

# AUFBAU, INBETRIEBNAHME UND MODELLIERUNG EINES SORPTIONSPRÜFSTANDES IM LABORMAßSTAB

Sulaiman BIN AZMAN<sup>1</sup>, Nayrana DABORER-PRADO<sup>2</sup>, Harald KIRCHSTEIGER<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> Universiti Teknologi PETRONAS, 32610 Seri Iskandar, Perak Darul Ridzuan, Malaysia, [sulaiman.azman\\_23548@utp.edu.my](mailto:sulaiman.azman_23548@utp.edu.my)

<sup>2</sup> University of Applied Sciences Upper Austria, Research Group ASiC, Wels, Austria, [Nayrana.daborer-prado@fh-wels.at](mailto:Nayrana.daborer-prado@fh-wels.at), [harald.kirchsteiger@fh-wels.at](mailto:harald.kirchsteiger@fh-wels.at), \*corresponding author

**Kurzfassung:** Es wurde ein Laboraufbau zur systematischen Charakterisierung eines Sorptionswärmespeichers konzipiert. Der Speicher fasst ca. 250g Sorptionsmaterial und die wesentlichen Einflussgrößen Temperatur, Luftfeuchte und Massenstrom des Eingangsluftstroms können zeitlich variabel vorgegeben werden. Die gewonnenen Messdaten wurden dazu verwendet ein mathematisches Modell an den Laboraufbau anzupassen. Ein Vergleich zwischen Modell und Messung zeigt eine zufriedenstellende Übereinstimmung.

**Keywords:** Sorptionsspeicher, Modellierung

## 1 Einleitung

Sorptionsmaterialien besitzen die Fähigkeit, thermische Energie in Form von chemischer Bindungsenergie zu speichern und diese Bindungsenergie reversibel zu einem späterem Zeitpunkt wieder als thermische Energie abzugeben. Das sogenannte *Adsorbens* ist dabei jener Festkörper, der Fremdmoleküle aus einem umgebenden Fluid reversibel bindet, die wechselwirkende Komponente der fluiden Phase wird als *Adsorptiv* bezeichnet. Beim Vorgang der *Desorption* werden durch Energiezufuhr die im Adsorbens angelagerten Moleküle ausgetrieben und somit Energie gespeichert. Beim Vorgang der *Adsorption* bindet das Adsorbens die Fremdmoleküle und gibt dabei eingespeicherte Wärmeenergie wieder ab.

In der vorliegenden Arbeit wird das Material Zeolith als Adsorbens und (gasförmiges) Wasser als Adsorptiv verstanden. Bei der Desorption wird daher Feuchtigkeit aus dem Zeolith entfernt und bei der Adsorption wird dem getrockneten Zeolith Wasserdampf zugeführt. Die durch dieses Prinzip erreichbaren Speicherdichten liegen im Bereich von ca. 300 – 1000 kJ/kg [1] und variieren stark mit dem jeweiligen speziellen Zeolith Materialtyp und den Temperatur- und Feuchteniveaus welche zur Adsorption bzw. Desorption verwendet wurden. Solange dem getrocknetem Zeolith keine Feuchtigkeit zugeführt wird hält dieser die Energie gespeichert, wodurch dieser Mechanismus ausgezeichnet für die Speicherung thermischer Energie über längere Zeiträume bei einem niedrigen Temperaturniveau geeignet ist.

Sorptionsspeicher können in zukünftigen, nachhaltigen Energiesystemen eine große Rolle spielen [2]. Ihre spezielle Fähigkeit Wärme auf einem niedrigen Temperaturniveau praktisch verlustfrei zu speichern ermöglicht beispielsweise die Konzeption von saisonalen Wärmespeichern. Diese werden dann in den Sommermonaten solarthermisch (z.B. mit Luftkollektoren) mit Heißluft getrocknet bzw. geladen um in den Wintermonaten durch gezielte Befeuchtung die Energie bei Bedarf wieder abzugeben. Effektiv wird dadurch die im Sommer

im Überschuss vorhandene und für Heizzwecke Großteils nicht benötigte Sonnenenergie für den Winter nutzbar gemacht.

Bevor Sorptionspeicher als Heimspeicher zur Anwendung kommen können ist noch viel Forschungs- und Entwicklungsarbeit notwendig. Eine konkrete Fragestellung (unter vielen) ist hierbei, mit welcher freigesetzten thermischen Energie bzw. mit welchem Temperaturprofil zu rechnen ist wenn dem Speicher Luft mit einer definierten Wasserdampfmenge und einem bestimmten Volumenstrom zugeführt wird. Die typische Herangehensweise, um diese Art von Fragestellung zu beantworten, ist eine kleine Materialmenge (wenige Einzelkörner) in einem sogenannten Sorptionsanalysator zu Vermessen. Dabei werden nach dem Prinzip der Thermogravimetrie Gleichgewichtszustände bei konstant gehaltener Temperatur und Feuchte aufgezeichnet. Die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf räumlich ausgedehnte Speicher mit mehreren kg an Sorptionsmaterial ist jedoch beschränkt, da gewisse Effekte wie z.B. die sich ausbreitende Reaktionsfront gar nicht beobachtet werden können.

In dieser Arbeit wurde im Gegensatz dazu ein einfacher (kostengünstiger) Laboraufbau konzipiert, welcher zur Charakterisierung eines offenen zylindrischen Speichers mit ca. 250g Sorptionsmaterial dient. Der Aufbau ist mit einer Befeuchtungsanlage und mit einer Beheizungsmöglichkeit ausgestattet um die dem Speicher zugeführte Luft zu konditionieren.

Sowohl zur Dimensionierung eines Sorptionspeichers für konkrete Anwendungen als auch zur Bestimmung der Betriebsweise und Auslegung von zugehörigen Regelsystemen sind mathematische Modelle hilfreich. Die Modellierung von Sorptionspeichern an sich ist ein aktives wissenschaftliches Thema [3], [4] und wird hier nicht näher betrachtet. Es wird allerdings ein bestehendes mathematisches Modell verwendet und an die gewonnenen Messdaten angepasst.

In den folgenden Kapiteln wird zunächst der Laboraufbau beschrieben, welcher zur Validierung von mathematischen Modellen verwendet werden kann. Es folgt die Beschreibung eines Modells welches im Anschluss mit Messdaten des Laboraufbaus abgeglichen wurde. Die Ergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung von Experiment und Simulation für Adsorptionsversuche (Befeuchten des Materials). Bei Desorptionsversuchen (Trocknen des Materials) wurde ebenfalls eine gute Übereinstimmung gefunden, allerdings sind hier noch weiterführende Untersuchungen notwendig.

## 2 Prüfstandsaufbau

Die schematische Darstellung eines zylindrischen Sorptionspeichers zeigt Abbildung 1. Hierbei handelt es sich um ein links und rechts luftdurchlässiges Rohr, durch welches der Eingangsluftstrom mit Temperatur  $T_{IN}$  und absoluter Feuchte  $x_{IN}$  gegeben in g/g trockener Luft und Massenstrom  $\dot{m}$  gelangt, mit dem Sorptionsmaterial reagiert und als Austrittsluftstrom mit der Temperatur  $T_{OUT}$  und absoluter Feuchte  $x_{OUT}$  den Speicher verlässt.



Abbildung 1: Schema Sorptionspeicher mit Eingangs- und Ausgangsgrößen

Das Sorptionsmaterial im Zylinder liegt in der Form von kugelförmigen Zeolith mit einem Durchmesser von ca. 2 – 4 mm vor. Ziel des entwickelten Prüfstandsaufbaues ist es, die drei relevanten Eingangsgrößen ( $T_{IN}$ ,  $x_{IN}$ ,  $\dot{m}$ ) soweit wie möglich unabhängig voneinander vorgeben zu können und die entsprechenden Ausgangsgrößen messtechnisch zu erfassen. Die konkreten Anforderungen des Versuchsaufbaus sind:

- Frei einstellbare absolute Feuchte des Eingangs-Luftstroms, wobei nur eine Befeuchtung der Umgebungsluft realisiert wird und keine Trocknung vorgesehen ist.
- Frei einstellbare Temperatur des Eingangs-Luftstromes bis max. 300°C, wobei nur eine Beheizung der Umgebungsluft realisiert wird und keine aktive Kühlung vorgesehen ist.
- Frei einstellbarer Massenstrom des Luftstroms durch variabel ansteuerbaren Lüfter
- Auslegung für eine Zeolith Menge von ca. 250g
- Computergesteuerte zyklische Messung aller relevanten Temperaturen und absoluter sowie relativer Feuchten mit kleiner Zykluszeit von wenigen Sekunden
- Unabhängige, zyklische gravimetrische Vermessung des Speichers während der Adsorption bzw. Desorption um auf die aufgenommene bzw. abgegebene Wassermenge schließen zu können.
- Vollautomatisierte Ansteuerung und Messung mit MATLAB/Simulink

Der nach diesen Vorgaben konstruierte Laboraufbau ist in Abbildung 2 dargestellt. Dabei gilt die Zuordnung

1. Variabel ansteuerbarer Radiallüfter
2. Luftdicht abgeschlossener Wasserbehälter, indem ein variabel ansteuerbarer Ultraschallvernebler Wasserdampf erzeugt
3. Sensorik zur Messung des Volumenstromes
4. Variabel ansteuerbares Heizelement mit 2200W Heizleistung
5. Behältnis zur Aufnahme des kugelförmigen Sorptionsmaterials, ca. 250g
6. Sensorik zur Messung der Ausgangsgrößen Temperatur und absolute Feuchte. Die Temperatur wird an zwei Stellen des Speichers gemessen: im unteren Drittel und unmittelbar am Luftaustritt

### 3 Messungen

Es wurden zwei unterschiedliche Kategorien von Messungen durchgeführt: Adsorptionsversuche und Desorptionsversuche.

#### 3.1 Messvorbereitungen

Adsorptionsversuche beruhen darauf, getrocknetes Material gezielt zu befeuchten. Um eine wohldefinierte Ausgangssituation herzustellen wurde das Material Zeolith 4A während eines Zeitraums von mindestens 10 Stunden in einem Laborofen bei 180°C in dünnen Lagen getrocknet, um einen gleichmäßigen Trocknungsgrad sicherzustellen. Anschließend wurde das Material luftdicht verpackt auf Umgebungstemperatur abgekühlt.

Bei den Desorptionsversuchen wurde das Sorptionsmaterial zunächst für einen Zeitraum von mindestens 10 Stunden großflächig ausgebreitet und es kommt dabei durch die Umgebungs-

bedingungen zur Adsorption. Das Material wurde dann luftdicht verpackt um für spätere Messungen verfügbar zu sein.

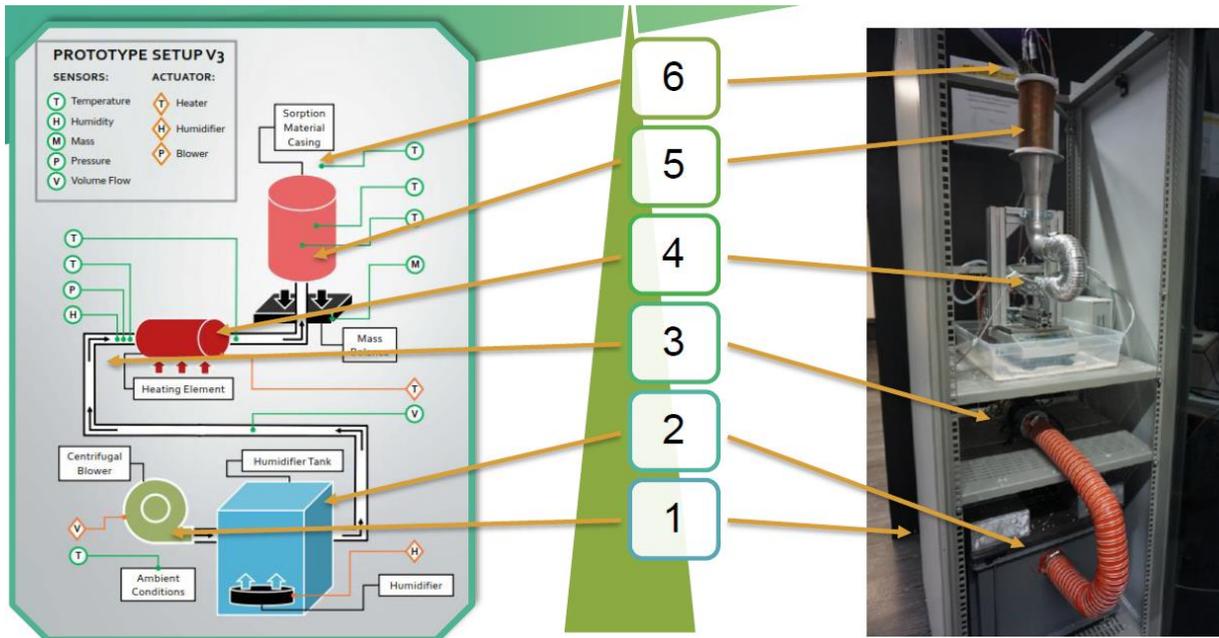


Abbildung 2: Laboraufbau: Schema (links) und tatsächlicher Aufbau (rechts)

### 3.2 Adsorptionsversuch

Ein typisches Resultat eines Adsorptionsversuches über eine Zeitraum von 80 Minuten ist in Abbildung 3 zu sehen.

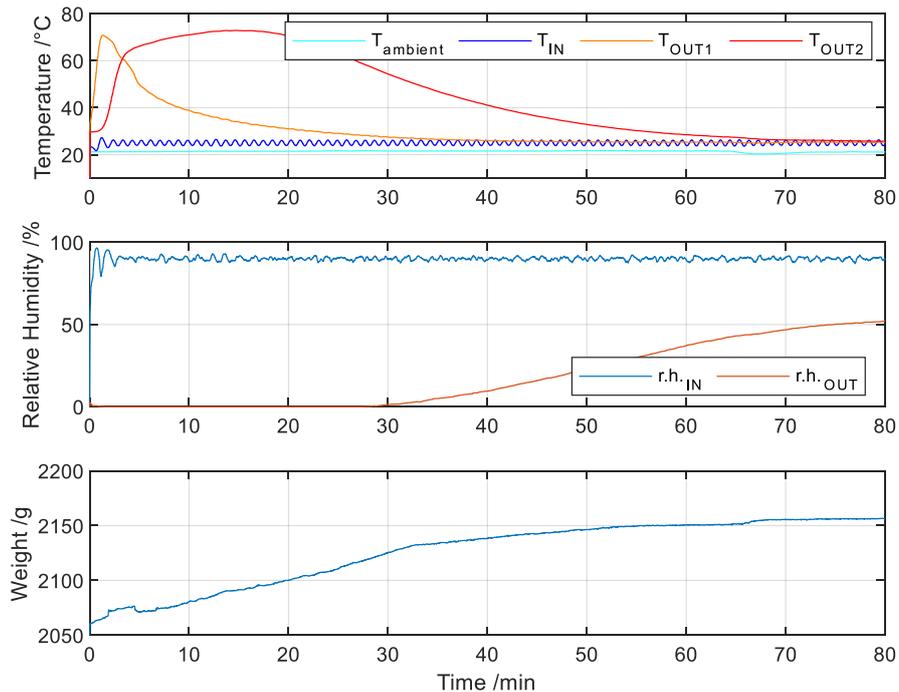


Abbildung 3: Exemplarische Messdaten bei der Adsorption mit 90% relativer Feuchte bei 25°C

Hierbei wurde ein Eingangsluftstrom mit 25°C und 90% relativer Feuchte vorgegeben. Im ersten Teilbild von oben sind die Temperaturen im Speicher erkennbar (gemessen an zwei unterschiedlichen Positionen, im unteren Drittel nahe Lufteintritt ( $T_{OUT1}$ ) und am Luftaustritt ( $T_{OUT2}$ )). Im zweiten Teilbild von oben erkennt man die gemessenen relativen Feuchten wobei  $r.h._{IN}$  die Feuchtigkeit beim Lufteintritt in den Speicher und  $r.h._{OUT}$  die Feuchtigkeit beim Luftaustritt des Speichers darstellt. Das dritte Teilbild zeigt die Zunahme des Gesamtgewichts (Speicher + Teile des Versuchsaufbaus stehen auf der Waage) infolge der Aufnahme von Feuchtigkeit durch den Zeolith.

### 3.3 Desorptionsversuch

Ein typisches Resultat eines Desorptionsversuches ist in Abbildung 4 zu sehen. Hierbei wurde die Eingangstemperatur  $T_{IN}$  mit 200°C eingestellt, wodurch sich im Speicher (durch Wärmeverluste an die Umgebung) stationär eine Temperatur von ca. 145°C (unten) – 165°C (oben) einstellt. Anhand der Gewichtsabnahme kann sehr schön der Trocknungsvorgang des Zeoliths nachvollzogen werden, welcher nach ca. 70 Minuten Großteils abgeschlossen ist. Des Weiteren ist am Verlauf der relativen Feuchtigkeit am Luftaustritt ( $r.h._{OUT}$ ) zu erkennen, dass speziell zu Beginn des Experiments große Mengen an Feuchtigkeit den Speicher verlassen, wobei die rel. Feuchte jedoch auch mit der steigenden Temperatur stark abnimmt.

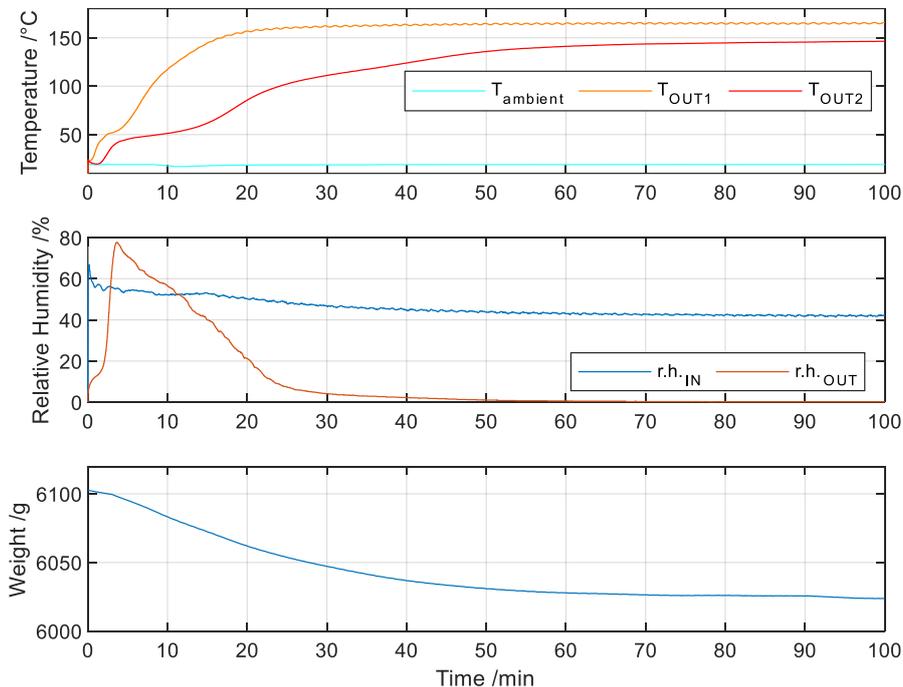


Abbildung 4: Exemplarische Messdaten bei der Desorption mit 200°C

## 4 Abgleich eines Modells mit Messungen

Im Folgenden werden die messtechnisch ermittelten Signale zur Anpassung der Parameter eines bestehenden Modells für Sorptionsspeicher verwendet. Das mathematische Modell basiert auf [6] bzw. der Implementierung in [4] und unterliegt der Grundannahme einer eindimensionalen Betrachtung entlang der Zylinderachse, d.h. radiale Verteilungen werden nicht berechnet. Die Zylinderlänge wird in eine (kleine) Anzahl von Abschnitten unterteilt (diskretisiert) für die jeweils eine Energiebilanz und eine Beladungsbilanz zu linearen, gewöhnlichen Differentialgleichungen führt. Die Reaktionskinetik des Sorptionsmaterials wird anhand eines *linear driving force* Ansatzes modelliert.

Eine Vielzahl an Modellparametern wie Abmessungen, spezifische Wärmekapazitäten und einige Stoffparameter können direkt an den Laboraufbau bzw. das Medium Luft angepasst werden. Andere Modellparameter wie z.B. die Adsorptionswärme wiederum können nur durch messtechnische Versuche effizient ermittelt werden. Dieser Parameter legt fest, wieviel Energie pro kg aufgenommener Wassermenge vom Zeolith abgegeben wird.

### 4.1 Strategie zur Parameterbestimmung

Es wurde versucht die unbekanntenen Modellparameter dahingehend anzupassen, dass die Abweichung zwischen der gemessenen Temperatur  $T_{OUT}$  und der vom mathematischen Modell berechneten Temperatur  $\hat{T}_{OUT}$  so gering wie möglich ist. Da zwei unterschiedliche Ausgangstemperaturen gemessen wurden (im unteren Dritten und am Luftaustritt) wurde das Simulationsmodell mit drei Abschnitten entlang der Zylinderachse diskretisiert, wodurch aus der Simulation Temperaturen in den unteren beiden Dritteln und am Luftaustritt verfügbar sind. Der Fehler zwischen Messung und Modell wurde folgendermaßen definiert

$$e(\theta) = \sum_{k=1}^N (T_{OUT1,k} - \hat{T}_{OUT1,k}(\theta))^2 + \sum_{k=1}^N (T_{OUT2,k} - \hat{T}_{OUT2,k}(\theta))^2$$

wobei der Index  $k$  den jeweiligen Zeitschritt darstellt und der Parametervektor  $\theta$  die Abhängigkeit der Modellausgänge von den Modellparametern ausdrückt. Die Modellparameter werden nun so bestimmt, dass der Fehler  $e$  so klein wie möglich wird, also

$$\theta^* = \arg \min_{\theta} e(\theta)$$

In einem ersten Schritt wurde die Minimierung anhand mehrerer Simulationsdurchläufe mit geänderten Parameterwerten durchgeführt und jeweils der Fehler  $e$  berechnet. Jener Parametersatz welcher den kleinsten Fehler lieferte wurde schlussendlich im angepassten Modell verwendet. Die Adsorptionswärme  $h_{ads}$  wurde in einem Wertebereich von 2400 – 3800 kJ/kg in 100er Schritten variiert, während der Luftmassenstrom im Bereich von 18 – 27.5 kg/h in 0.25 Schritten variiert wurde. Der Luftmassenstrom sollte im Laboraufbau messtechnisch erfasst werden, aktuell konnte die Messeinrichtung allerdings noch nicht operativ eingesetzt werden weshalb der Luftmassenstrom mitgeschätzt wird.

Die Ergebnisse der Fehlerberechnung sind in der Abbildung 5 dargestellt. Es zeigt sich (mit der Ausnahme von 3 Fällen) eine generelle konvexe Abhängigkeit der Zielfunktion von den Modellparametern. In den 3 Ausnahmen könnte durch eine Wahl einer höheren Genauigkeit (Schrittweite) bei der numerischen Simulation ein Wert, der dem generellen Trend entspricht

erhalten werden. Aus der Abbildung ist ersichtlich, dass die Parameterwerte  $h_{ads} = 3600$  kJ/kg und  $\dot{m} = 23.5$  kg/h die bestmögliche Übereinstimmung zwischen Modell und Messung ermöglichen. Diese Parameteranpassung wurde mit den Messdaten aus einem Adsorptionsversuch mit  $T_{IN} = 25^\circ\text{C}$  und  $x_{IN} = 50\%$  r.f. durchgeführt.

## 4.2 Modellvalidation

Die Abbildung 6 zeigt einen graphischen Vergleich zwischen den gemessenen Temperaturen und den simulierten Temperaturen mit dem abgestimmten Modell. In diesem Fall wurde sowohl für die Parameterbestimmung als auch für den Vergleich derselbe Datensatz verwendet. Im Gegensatz dazu zeigt Abbildung 7 eine echte Validation: zur Parameterbestimmung wurde ein Adsorptionsdatensatz mit einer relativen Feuchte von 50% verwendet, wohingegen für den gezeigten Vergleich ein Datensatz mit 90% relativer Feuchte gewählt wurde.

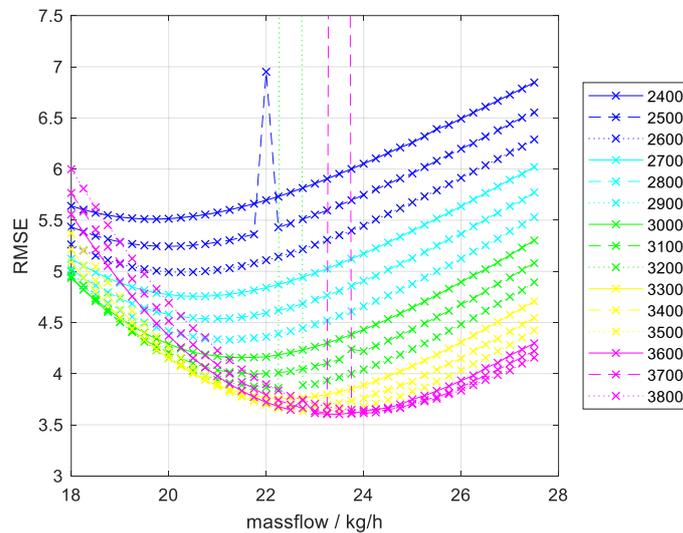


Abbildung 5: Fehler zwischen Messung und Modell bei unterschiedlichen Modellparametern  $h_{ads}$  (Liste rechts)

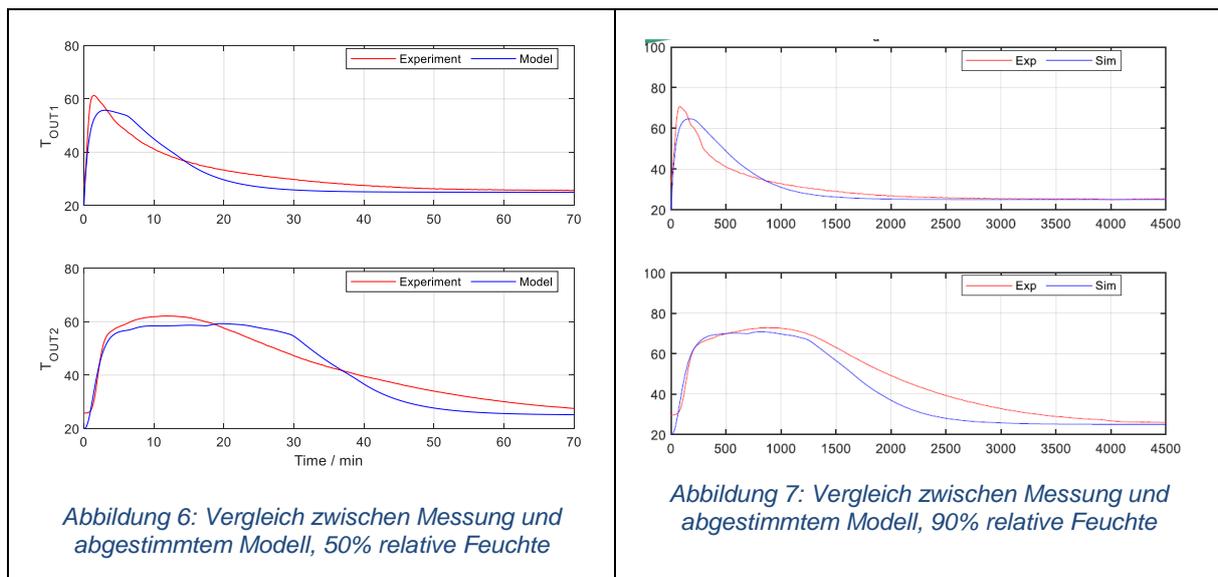


Abbildung 6: Vergleich zwischen Messung und abgestimmtem Modell, 50% relative Feuchte

Abbildung 7: Vergleich zwischen Messung und abgestimmtem Modell, 90% relative Feuchte

## 5 Erkenntnisse

Es hat sich gezeigt, dass mit relativ einfachen und kostengünstigen Mitteln ein Prüfstand aufgebaut werden kann, der es erlaubt die Eingangsparameter eines Luftstromes (Temperatur, Feuchte, Volumenstrom) eines Versuchs-Sorptionsspeichers mit ca. 250g Zeolith in weiten Bereichen mit ausreichender Genauigkeit vorzugeben und die Ausgangsparameter (Temperatur und Feuchte) des Austrittsluftstromes zu ermitteln.

Des Weiteren wurde durch die Anpassung eines Simulationsmodells an die durchgeführten Messungen eine prinzipiell gute Übereinstimmung zwischen Modell und Messung für Adsorptionsversuche gefunden. Es ist denkbar die Übereinstimmung weiter zu verbessern, indem anstelle der verwendeten ad-hoc Methode ein systematisches Optimierungsverfahren angewendet wird, welches neben der Adsorptionswärme und des Massenstromes auch noch weitere Modellparameter anpasst.

## 6 Danksagung

Dieses Projekt wurde mit Forschungsförderungsmitteln des Landes Oberösterreich finanziert.

## 7 Referenzen

- [1] N. Yu, R. Z. Wang, L. W. Wang, „Sorption thermal storage for solar energy,“ *Progress in Energy and Combustion Science*, vol.39, pp.489-514, 2013.
- [2] B. Zettl, H. Kirchsteiger, „An open sorption Heat Storage Application“. In Proc. ISEC International Sustainable Energy Conference, pp 605-611, 2018
- [3] Mette, B., „Experimentelle und numerische Untersuchungen zur Reaktionsführung thermochemischer Energiespeicher,“ PhD Thesis, Universität Stuttgart, Institut für Thermodynamik und Wärmetechnik, 2014
- [4] N. Daborer-Prado, „Modeling and Simulation of an Innovative Domestic Sorption Storage System,“ Master Thesis, University of Applied Sciences Upper Austria, 2019.
- [5] Zettl, B.; Englmaier, G. and Steinmaurer, G., „Development of a revolving drum reactor for open-sorption heat storage processes,“ *Applied Thermal Engineering*, vol. 70, pp.42-49, 2014.
- [6] B. Mette, H. Kerskes, H. Drück, H. Müller-Steinhagen, „Experimental and Numerical Investigations on the Water Vapor Adsorption Isotherms and Kinetics of Binderless Zeolite 13X,“ *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol.71, pp.555-561, 2014