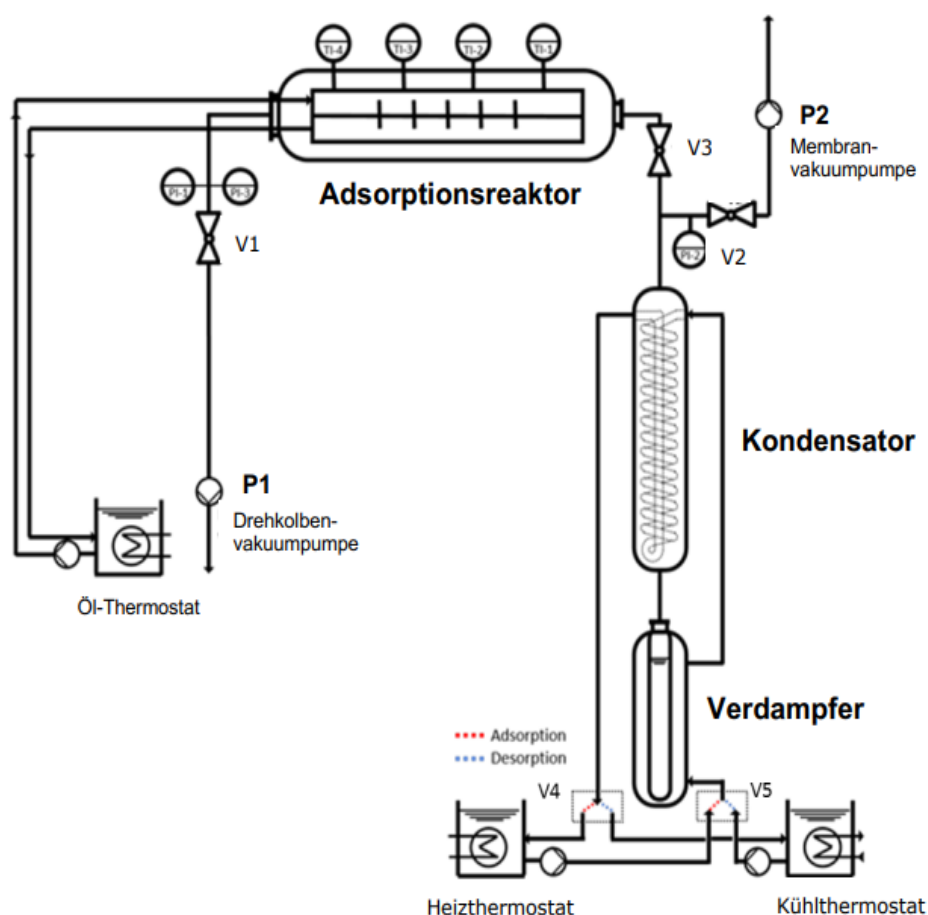


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus Adsorptionsspeicher (Kupzok 2022)

Abbildung 1 zeigt die schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur thermochemischen Speicherung an dem die Versuche durchgeführt werden. Das Kernelement des Laborversuches ist der Adsorptions- und Desorptionsreaktor, in dem vier Temperatursensoren (T1 bis T4) angebracht sind. Der Reaktor enthält auch das reaktive oder Speichermaterial, Zeolith Typ 13X. Im Inneren des Reaktors, umgeben vom Zeolithen, befindet sich ein mit Thermoöl gefüllter Wärmetauscher. Der Wärmetauscher ist über eine Vor- und Rücklaufleitung mit dem Ölthermostaten verbunden. Mit dem Ventil 1 (V1) kann der Druck über die Vakuumpumpe im Reaktor eingestellt werden. Dem V1 sind zwei Drucksensoren (P1 und P3) vorgeschaltet.

Zum Ölkreislauf wird ein Wasserkreislauf benötigt, in dem sich destilliertes Wasser befindet. Dieser Kreislauf besteht aus einem Verflüssiger, einem Verdampfer und einem Heiz- und einem Kühlthermostaten. Der Wasserkreislauf kann über das Ventil 3 (V3) vom Reaktor getrennt werden. Das Ventil 2 (V2) dient zur Einstellung des Drucks über die Vakuumpumpe am Verdampfer und zum Ablesen des Drucks am vorgeschalteten Drucksensor P2. Die Ventile 4 und 5 (V4 & V5) sind Dreiwegeventile. Sie ermöglichen die Einstellung von zwei verschiedenen Durchflussanschlüssen, so dass das Wasser entweder über den Heiz- oder über den Kühlthermostat fließt.

3. Versuchsdurchführung

Im Folgenden wird die Durchführung der beiden Teilversuche zur Ad- und Desorption kurz beschrieben.

3.1 Adsorptionsversuch

Zu Beginn ist das Speichermaterial vollständig aktiviert und energetisch aufgeladen. Die Menge an destilliertem Wasser im Verdampfer wird abgelesen und V3 wird geschlossen. Am Heizthermostat wird eine Temperatur von 30 °C eingestellt und über V4 und V5 eine Vorlaufverbindung vom Heizthermostat zum Verdampfer hergestellt. Der Startdruck im Reaktor sollte weniger als 1 mbar betragen. Zu diesem Zweck wird V1 geöffnet und die Vakuumpumpe gestartet. Nach Erreichen des erforderlichen Drucks wird V1 wieder geschlossen. Der Startdruck am Verdampfer sollte etwa 42,2 mbar betragen. Dazu wird V2 geöffnet und nach Erreichen des Drucks und Abschalten der Vakuumpumpe wieder geschlossen. Vor dem Einschalten des Ölthermostats wird die angezeigte Temperatur abgelesen. Der Ölthermostat wird auf Zirkulation, ohne Heizung, eingestellt. Anschließend wird V3 geöffnet. Der Adsorptionsprozess beginnt. Die Messwerte von T1 bis T4 und von P1 und P2 werden über einen Zeitraum von 20 Minuten aufgezeichnet.

3.2 Desorptionsversuch

Zum Beginn der Desorption muss V3 wieder geschlossen werden. Der Druck im Reaktor (P1) sollte 4 mbar nicht überschreiten. Der Druck im Wasserkreislauf der Anlage (P2) sollte gleich dem Dampfdruck bei der entsprechenden Wassertemperatur sein, weshalb bis zum Sieden des Wassers evakuiert wird. Das Thermoelementniveau wird am Kühlthermostat kontrolliert, und es wird eine Temperatur von 8 °C eingestellt. Eine Durchflussverbindung vom Kühlthermostat zum Verdampfer wird über V4 und V5 hergestellt. Die Durchflussmenge des Wärmeträgers wird vom Kühlthermostat automatisch eingestellt. Anschließend wird am Ölthermostaten die Desorptionstemperatur von 185 °C eingestellt (Taste T1 + Enter). Erreicht P1 einen höheren Wert als P2, wird V3 geöffnet und der Desorptionsvorgang beginnt. Die Messwerte von T1 bis T4 sowie von P1 und P2 werden wieder über einen Zeitraum von 20 Minuten aufgezeichnet.

4. Versuchsauswertung

4.1. Adsorption

In Tabelle 1 sind die für den Adsorptionsprozess aufgezeichneten Messdaten aufgeführt. Dargestellt sind nur die Daten der ersten 20 Prozessminuten, die für die Auswertung herangezogen wurden.

Im Absorptionsreaktor									
t [min]	T ₁ [°C]	T ₂ [°C]	T ₃ [°C]	T ₄ [°C]	p ₁ [mbar]	p ₂ [mbar]		Wasserstand	T _{ÖL} [°C]
Anfangswert								447	38,64
1	38,8	38,9	38,2	39,1	0,27	49,4			
2	57,2	47,3	46,4	39,9	2,37	40,5			
3	63,9	52,1	52,7	41,3	2,55	39,4			
4	84,6	63,8	73,3	42,3	17,2	29,8			
5	85,9	68,3	80,9	45	24,4	37			
6	88	71,8	86,8	48,2	22	30,1			
7	79,3	67,6	81,2	48,6	15,67	44,2			
8	80,7	69,3	84,5	49,2	26,48	34,2			
9	77,3	68	83,5	49,6	29,6	37,4			
10	72,5	65,3	80,7	49,8	31,9	42,7			
11	70,2	70,8	79,6	49,9	28,47	35,1			
12	68,4	63	77,4	49,9	31,61	38			
13	65,2	61	74,6	49,7	28,3	34,6			
14	63,8	60,3	73,4	49,7	33,43	38,9			
15	61	61,1	71	49,6	30,52	36,8			
16	60,2	58,1	69,8	49,4	33,09	39,5			
17	58,4	57	68	49,3	31,82	38,1			
18	57,1	56,2	66,3	49,2	34,9	49,8			
19	57	56,2	66,1	49,1	34,37	40,9			
20	55,8	55,4	64,7	49,1	33,23	39,2			
Endwert								431	44,54

Tabelle 1: Messdaten zur Auswertung des Adsorptionsversuchs

4.1.1. p, T- Diagramm über die Versuchszeit

Die gemessene Messwerte wurden in einem p,T-Diagramm über die Versuchszeit aufgetragen. Für die Darstellung der Messreihen wurden die einzelnen Messerwerte interpoliert in einem Diagramm dargestellt. Auf der X-Achse wurde der Zeitpunkt in Minuten, auf der Y-Achse die Temperatur in °C für die Temperatursensoren T1 bis T4 und auf der Sekundärachse der Druck in mbar für die Reaktoren P1 und P2 abgebildet.

Die Temperatur der Sensoren T1 bis T4 sind beim Start der Messung mit einer Abweichung von $\pm 2,2^{\circ}\text{C}$ fast gleich. Beim Start der Adsorption steigen die Temperaturen stark an. Das Temperaturmaximum wird von den Sensoren T1 bis T3 nach 6 min und T4 nach 11 min erreicht. T1 und T3 erwärmen sich dabei am stärksten. Der Temperaturanstieg ist beim Sensor T4 hingegen sehr gleichmäßig und am geringsten. Nach Erreichen des Maximums sinken die Temperaturen aller Sensoren und die Temperaturunterschiede zwischen den Messwerten wird geringer.

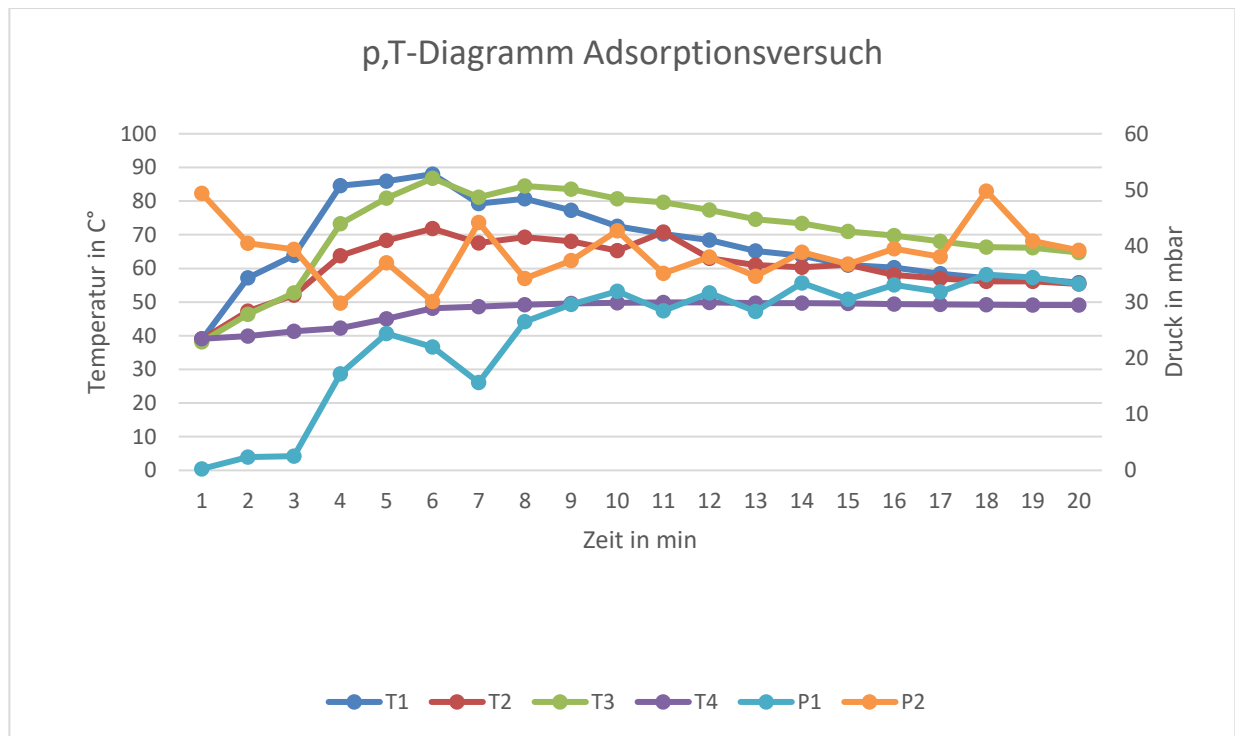


Abbildung 2: p,T-Diagramm der Messwerte

4.1.2. Bestimmung der maximalen möglichen Beladung des Zeoliths

Für die Bestimmung der maximal möglichen Beladung des Zeoliths wurden die Temperaturen an den vier Sensoren im Reaktor mit dem entsprechenden Druck und Isosteren-Diagramm Zeolith 13X - Wasser kombiniert. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 3 dargestellt. Die linke dunkelblaue Begrenzungslinie im Isosteren-Diagramm definiert das zu 100% gesättigt beladene Zeolith 13X. Die Beladungsgerade nehmen von links nach rechts ab. Beim idealen Prozess sollten Kondensator und Verdampfer daher auf der Linie p_{sat} liegen.

Bei der Versuchsdurchführung wurde eine maximale Beladung von 0,258 kg H₂O/kg Zeolith (aus Abb. 3) bei einer Mittelwerttemperatur am Ende der Messreihe von 56,25°C und einem Druck von 33,23 mbar erreicht.

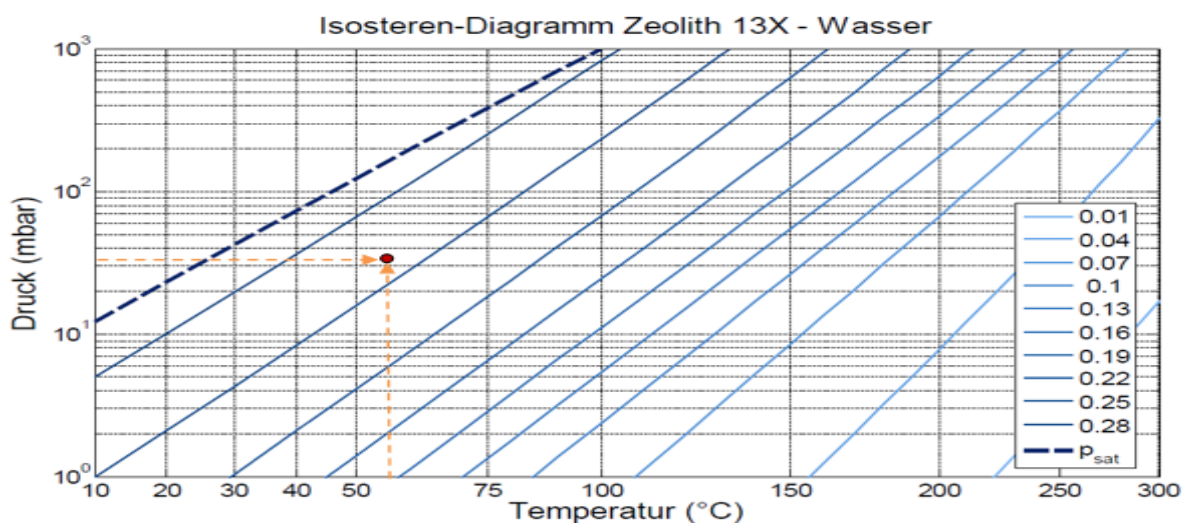


Abbildung 3: Isosteren-Diagramm Zeolith 13X - Wasser

4.1.3. Bestimmung der tatsächlichen Beladung des Adsorbens

Die Wasserbeladung des Zeolithen kann an einer Skala am Verdampfer abgelesen werden. Da es sich um ein geschlossenes System handelt, muss das verdampfte Wasser aus dem Verdampfer an dem Zeolithen adsorbiert worden sein. Gegeben sind:

- Wasserstand am Anfang= 447 ml
- Wasserstand am Ende= 430 ml
- Masse des Zeoliths im Reaktor= 500 g

Also,

tatsächlichen Beladung des Adsorbens

$$= \frac{(\text{Wasserstand am Anfang} - \text{Wasserstand am Ende})}{\text{Masse des Zeoliths}}$$

$$= \frac{(0,447 \text{ l} - 0,430 \text{ l}) \cdot 1 \text{ kg/l}}{0,5 \text{ kg}} = 0,034 \frac{\text{kg H}_2\text{O}}{\text{kg Zeolith}}$$

Der Differenzwert des Wasserstandes kommt uns als zu gering vor, wir schließen auf einen Fehler beim Ablesen oder einen Fehler bei der Versuchsdurchführung.

4.1.4. Bestimmung der Adsorptionsenthalpie

Die Abbildung 4 zeigt die Adsorptionsenthalpie über der Beladung des Zeoliths mit Wasser. Aus der Abbildung 4 werden die Werte der Adsorptionsenthalpie bestimmt und abgelesen. Hier liegt die Adsorptionsenthalpie der Zeolith bei tatsächlicher Beladung ca. 4625 kJ/kg (bei einer Beladung von 0,034 kg H₂O/kg Zeolith) und Verdampfungsenthalpie des Wassers (h_w): 2800 kJ/kg (aus Abb. 4)

Die Bindungsenthalpie lässt sich erhalten:

$$\text{Adsorptionsenthalpie } (h_{aa}) = h_z - h_w = (4625 - 2800) \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} = 1825 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

Es ergibt sich ein Wert von 1950 kJ/kg. Auf eine Zeolithmasse von 500 g bezogen beträgt diese somit 1950 kJ/kg * 0,5 kg = 975 kJ.

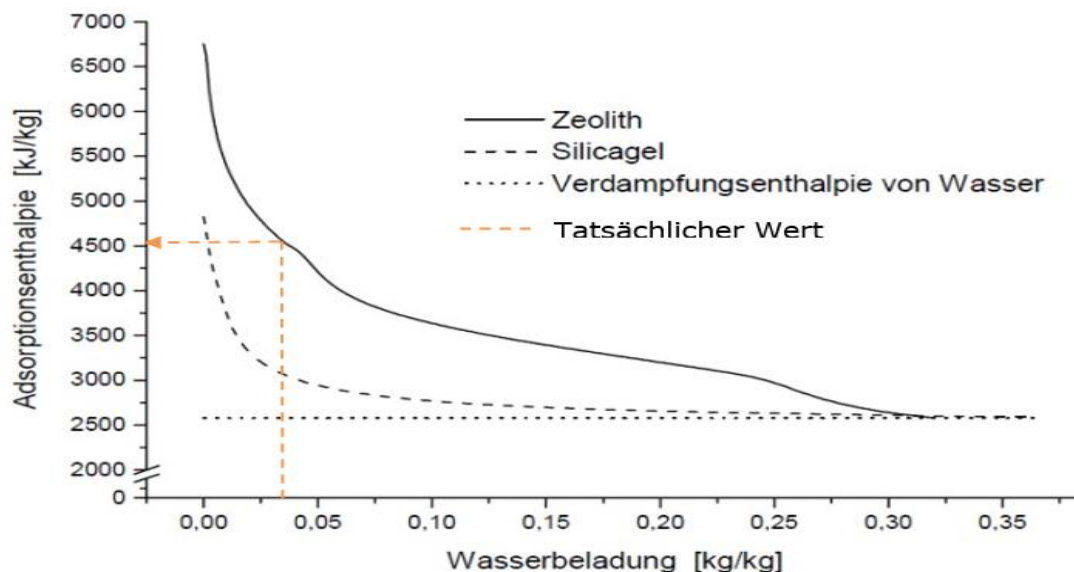


Abbildung 4: Differentielle Adsorptionsenthalpie von Silicagel und Zeolith X13

4.1.5. Bestimmen Sie die an den Thermalölkreislauf abgegebene Wärmemenge

Masse der Zeolithe $M_{zeolithe}$	0,5 kg
Mittlere Dichte des Thermaöls bei 40°C ρ	850 kg/m ³
Mittlere Wärmekapazität des Thermaöls c_p	1,95 kJ/(kg*K)
Anfangstemperatur des Thermalöls	38,64 °C
Endtemperatur des Thermalöls	44,54 °C
Temperaturdifferenz des Thermalöls (ΔT)	5,9 °C

Die Wärmemenge, welche an den Thermalölkreislauf abgegeben wird, kann mit der folgenden Formel berechnet werden:

$$Q = m * c_p * \Delta T = V * \rho * c_p * \Delta T$$

Das Öl wurde während des Versuchs von 38,64°C auf 44,54°C erwärmt, die Mitteltemperatur des Öles ist somit 41,59°C. Die gegebenen Stoffdaten sind auf 40°C bezogen, aufgrund des geringen Unterschiedes zwischen 40°C und 41,59°C wird mit den gegebenen Stoffwerten(40°C) weitergerechnet. Mit den Werten aus der Versuchsanleitung und den Messdaten ergibt sich:

$$Q = 0,005 \text{ m}^3 * 850 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} * 1,95 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} * (44,54 - 38,64) \text{ K}$$

$$Q = 48,90 \text{ kJ}$$

4.1.6. Bestimmen Sie den Nutzungsgrad (an den Thermalölkreislauf übertragene Wärmemenge bezogen auf die beim Adsorptionsversuch freigesetzte Wärmemenge) und diskutieren Sie das Ergebnis.

Zur Ermittlung des Nutzungsgrads wird zunächst das Volumen der Zeolithe bestimmt. Anschließend wird die theoretisch speicherbare Energie im Zeolith berechnet. Die dafür verwendeten Parameter sind in folgender Tabelle aufgeführt.

Masse der Zeolithe $M_{zeolithe}$	0,5 kg
Dichte der Zeolithe $\rho_{zeolithe}$	650 kg/m ³
Volumen der Zeolithe $V_{zeolithe}$	7,69.10m ³
Theoretische volumetrische Energiedichte $\rho_{E, Zeolith}$	177 $\frac{\text{kWh}}{\text{m}^3}$

Die theoretisch speicherbare Energie beträgt:

$$E_{Zeolith} = \rho_{E, Zeolith} * V_{zeolithe}$$

$$E_{Zeolith} = 177 \frac{\text{kWh}}{\text{m}^3} * 7,69.10 \text{ m}^3 * 3600 \frac{\text{s}}{\text{h}}$$

$$E_{Zeolith} = 489,96 \text{ kJ}$$

Der Nutzungsgrad η_{Nutz} ergibt sich aus dem Verhältnis von theoretisch speicherbarer Energie zu der an den Thermalölkreislauf abgegebenen Wärmemenge.

$$N = \frac{Q_{\text{öl}}}{Q_{\text{Verdampfung}}} = \frac{Q_{\text{öl}}}{(h'' - h') * m_{\text{verdampft}}}$$

$$N = \frac{48,90 \text{ kJ}}{4500 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} * 0,017 \text{ kg}} = 64\%$$

5. Stellen Sie die Messwerte (T1 bis T4 und P1 und P2) in einem geeigneten Diagramm (p, T über die Versuchszeit) dar und diskutieren Sie den Verlauf der ersten 30 Minuten des Desorptionsversuches.

Beim Laden/ Desorption des Zeoliths wird das gespeicherte Wasser aufgrund des Druckunterschiedes zwischen Absorber und Kondensator kondensiert. Mithilfe des Ölthermostats wird am Reaktor die Temperatur von 38,64°C auf 185°C erhöht. Während des Vorgangs wurden über 20 min die Temperatur der 4 Sensoren und die Drücke am Reaktor und Kondensator gemessen. Während der ersten 10 Minuten kann der Speicher als geschlossenes System und danach als geöffnetes System betrachtet werden.

Wie auf Abbildung 1 zu erkennen liegt die Temperatur zum Zeitpunkt t=0 im Durchschnitt bei 52,48°C. Da die Temperatur des Ölthermostats bis auf 185°C maximal steigt strebt die Temperatur bis zum Ende des Vorgangs auch auf 185°C. Zu Beginn steigen die Temperaturen an den Sensoren konstant an. Die Desorption ist somit gleichmäßig. Ab Minute 15 flacht der Anstieg leicht ab. Der Druck im Reaktor steigt bis 10 Minuten von 15,8 auf 40,64 mbar. Im Kondensator sinkt der Druck von 21,1 auf 18,1 mbar. Nach 10 Minuten wird das Ventil **x** geöffnet, wodurch der Druck im Reaktor schlagartig auf 16,93 mbar sinkt und bis Minute 20 leicht sinkt. Der Druck im Kondensator hingegen steigt nach dem Öffnen von 18,1 auf 22,2 mbar, wodurch in diesem nun ein höherer Druck als im Reaktor herrscht. Durch die Aufnahme des Wasserstandes konnte zusätzlich bewiesen werden, dass das Zeolith beim Desorptionsvorgang Wasser abgibt. Insgesamt wurden nach 20 Minuten 6 ml Wasser abgegeben. Der gesamte Desorptionsvorgang dauert in der Regel 3h und ist verlustbehaftet. Da beim Absorptionsvorgang 17 ml Wasser aufgenommen wurden sollte der Wasserstand nach 3h die ursprünglichen 447 ml getragen.

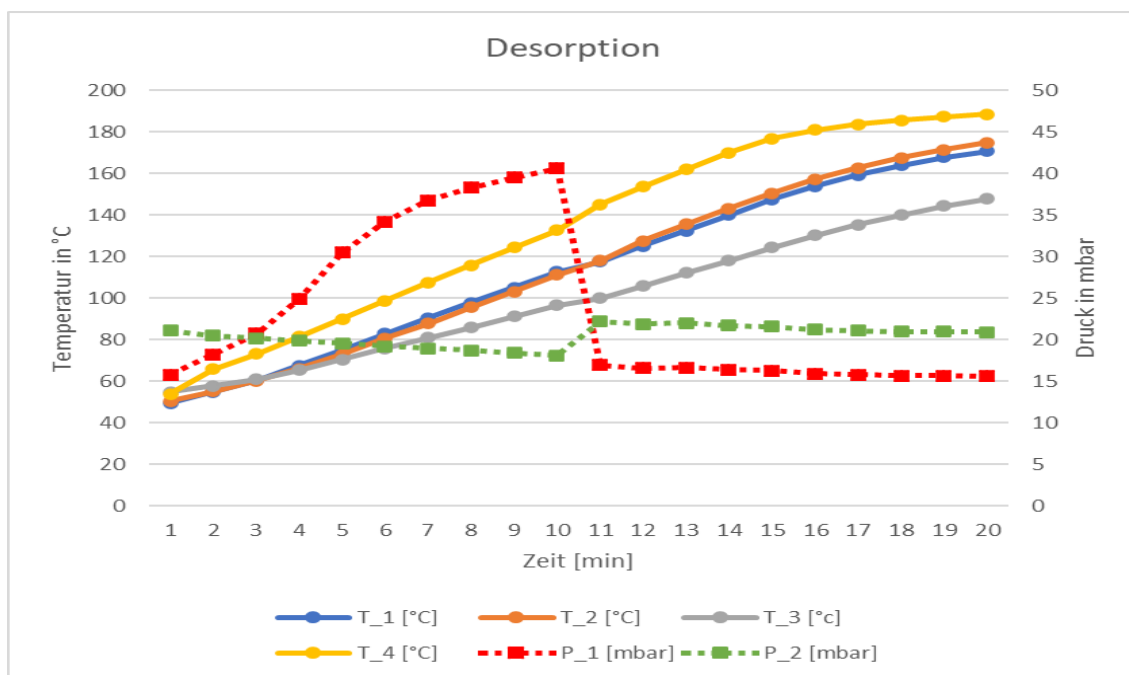


Abbildung 5: p, T – Diagramme des Desorptionsvorgangs

6. Abschlussbetrachtung

In diesem Versuch wurde die Funktionsweise eines thermochemischen Adsorptionsspeichers untersucht. Dafür wurden Versuchsreihen zur Be- sowie Entladung eines Zeoliths durchgeführt und die Ergebnisse ausgewertet.

Bei der Betrachtung der Ergebnisse ist zu beachten, dass sich die Auswertung der Messdaten lediglich auf die ersten 30 Minuten der jeweiligen Prozessdauer beläuft. Um den Adsorptionsspeicher in vollem Umfang bewerten zu können, muss der gesamte Prozesszeitraum bis zur vollständigen Beladung sowie Entladung des Speichers betrachtet werden. Zudem sind Ungenauigkeiten und Messfehler durch fehlerhafte Temperatursensoren, sowie verbleibendes Restwasser in den Apparaturen zu berücksichtigen.

Die Auflistung verdeutlicht, dass die thermochemische Wärmespeicherung die theoretisch höchste Wärmespeicherdichte der unterschiedlichen Speicherformen besitzt. Zudem ist diese Form der Wärmespeicherung im Vergleich zu einem konventionellen Warmwasserspeicher sehr Verlustarm und die Speicherdauer somit fast unbegrenzt ist.

Literaturverzeichnis

- [Cordes, Brandes 2016] Tom Cordes, Mark Brandes: Ertüchtigung eines Laborversuchs zum Adsorptionswärmespeicher, Projektarbeit an der HTW Berlin, Juni 2016
- [Gantenbein, Frei 2000] Paul Gantenbein, Ueli Frei: Zeolithspeicher in der Solartechnik – Machbarkeit und Potentiale; Studie am Institut für Solartechnik SPF Hochschule Rapperswill, März 2000
- [Lanzerath 2013] Lanzerath, F.: Modellgestützte Entwicklung von Adsorptionswärmepumpen, Dissertation an der RWTH Aachen, 2013
- [Hauer 2002] Andreas Hauer: Beurteilung fester Adsorbentien in offenen Systemen für energetische Anwendungen, Dissertation an der TU Berlin, 2002

Anhang

