



(19)
 Bundesrepublik Deutschland
 Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 10 2006 043 672 A1 2008.02.14

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: 10 2006 043 672.5

(22) Anmeldetag: 18.09.2006

(43) Offenlegungstag: 14.02.2008

(51) Int Cl.⁸: **B01J 20/00** (2006.01)

B01J 20/10 (2006.01)

B01J 20/20 (2006.01)

B01J 20/32 (2006.01)

C09K 5/04 (2006.01)

F25B 30/00 (2006.01)

(66) Innere Priorität:

10 2006 037 528.9 11.08.2006

(71) Anmelder:

Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
 angewandten Forschung e.V., 80686 München, DE

(74) Vertreter:

PFENNING MEINIG & PARTNER GbR, 80339
 München

(72) Erfinder:

Brovchenko, Ivan, Dr., 44892 Bochum, DE;
 Oleinikova, Alla, Dr., 44892 Bochum, DE; Geiger,
 Alfons, Prof. Dr., 44267 Dortmund, DE; Schmidt,
 Ferdinand, Dr.rer.nat., 79102 Freiburg, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
 gezogene Druckschriften:

US2003/02 05 527 A1

US 59 29 214 A

EP 13 62 633 A1

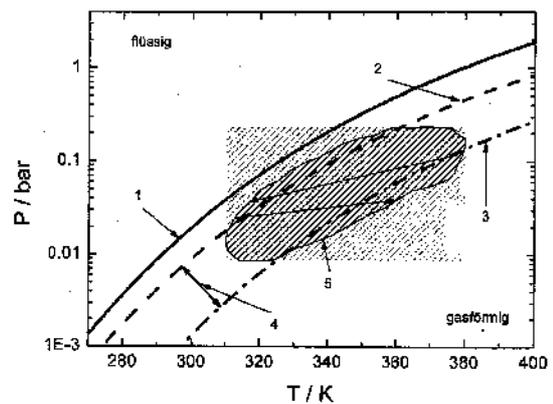
JP 03-0 32 729

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Adsorbens und dessen Verwendung in Wärmespeichern und Wärmepumpen**

(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. Verwendung findet das erfindungsgemäße Adsorbens in Wärmespeichern und Wärmepumpen.



Beschreibung

[0001] 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. Verwendung findet das erfindungsgemäße Adsorbens in Wärmespeichern und Wärmepumpen.

[0002] 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 starker jahreszeitlicher Schwankung der solaren Einstrahlung, 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.

[0003] 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.

[0004] 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 Porenoberfläche. Dies führt dazu, dass die Kapillarkondensation bzw. Kapillarevaporation bei Temperaturen und Drücken stattfindet,

die stark von der Porengröße abhängen.

[0005] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Adsorbentien bereitzustellen, die diese aus dem Stand der Technik bekannten Nachteile nicht aufweisen und einen temperaturinduzierten Flüssigkeit-Gas-Phasenübergang in einem engen Temperatur- und Druckintervall ermöglichen.

[0006] Diese Aufgabe wird durch das Adsorbens mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst. In Anspruch 13 wird die erfindungsgemäße Verwendung bereitgestellt. Die weiteren abhängigen Ansprüche zeigen vorteilhafte Weiterbildungen auf.

[0007] Erfindungsgemäß wird ein Adsorbens bereitgestellt, das eine poröse Trägerstruktur aufweist, wobei die Porenwände mit mindestens einem Polymer, Oligomer und/oder Elends hiervon beschichtet sind. Die Beschichtung ermöglicht dabei ein temperaturinduziertes, reversibles Umschalten der Oberflächeneigenschaften von hydrophilem zu hydrophobem Verhalten, wobei die Hydrophobizität bei steigender Temperatur zunimmt.

[0008] 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.

[0009] 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.

[0010] 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.

[0011] Das erfindungsgemäße Adsorbens ermöglicht eine effiziente Wärmeaufnahme und -abgabe in einem schmalen, technisch vorteilhaften Temperatur- und Druckbereich durch Ausnutzung des Flüssig-Gas-Phasenübergangs in porösen Materialien. Die Lage des sprunghaften Kapillarkondensati-

on/-evaporations-Übergangs bezüglich Temperatur und Druck kann durch eine entsprechende Wahl des Beschichtungsmaterials eingestellt werden.

[0012] Durch die schaltbare Oberfläche der Porenwände bei Erhöhung der Temperatur von hydrophilem zu hydrophobem Verhalten wird die Entleerung der Poren bereits bei geringerer Ausheiztemperatur und damit geringerem Temperaturschub erreicht. Auch hier kann der Zeitpunkt der Entleerung durch die Wahl des Beschichtungsmaterials eingestellt werden.

[0013] Ein weiterer wichtiger Vorteil ist es, dass der Wärmespeichereffekt bei dem erfindungsgemäßen Adsorbens im Wesentlichen auf der Kondensationsenthalpie und nicht auf der Wechselwirkungsenergie mit den Porenwänden beruht.

[0014] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die Beschichtung der Porenwände mindestens ein LCST-Polymer. Dieses ist besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus N-substituierten Poly(meth)acrylamiden, Poly(N-Vinylcaprolactam), Polyalkylenoxiden, Polyalkylenglykolen, Poly(vinylalkylether), Hydroxyalkylcellulosen sowie deren Copolymeren oder Elends.

[0015] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die Beschichtung mindestens ein denaturierbares Biopolymer, insbesondere aus der Gruppe der Peptide.

[0016] Das Beschichtungsmaterial kann so gewählt werden, dass die Hydrophobizität stetig mit steigender Temperatur zunimmt. Ebenso ist es aber auch möglich, dass die Hydrophobizität in einem engen Temperaturbereich sprunghaft ansteigt.

[0017] 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.

[0018] 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.

[0019] Die Porosität der Trägerstruktur sollte möglichst hoch sein. Für gängige Trägerstrukturen, wie Silica oder Carbon, liegt diese in einem Bereich von 0,2 bis 0,6 cm³/g.

[0020] Die spezifische Oberfläche der Trägerstruktur liegt vorzugsweise in einem Bereich von 100 bis 1000 m²/g.

[0021] Verwendung findet das erfindungsgemäße Adsorbens in Wärmepumpen und Wärmespeichern, insbesondere zur Adsorption von Wasser.

[0022] Anhand der nachfolgenden Figuren soll der erfindungsgemäße Gegenstand näher erläutert werden, ohne diesen auf die hier gezeigten speziellen Ausführungsformen einschränken zu wollen.

[0023] **Fig. 1** zeigt anhand eines Diagramms die Abhängigkeit des Dampfdrucks von Wasser von der Temperatur bei aus dem Stand der Technik bekannten Adsorbentien.

[0024] **Fig. 2** zeigt anhand eines Diagramms die Abhängigkeit des Dampfdrucks von Wasser von der Temperatur von erfindungsgemäßen Adsorbentien.

[0025] **Fig. 3** zeigt ein μ -T-Phasendiagramm von Bulk-Wasser und Wasser in zylindrischen Poren.

[0026] 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:

Bezugszeichenliste

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

[0027] 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 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 begrenzt die Anwendbarkeit poröser Materialien für die Wärmespeicherung.

[0028] In **Fig. 2** ist ein zu **Fig. 1** entsprechendes Diagramm für ein erfindungsgemäßes Adsorbens dargestellt. Hierin bedeutet:

Bezugszeichenliste

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

[0029] Dieses zeigt eine mit steigender Temperatur zunehmende Hydrophobie. 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.

[0030] In **Fig. 3** ist ein μ -T-Phasendiagramm von Bulk-Wasser und Wasser in zylindrischen Poren, die aus Simulationsrechnungen erhalten wurden, dargestellt.

[0031] 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-Wechselwirkungspotentials U von $-1,9$ auf $-0,4$ kcal/mol ändert.

Patentansprüche

1. Adsorbens enthaltend eine poröse Trägerstruktur, wobei die Porenwände mit mindestens einem Polymer, Oligomer und/oder deren Elends beschichtet sind und diese Beschichtung ein temperaturinduziertes reversibles Umschalten der Oberflächeneigenschaften von hydrophilem zu hydropho-

bem Verhalten zeigt, wobei die Hydrophobizität bei steigender Temperatur zunimmt.

2. Adsorbens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung mindestens ein LCST-Polymer enthält.

3. Adsorbens nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass das LCST-Polymer ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus N-substituierten Poly(meth)acrylamiden, Poly(N-Vinylcaprolactam), Polyalkylenoxiden, Polyalkylenglykolen, Poly(vinylalkylether), Hydroxyalkylcellulosen sowie deren Copolymeren oder Elends.

4. Adsorbens nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung mindestens ein denaturierbares Biopolymer enthält.

5. Adsorbens nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass das Biopolymer ausgewählt ist aus der Gruppe der Peptide.

6. Adsorbens nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrophobizität stetig mit der Temperaturerhöhung steigt.

7. Adsorbens nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrophobizität in einem engen Temperaturbereich sprunghaft ansteigt.

8. Adsorbens nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung eine Schichtdicke im Bereich von 15 Å bis 200 Å aufweist.

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.

10. Adsorbens nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Trägerstruktur eine mittlere Porengröße im Bereich von 50 Å bis 2000 Å aufweist.

11. Adsorbens nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Trägerstruktur eine Porosität im Bereich von 0,2 bis 0,6 cm^3/g aufweist.

12. Adsorbens nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Trägerstruktur eine spezifische Oberfläche von mindestens 100 bis 1000 m^2/g aufweist.

13. Verwendung des Adsorbens nach einem der

vorhergehenden Ansprüche in Wärmepumpen und Wärmespeichern.

14. Verwendung nach dem vorhergehenden Anspruch zur Adsorption von Wasser.

15. Verwendung nach einem der Ansprüche 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass durch Funktionalisierung des mindestens einen Polymers die Temperatur für das Umschalten und/oder der Kontaktwinkel eingestellt wird.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

Fig. 1

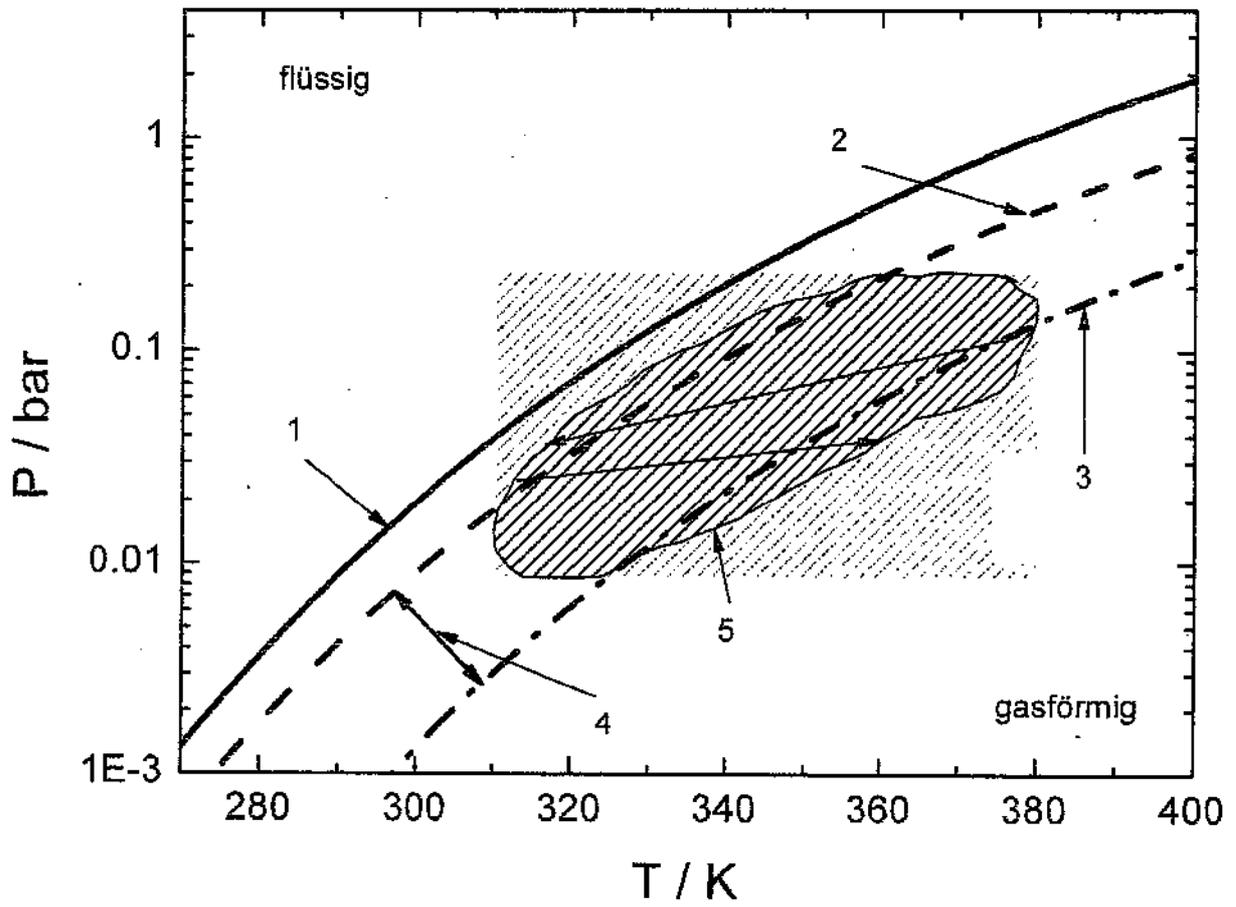


Fig. 2

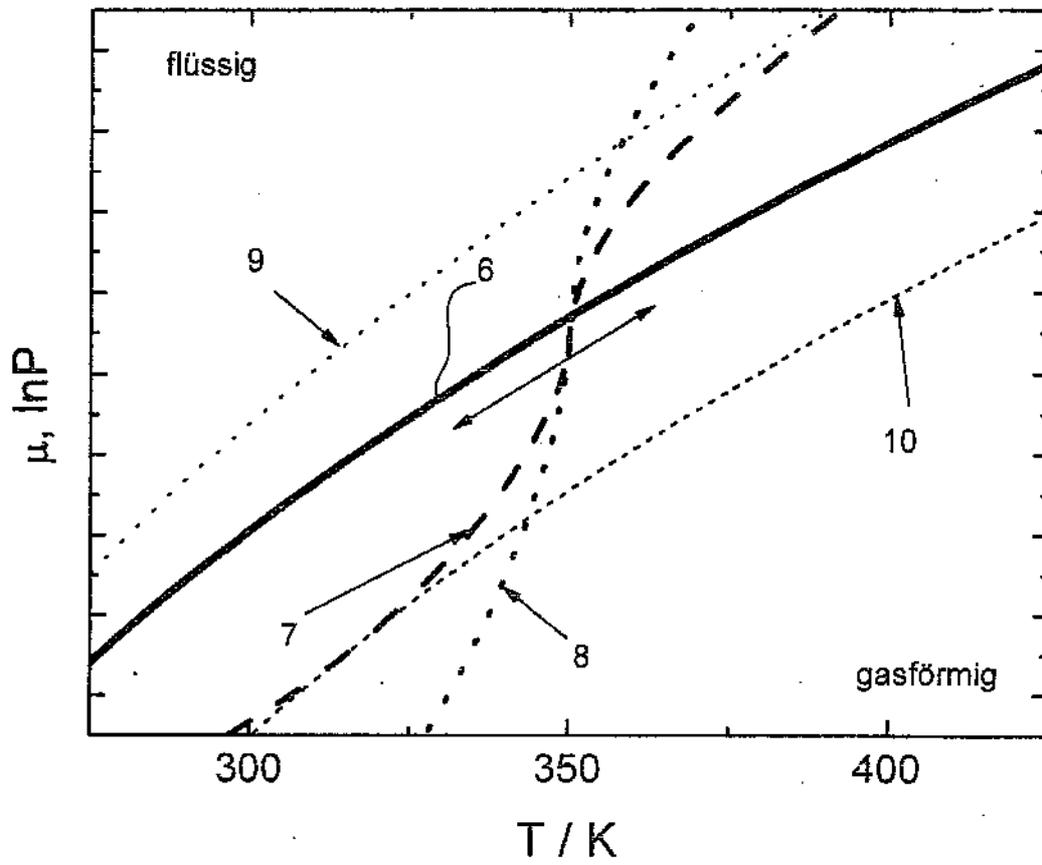


Fig. 3

