

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. Februar 2008 (14.02.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/017516 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation:
Nicht klassifiziert
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/007148
- (22) Internationales Anmeldedatum:
13. August 2007 (13.08.2007)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2006 037 528.9 11. August 2006 (11.08.2006) DE
10 2006 043 672.5
18. September 2006 (18.09.2006) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.** [DE/DE]; Hansastr. 27c, 80686 München (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BROVCHENKO, Ivan** [UA/DE]; Hohe Eiche 17, 44892 Bochum (DE). **OLEINIKOVA, Alla** [UA/DE]; Hohe Eiche 17, 44892 Bochum (DE). **GEIGER, Alfons** [DE/DE]; Markbauernstr. 23, 44267 Dortmund (DE). **SCHMIDT, Ferdinand** [DE/DE]; Flauserstrasse 13, 79102 Freiburg (DE).
- (74) Anwalt: **PFENNING, MEINIG & PARTNER GBR**; Theresienhöhe 13, 80339 München (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

(54) Title: ADSORBER AND ITS USE IN HEAT ACCUMULATORS AND HEAT PUMPS, OR REFRIGERATORS

(54) Bezeichnung: ADSORBENS UND DESSEN VERWENDUNG IN WÄRMESPEICHERN UND WÄRMEPUMPEN BZW. KÄLTEMASCHINEN

(57) Abstract: The invention relates to an adsorber having a porous carrier structure, the pore walls of which are coated using a material showing a temperature induced, reversible switching of the surface properties from hydrophilic to hydrophobic behavior, wherein the hydrophobicity grows with increasing temperature.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Adsorbens mit einer porösen Trägerstruktur, deren Porenwände mit einem Material beschichtet sind, das ein temperaturinduziertes, reversibles Umschalten der Oberflächeneigenschaften von hydrophilem zu hydrophobem Verhalten zeigt, wobei die Hydrophobizität bei steigender Temperatur zunimmt.



WO 2008/017516 A2

Adsorbens und dessen Verwendung in Wärmespeichern
und Wärmepumpen bzw. Kältemaschinen

5 Die Erfindung betrifft ein Adsorbens mit einer porösen Trägerstruktur, deren Porenwände mit einem Material beschichtet sind, das ein temperaturinduziertes, reversibles Umschalten der Oberflächeneigenschaften von hydrophilem zu hydrophobem Verhalten zeigt, wobei die Hydrophobizität bei steigender Temperatur
10 zunimmt. Verwendung findet das erfindungsgemäße Adsorbens in Wärmespeichern und Wärmepumpen sowie in Kältemaschinen.

15 Adsorptionswärmespeicher bieten die Möglichkeit einer nahezu verlustfreien Speicherung von Wärme, insbesondere im Temperaturbereich bis 250 °C, über lange Zeiträume. Ein Bedarf an solchen Langzeit-Wärmespeichern besteht insbesondere im Zusammenhang mit der solarthermischen Gebäudeheizung in Erdregionen mit
20 starker jahreszeitlicher Schwankung der solaren Ein-

strahlung, d.h. in allen äquatorfernen Regionen. Hier fällt im Jahresverlauf das größte Angebot der Solarwärme aus thermischen Kollektoren in den Sommer, der Heizwärmebedarf jedoch überwiegend in den Winter. Im Sinne des Aufbaus einer nachhaltigen Energieversorgung, die verstärkt auf erneuerbare Energiequellen setzt, ist die saisonale Wärmespeicherung für die Gebäudeheizung wünschenswert und ist Voraussetzung zur Erreichung hoher solarer Deckungsanteile bei der solarthermischen Gebäudeheizung.

Die Wärmespeicherung im Temperaturbereich bis ca. 250 °C ist auch für viele andere Anwendungen ein wichtiges Thema. So besteht z.B. bei der dezentralen Stromerzeugung in Anlagen mit Kraft-Wärme-Kopplung (KWK) typischerweise das Problem unterschiedlicher zeitlicher Bedarfsprofile für Strom und Wärme. Um diese Anlagen stromgeführt betreiben zu können und die erzeugte Wärme nutzen zu können, muss diese Wärme zwischengespeichert werden, bis sie gebraucht wird. Dazu werden Wärmespeicher mit hoher Energiedichte und hoher Effizienz, d.h. geringen Wärmeverlusten, benötigt.

Eine aus dem Stand der Technik bekannte Variante basiert darauf, dass die Temperaturabhängigkeit der Wasserabsorption in porösen Materialien zur Wärmespeicherung genutzt wird. Allerdings stellt hierbei neben ungeeigneten Druckbedingungen ein flacher Temperaturverlauf der Adsorptionsisobaren eine wesentliche Einschränkung für die technische Anwendung dieser Variante dar. Ursache hierfür ist das Verschmieren des Kapillarkondensations/Kapillarevaporations-Übergangs, d.h. eines Flüssigkeit-Gas-Phasenübergangs innerhalb der Poren, aufgrund breiter Porengrößenverteilung und einer hohen Heterogenität der Porenober-

fläche. Dies führt dazu, dass die Kapillarkondensation bzw. Kapillarevaporation bei Temperaturen und Drücken stattfindet, die stark von der Porengröße abhängen.

5

Für die Anwendung in Adsorptionswärmepumpen und -kältemaschinen bestehen vergleichbare Anforderungen an das Adsorbens wie für Wärmespeicher. Auch hier ist gegenüber aus dem Stand der Technik bekannten Adsorbentien ein größerer Beladungsumsatz in einem engen Temperaturbereich (bei konstantem Druck) wünschenswert.

10

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Adsorbentien bereitzustellen, die diese aus dem Stand der Technik bekannten Nachteile nicht aufweisen und einen Temperatur-induzierten Flüssigkeit-Gas-Phasenübergang in einem engen Temperatur- und Druckintervall ermöglichen. Für die Anwendung in Adsorptionswärmepumpen und -kältemaschinen sollen zudem Adsorbentien bereitgestellt werden, die bauliche Vereinfachungen der Maschinen ermöglichen und es insbesondere erlauben, den Kondensator als separates Bauteil einzusparen.

15

20

25

Diese Aufgabe wird durch das Adsorbens mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst. In den Ansprüchen 13 und 16 werden erfindungsgemäße Verwendungen genannt. Die weiteren abhängigen Ansprüche zeigen vorteilhafte Weiterbildungen auf.

30

Erfindungsgemäß wird ein Adsorbens bereitgestellt, das eine poröse Trägerstruktur aufweist, wobei die Porenwände mit mindestens einem Polymer, Oligomer und/oder Blends hiervon beschichtet sind. Die Beschichtung ermöglicht dabei ein Temperatur-induzier-

35

tes, reversibles Umschalten der Oberflächeneigenschaften von hydrophilem zu hydrophobem Verhalten, wobei die Hydrophobizität bei steigender Temperatur zunimmt.

5

Die Möglichkeit, die Hydrophilie bzw. Hydrophobie der Porenwände zu verändern, eröffnet einen Weg für eine kontrollierte Kondensation und Verdampfung von Wasser in porösen Materialien. Veränderte Benetzungseigenschaften der Porenwände können durch chemische Behandlung, durch Bestrahlung und durch Temperaturvariation erreicht werden. Letzteres kann durch Belegung der Oberflächen mit einem dünnen Film der erfindungsgemäßen Beschichtung erreicht werden, die mit zunehmender Temperatur einen reversiblen Übergang zeigt, der die Eigenschaften der Oberfläche von hydrophil nach hydrophob umschaltet.

10

15

20

Das erfindungsgemäße Adsorbens zeigt eine sprunghafte Veränderung des Kontaktwinkels eines darauf liegenden Wassertropfens, wenn eine definierte Temperatur überschritten wird. Wird ein Kontaktwinkel von etwa 90° erreicht, so erfolgt die Umschaltung von Kapillarkondensation zu Kapillarevaporation.

25

30

Das erfindungsgemäße Adsorbens zeichnet sich gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten Materialien insbesondere dadurch aus, dass der Flüssig-Gas-Phasenübergang in den Poren trotz der unterschiedlichen Porengröße in einem engen Temperatur- und Druckintervall synchron abläuft.

35

Das erfindungsgemäße Adsorbens ermöglicht eine effiziente Wärmeaufnahme und -abgabe in einem schmalen, technisch vorteilhaften Temperatur- und Druckbereich durch Ausnutzung des Flüssig-Gas-Phasenübergangs in

hinreichend harten porösen Materialien. Die Lage des
sprunghaften Kapillarkondensation/-evaporations-
Übergangs bezüglich Temperatur und Druck kann durch
eine entsprechende Wahl des Beschichtungsmaterials
eingestellt werden.

Durch die schaltbare Oberfläche der Porenwände bei
Erhöhung der Temperatur von hydrophilem zu hydropho-
bem Verhalten wird die Entleerung der Poren bereits
bei geringerer Ausheiztemperatur und damit geringerem
Temperaturschub erreicht. Auch hier kann die Tempera-
tur der Entleerung durch die Wahl des Beschichtungs-
materials eingestellt werden.

Ein weiterer wichtiger Vorteil ist es, dass der Wär-
mespeichereffekt bei dem erfindungsgemäßen Adsorbens
im Wesentlichen auf der Kondensationsenthalpie und
nicht auf der Wechselwirkungsenergie mit den Poren-
wänden beruht.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden
Erfindung enthält die Beschichtung der Porenwände
mindestens ein LCST-Polymer. Dieses ist besonders be-
vorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus N-
substituierten Poly(meth)acrylamiden, Poly(N-Vinylca-
prolactam), Polyalkylenoxiden, Polyalkylenglykolen,
Poly(vinylalkylether), Hydroxyalkylcellulosen sowie
deren Copolymeren oder Blends.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält
die Beschichtung mindestens ein denaturierbares Bio-
polymer, insbesondere aus der Gruppe der Peptide.

Das Beschichtungsmaterial kann so gewählt werden,
dass die Hydrophobizität stetig mit steigender Tempe-
ratur zunimmt. Ebenso ist es aber auch möglich, dass

die Hydrophobizität in einem engen Temperaturbereich sprunghaft ansteigt.

Die Schichtdicke der Beschichtung hängt stark von dem verwendeten Beschichtungsmaterial ab. Die Schichtdicke wird dabei durch die verwendeten Polymer- bzw. Oligomerketten bestimmt. Durch Hydratation kann sich die Schichtdicke um etwa den Faktor 2 vergrößern. Die minimale Schichtdicke liegt dabei im trockenen, d.h. wasserfreien Zustand bei etwa 15 Å, z.B. in dem Fall, wenn kleine Peptide als Beschichtungsmaterial eingesetzt werden. Die maximale Schichtdicke wird durch die Porengröße des verwendeten Trägermaterials limitiert. Die obere Schichtdicke liegt somit bei etwa 200 Å.

Die Trägerstruktur kann vorzugsweise ausgewählt sein aus der Gruppe poröser Silicagläser oder poröser Kohlenstoffe, wie z.B. Aktivkohle. Die mittlere Porengröße des Trägermaterials sollte in einem Bereich sein, der ein ausreichendes Porenvolumen nach der Beschichtung ermöglicht. Daher sollte die mittlere Porengröße mindestens 50 Å betragen. Dies schließt nicht aus, dass auch Poren mit kleineren Durchmessern in der Trägerstruktur vorliegen, die dann aber nicht für eine Wassereinlagerung zur Verfügung stehen. Eine obere Grenze der mittleren Porengröße liegt bei 2000 Å, da oberhalb dieser Porengröße aufgrund der Metastabilität Probleme bei der Verdampfung auftreten, so dass der Verdampfungsprozess zu viel Zeit in Anspruch nimmt.

Die Porosität der Trägerstruktur sollte möglichst hoch sein. Für gängige Trägerstrukturen, wie Silicagläser oder Aktivkohlen, liegt diese in einem Bereich von 0,2 bis 0,6 cm³/g.

Die spezifische Oberfläche der Trägerstruktur liegt vorzugsweise in einem Bereich von 100 bis 1000 m²/g.

5 Verwendung findet das erfindungsgemäße Adsorbens in Wärmespeichern, insbesondere zur Adsorption von Wasser.

10 Ebenso findet das erfindungsgemäße Adsorbens Verwendung in Wärmepumpen und Kältemaschinen. In diesen Anwendungen bietet das erfindungsgemäße Adsorbens den großen Vorteil, dass oberhalb einer Schwellentemperatur das Adsorbens hydrophob ist und somit kein Temperaturschub für die Desorption mehr erforderlich ist.

15 Die Kondensation kann dann direkt an der Adsorbensoberfläche erfolgen und die Kondensationswärme dem Desorptionsprozess direkt wieder zugeführt werden, so dass kein Kondensator als separates Bauteil mehr erforderlich ist. Dadurch wird die Komplexität der Anlage reduziert und es werden einfachere hydraulische Verschaltungen sowie eine vereinfachte Betriebsführung möglich (insbesondere in Anlagen mit mehreren Adsorbern).

25 Anhand der nachfolgenden Figuren soll der erfindungsgemäße Gegenstand näher erläutert werden, ohne diesen auf die hier gezeigten speziellen Ausführungsformen einschränken zu wollen.

30 Fig. 1 zeigt anhand eines Diagramms die Abhängigkeit des Dampfdrucks von Wasser von der Temperatur bei aus dem Stand der Technik bekannten Adsorbentien.

35 Fig. 2 zeigt anhand eines Diagramms die Abhängigkeit des Dampfdrucks von Wasser von der Temperatur von erfindungsgemäßen Adsorbentien.

Fig. 3 zeigt ein μ -T-Phasendiagramm von Bulk-Wasser und Wasser in zylindrischen Poren.

5 Fig. 4 zeigt ein Diagramm, das einen Gas-Flüssig-Phasenübergang in zwei Poren unterschiedlicher Hydrophilie zeigt.

10 Anhand von Fig. 1 wird der Dampfdruck von Wasser mit aus dem Stand der Technik bekannten porösen Materialien in Abhängigkeit von der Temperatur gezeigt. Hierbei bedeuten:

- 1 Bulk-Wasser
- 15 2 Wasser in großen Poren
- 3 Wasser in kleinen Poren
- 4 Porengrößenverteilung
- 5 Arbeitsbereich

20 Die Materialien besitzen hierbei eine temperaturunabhängige Hydrophilie der Porenwände. Die Poren füllen sich mit der Flüssigkeit, wenn diese im Gleichgewicht mit gesättigtem Dampf von Bulk-Wasser steht. Ein Trocknen der Poren durch Erwärmen, d.h. eine Bewegung
25 im Diagramm von links nach rechts, kann nur bei Drücken unterhalb des Dampfdrucks der Bulk-Flüssigkeit erfolgen. Dies ist durch den gestrichelten Bereich im Diagramm verdeutlicht. Der Flüssigkeits-Dampf-Übergang ist hier wegen der breiten Porengrößenverteilung in realen Materialien stark verbreitert. Dies
30 begrenzt die Anwendbarkeit poröser Materialien für die Wärmespeicherung.

35 In Fig. 2 ist ein zu Fig. 1 entsprechendes Diagramm für ein erfindungsgemäßes Adsorbens dargestellt. Hierin bedeutet:

- 6 Bulk-Wasser
- 7 Große Poren
- 8 Kleine Poren
- 5 9 Große, hydrophobe Poren
- 10 10 Große, hydrophile Poren

Dieses zeigt eine mit steigender Temperatur zunehmende Hydrophobie. In Fig. 2 ist dies daran zu erkennen, dass das chemische Potential des Wassers in den Poren des Adsorbens mit der hydrophilen/hydrophoben Beschichtung ab einer bestimmten Temperatur höher als das chemische Potential von flüssigem Wasser (als Bulk-Phase) bei derselben Temperatur ist. Die Wassermoleküle bilden dann bevorzugt Wassertropfen außerhalb des Adsorbens und verbleiben nicht in den Poren des Adsorbens. Die Poren sind bei tiefen Temperaturen und Sättigungsdampfdruck der Bulk-Flüssigkeit gefüllt, bis die Wechselwirkung zwischen Wasser und Porenwand bei Erwärmung einen Schwellenwert überschreitet. Im vorliegenden Diagramm ist dieser Schwellenwert bei etwa 350 K. der Schwellenwert U_c der Potentialtiefe liegt bei -1 kcal/mol, was einer Oberflächenhydrophobizität zwischen derjenigen von Kohlenstoff und Kohlenwasserstoffen entspricht. Eine Leerung der Poren kann durch Erwärmung bei Sättigungsdampfdruck oder darunter erreicht werden, d.h. im vorliegenden Fall durch eine Erwärmung dieser 350 K. Wenn U den Schwellenwert erreicht, wird nahezu gleichzeitig in Poren aller Größen ein scharfer Flüssig-Gas-Phasenübergang ein.

Das in Fig. 2 dargestellte und zuvor beschriebene Phänomen bedeutet für die Anwendung des Adsorbens in Kältemaschinen, dass der aus dem Adsorbens austretende Dampf noch innerhalb des Adsorbens kondensieren

würde. Wenn dies schon an der Oberfläche des Adsorbens, das als Pellet oder als Schicht z.B. auf einer Wärmetauscher-Oberfläche vorliegen kann, geschieht, wird die Kondensationswärme dem Adsorbens direkt wieder zugeführt, d.h. die Wärmemenge, die zur Desorption über den Wärmetauscher zugeführt werden muss, wird stark reduziert. Bei Adsorbentien mit Hydrophil-/Hydrophob-Übergang wird so der zur Desorption benötigte Temperaturschub 0, d.h. Desorption und Kondensation erfolgen auf demselben Temperatur-Niveau, wodurch die Kondensationswärme direkt zur Desorption genutzt werden kann. Bei der Adsorption bei niedriger Temperatur ist trotzdem ein gewisser Temperaturhub nutzbar, da das Adsorbens bei niedriger Temperatur hydrophil ist und somit zu einer Dampfdruckabsenkung gegenüber Bulk-Wasser führt. Im Hinblick auf die Energiebilanz einer Kältemaschine unter Verwendung des erfindungsgemäßen Adsorbens ist festzustellen, dass als Wärmestrom auf dem mittleren Temperatur-Niveau, d.h. aus dem System heraus, nur noch die Adsorptionswärme existiert. Diese Wärmemenge muss der Summe aus Verdampfungswärme und Desorptionswärme, die ins System hineinfließen, entsprechen. Da die Desorptionswärme aufgrund des Verbleibs der Kondensationswärme im Adsorber sehr gering wird, lässt sich so ein sehr hoher Wirkungsgrad (COP) erreichen. Dieser liegt deutlich näher am COP des Carnot-Prozesses als für aus dem Stand der Technik bekannte Adsorbentien.

Im Hinblick auf Kältemaschinen sind auch die Wärmemengen, die bei einem isosteren Aufheizen und Abkühlen aufgewendet werden müssen bzw. frei werden, von großer Bedeutung. Beim isosteren Aufheizen erfolgt ein Phasenübergang des erfindungsgemäßen Adsorbens, d.h. die Molekülketten kollabieren und verknollen sich. Dies führt zu einer hohen effektiven Wärmekapa-

5 zität des Adsorbens, d.h. die „sensible“ Wärme, die einen Phasenwechselenthalpie, aber keine sorptive Enthalpie aufweist, ist deutlich größer als üblich. Dies führt dazu, dass eine Kältemaschine mit dem erfindungsgemäßen Adsorbens auf einen Kondensator verzichten kann, so dass an den Rückkühler nur noch die Adsorptionswärme abgeführt werden muss. Dies bringt den Vorteil mit sich, dass die hydraulische Verschaltung und die Betriebsführung einer Kältemaschine so
10 deutlich vereinfacht werden kann.

15 In Fig. 3 ist ein μ -T-Phasendiagramm von Bulk-Wasser und Wasser in zylindrischen Poren, die aus Simulationsrechnungen erhalten wurden, dargestellt.

20 Im Gleichgewicht mit Bulk-Wasser bei Sättigungsdampfdruck füllen sich die kohlenstoffartigen Poren, dargestellt durch die Punkte unterhalb der durchgezogenen Linie mit Flüssigkeit, wohingegen die hydrophoben Poren, dargestellt durch die Punkte oberhalb der durchgezogenen Linie mit Wasserdampf gefüllt sind. Die durchgezogene Linie gibt das chemische Potential von Bulk-Wasser an der Gleichgewichtslinie an. Die Punkte zeigen das chemische Potential des Wassers bei Flüssigkeits-Gas-Phasengleichgewicht in verschiedenen Zylinderporen.
25

30 Im Gleichgewicht mit Wasserdampf beim Sättigungsdampfdruck der Bulk-Flüssigkeit sind die kohlenstoffartigen Poren ($U=-1,9$ kcal/mol) mit Flüssigkeit gefüllt, die Kohlenwasserstoff-Poren ($U=-0,4$ kcal/mol) mit Wasserdampf. Wenn die Hydrophobizität der Porenwände mit der Temperatur zunimmt, verdampft die Flüssigkeit in den Poren durch einen Phasenübergang. Dies geschieht, wenn sich die Tiefe des Wasser-Wand-
35

Wechselwirkungspotentials U von $-1,9$ auf $-0,4$ kcal/mol ändert.

5 Fig. 4 zeigt anhand eines Diagramms den Gas-Flüssig-Phasenübergang in zwei Poren unterschiedlicher Hydrophilie. Die hier dargestellten Linien bezeichnen die Adsorptionsisothermen. Der Übergang geschieht bei $p = p_0$, wenn das chemische Potential U_0 etwa $-1,0$ kcal/mol beträgt.

10 Die Figuren 3 und 4 verdeutlichen folgendes Phänomen. Wenn die Hydrophilie der Porenwände mit zunehmender Temperatur abnimmt und die Wechselwirkungsstärke mit den Wassermolekülen unter -1 kcal/mol fällt, sollte
15 eine Kapillarevaporation in den Poren aller Größen simultan einsetzen. Ein solches synchrones Verhalten kann durch die Beschichtung der Porenwände mit temperaturschaltbaren Materialien erreicht werden. Solche Beschichtungsmaterialien können unter den Substanzen
20 gefunden werden, die in wässriger Lösung ein Temperatur-induziertes Entmischungsverhalten zeigen, da diese auch bei der Verwendung als Beschichtungsmaterial einen temperatur-induzierten Anstieg der Hydrophobizität erwarten lassen, was z.B. an einem temperatur-abhängigen Kontaktwinkel von Wassertropfen auf planaren beschichteten Oberflächen erkennbar ist. Ein Material, das in diesem Zusammenhang besonders geeignet
25 ist, ist PNIPAM. Aber auch verschiedene Blockcopolymere sind hierfür bevorzugt einsetzbar.

30 Hinsichtlich einer Kältemaschine kann der geringe Temperaturhub ein Problem darstellen. In Fig. 4 ist der Beladungsverlauf über den relativen Dampfdruck für eine hydrophile und eine hydrophobe Zylinderpore
35 gezeigt. Die hydrophobe Pore wird erst bei einem relativen Dampfdruck größer 1 beladen, was zur Kapil-

lar-Verdampfung und Kondensation auf der Oberfläche des Adsorbens führt. Die hydrophile Pore wird in diesem Beispiel in Fig. 4 bei einem relativen Dampfdruck von ca. 0,55 beladen. Dies entspricht einem maximalen Temperaturhub von 10 bis 13 K. Um möglichst große Temperaturhübe realisieren zu können, wird die hydrophil/hydrophob schaltende Polymerschicht so modifiziert, dass die Kapillarkondensation im hydrophoben Zustand bei einem relativen Dampfdruck möglichst knapp über 1 erfolgt, d.h. nur schwach hydrophobes Verhalten zeigt, und die Kapillarkondensation im hydrophilen Zustand schon bei möglichst niedrigem relativem Dampfdruck erfolgt. Bleibt der Temperaturhub trotz Modifizierung der Polymerschicht zu klein, kann eine Kaskadierung mehrerer Adsorber mit Materialien unterschiedlicher Schalt-Temperaturen der Polymeren einen höheren Temperaturhub des Gesamtsystems ermöglichen. Die Adsorptionswärme des Adsorbens mit der niedrigen Schalt-Temperatur des Polymers wird dann dem Verdampfer für einen Adsorber mit höherer Schalt-Temperatur des Polymers zugeführt, wodurch der nutzbare Temperaturhub gesteigert wird.

Patentansprüche

- 5 1. Adsorbens enthaltend eine poröse Trägerstruktur,
wobei die Porenwände mit mindestens einem Poly-
mer, Oligomer und/oder deren Blends beschichtet
sind und diese Beschichtung ein temperaturindu-
ziertes reversibles Umschalten der Oberflächen-
10 eigenschaften von hydrophilem zu hydrophobem
Verhalten zeigt, wobei die Hydrophobizität bei
steigender Temperatur zunimmt.
2. Adsorbens nach Anspruch 1,
15 dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung
mindestens ein LCST-Polymer enthält.
3. Adsorbens nach dem vorhergehenden Anspruch,
20 dadurch gekennzeichnet, dass das LCST-Polymer
ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus
N-substituierten Poly(meth)acrylamiden, Poly(N-
Vinylcaprolactam), Polyalkylenoxiden, Polyalky-
lenglykolen, Poly(vinylalkylether), Hydroxyal-
kylcellulosen sowie deren Copolymeren oder
25 Blends.
4. Adsorbens nach einem der vorhergehenden Ansprü-
che,
30 dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung
mindestens ein denaturierbares Biopolymer ent-
hält.

5. Adsorbens nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass das Biopolymer ausgewählt ist aus der Gruppe der Peptide.
- 5 6. Adsorbens nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrophobizität stetig mit der Temperaturerhöhung steigt.
- 10 7. Adsorbens nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrophobizität in einem engen Temperaturbereich sprunghaft ansteigt.
- 15 8. Adsorbens nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung eine Schichtdicke im Bereich von 15 Å bis 200 Å aufweist.
- 20 9. Adsorbens nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Trägerstruktur ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus porösen Silikagläsern und porösen Kohlenstoffen, insbesondere Aktivkohle.
- 25 10. Adsorbens nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Trägerstruktur eine mittlere Porengröße im Bereich von 50 Å bis 30 2000 Å aufweist.

- 5 11. Adsorbens nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
 dadurch gekennzeichnet, dass die Trägerstruktur
 eine Porosität im Bereich von 0,2 bis 0,6 cm³/g
 aufweist.
- 10 12. Adsorbens nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
 dadurch gekennzeichnet, dass die Trägerstruktur
 eine spezifische Oberfläche von mindestens 100
 bis 1000 m²/g aufweist.
- 15 13. Verwendung des Adsorbens nach einem der vorher-
 gehenden Ansprüche in Wärmepumpen und Wärmespei-
 chern.
14. Verwendung nach dem vorhergehenden Anspruch zur
 Adsorption von Wasser.
- 20 15. Verwendung nach einem der Ansprüche 11 oder 12,
 dadurch gekennzeichnet, dass durch Funktionali-
 sierung des mindestens einen Polymers die Tempe-
 ratur für das Umschalten und/oder der Kontakt-
 winkel eingestellt wird.
- 25 16. Verwendung des Adsorbens nach einem der vorher-
 gehenden Ansprüche in Kältemaschinen.
17. Verwendung des Adsorbens nach Anspruch 16,
 dadurch gekennzeichnet, dass die Kältemaschinen
 ohne Kondensator arbeiten.
- 30 18. Verwendung des Adsorbens nach dem vorhergehenden
 Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass das Ad-

5

sorbens derart in einen Wärmeübertrager eingebracht wird, dass der desorbierte Dampf innerhalb der Wärmeübertragereinheit an der Oberfläche des Adsorbens kondensieren kann und das Kondensat ablaufen und einem Kondensatrücklauf zum Verdampfer hin zugeführt werden kann.

Fig. 1

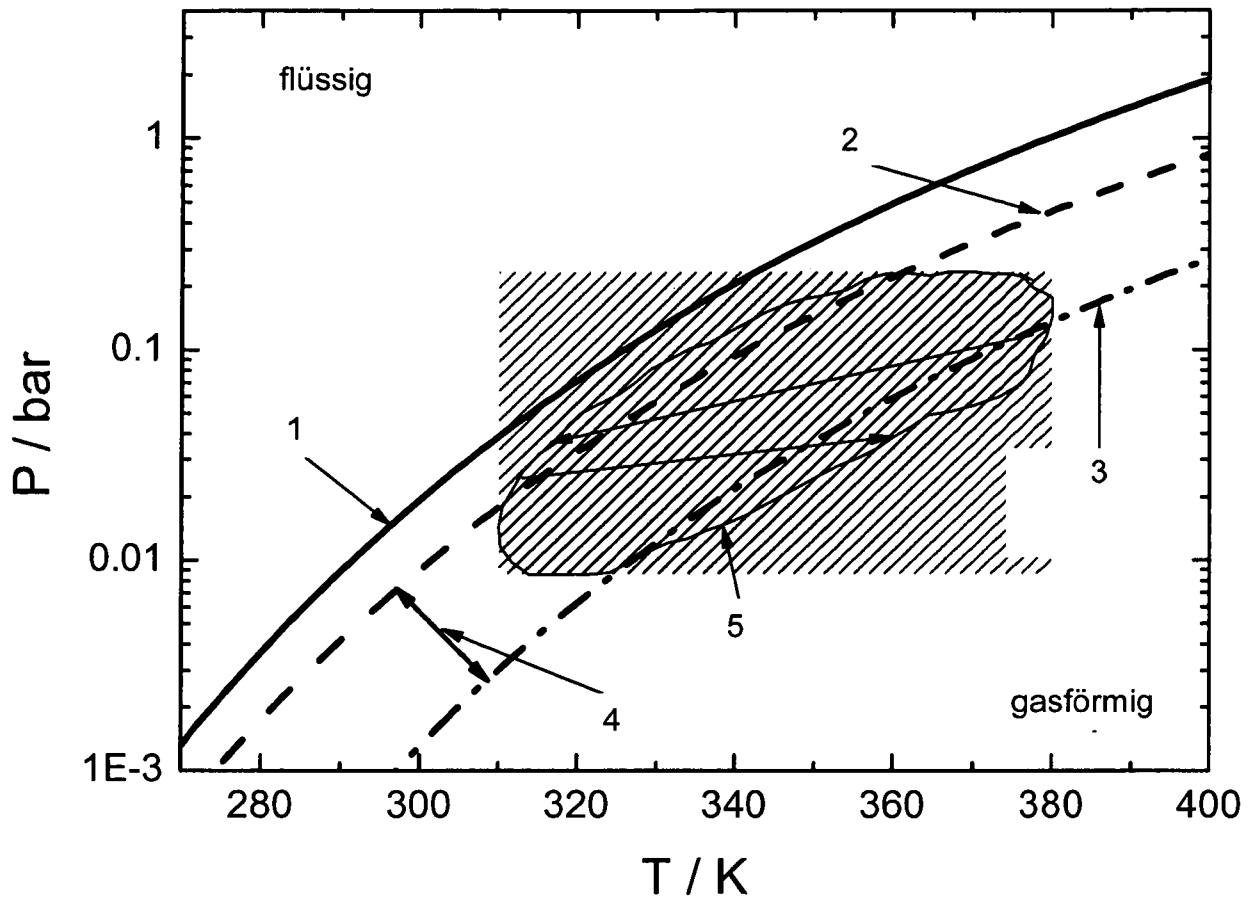


Fig. 2

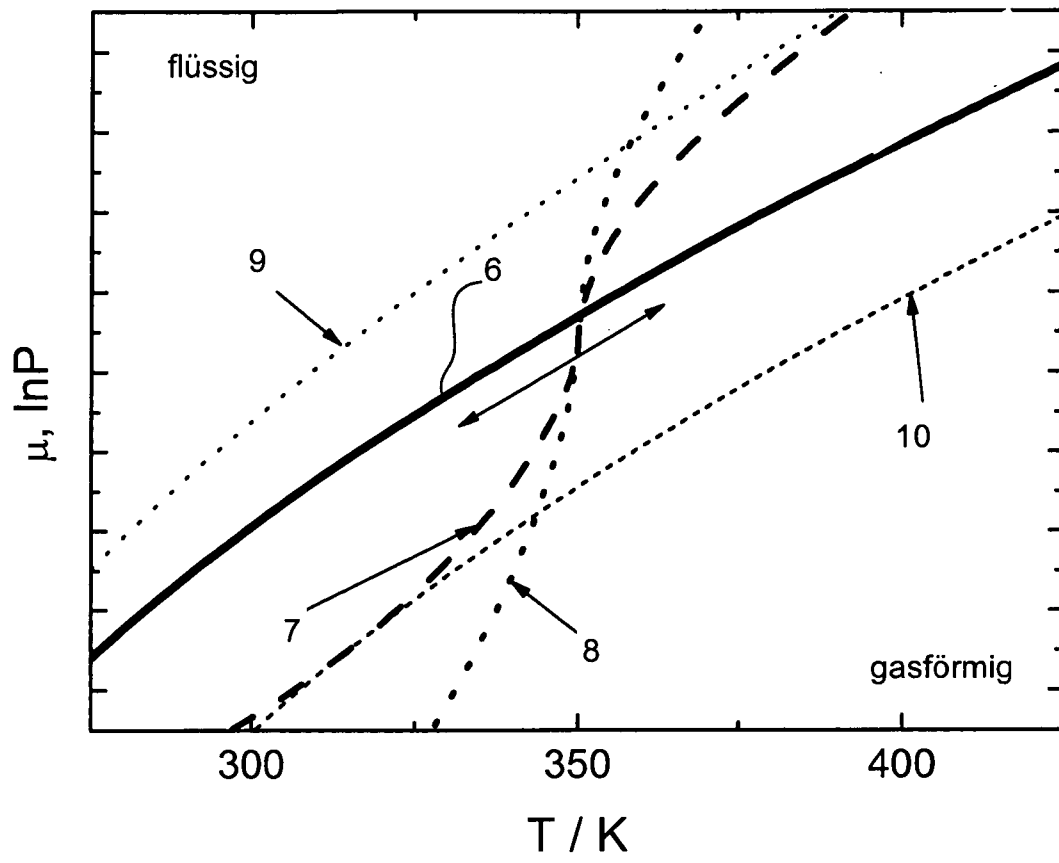


Fig. 3

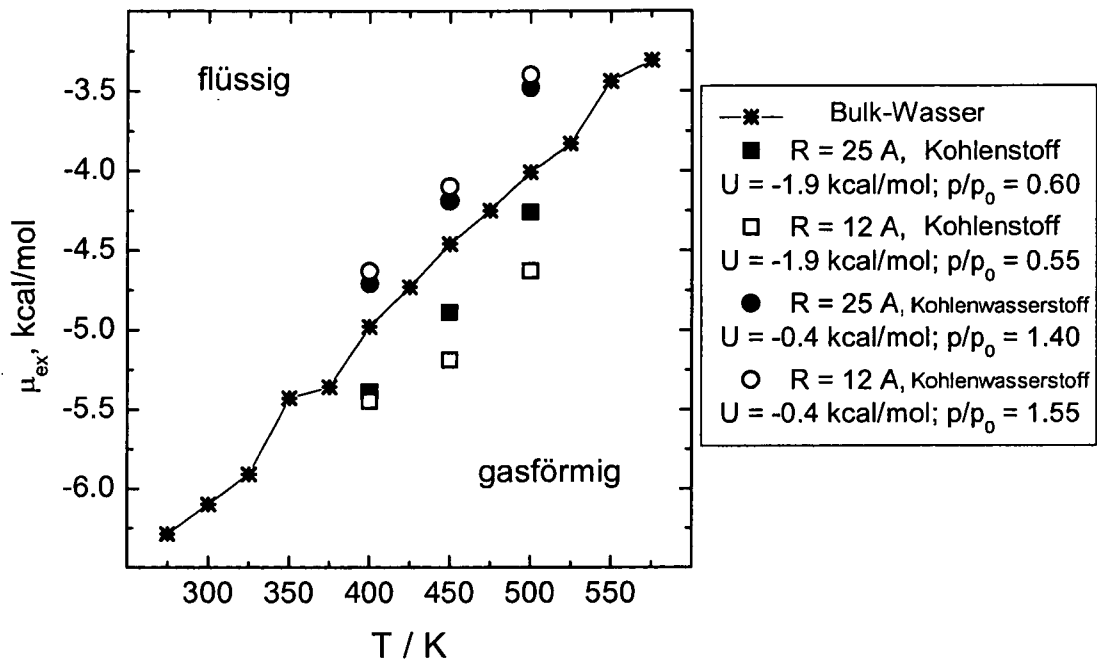


Fig. 4

