

Block 4 - Thermochemische Speicher

MÖGLICHKEITEN OFFENER SORPTIONSSPEICHER ZUM HEIZEN, KLIMATISIEREN UND ENTFEUCHTEN

Andreas Hauer, Eberhard Lävemann
Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung, ZAE Bayern
Walther-Meißner-Straße 6, 85748 Garching
Tel.: +49-89 / 329442-16, Fax: +49-89 / 329442-23
E-Mail: hauer@muc.zae-bayern.de

1 Offene Sorptionsspeicher

Thermochemische Energiespeicher und Energietransportsysteme auf der Basis von Sorptionsprozessen haben das technische Potenzial bisher nicht nutzbare Abwärmequellen oder regenerative Wärmequellen zu erschließen und damit fossile Energieträger einzusparen. Beim Laden des Speichers, während der Desorption, wird ein Adsorptiv aus einem Adsorbens ausgetrieben. Beim Entladen, während der Adsorption, wird das Adsorptiv wieder gebunden. Hohe Energiespeicherdichten können dadurch erreicht werden, dass das desorbierte Adsorptiv in der Umgebung „gespeichert“ wird. In solchen offenen Systemen können nur Adsorptive verwendet werden, die in der Atmosphäre vorkommen. Wasserdampf ist hier am besten geeignet. Ein Adsorptionsspeicher ist daher nicht autark. Er muss den entlassenen Wasserdampf während der Adsorption wieder aus der Umgebung aufnehmen können.

2 Feste und flüssige Sorbentien

Offene Sorptionsspeicher können im Allgemeinen als Schüttungen von festen **Adsorbentien** (z.B. Zeolithen oder Silikagelen oder mit flüssigen **Absorbentien** (wässrigen Salzlösungen, z.B. Lithiumchlorid oder Calciumchlorid) realisiert werden.

In Abbildung 1 sind schematisch De- und Adsorption, d.h. Lade- und Entladevorgang, in einem offenen Adsorptionsspeicher dargestellt. Bei einem offenen Adsorptionssystem transportiert der Luftstrom die Wärme und den Wasserdampf in und aus einer Adsorbensschüttung. Somit werden die Lufttemperatur und gleichzeitig der Wasserdampfpartialdruck des Luftstroms durch den Sorptionsprozess beeinflusst. Die umgesetzten Stoff- und Wärmemengen sind in Abbildung 1 angedeutet.

Bei der Desorption, dem Ladeprozess, wird der Luftstrom durch eine von außen eingebrachte Desorptionswärme erhitzt. Diese Wärme löst das gebundene Adsorbat (Wasser) im Adsorbens und verdampft es. Der Wasserdampf wird mit der nun abgekühlten Luft aus der Schüttung gebracht. Bei der Adsorption, dem Entladevorgang, befördert der Luftstrom gasförmiges Adsorptiv (Wasserdampf) in die Adsorbensschüttung. Dort wird es adsorbiert und die Adsorptionswärme wird freigesetzt und an die Luft abgegeben. Die Luft verlässt die Schüttung nun trocken und heiß.

Für die Heizanwendung kann während der Adsorption die Adsorptionswärme und während der Desorption u.U. die Kondensationswärme des ausgetriebenen Wasserdampfes genutzt werden. Die Verdampfungswärme muss während der Adsorption auf einem niedrigen Temperaturniveau zur Verfügung stehen. Für die Raumklimatisierung, die auf der Luftentfeuchtung beruht, kann nur während der Adsorption Nutzkälte bereitgestellt werden.

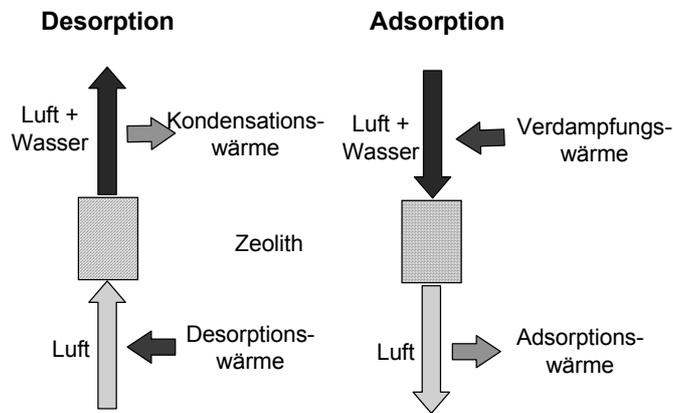


Abbildung 1: Offenes Adsorptionssystem mit festem Adsorbens

Wärmespeicherung wird realisiert, indem der Desorptionsschritt von der Adsorption zeitlich (und/oder räumlich) getrennt wird. Das desorbierte Zeolith bleibt „geladen“ bis der Adsorptionsprozess gestartet wird.

Ähnlich lässt sich ein offenes Absorptionssystem beschreiben, siehe Abbildung 2. Bei der Desorption wird verdünnte Salzlösung durch heiße Luft wieder konzentriert und der ausgetriebene Wasserdampf wird mit dem Luftstrom abtransportiert. Die konzentrierte Lösung kann bei der folgenden Absorption einen Luftstrom entfeuchten. Dabei wird sie wieder verdünnt. Die entfeuchtete Luft kann durch einen nachgeschalteten Befeuchter abgekühlt und zur Klimatisierung eingesetzt werden. Die gespeicherte Energie lässt sich aus der Konzentrationsdifferenz der konzentrierten und verdünnten Lösung bestimmen.

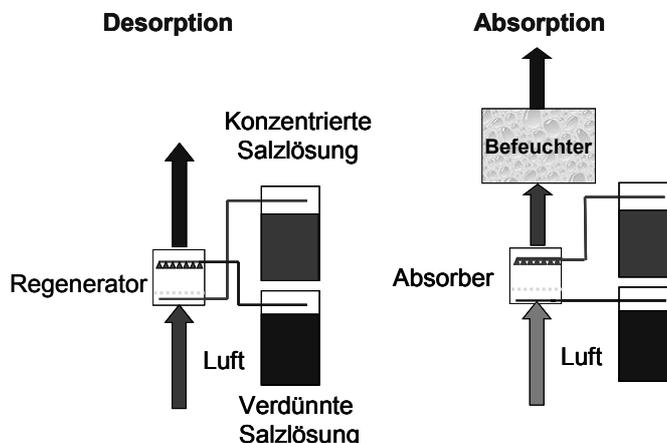


Abbildung 2: Offenes Absorptionssystem mit flüssigem Absorbens

Da flüssige Absorbentien im Allgemeinen über deutlich geringere Bindungskräfte als feste Adsorbentien verfügen, wird bei der Adsorption die entfeuchtete Luft vergleichsweise wenig erhitzt. Daher sind diese Speicher für den Einsatz in Heizanwendungen nicht geeignet.

3 Anwendungen offener Sorptionsspeicher

Am ZAE Bayern wurden in den letzten Jahren verschiedene Anwendungen offener Sorptionsspeicher untersucht. Ein Ad- und ein Absorptionsspeicher, wurden als Pilot- oder Demonstrationsanlage installiert und eingehend vermessen, [4], [5]. Ein Vorhaben zur Entwicklung und Untersuchung eines mobilen Zeolithspeichers wurde 2006 begonnen.

3.1 Zeolithspeicher zum Heizen und Kühlen

Ein offener Sorptionsspeicher mit Zeolith wurde in München realisiert. Er wird im Winter zur Gebäudeheizung eingesetzt, in dem er während der Entladephase die freiwerdende Adsorptionswärme und während der Ladephase die anfallende Kondensationswärme nutzt, siehe Abbildung 1. Der Sorptionsspeicher in München dient dem Lastausgleich im Fernwärmenetz. Abbildung 3 zeigt im Hintergrund die drei Speichermodule.

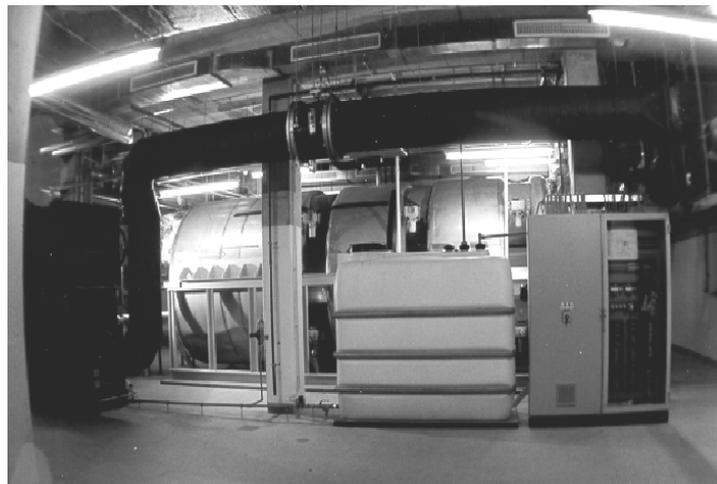


Abbildung 3: Sorptionsspeicher mit Zeolith

Er wird nachts (oder zu anderen Schwachlastzeiten) geladen und versorgt tagsüber ein Schulgebäude mit Heizwärme. 7000 kg Zeolith können den Heizbedarf der Schule für einen Tag bei Außentemperaturen von -16 °C decken. Im Sommer wird ein Jazzclub, der im Keller unmittelbar neben dem Speicher liegt, klimatisiert. Dazu wird die Zuluft zum Jazzclub während des Entladens adsorptiv getrocknet, über ein Kreislaufverbundsystem und einen indirekten Verdunstungskühler im Abluftkanal rückgekühlt und über einen direkten Verdunstungskühler im Zuluftkanal auf die richtige Feuchte und Temperatur eingestellt. In dieser Anwendung wandelt der Sorptionsspeicher Fernwärme in kühle trockene Luft zur Raumklimatisierung um.

Im Heizbetrieb können 92% der geladenen Wärme wieder an das Gebäude abgegeben werden. Der Zeolith erreicht dabei eine Energiespeicherdichte von 124 kWh/m³. Dies ist ungefähr dreimal so viel, wie ein herkömmlicher Warmwasserspeicher bei der Ladetemperatur von 130 °C erzielen könnte. Stehen höhere Ladetemperaturen (bis zu 300 °C) zur Verfügung, kann die Energiespeicherdichte um den Faktor 2 höher liegen [1].

Ungefähr 85 % der gespeicherten Fernwärme können durch den Sorptionsspeicher in Klimatisierungsenergie umgewandelt werden. Dieser Prozentsatz lässt sich mit einer Ladetemperatur von 80 °C erreichen. Dabei liegt die Energiespeicherdichte mit 100 kWh/m³ immer noch sehr hoch. Bei höheren Ladetemperaturen würde das Verhältnis von nutzbarer Klimatisierung zu Eingespeicherter Fernwärme ab- und die Energiespeicherdichte zunehmen.

Ob ein solches Speichersystem wirtschaftlich interessant ist, hängt vom Wärme- bzw. Kältepreis ab. Dies wiederum hängt in erster Linie von der Anzahl der Speicherzyklen pro Zeit ab, die deutlich durch die Doppelnutzung – Heizen und Klimatisieren - erhöht werden kann. Im Zeolithspeicher in München wird von 150 Heizzyklen und 100 Klimatisierungszyklen ausgegangen. Dies führt zu einer Amortisationszeit des gesamten Speichersystems von ca. 6-7 Jahren. Damit kann diese Technologie in näherer Zukunft mit konventionellen Lösungen konkurrieren [2].

3.2 Abwärmenutzung durch mobile Adsorptionspeicher

Der Zeolithspeicher soll jetzt als mobiler Speicher zur Nutzbarmachung von Abwärme aus industriellen Betrieben eingesetzt werden. Dabei spielt die erreichbare Energiedichte im Speichermedium die entscheidende Rolle, da möglichst viel Energie bezogen auf die Masse des Speichers transportiert werden können soll.

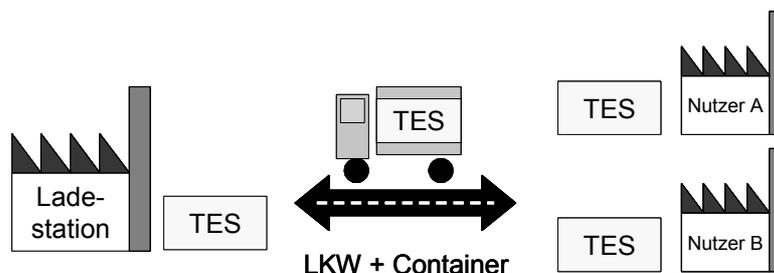


Abbildung 4: Mobiler Wärmespeicher (engl. Thermal Energy Storage TES)

Adsorptionsspeicher verfügen unter günstigen Voraussetzungen über deutlich höhere Speicherkapazitäten als andere thermische Speichertechniken wie z.B. Latentwärmespeicher, da im Lade- bzw. Entladeprozess der Phasenübergang flüssig-gasförmig genutzt wird. Dessen Enthalpie ist wesentlich höher als die Enthalpie beim Phasenübergang fest-flüssig, der i.A. Latentwärmespeichern zugrunde liegt. Ein weiterer entscheidender Vorteil ist, dass Adsorptionsspeicher über eine zwei- bis viermal höhere Lade- bzw. Entladeleistung, wie vergleichbare Latentwärmespeicher verfügen. Damit können sie im Betrieb effektiv mehr thermische Energie pro Zeit transportieren.

Bisher durchgeführte Studien an konkreten Anwendungsbeispielen haben ergeben, dass eine hohe Auslastung eines solchen mobilen Speichersystems unabdingbare Voraussetzung für einen wirtschaftlichen Betrieb ist. Abbildung 5 zeigt wie der Preis für die bereit gestellte Wärme mit steigender Betriebsdauer sinkt [3]. Die Studien zeigen, dass unter nahezu optimalen Bedingungen der gegenwärtige Ölpreis unterboten und der Gaspreis für industrielle Großkunden knapp erreicht werden kann. Zum Vergleich ist der Wärmepreis für den Latentwärmespeicher (PCM) dargestellt.

Wesentlichen Anteil an den Kosten des Systems haben die Personalkosten für den Fahrer mit 30 - 40% und die Investitionskosten für die Speichereinheit, d.h. das Adsorbens, mit 16 - 21%.

Eine Demonstrationsanlage auf dem Gelände eines Aluminiumwerks ist derzeit im Aufbau. Im weiteren Verlauf des Forschungsvorhabens werden technische Fragestellungen im Zusammenhang mit der vorgeschlagenen Sorptionsspeichereinheit behandelt, dies betrifft insbesondere die mechanische Stabilität des Zeolithbetts beim Transport sowie die Grenzen der Lade- bzw. Entladeleistung.

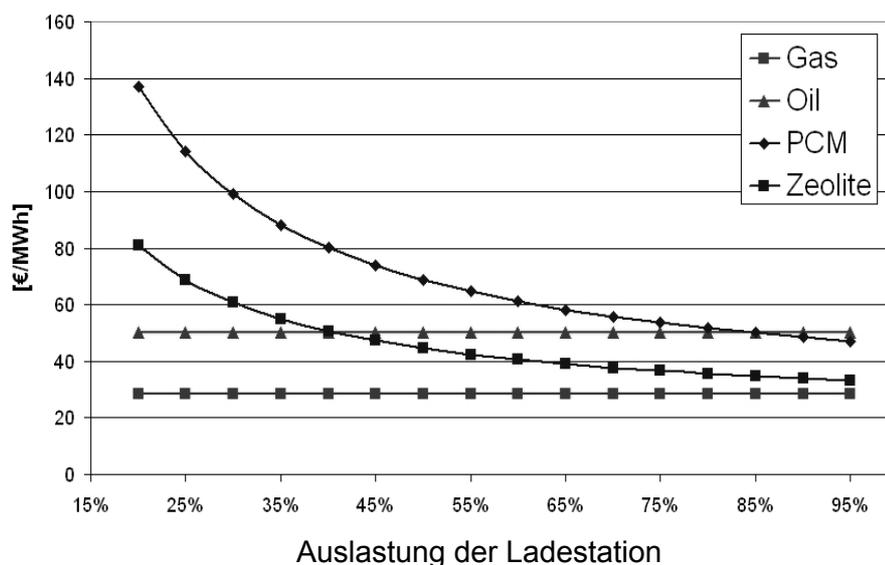


Abbildung 5: Energiekosten für einen mobilen Adsorptionsspeicher als Funktion der Jahresbetriebsdauer der Ladestation

3.3 LiCl-H₂O-Speicher zur Klimatisierung

Offene Sorptionssysteme mit flüssigen Sorbentien liefern kühle und trockene Luft, indem sie einen Außenluftstrom zunächst mit einer konzentrierten Salzlösung (Sole) entfeuchten und anschließend durch Verdunsten von Wasser kühlen. Die Salzlösung wird dabei verdünnt. Energie zur Raumklimatisierung kann durch getrennte Lagerung der konzentrierten und der verdünnten Lösung verlustfrei gespeichert werden. Die Energiespeicherung wird besonders effektiv und damit wirtschaftlicher, wenn es gelingt die Luft mit einem sehr kleinen Salzlösungsstrom zu entfeuchten. Dies geschieht

in einem speziellen Absorber, der mit einer so genannten „low-flow“ - Sorptionstechnik arbeitet.

Ziel eines Entwicklungs- und Demonstrationsvorhabens [5] war es, die Entwicklung der Systemkomponenten Absorber und Verdunstungskühler fortzuführen, mit einem ersten industriell gefertigten Absorber mit „low-flow“-Sorptionstechnik eine Versuchs- und Demonstrationsanlage aufzubauen, in der Komponenten untersucht werden können, und schließlich mit dieser Anlage den oben genannten Münchner Jazzclub zu kühlen. Die Regeneration der als Sorbens verwendeten Lithiumchloridlösung erfolgt mit Fernwärme.

In Zusammenarbeit zwischen der L-DCS Technology GmbH und ZAE Bayern wurde eine neue Absorber-Regenerator-Einheit entworfen und konstruiert, die bewusst auf preisgünstige Ausgangsmaterialien setzt. L-DCS Technology baute parallel zu diesem Vorhaben eine Fertigungsanlage für spezielle Wärme- und Stoffaustauschplatten auf, die mit der „low flow“-Technik arbeiten und im Absorber eingesetzt werden. Mit der Howatherm Klimatechnik GmbH wurde eine Variante ihres serienmäßigen Verdunstungskühlers entwickelt. Die Anordnung und der Typ der Sprühdüsen sowie das Sprühverfahren wurden verändert.

Die Sorptionsanlage für einen maximalen Luftvolumenstrom von 4.000 m³/h wurde mit einem Prototyp-Absorber von L-DCS Technology und dem modifizierten Seriergerät der Howatherm GmbH, aufgebaut und vom ZAE Bayern in Betrieb genommen.

Mehrere Leistungstests am Absorber, Abbildung 6, und am Verdunstungskühler, Abbildung 7, wurden unter kontrollierten Versuchsbedingungen durchgeführt. Die mit dem untersuchten Absorbertyp erreichte Energiespeicherdichte war mit 120 bis 150 kWh/m³ im geplanten Bereich und damit deutlich größer als die eines Eisspeichers mit 70 bis 90 kWh/m³. Die spezifische Entfeuchtungsleistung des Absorbers war für einen ersten Prototyp akzeptabel, kann aber noch deutlich verbessert werden. Die Analyse deutete darauf hin, dass nur ca. 30 % der Bruttoaustauschfläche tatsächlich wirksam sind. Im Labor wurden bereits bis zu 90 % erreicht. Potenzielle Ursachen dafür in der Konstruktion und der Fertigung wurden erkannt und werden in der weiteren Entwicklung von L-DCS Technology berücksichtigt.

Die Modifikationen am Verdunstungskühler erwiesen sich als wirksam. Die spezifische Leistung konnte dadurch um ca. 25 % gesteigert werden. Die Analyse deutet jedoch auch in diesem Fall darauf hin, dass nur 25 % der Austauschflächen mit Wasser benetzt sind. Auch für den Verdunstungskühler konnte damit ein erhebliches Verbesserungspotenzial identifiziert werden.

Die Sorptionsanlage ist betriebsbereit und kühlt den Jazzclub bei Bedarf. Die automatische Steuerung ist noch in der Optimierungsphase. Die Anlage wird weiterhin vom ZAE Bayern betreut, um Erfahrungen über einen längeren Betriebszeitraum zu sammeln.



Abbildung 6: Absorber der LDCS Technology GmbH



Abbildung 7: Zwei indirekte Verdunstungskühler der Howatherm Klimatechnik

4 Ausblick

Aus den Erfahrungen mit den bisher durchgeführten Untersuchungen lassen sich zukünftiger Forschungsbedarf und neue, erfolgversprechende Anwendungsgebiete identifizieren. Die aufgebauten Pilot- und Demonstrationsanlagen haben verdeutlicht, in welchen Bereichen noch grundlegende Untersuchungen nötig sind. Machbarkeitsstudien und Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen haben gezeigt welche Anwendungsgebiete in Zukunft für den Einsatz offener Sorptionsspeicher interessant werden können.

4.1 Grundlegende Untersuchungen

Die für eine Markteinführung offener Sorptionsspeicher notwendigen Verbesserungen der Systeme bedürfen noch einiger grundlegender Untersuchungen, die für feste und flüssige Sorbentien durchaus unterschiedlich sind.

4.1.1 Feste Adsorbentien

Die aufgebaute stationäre Demonstrationsanlage mit Zeolith hat weitgehend die erwarteten Ergebnisse gezeigt. Noch nicht befriedigend geklärt sind Fragen der Langzeitstabilität. Dabei kann man unterscheiden zwischen der hydrothermalen, der chemischen und der mechanischen Stabilität der Adsorbentien.

Die hydrothermale Stabilität bezieht sich auf die Schädigung des Adsorbens durch den Einfluss von Temperatur und Luftfeuchte. Sind Adsorbentien gleichzeitig hohen Temperaturen und hohen Feuchten ausgesetzt führt dies zu einer Abnahme der Ad-

sorptionskapazität. Bei der chemischen Stabilität sind mögliche Schädigungen durch Reaktionen mit den Komponenten des Trägergases zu betrachten.

Beide Mechanismen können wirksam werden, wenn z.B. Verbrennungsgase direkt zur Desorption eingesetzt werden sollen. Dabei kann man auf einen Wärmeübertrager verzichten, und höhere Temperaturen ausnützen.

Zu den mikroskopischen Ursachen des Alterungsprozesses der Absorbentien gibt es zwar grundlegende Arbeiten, es fehlt jedoch beispielsweise eine detaillierte Studie des Einflusses der verwendeten Bindemittel und Granulierungsverfahren.

Eine wichtige Frage, im Zusammenhang mit mobilen Anwendungen, ist die mechanische Stabilität des Sorbens gegenüber Erschütterungen. Dieses Thema sollte in enger Zusammenarbeit mit Adsorbensherstellern bearbeitet werden.

4.2 Flüssige Absorbentien

Die Herausforderung durch die „low-flow“-Technik liegt darin, die Austauschflächen des Absorbers mit dem erforderlichen kleinen Salzlösungsstrom gleichmäßig zu benetzen. Es ist noch Entwicklungsarbeit zu leisten, um die im Labor erfolgreichen Konzepte auf eine kostengünstige, industriell zu fertigende Austauschfläche zu übertragen. Dazu sollen weitere konstruktive Varianten von Austauschflächen und Soleverteilern getestet werden.

Die Absorber können gegenwärtig als Vorserienmodelle in einer Pilotfertigung hergestellt werden. Die Umsetzung der gefundenen Konzepte in ein funktionssicheres, kostengünstiges Produkt, erfordert jedoch noch erhebliche Entwicklungsarbeit an den Fertigungsmethoden des Herstellers.

4.3 Neue Anwendungen

Entscheidend für den wirtschaftlich sinnvollen Betrieb offener Sorptionsspeicher sind günstige Randbedingungen vorgegeben durch den jeweiligen Einsatzbereich. Dabei sollten sich Pilot- und Demonstrationsvorhaben in Zukunft auf die folgenden Anwendungen konzentrieren:

- **Adsorptionsspeicher für industrielle Trocknungsprozesse**

Vorteil dieser Anwendung ist in erster Linie, dass die für einen ausreichenden Temperaturhub während der Entladung notwendige Luftfeuchte direkt vom Trocknungsgut bereitgestellt wird. Dadurch können diese Systeme sehr einfach und effektiv konstruiert werden. Trocknungsprozesse sind im Allgemeinen sehr energieintensiv.

- **Nutzung industrieller Abwärme zur Klimatisierung durch Absorptionsspeicher**

In vielen Fällen bestehen in industriellen Produktionsbetrieben parallel ein Abwärmepotenzial und ein Klimatisierungsbedarf, z.B. in Produktionshallen. Of-

fene Absorptionsspeicher können Wärme effizient in Kälte umwandeln und die hohe Speicherdichte der konzentrierten Salzlösung erlaubt eine äußerst günstige Verteilung durch Pumpen der Sole auch in Betrieben größerer Ausdehnung.

- **Transport und Umwandlung von Abwärme durch flüssige Absorbentien**

Gegenüber den bereits in Entwicklung befindlichen mobilen Adsorptionsspeichern bieten Absorptionsspeicher die Möglichkeit deutlich niedrigere Abwärmemetemperaturen unter 80 °C zu nutzen. Für Einsätze wie Luftentfeuchtung (z.B. zur Vermeidung von Kondensation) oder Raumklimatisierung sind auch noch höhere Energiespeicherdichten als zu erwarten als bei festen Sorbentien.

5 Danksagung

Die erwähnten Forschungsvorhaben wurden vom Bundesministerium für Wirtschaft, BMWi, gefördert. Dafür möchten sich die Autoren an dieser Stelle bedanken

6 Literatur

- [1] **A. Hauer and W. Schölkopf**, (2000) , Thermochemical Energy Storage for Heating and Cooling – First Results of a Demonstration Project, 8th International Conference on Thermal Energy Storage TERRASTOCK 2000, August 28th to September 1st, 2000, Stuttgart, Germany.
- [2] **A. Hauer**, (2002), Thermal Energy Storage with Zeolite for Heating and Cooling, Proceedings of the 7th International Sorption Heat Pump Conference ISHPC '02, Shanghai, China, 24.-27. September 2002.
- [3] **A. Hauer, G. Storch and A. Krönauer**, (2006), Cost-effectiveness of a heat energy distribution system based on mobile storage units: Two case studies, International Conference on Thermal Energy Storage, ECOSTOCK, Pomona, NJ, USA, May 31th – June 2th, 2006.
- [4] **A. Hauer and , W. Schölkopf**, (2001), Thermochemisches Speichersystem mit Zeolith 13 X zum Heizen, Kühlen und Trocknen von Gebäuden, Endbericht Forschungsvorhaben BMWi Förderkennzeichen 0329662B, Hrsg. ZAE Bayern, 2001.
- [5] **A. Hauer, E. Lävemann, et. al.**, (2006), Raumklimatisierung und Kältespeicherung mit offenen Sorptionssystemen, Endbericht Forschungsvorhaben BMWi Förderkennzeichen 0329662C, Hrsg. ZAE Bayern, 2006.

NEUE MATERIALIEN UND SYSTEMKONZEPTE FÜR ADSORPTIONSWÄRMESPEICHER – ERGEBNISSE DES BMBF-NETZWERKS

Ferdinand Schmidt
Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE
Heidenhofstr. 2, 79110 Freiburg
Tel.: +49-761 / 5468, Fax: +49-761 / 9468
E-Mail: ferdinand.schmidt@ise.fraunhofer.de

1 Einleitung

Adsorptionswärmespeicher versprechen eine nahezu verlustfreie Wärmespeicherung über lange Zeiträume bei hoher Energiedichte des Speichers. Damit diese Art der Wärmespeicherung die in sie gesetzten Hoffnungen erfüllen kann, ist sowohl in der Systemtechnik als auch in der Materialforschung noch viel Arbeit zu leisten.

In diesem Beitrag werden die bisherigen Ergebnisse des vom BMBF geförderten Netzwerkprojekts „Neue hochporöse Materialien und Systeme zur Wärmespeicherung und Wärmetransformation“ (Laufzeit 04/2004 – 12/2006) vorgestellt. Innerhalb dieses Netzwerks wurde erfolgreich ein Brückenschlag zwischen Forschung und Entwicklung im Bereich der energetischen Anwendung von Adsorptionsverfahren und der Forschung an der Synthese von Adsorptionsmaterialien erreicht, durch den sich viel versprechende neue Perspektiven für die Thematik der Adsorptionswärmetechnik eröffnet haben.

2 Speicherprinzip und Stand der Technik

In der Sprache der Thermodynamik sind Adsorptionswärmespeicher *indirekte* Speicher, die aus dem bei der Beladung zugeführten Wärmestrom „wertlose“ Entropie abspalten, diese wieder an die Umwelt abgeben und somit nur die „höher konzentrierte“ thermochemische Energie speichern. Im Gegensatz dazu sind Warmwasserspeicher und PCM-Speicher direkte Speicher, die auch die zugeführte Entropie speichern. Praktisch äußert sich dieser Unterschied darin, dass Adsorptionswärmespeicher zu ihrer Entladung eine Niedertemperaturwärmequelle benötigen: Der Verdampfer nimmt unterhalb der Umgebungstemperatur Wärme auf, um das Arbeitsmittel zu verdampfen (Entropiezufuhr). Bei der Adsorption dieses Dampfes in dem porösen Adsorptionsmaterial (Adsorbens) wird Wärme auf nutzbarem Temperaturniveau frei (Speicherentladung). Zur Beladung des Speichers wird Wärme auf hohem Temperaturniveau zugeführt, um aus dem Adsorbens das adsorbierte Arbeitsmittel auszutreiben (zu desorbieren). Das dampfförmige Arbeitsmittel wird dann im Kondensator verflüssigt, wobei Wärme auf mittlerem Temperaturniveau frei wird (Entropieabgabe an die Umgebung).

Eine wichtige Größe zur Charakterisierung von Adsorptionswärmespeichern ist der geleistete Temperaturhub, also die Temperaturdifferenz zwischen Verdampfer und

Adsorber. Diese ist am Ende der Speicherentladung, also wenn das Adsorbens schon fast mit dem Arbeitsmittel gesättigt ist, am geringsten. Der niedrigste praktisch nutzbare Temperaturhub ergibt sich aus der Auslegung des Heizsystems und der Niedertemperaturwärmequelle. Für die Nutzung von Adsorptionswärmespeichern ist das Gesamtsystem so auszulegen, dass ein möglichst geringer Temperaturhub noch genutzt werden kann. Eine weitere wichtige Kenngröße ist der für die Speicherbeladung benötigte Temperaturschub, die Temperaturdifferenz zwischen Adsorber und Kondensator während der Desorption. Dieser ist am Ende der Speicherbeladung am größten, wenn das Adsorbens schon weitgehend trocken ist. Das bevorzugte Arbeitsmittel für die Wärmespeicherung durch Adsorption ist Wasser, da es die höchste massenbezogene Verdampfungsenthalpie (2440 kJ/kg bei 25°C) und Adsorptionseenthalpie aller bekannten Fluide hat.

In bisherigen Projekten zu Adsorptionswärmespeichern wurden vor allem Zeolithe und Silikagele als Adsorbentien eingesetzt. Zeolithe sind mikroporöse Aluminosilikate, die sehr hydrophil sind und deshalb einen hohen Temperaturschub (typischerweise mindestens 100 K) benötigen, um das adsorbierte Wasser auszutreiben. Entsprechend ist bei der Speicherentladung auch ein großer Temperaturhub verfügbar. Silikagele haben eine amorphe Struktur und bestehen größtenteils aus kolloidalem Siliziumdioxid. Aufgrund ihrer im Vergleich zu den Zeolithen größeren Poren und der geringeren elektrischen Ladungen an den Porenoberflächen sind Silikagele weniger hydrophil als Zeolithe, können also mit geringerem Temperaturschub desorbiert werden, leisten aber auch nur einen geringeren Temperaturhub bei der Entladung des Speichers (siehe auch Núñez, 2003).

In sehr vielen potenziellen Anwendungen für Adsorptionswärmespeicher steht nur ein Temperaturschub von 50 K bis 80 K zur Verfügung, z.B. beträgt er 65 K für die Wärmezufuhr aus einem Solarkollektor bei 100°C und Abgabe der Kondensationswärme an die Umgebung über einen trockenen Rückkühler bei 35°C. Dabei ist die Temperaturpreizung an den Wärmetauschern (Adsorber und Kondensator) noch vom verfügbaren Temperaturschub abzuziehen. Andererseits benötigen die meisten Anwendungen einen Temperaturhub von mindestens 25 K. Dieser Wert wird z.B. erreicht, wenn ein Gebäude über ein Niedertemperatur-Heizsystem bei 35°C beheizt werden kann und Niedertemperaturwärme aus einer Erdwärmesonde bei 10°C im Verdampfer zur Verfügung steht.

Gesucht wird deshalb in erster Linie nach Adsorptionsmaterialien, die mit einem geringeren Temperaturschub auskommen als die hydrophilen Zeolithe vom Typ A, X und Y, und die zugleich einen höheren Temperaturhub liefern als Silikagele.

3 Ausgangspunkt und Partner des Netzwerkprojektes

Im BMBF-Netzwerkprojekt wurden erstmals die in der Synthese von mikro- und mesoporösen Adsorbentien führenden Forschungsgruppen an deutschen Universitäten in die Suche nach verbesserten Adsorbentien für die Wärmespeicherung und Wärmetransformation einbezogen. Bis zu diesem Projekt waren die Forschungsaktivitäten zu Adsorptionswärmespeichern und -wärmepumpen vor allem in den Fachbereichen Physik und Energietechnik angesiedelt, seitens der Chemie gab es v.a. die Gruppe um Prof. H. Stach und Dr. J. Jänchen in Berlin, die jedoch von der ZeoSys

GmbH aus agierte und über keine enge universitäre Anbindung mehr verfügte. Mit dem Netzwerkprojekt erfolgte nun ein breit angelegter Brückenschlag zur Chemie, der sich heute bereits als (hoffentlich nachhaltiger) Erfolg des Projektes erkennen lässt.

Insgesamt beteiligen sich fünf Chemie-Arbeitsgruppen an den Materialsynthesen: Der AK Schwieger (Chemische Reaktionstechnik, Uni Erlangen), der AK Unger (Chemie Uni Mainz), der AK Bein (Physikalische Chemie, LMU München), die Forschungsgruppe Adsorption im Institut für Technische Chemie der Uni Leipzig (AK Einicke) und der AK Gies am Institut für Mineralogie an der Ruhr-Uni Bochum. Hinzu kommen das ILK Dresden, die Uni Weimar (Bauchemie, AK Kaps) und das Hermsdorfer Institut für Technische Keramik (HITK), die sich mit der Einlagerung von Salzhidraten in porösen Trägermaterialien befassen. Weitere Partner sind der AK Geiger (Phys. Chemie, Uni Dortmund) und das Freiburger Materialforschungszentrum, die an der Modellierung von Adsorptionsprozessen auf molekularer Ebene mittels Monte-Carlo-Simulationen arbeiten. Die ZeoSys GmbH, Berlin (Stach, Jänchen) ist als Unterauftragnehmer in das Projekt eingebunden. Das Fraunhofer ISE koordiniert das Netzwerk und charakterisiert und bewertet die von den Partnern synthetisierten Adsorbentien.

Um die große Zahl von Materialproben mit vertretbarem Aufwand bzgl. der Adsorptionseigenschaften bewerten zu können, wird am Fraunhofer ISE eine Schnellcharakterisierung durchgeführt, bei der keine vollständigen Adsorptionsisothermen oder -isobaren aufgenommen werden (was mit Wasser als Adsorptiv etwa eine Woche pro Kurve dauern würde), sondern nur der Beladungsumsatz in einem für die Anwendung relevanten Druck- und Temperaturbereich bestimmt wird. Im Folgenden werden ausgewählte Ergebnisse dieser Materialbewertung vorgestellt.

4 Adsorptionsmaterialien

4.1 Zeolithe

Aus der großen Materialklasse der Zeolithe (kristalline Aluminosilikate) kommen für die Wärmespeicherung nur die Vertreter mit großem Porenvolumen in Frage. Dies sind in erster Linie die bereits erwähnten Zeolithe der Typen A, X und Y sowie der Chabasit. Die Adsorptionseigenschaften der Zeolithe lassen sich einerseits durch Ionenaustausch, andererseits für einige Zeolith-Typen durch Variation des Verhältnisses von Silizium und Aluminium im Kristallgitter verändern.

Die Hydrophilie und damit die benötigte Desorptionstemperatur lässt sich verringern, indem der Aluminiumgehalt im Kristallgitter verringert wird. Das Aluminium führt nämlich zu einem negativen Ladungsüberschuss des Gitters, der durch Kationen in den Zeolith-Poren ausgeglichen werden muss. Diese Kationen stellen energetisch sehr günstige Adsorptionsplätze für Wassermoleküle dar und werden im Verlauf der Wasseradsorption häufig von einer Hydrathülle umgeben. Eine Dealuminierung führt also zur Verringerung der Zahl der Kationen und der stark hydrophilen Adsorptionsplätze. Beim Ionenaustausch hingegen bleibt die Gesamtzahl der Elementarladungen im Zeolith gleich, es können jedoch Kationen ausgewählt werden, die bestimmte Plätze

innerhalb der Gitterstruktur einnehmen, an denen sie für die Wassermoleküle weniger gut zugänglich sind und deshalb zu einer schwächeren Bindung des Wassers führen.

Um auf diesem Wege die Adsorptionseigenschaften zu beeinflussen, ist ein detailliertes Verständnis der bevorzugten Ionenpositionen in den Zeolithen erforderlich. Dieses Verständnis kann vor allem durch Röntgen- und Neutronenbeugungsexperimente gewonnen werden. Innerhalb des BMBF-Netzwerkes werden diese Fragestellungen der Strukturaufklärung vom AK Gies an der Ruhr-Uni Bochum bearbeitet. Für eine detaillierte Untersuchung mittels Neutronenbeugung wurde der Zeolith Li-LSX ausgewählt. Für die Wärmespeicheranwendung mit verringerter Desorptionstemperatur erscheinen vor allem dealuminierte Y-Zeolithe mit $\text{Si/Al} \approx 5 \dots 20$ aussichtsreich. Beim Ionenaustausch erscheint die Einbringung von Kationen als aussichtsreich, die bevorzugt Plätze im kleinen Sodalith-Käfig des Zeoliths einnehmen, so dass das Wasser im großen Käfig (Superkäfig genannt) nur relativ schwach gebunden wird. Die Untersuchungen hierzu sind noch nicht abgeschlossen und sollten über das laufende Projekt hinaus fortgeführt werden.

4.2 AIPOs und SAPOs

Mit den Zeolithen eng verwandte Materialklassen sind die Aluminophosphate (AIPOs) und Silico-Aluminophosphate (SAPOs), die wie die Zeolithe eine kristalline Struktur aufweisen und von denen einige Vertreter denselben Strukturtypen zugeordnet werden können wie bestimmte Zeolithe. AIPOs enthalten nur Aluminium und Phosphor in streng abwechselnder Anordnung in ihrer Gitterstruktur. Von den bekannten Strukturtypen der AIPOs haben sich AIPO-17 und AIPO-18 bzgl. der Adsorptionsgleichgewichte als besonders aussichtsreich für die Wärmespeicherung erwiesen (Jänchen, 2002).

In Abb. 1 wird der Beladungsumsatz ΔX verschiedener Adsorbentien unter identischen Zyklenbedingungen des Wärmespeichers verglichen (thermogravimetrische Schnellcharakterisierung). Die hier vergleichend bewerteten Materialien sind:

- Na-Y: Nanokristalliner Zeolith Y (Faujasit), enthält Natrium als Kationen (AK Bein, LMU München)
- Li-LSX: "Low silica X") Zeolith X (Faujasit) mit minimalem Silizium/Aluminium-Verhältnis ($\text{Si/Al}=1$), durch Ionenaustausch mit Lithium auf einen Li-Anteil $>95\%$ der gesamten Kationen gebracht (AK Gies, Ruhr-Uni Bochum)
- Ni-Y : Zeolith Y, ionenausgetauscht mit Nickel (AK Schwieger, Uni Erlangen)
- Li-Y : Zeolith Y, $\text{Si/Al}=2,5$ ionenausgetauscht mit Lithium, (AK Gies, Ruhr-Uni Bochum)
- SAPO-34 (AK Schwieger, Uni Erlangen)
- AIPO-18 (AK Bein, LMU München)

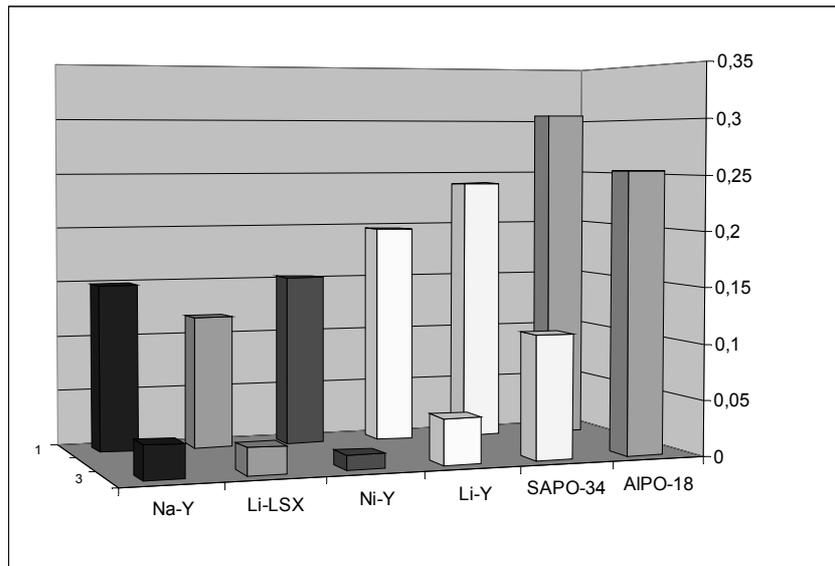


Abb. 1 – Beladungshub über Adsorptionsspeicherzyklus für verschiedene Adsorbentien. Zyklusbedingungen: Verdampfung immer bei 10°C, Kondensation bei 35°C. Vordere Balkenreihe: Desorption bei 95°C, niedrigste Adsorptionstemperatur 40°C. Hintere Balkenreihe: Desorption bei 140°C, niedrigste Adsorptionstemperatur 30°C

Der Vergleich des Beladungsumsatzes zeigt, dass alle untersuchten Zeolithe deutlich höhere Desorptionstemperaturen als 90°C benötigen, um für ein Niedertemperatur-Heizsystem nutzbare Beladungsumsätze zu liefern. Bei 140°C Desorptionstemperatur und einer Absenkung des nutzbaren Temperaturniveaus auf 30°C zeigt sich, dass der Ionenaustausch von Natrium zu Lithium beim Y-Zeolith deutliche Vorteile bietet. Der Li-Y erreicht hier einen Beladungsumsatz von fast 20%. Für den Li-LSX Zeolith ist auch diese Desorptionstemperatur noch zu niedrig, um einen hohen Beladungsumsatz zu erreichen. Noch deutlich höhere Beladungsumsätze werden mit dem SAPO und AIPO erreicht. Bei den betrachteten Zyklusbedingungen mit 140°C Desorptionstemperatur zeigt die Probe des AIPO-18 mit 31% einen doppelt so hohen Beladungsumsatz wie der Na-Y Zeolith. An dem Beladungsumsatz bei 95°C Desorptionstemperatur (vordere Reihe) erkennt man, dass das SAPO und AIPO deutlich weniger hydrophil sind als die Zeolithe und aufgrund des besseren Desorptionsverhaltens einen deutlich höheren Umsatz zeigen. Das AIPO-18 ist noch weniger hydrophil als das SAPO-34, was sich vor allem aus den fehlenden Kationen beim AIPO erklärt, und erreicht als einziges Material dieses Vergleichs 25% Beladungsumsatz bei einer Desorptionstemperatur von nur 95°C.

Eine Anwendung der AIPOs und SAPOs zur Wärmespeicherung scheidet für die derzeit bekannten Synthesen aus Kostengründen aus. Die Kosten werden vor allem durch das organische Templat verursacht, das als Strukturbildner in der Synthese fungiert und bei der Kalzinierung des Materials verbrannt wird. Die weiteren Entwicklungsarbeiten sollten für diese Materialien vor allem in Richtung kostengünstiger Synthesen gehen, bei denen das Templat rezykliert werden kann.

4.3 Aktivkohlen

Aktivkohlen können durch Karbonisierung und anschließende Aktivierung sehr unterschiedlicher kohlenstoffhaltiger Materialien hergestellt werden. Sie sind nach der Aktivierung zunächst recht hydrophob, was sie z.B. zur Wasseraufbereitung geeignet macht, da sie selektiv Schadstoffe aus dem Wasser adsorbieren können. Für die Anwendung in Wärmepumpen und Kältemaschinen wurden Aktivkohlen bisher vor allem mit Methanol als Arbeitsmittel untersucht. Es ist jedoch auch möglich, Aktivkohlen durch chemische Nachbehandlung mit Säuren oder Laugen so zu modifizieren, dass sie schwach hydrophil werden und dann mit Wasser ein ähnliches Adsorptionsverhalten zeigen wie Silikagele. Solche postsynthetischen Modifikationen wurden zuerst von Kaneko (1996) vorgeschlagen. Im Rahmen des BMBF-Netzwerkes wurden an der Universität Leipzig (AK Einicke) Arbeiten zur Hydrophilierung durchgeführt. Als Ausgangsmaterial diente dabei vor allem eine Aktivkohlefaser der Fa. Kynol, die sich im Vergleich zu anderen Aktivkohlen durch kleinere Poren und eine engere Porenradienverteilung auszeichnet. Eine Behandlung mit Salpetersäure stellte sich als besonders geeignet heraus, die Hydrophilie der Aktivkohlefaser zu erhöhen. Es wurden Behandlungsdauer, -temperatur und Konzentration der Säure variiert. Abb. 2 zeigt, dass durch eine 24stündige Behandlung mit Salpetersäure eine Aktivkohle erhalten wird, die bei einem Temperaturschub von 105 K (140°C/35°C) und Temperaturhub von 20 K (30°C/10°C) einen Beladungshub von 19% erreicht. Dies stellt eine deutliche Verbesserung gegenüber dem Silikagel dar und kommt in die Nähe des SAPO-34 (24% Beladungsumsatz).

Bei den Aktivkohlen besteht weiterer grundlagenorientierter Forschungsbedarf bzgl. des Einflusses der Porenradienverteilung und der hydrophilen Zentren an den Porenoberflächen auf die Adsorptionsgleichgewichte. Vom Freiburger Materialforschungszentrum (FMF) liegen dazu erste Simulationsergebnisse molekularer Monte-Carlo-Simulationen vor. Bei den Aktivkohlen besteht sicher ein weiteres Optimierungspotenzial, und aufgrund der (unter Bedingungen der Massenproduktion) geringen Herstellungskosten erscheint ein Einsatz zur Wärmespeicherung realistischer als für die APOs und SAPOs.

4.4 Mesoporöse Adsorbentien mit eingelagerten Salzhydraten

Seit Ende der 90'er Jahre haben die so genannten SWS-Materialien (Selective Water Sorbents) eine große Aufmerksamkeit erfahren. Bei diesen Materialien ist ein hygroskopisches Salz in eine mesoporöse Trägerstruktur eingebettet. Die Wasser-Adsorptionseigenschaften ergeben sich durch eine Überlagerung der Kristallwasserbildung im Salz und der Adsorption in den Mesoporen des Trägers.

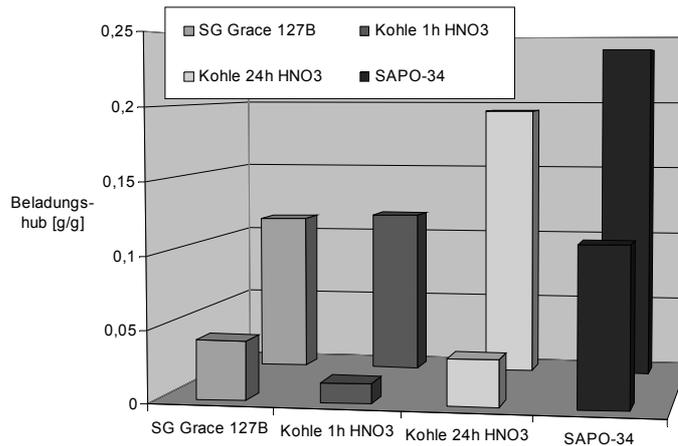


Abb. 2 – Beladungshub über den Adsorptionsspeicherzyklus bei verschiedenen Zyklenbedingungen: Verdampfer/Kondensator 10°C/35°C. Hintere Balkenreihe: Desorption/Adsorption 140°C/30°C; Vordere Balkenreihe SAPO und Silikagel Grace 127B: 95°C/40°C; Aktivkohlen: 90°C/40°C.

Die ersten Materialien dieser Art wurden am Boreskov-Institut für Katalyse in Nowosibirsk synthetisiert. Als besonders aussichtsreich für die Wärmespeicherung wurde zunächst mesoporöses Silikagel mit eingelagertem Calciumchlorid identifiziert. Untersuchungen an einem Prototyp-Speicher zeigten jedoch einerseits Probleme bzgl. der Auswaschung des Salzes, andererseits bzgl. Korrosion und Inertgasbildung (Núñez, 2003).

Innerhalb des BMBF-Netzwerks arbeiten das ILK Dresden, das HITK und die Bauhaus-Uni Weimar an der Entwicklung neuer, kostengünstiger Trägermaterialien für die Salze, mit denen beide oben genannten Probleme vermieden werden sollen. Durch Mischung verschiedener Salze, insbesondere von Magnesiumchlorid und -sulfat, kann die Deliqueszenzfeuchte (bei deren Überschreiten das Salz unter weiterer Wasseraufnahme in Lösung geht und somit ausgewaschen werden kann) so eingestellt werden, dass die Auswaschungsgefahr gering ist. Als Trägermaterialien wurden sowohl kostengünstige Blähgläser aus dem Glasrecycling als auch keramische und Komposit-Granulate untersucht. Diese Komposit-Adsorbentien wurden noch nicht der Schnellcharakterisierung am Fraunhofer ISE unterzogen, so dass ein direkter Vergleich mit den anderen Adsorbentien noch nicht möglich ist. Die kalorimetrischen Ergebnisse der Bauhaus-Uni Weimar lassen jedoch einen deutlich höheren Wärmeumsatz als bei Silikagelen erwarten. Aufgrund der potenziell geringen Kosten dieser Materialien erscheint hier eine Weiterentwicklung sowohl für Wärmespeicher als auch für Wärmepumpenanwendungen aussichtsreich.

4.5 Metallorganische Gerüstmaterialien

Als neue Materialklasse bzgl. der Wasseradsorption wurden erstmals im BMBF-Netzwerk metallorganische Gerüstmaterialien (metal organic framework, MOF) untersucht. Diese Materialien werden u.a. im Hinblick auf die Anwendung als Wasserstoffspeicher (für Brennstoffzellensysteme) entwickelt. Durch Arbeiten der Uni Mainz,

Uni Erlangen, LMU München und des Fraunhofer ISE konnte gezeigt werden, dass zumindest ein MOF (Cu-BTC) sehr gute Wasser-Adsorptionseigenschaften für die Wärmespeicherung und Wärmetransformation aufweist. Abb. 3 zeigt den Beladungsumsatz verschiedener CuBTC-Proben im Vergleich zum Umsatz des AlPO-18. Das nanoskalige CuBTC-Material (Uni Mainz) erreicht unter günstigen Bedingungen einen Beladungsumsatz von 36%. Hier wird ein großes weiteres Entwicklungspotenzial gesehen, allerdings bestehen auch noch Zweifel an der Zyklenstabilität dieses hochporösen Materials.

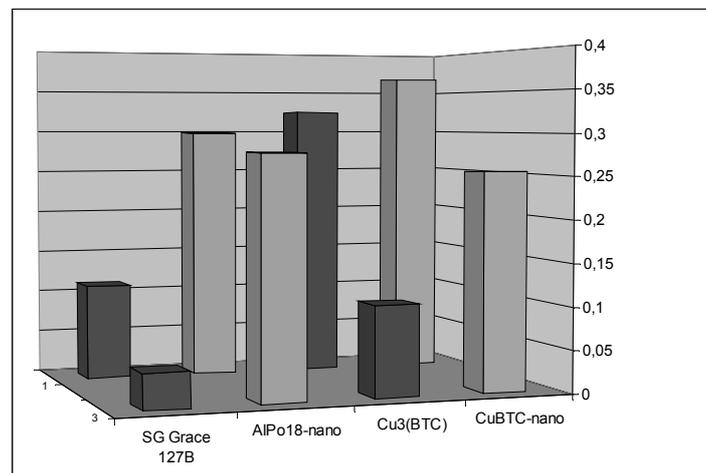


Abb. 3 – Beladungshub über den Adsorptionsspeicherzyklus bei verschiedenen Zyklenbedingungen: Verd. 10°C, Kond. 35°C. Hintere Balkenreihe: Desorption 140°C, Adsorption 35°C; Vordere Balkenreihe: Desorption/Adsorption 95°C/40°C (Grace 127B), 90°C/40°C (Cu3(BTC)), 90/35°C (nanoskaliges AlPO-18 und CuBTC).

5 Neue Systemkonzepte, Kostenaspekte

Für die Anwendung der saisonalen Speicherung von Wärme aus Solarkollektoren sind die Hürden auf dem Weg zu einem wirtschaftlich betreibbaren Adsorptionswärmespeicher nach wie vor sehr hoch. Bei nur ein bis zwei Adsorptionszyklen pro Jahr und einer Nutzungsdauer von 30 Jahren hat das Adsorptionsmaterial und das gesamte Speichersystem nur 30-60 Zyklen zur Verfügung, in denen es sich energetisch und wirtschaftlich amortisieren muss. Hierfür kommen sicher auch bei zukünftig höheren Energiepreisen nur Adsorbentien in Frage, die sich für weniger als rund 1 €/kg in Massenproduktion herstellen lassen. Für Speicher mit kürzeren Zyklen sind dagegen höhere Materialkosten akzeptabel (siehe z.B. Hauer, 2002). So sollte sich z.B. ein Speichersystem mit 150 Zyklen pro Jahr, bei dem das Adsorptionsmaterial 30% der Systemkosten ausmacht, bei einer Energiedichte von 0,2 kWh/kg Adsorbens und Kosten für das Adsorbens von 2 €/kg bereits heute wirtschaftlich betreiben lassen.

Trotz des weiteren Forschungsbedarfs zu den Adsorbentien sollte doch die weitere Forschung an Adsorptionswärmespeichern nicht auf Fragestellungen der Materialentwicklung verengt werden. Bezüglich der thermischen Solarenergienutzung sollte das Ziel sein, Systemkonzepte für die Beheizung energieeffizienter Gebäude zu entwickeln, die einen Deckungsgrad des Wärmebedarfs durch Solar- und Umweltwärme von 50% und mehr ermöglichen (siehe auch Hadorn, 2005). Bezüglich der Speiche-

rung erscheinen dabei Konzepte aussichtsreich, bei denen einem Adsorptionswärmespeicher, der einen hohen Temperaturhub erreicht, eine Adsorptionswärmepumpe nachgeschaltet wird, die das Niedertemperatur-Heizsystem des Gebäudes beliefert. Dadurch kann die effektive Energiedichte des Speichers um den Faktor des COP der Wärmepumpe erhöht werden. Zudem kann die Wärmepumpe auch mit dem Backup-Heizsystem betrieben werden, so dass sich der fossile Energieeinsatz ganzjährig um den COP der Wärmepumpe reduziert. Der Adsorptionswärmespeicher wird dann z.B. Desorptionstemperaturen von bis zu 200°C benötigen, wie sie von aktuell in der Entwicklung befindlichen Mitteltemperatur-Kollektoren (Weiss, 2005) zur Verfügung gestellt werden können. Dann kommen auch relativ kostengünstige, marktverfügbare Zeolithe als Speichermaterialien in Frage, die eine effektive Energiedichte von 250 kWh/m³ (mit COP=2 für die Wärmepumpe) erreichen können. In der Wärmepumpe, die eine Zykluszeit von unter 10 Minuten erreichen kann, können dann auch wesentlich teurere, für diese Anwendung optimierte Adsorbentien zum Einsatz kommen. Dies eröffnet ein dankbares Forschungsfeld für die Materialforschung und sollte parallel erfolgen zur gezielten Fokussierung auf Speichermaterialien zur Langzeitspeicherung, die von vornherein billig sein müssen.

Zur Erhöhung des COP werden am Fraunhofer ISE Konzepte untersucht, die Wärmerückgewinnung zwischen Adsorptions- und Desorptionsphase einer Adsorptionswärmepumpe unter Verwendung eines Schichtwärmespeichers zu optimieren. Erste Ergebnisse zeigen, dass Schichtwärmespeicher in dieser Anwendung ein viel höheres Potenzial zur Effizienzsteigerung aufweisen als bisher bei ihrem Einsatz in thermischen Solaranlagen erreicht wird. Bei der Verwendung in Verbindung mit einer Adsorptionswärmepumpe kann eine erhebliche Erhöhung sowohl der Effizienz als auch der Leistungsdichte der Wärmepumpe erreicht werden. Somit erscheint eine Systemintegration von Schichtwärmespeicher, Solaranlage und Adsorptionswärmepumpe als sehr viel versprechend.

6 Danksagung

Wir danken dem BMBF für die Förderung des Projektes „Neue hochporöse Materialien und Systeme für die Wärmespeicherung und Wärmetransformation“ (FKZ 01SF0303).

7 Literatur

Hadorn, J.-C. (2005), *Thermal energy storage for solar and low energy buildings – state of the art June 2005*. Bericht der IEA Task 32, ISBN 84-8409-877-X.

Hauer, A. (2002), *Thermochemischer Speicher mit Zeolith zum Heizen und Kühlen*. DPG Tagung 2002, http://www.uni-saarland.de/fak7/fze/AKE_Archiv/DPG2002_undfrueher/DPG2002_Buch/DPG2002_07Hauer.pdf

Jänchen J., Ackermann D., Weiler E., Stach H., Brösicke W., (2002), *Microporous Aluminophosphates – Materials for Thermochemical Storage between Zeolites and Silica Gel*, Third Workshop of IEA/ECES Annex 17, 1-2 October 2002, Tokyo, Japan

Kaneko, K., (1996), *Micropore filling mechanism in inorganic sorbents*. In A. Dabrowski and V. A. Tertykh (Eds.), *Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents*, Number 99 in *Studies in Surface Science and Catalysis*, pp. 573–598. Elsevier.

Núñez T., Henning H.-M., Mittelbach W., (2003). *High energy density heat storage system – achievements and future work*. In Proc. of the 9th Int. Conf. on Thermal Energy Storage, Futurestock 2003, Warsaw, Poland.

Weiss W., Rommel M., (2005), *Medium Temperature Collectors*, IEA-SHC Task 33 report, http://energytech.at/pdf/medium_temperature_collectors_task33.pdf