



(10) **DE 10 2010 055 677 B4** 2018.09.20

(12)

## Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2010 055 677.7**  
(22) Anmeldetag: **22.12.2010**  
(43) Offenlegungstag: **28.06.2012**  
(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: **20.09.2018**

(51) Int Cl.: **C09K 5/14 (2006.01)**  
**F28D 20/02 (2006.01)**

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:  
**Clariant Produkte (Deutschland) GmbH, 65929  
Frankfurt, DE**

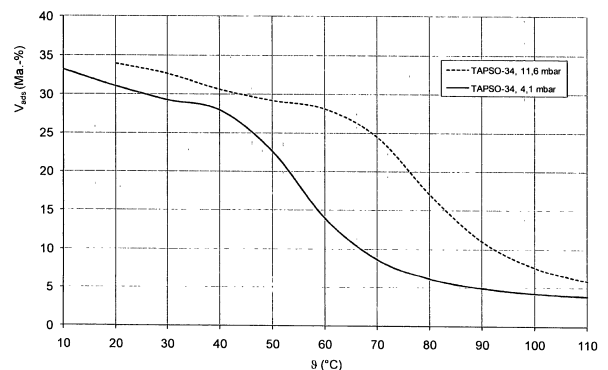
(72) Erfinder:  
**Sauerbeck, Silke, Dr., 83052 Bruckmühl, DE;  
Tissler, Arno, Dr., 93105 Tegernheim, DE;  
Kurzhaus, Ralf, Dr., 06188 Landsberg, DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

<b>US</b>	<b>4 801 309</b>	<b>A</b>
<b>EP</b>	<b>1 363 085</b>	<b>A1</b>
<b>EP</b>	<b>1 391 238</b>	<b>A2</b>

(54) Bezeichnung: **Wärmetauscher-Modul mit Wärmemanagement mit einem Titano-Silico-Alumo-Phosphat als Adsorptionsmittel und dessen Verwendung**

(57) Hauptanspruch: Wärmetauscher-Modul mit Wärmemanagement mit einem Titano-Silico-Alumo-Phosphat als Adsorptionsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass das Titano-Silico-Alumo-Phosphat durch die allgemeine Formel  $(Si_xTi_yAl_zP_v)O_2$  dargestellt wird, mit  $0 \leq x, y, z, v \leq 1$ , wobei  $0 < x < 0,09$ ,  $0,01 < y < 0,11$ ,  $0,40 < z < 0,55$ ,  $0,35 < v < 0,50$  und  $x + y + z + v = 1$ .



### Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Wärmetauscher-Modul mit Wärmemanagement mit einem Titano-Silico-Alumo-Phosphat als Adsorptionsmittel, das dadurch gekennzeichnet ist, dass das Titano-Silico-Alumo-Phosphat durch die allgemeine Formel  $(\text{Si}_x\text{Ti}_y\text{Al}_z\text{P}_v)\text{O}_2$  dargestellt wird, mit  $0 \leq x, y, z, v \leq 1$ , wobei  $0 < x < 0,09$ ,  $0,01 < y < 0,11$ ,  $0,40 < z < 0,55$ ,  $0,35 < v < 0,50$  und  $x + y + z + v = 1$ .

**[0002]** Mikroporöse Strukturen wie Zeolithe, zu denen auch Alumo-Phosphate (APO), Silico-Alumo-Phosphate (SAPO), Titano-Alumo-Phosphate (TAPO) oder Titano-Silico-Alumo-Phosphate (TAPSO) gezählt werden, bilden eine strukturell vielfältige Familie aus komplex aufgebauten Molekularsieben. Sie kommen natürlich vor, werden aber auch synthetisch hergestellt. Die Minerale dieser Gruppe können je nach Strukturtyp bis zu 40 Prozent des Trockengewichtes an Wasser speichern, das beim Erhitzen auf 350 bis 400 °C wieder abgegeben wird. Durch die Regeneration wird Material erhalten, das erneut zur Trocknung eingesetzt werden kann.

**[0003]** Strukturelle Vielfalt und gutes Adsorptionsvermögen zeigen jedoch nicht nur Alumo-Silikat-Zeolithe, sondern auch die Gruppe der Alumo-Phosphate. Strukturen dieser Gruppe werden gemäß der „Structure Commission of the International Zeolite Association“ aufgrund ihrer Porengrößen entsprechend den IUPAC-Regeln (International Union of Pure and Applied Chemistry) eingeteilt. Als mikroporöse Verbindungen weisen sie Porengrößen von 0,3 nm bis 0,8 nm auf. Die Kristallstruktur und damit die Größe der gebildeten Poren und Kanäle, wird durch Syntheseparameter wie pH, Druck und Temperatur gesteuert. Durch die Verwendung von Templaten bei der Synthese, sowie das Al/P/Ti/Si-Verhältnis wird die Porosität weiter beeinflusst. Sie kristallisieren in mehr als zweihundert verschiedenen Varianten, in mehr als zwei Dutzend verschiedenen Strukturen, die unterschiedliche Poren, Kanäle und Hohlräume aufweisen.

**[0004]** Alumo-Phosphate sind aufgrund der ausgeglichenen Anzahl an Aluminium- und Phosphoratomen ladungsneutral. Durch isomorphen Austausch von Phosphor durch Titan und Silizium entstehen Titano-Silico-Alumo-Phosphate (TAPSO). Durch die Einlagerung der Kationen können die Eigenschaften der Titano-Silico-Alumo-Phosphate (TAPSO) eingestellt und verändert werden. Der Grad der Phosphor-Silizium/Titan-Substitution bestimmt beispielsweise so die Anzahl der zum Ausgleich benötigten Kationen, und somit die maximale Beladung der Verbindung mit positiv geladenen Kationen, z.B. Wasserstoff- oder Metallionen.

**[0005]** Die Gerüststrukturen der Titano-Silico-Alumo-Phosphate sind aus regelmäßigen, dreidimensionalen Raumnetzwerken mit charakteristischen Poren und Kanälen aufgebaut, die ein-, zwei- oder dreidimensional miteinander verknüpft sein können.

**[0006]** Die vorstehend erwähnten Strukturen entstehen aus eckenverknüpften Tetraederbausteinen ( $\text{AlO}_4$ ,  $\text{PO}_4$ ,  $\text{TiO}_4$ ,  $\text{SiO}_4$ ), bestehend aus jeweils vierfach von Sauerstoff koordiniertem Aluminium und Phosphor, sowie Silizium. Die Tetraeder werden als primäre Baueinheiten bezeichnet, deren Verknüpfung zur Bildung von sekundären Baueinheiten führt.

**[0007]** Titano-Silico-Alumo-Phosphate werden typischerweise mittels Hydrothermal-Synthese erhalten, ausgehend von reaktiven Gelen, oder den einzelnen Ti, Al, P, und Si-Komponenten. Dabei erfolgt die Herstellung der Titano-Silico-Alumo-Phosphate (TAPSO) analog zur Herstellung der Silico-Alumo-Phosphate (SAPO) (DE 102009034850 A1). Unter Zugabe von strukturdirigierenden Templaten, Kristallisationskeimen oder Elementen können diese kristallin erhalten werden (z.B. EP 161488 A1).

**[0008]** Die Adsorptionsfähigkeit der Titano-Silico-Alumo-Phosphate ist aufgrund der mikroporösen Gerüststruktur besonders gut. Auch Titano-Alumo-Phosphate zeigen gutes Adsorptionsverhalten, da an der großen Oberfläche viele Moleküle adsorbiert werden können. Treffen Wassermoleküle auf die Oberfläche des Titano-Alumo-Phosphats, werden diese adsorbiert. Es erfolgt eine exotherme Anlagerung insbesondere an der inneren Oberfläche, unter Abgabe der kinetischen Energie der Wassermoleküle sowie ihrer Adsorptionsenergie, die in Form von Adsorptionswärme frei wird. Dabei ist die Adsorption reversibel, wobei die Desorption den umgekehrten Prozess darstellt. Allgemein liegen Adsorption und Desorption in einem konkurrierenden Gleichgewicht vor, das durch Temperatur und Druck gesteuert und beeinflusst werden kann.

**[0009]** Im Stand der Technik sind Zeolithe und Silico-Alumo-Phosphate aufgrund ihrer hohen Adsorptionsfähigkeit von Wasser bekannt und werden daher als Adsorbentien in Wärmepumpen verwendet (EP 1652817 A1).

**[0010]** Dabei besteht ein Zeolith-Wärmetauscher aus einem evakuierten, hermetisch abgeschlossenen Modul, das an einem Ende mit einem Adsorber bzw. Desorber, sowie einem Verdampfer bzw. Kondensator am anderen Ende ausgestattet ist. In einem ersten Schritt wird beispielsweise mit Hilfe einer Gas-Brennwertzelle oder einer anderen Wärmequelle der Adsorber- bzw. Desorber-Zeolith in der Desorptionsphase auf bis zu 80 °C bis 150 °C erhitzt. Da Zeolithe bei hohen Temperaturen adsorbiertes Wasser wieder abgeben können, desorbiert das Wasser, wird aus dem Adsorber-Zeolith entfernt und wird im warmen Luftstrom als warmer Wasserdampf in den kälteren, d.h. in den nicht erhitzten Bereich des Moduls transportiert. Im kälteren Bereich kondensiert der warme Wasserdampf unter Freisetzung von Wärmeenergie aus, die als Nutzwärme abgeführt und verwendet wird. Dabei wird der Adsorber-Zeolith solange erwärmt, bis das gesamte adsorbierte Wasser desorbiert ist. Nach abgeschlossener Desorption wird ein trockener Adsorber erhalten, die Gas-Brennwertzelle abgeschaltet, wodurch sich die Temperatur in dem Bereich des Verdampfers bzw. Kondensators im Modul auf unter Umgebungstemperatur abkühlt. Sobald die Temperatur des trockenen Adsorber-Zeolithen unter die Umgebungstemperatur gefallen ist, wird von außen Wärme zugeführt, damit das auskondensierte Wasser erwärmt wird, und als kalter Dampf am anderen Ende adsorbiert werden kann. Dabei entsteht Adsorptionswärme die als Nutzwärme abgeführt werden kann. Mit der vollständigen Verdampfung des Wassers ist der Kreislauf beendet und ein neuer Adsorptions- und Desorptionszyklus kann beginnen.

**[0011]** EP 1391238 A2 offenbart ein Adsorptionsmaterial für Wärme-Wiederverwertungssysteme, Restwärme-Verwendungssysteme und ein Wärme-Wiederverwertungssystem umfassend das Adsorptionsmaterial, ein Ferro-Alumophosphat und ein Verfahren zu dessen Herstellung. Die Offenbarung bezieht sich im Speziellen auf ein Adsorptionsmaterial, welches für Wärme-Wiederverwertungssysteme in vorteilhafter Weise verwendet werden kann und dass die von Fahrzeugen oder ähnlichen erhältliche Wärmequelle effizient verwendet, so dass effiziente Wärme-Wiederverwertungssysteme realisiert werden können, auf ein Wärme-Wiederverwertungs-System, das das Adsorptionsmaterial umfasst, auf ein Ferro-Alumophosphat, das als das Adsorptionsmaterial für die Wärmewiederverwertungssysteme in vorteilhafter Weise verwendet werden kann und auf ein Verfahren zur Herstellung des selben.

**[0012]** EP 1363085 A1 offenbart eine Absorption-Wärmepumpe in der Wasserdampf effizient absorbiert und desorbiert werden kann, indem eine Wärmequelle verwendet wird, die eine tiefere Temperatur aufweist als die bisher verwendeten, da die Pumpe ein Adsorptionsmaterial verwendet, das einen großen Unterschied an der adsorbierten Wassermenge bei der Adsorption/Desorption zeigt und das bei tiefer Temperatur regenerierbar ist (Freisetzung des Adsorbats).

**[0013]** US 4801309A offenbart kristalline Molekularsiebe mit dreidimensionalen mikroporösen Gerüststrukturen aus tetraedrischen  $\text{TiO}_2$ -,  $\text{AlO}_2$ -,  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{PO}_2$ -Einheiten. Diese Molekularsiebe haben, auf der Basis des Anhydrids, die empirische chemische Zusammensetzung  $mR: (\text{Ti}_w\text{Al}_x\text{P}_y\text{Si}_z)\text{O}_2$ , wobei „R“ mindestens ein organisches Templat, das im intrakristallinen Porensystem vorliegt, darstellt; „m“ den molaren Anteil an „R“ pro Mol  $(\text{Ti}_w\text{Al}_x\text{P}_y\text{Si}_z)\text{O}_2$  darstellt; und „w“, „x“, „y“ und „z“ jeweils die Molfraktionen des tetraedrisch als Oxid vorliegenden Titans, Aluminiums, Phosphors und Siliziums darstellen. Die Verwendung der Molekularsiebe als Absorber, Katalysatoren, etc. wird ebenfalls offenbart.

**[0014]** Neben Zeolithen werden auch Silico-Alumo-Phosphate als Adsorbentien in derartigen Wärmepumpen verwendet. Silico-Alumo-Phosphate zeichnen sich durch deutlich geringere Desorptionstemperaturen aus. Da die Temperaturen im Bereich von 50 °C bis 100 °C liegen kann hier schon deutlich an Energie gegenüber den Zeolith-Adsorbentien gespart werden. Aufgrund des hohen Adsorptionsvermögens bei geringem Energieaufwand der zur Regeneration des wasserhaltigen Silico-Alumo-Phosphats nötig ist, werden Silico-Alumo-Phosphate bevorzugt als Wärmetauscher-Materialien in derartigen Vorrichtungen eingesetzt. Dabei werden bevorzugt kleinporige (Porengröße 0,35 nm) Silico-Alumo-Phosphate mit CHA-Struktur eingesetzt, bevorzugt SAPO-34. Trotz der guten Adsorptionsfähigkeit und geringen Regenerationstemperatur eignen sich Silico-Alumo-Phosphate nur bedingt für den Einsatz als Adsorbentien in Wärmetauscher-Vorrichtungen, da sie unter hydrothermalen Bedingungen bereits bei niedrigen Temperaturen amorphisieren und so ihre Adsorptionsfähigkeit schnell verlieren. Die Bereitstellung des Adsorptionsmittels als Formkörper oder Wabenstruktur, die eine vereinfachte Handhabung des Adsorptions-Materials ermöglicht, ist für SAPO-34 nicht möglich, da bereits eine Aufschlammung in wässriger Phase ausreicht, um die typische CHA-Gerüststruktur zu zerstören. Längerer Kontakt mit Wasser führt dazu, dass nach 1-2 Zyklen bereits das Adsorptionsmittel ausgetauscht werden müsste, was zu hohen Materialkosten führen würde, was die Einsetzbarkeit dieser Methode verhindert.

**[0015]** Aus dem Stand der Technik sind somit keine Wärmetauscher mit energieeffizienten Adsorptionsmitteln bekannt, die neben hoher Adsorptionsfähigkeit, geringer Regenerations- und Desorptionstemperatur auch eine gute Langzeitstabilität gegenüber hydrothermalen Bedingungen aufweisen, um sie in Wärmetauschern als

Adsorptionsmittel einzusetzen. Dabei stellen die Langzeitstabilität der Gerüststruktur und die energieeffiziente Regeneration des Adsorptionsmittels zur Desorption des adsorbierten Wassers eine besondere Herausforderung dar, deren Lösung aus dem Stand der Technik bislang nicht bekannt ist.

**[0016]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Adsorptionsmittel zur Verfügung zu stellen, das neben einer hohen Adsorptionsfähigkeit, eine geringe Regenerations- und Desorptionstemperatur aufweist, sowie insbesondere eine hohe Langzeitstabilität gegenüber hydrothermalen Bedingungen über einen breiten Temperaturbereich zeigt, und somit den Einsatz als Adsorbens in Wärmetauschern ermöglicht.

**[0017]** Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch ein Wärmetauscher-Modul mit Wärmemanagement mit einem Titano-Silico-Alumo-Phosphat als Adsorptionsmittel gelöst. Durch geringe Wärmeeinwirkung kann adsorbiertes Wasser in Titano-Silico-Alumo-Phosphate bereits desorbieren. Neben hoher Adsorptionsfähigkeit zeigen sie auch eine hohe hydrothermale Stabilität der Gerüststruktur und können so über viele Zyklen in Wärmetauschern eingesetzt werden.

**[0018]** Unter „Wärmemanagement“ wird erfindungsgemäß ein Ausnutzen von Wärme zur Regeneration des wasserhaltigen Adsorptionsmittels verstanden. Da bereits geringe Temperaturen ausreichen, um adsorbiertes Wasser aus Titano-Silico-Alumo-Phosphaten reversibel zu desorbieren, kann dies beispielsweise durch Restwärme, Umgebungswärme, Solarenergie erfolgen. Die Nutzung der Restwärme dient der Regeneration des wasserhaltigen Alumo-Phosphats, das nach Desorption wieder einsatzfähig wird.

**[0019]** Desweiteren wird unter „Wärmemanagement“ verstanden, dass die durch den Adsorptionsvorgang am Adsorptionsmittel freiwerdende Wärmeenergie abgeführt und nutzbar gemacht wird. Aufgrund der reversiblen Bindung der Wassermoleküle in der Gerüststruktur des Molekularsiebs wird jeweils ein bestimmter Energiebetrag frei, wodurch sich die Umgebung des Adsorptionsmittels erwärmt. Diese Wärme kann durch Kollektoren und weiteren üblichen Wärmespeichermedien, wie beispielsweise Latentwärmespeichern, Pufferspeichern, thermochemischen Wärmespeichern, Sorptionsspeichern, Regeneratoren oder Aquiferspeichern aufgefangen, gespeichert, weitergeleitet und/oder bei Bedarf wieder abgegeben werden.

**[0020]** Unter „Wärmemanagement“ wird weiter verstanden, dass durch das Ausnutzen der gespeicherten Wärmeenergie die Regeneration des wasserhaltigen Titano-Silico-Alumo-Phosphats erleichtert wird. Durch die gespeicherte Wärmeenergie desorbiert bereits ein Teil des adsorbierten Wassers aus dem wasserhaltigen Titano-Silico-Alumo-Phosphat. Das restliche adsorbierte Wasser kann durch geringe Wärmeeinwirkung entfernt werden, wodurch die Energiekosten niedrig gehalten werden bzw. gegenüber anderen Adsorptionsmitteln reduziert werden können.

**[0021]** Unter „Wärmemanagement“ wird ebenfalls verstanden, dass durch die freiwerdende Energie das wasserhaltige Adsorptionsmittel bereits vorgewärmt vorliegt wodurch nur noch wenig Wärme zugeführt werden muss, um das Wasser wieder zu entfernen und regeneriertes Adsorptionsmittel zu erhalten. Indem bereits mit der Adsorption von Wasser Energie gewonnen wird, wird zur Regeneration und Desorption des Wassers aus dem wasserhaltigen Adsorptionsmittel noch weniger Energie benötigt, wodurch die Energiekosten reduziert werden können und so Kosten eingespart werden können.

**[0022]** Unter dem Begriff „Wärmemanagement“ wird erfindungsgemäß auch die Nutzung der Adsorptionswärme eines Adsorptionsmittels verstanden, die durch die Adsorption von Wasser an einer Oberfläche entsteht. Diese Adsorptionswärme wird in Form von Wärme frei, und kann dazu genutzt werden, um in thermischem Kontakt dazu stehende Aufnahmeräume, Kammern, Reaktoren, Gegenstände, oder Geräte von Restfeuchte zu befreien. Diese werden durch die Adsorptionswärme vorgewärmt und können so leichter von Restfeuchte befreit werden. Die Adsorptionswärme kann auch dazu genutzt werden um Flüssigkeiten, Räume, Geräte oder Vorrichtungen etc. zu erwärmen. Dies führt vorteilhafterweise dazu, dass die Energiekosten gesenkt werden können.

**[0023]** Unter „Wärmemanagement“ wird weiter verstanden, dass durch das Auskondensieren des Wassers Wärmeenergie frei wird, die durch Kollektoren und weiteren üblichen Wärmespeichermedien, wie beispielsweise Latentwärmespeichern, Pufferspeichern, thermochemischen Wärmespeichern, Sorptionsspeichern, Regeneratoren oder Aquiferspeichern aufgefangen, gespeichert, weitergeleitet und/oder bei Bedarf wieder abgegeben werden kann.

**[0024]** Unter „Wärmemanagement“ wird weiter verstanden, dass auch eine Kühlung erleichtert wird. Durch die wärmeinduzierte Desorption und anschließende Kondensation des Wassers kühlt sich die Umgebung

ab, wodurch Räume, Gegenstand, Geräte, Vorrichtungen etc. schon vorgekühlt werden können und weniger Energie nötig ist, um diese abzukühlen.

**[0025]** Unter „Wärmemanagement“ wird weiter verstanden, dass die zur Desorption nötige Wärmemenge auch aus der damit in Kontakt stehenden „Umgebung“ entnommen werden kann, wodurch sich der Raum, Gegenstand, Geräte, Vorrichtungen etc. abkühlt, und so bereits vorgekühlt ist, wodurch weniger Energie zur Kühlung aufgebracht werden muss.

**[0026]** Unter „Regenerieren“ wird erfindungsgemäß die wärmeinduzierte Rückgewinnung von einsatzfähigem Adsorptionsmittel verstanden, ausgehend von wasserhaltigem Adsorptionsmittel. Das wasserhaltige Titano-Silico-Alumo-Phosphat wird durch das Einwirken von Wärme wieder einsatzfähig und kann erneut einen Zyklus von Adsorption und Desorption zugeführt werden.

**[0027]** Neben Wasser kann auch jedes andere adsorbierbare Lösungsmittel, wie Aceton, Ethanol oder ähnliches verwendet werden, das einen Phasenübergang von flüssig zu gasförmig bei relativ niedrigen Temperaturen, wie z.B. zwischen Raumtemperatur und 100 °C, zeigt. Die Wahl ist dabei auch abhängig vom Adsorptionsmittel, und dessen Affinität zu entsprechenden Lösungsmitteln, da das Adsorptionsvermögen so hoch wie möglich sein sollte, damit maximale Besetzung der Adsorptionsplätze erfolgt.

**[0028]** Überraschenderweise wurde gefunden, dass sich Titano-Silico-Alumo-Phosphate für den Einsatz als Adsorptionsmittel in Wärmetauschern eignen. Aufgrund ihrer guten Adsorptionsfähigkeit von Wasser können Titano-Silico-Alumo-Phosphate sehr gut als Adsorptionsmittel zur Entfernung von Wasser aus Gegenständen und Geräten eingesetzt werden, da sie weiter auch eine hohe Langzeitstabilität gegenüber Wasser und insbesondere hydrothermalen Bedingungen aufweisen. Da die Adsorptionsfähigkeit der Titano-Silico-Alumo-Phosphate deutlich höher ist als die Adsorptionsfähigkeit von Zeolithen und Alumo-Phosphaten, kann die Menge an benötigtem Adsorptionsmittel bei gleicher Adsorptionsfähigkeit verringert werden, was Kosten, Material und Energie einspart.

**[0029]** Die Adsorptionsfähigkeit der Titano-Silico-Alumo-Phosphate, der metallausgetauschten sowie dotierten Titano-Silico-Alumo-Phosphate ist aufgrund der mikroporösen Gerüststruktur besonders gut. Titano-Silico-Alumo-Phosphate zeigen ein gutes Adsorptionsverhalten, da aufgrund ihrer mikroporösen Gerüststruktur an der großen Oberfläche viele Moleküle adsorbiert werden können. Der Adsorptionsvorgang läuft ab sobald Wassermoleküle auf die Oberfläche des Titano-Silico-Alumo-Phosphats auftreffen. Bei der Adsorption der Wassermoleküle auf der Oberfläche des Titano-Silico-Alumo-Phosphats erfolgt eine reversible exotherme Anlagerung an der Oberfläche, unter Abgabe von kinetischer Energie der Wassermoleküle, sowie der Adsorptionsenergie, die in Form von Adsorptionswärme freigesetzt wird. Dabei ist die Adsorption reversibel, und kann unter Energiezufuhr umgekehrt werden. Die Desorption stellt dabei den umgekehrten, endothermen Prozess dar, der nur abläuft, wird dem System Energie in Form von Wärme zugeführt. Die adsorbierten Wassermoleküle lösen sich von der Oberfläche des Titano-Silico-Alumo-Phosphats, werden erwärmt gehen als Wasserdampf in die Gasphase über. Dabei stellen Adsorption und Desorption ein konkurrierendes Gleichgewicht dar, das durch Temperatur und Druck gesteuert und beeinflusst und verschoben werden kann.

**[0030]** Überraschenderweise können Titano-Silico-Alumo-Phosphate als Wärmemanagement-Materialien zur Adsorption von Wasser eingesetzt werden, da bereits aufgrund von geringer Wärmeeinwirkung oder Restwärme in der Umgebung, z.B. mittels vorgewärmter Luftströme eine Regeneration des wasserhaltigen Adsorptionsmittels erfolgen kann.

**[0031]** Somit erfolgt eine erleichterte und schnellere Regeneration des wasserhaltigen Titano-Silico-Alumo-Phosphats durch die Nutzung der vorherrschenden Temperaturen in der Umgebung, oder der in den Speichermedien gespeicherten Energie aus dem Adsorptionsvorgang an sich. Erfindungsgemäß wird somit Wasser adsorbiert, das einen bestimmten Betrag an Wärmeenergie freisetzt, der wieder zur Regeneration des Adsorptionsmittels eingesetzt werden kann.

**[0032]** Durch die Verwendung von Titano-Silico-Alumo-Phosphaten in Wärmetauschern kann so jeder Energiebetrag weiter genutzt werden, und es geht keine Energie (Adsorptionsenergie oder Kondensationswärme) verloren, sondern wird weiter genutzt.

**[0033]** Das erfindungsgemäße Wärmetauscher-Modul mit Wärmemanagement enthält ein Titano-Silico-Alumo-Phosphat als Adsorptionsmittel, das aufgrund der hohen Adsorptionsfähigkeit, geringen Regenerations-temperatur und hydrothermalen Stabilität bereits durch geringen Energieeinsatz regeneriert werden kann. Zu-

dem kann unter Einsatz von Wärmemanagement Adsorptionsenergie, und weitere freiwerdende Energie durch Energiespeichervorrichtungen weiter nutzbar gemacht werden.

**[0034]** Bevorzugt wird als Adsorptionsmittel ein Titano-Silico-Alumo-Phosphat eingesetzt, das ein regenerierbares Titano-Silico-Alumo-Phosphat (TAPSO) ist. Durch die Substitution von Phosphor gegen Silizium verbessert sich die Adsorptionseigenschaft und es kann noch mehr Wasser bei gleicher Menge an Adsorptionsmittel adsorbiert werden, weiter wird jedoch die Stabilität gegenüber Wasser bei geringen und höheren Temperaturen erhöht, wodurch bei Wassereinwirkung über viele Wärmetauscher-Zyklen keine Amorphisierung der Struktur stattfindet, sondern die Titano-Silico-Alumo-Phosphate weiter einsetzbar bleiben.

**[0035]** Regenerierbar heißt, dass das wasserhaltige Adsorptionsmittel reversibel das adsorbierte Wasser unter Wärme abgibt. Dadurch wird das Titano-Silico-Alumo-Phosphat regeneriert werden, und kann erneut zur Adsorption eingesetzt werden.

**[0036]** Die Titano-Silico-Alumo-Phosphate können weitere Metalle aufweisen. Als besonders vorteilhaft erweisen sich der Ionenaustausch mit Titan, Eisen, Mangan, Kupfer, Kobalt, Chrom, Zink und Nickel. Besonders geeignet sind FeTAPSO, MnTAPSO, CuTAPSO, CoTAPSO, CrTAPSO, ZnTAPSO, NiTAPSO.

**[0037]** Unter dem Begriff Metallaustausch wird bei der Beschreibung der Erfindung auch eine Dotierung mit Metall oder Halbmetall verstanden. Dabei ist es gleichbedeutend, ob der Austausch im Gerüst stattfindet, und Metallionen in die Struktur integriert wurden, oder ob der Austausch nachträglich durchgeführt wurde, und nur Kationen X durch andere Metallkationen M ersetzt sind.

**[0038]** Überraschenderweise zeigen Titano-Silico-Alumo-Phosphate, die in einem erfindungsgemäßen Wärmetauscher-Modul eingesetzt werden, eine hohe hydrothermale Stabilität bis 900 °C auf. Dabei gilt es zu unterscheiden, ob das Titano-Silico-Alumo-Phosphat in heißem Wasser eingesetzt wird, wobei es eine hydrothermale Stabilität bis 100 °C zeigt, oder einer heißen Wasserdampfphase ausgesetzt wird, und dabei bis 900 °C stabil bleibt. Dies ist besonders von Vorteil, da insbesondere die hydrothermale Stabilität bei geringen und hohen Temperaturen von Bedeutung ist, da bereits bei einer geringen Desorptionstemperatur von 20 °C bis 100 °C Titano-Silico-Alumo-Phosphate wieder regeneriert werden, bevorzugt bei einer Temperatur von 30 °C bis 90 °C, bevorzugt bei einer Temperatur von 40 °C bis 80 °C. Indem sie keine Tendenz zur Amorphisierung wie Silico-Alumo-Phosphate zeigen, sondern eine deutlich höhere Strukturstabilität unter hydrothermalen Bedingungen aufweisen, bei geringerer Desorptionstemperatur im Vergleich zu Zeolithen oder Alumo-Phosphaten, können so viele Zyklen des Adsorbierens und Desorbierens durchlaufen werden, ohne dass das Adsorptionsmittel ausgetauscht werden muss. Weiter sind die Energiekosten, die zur Regeneration des Adsorptionsmittels nötig deutlich geringer.

**[0039]** Überraschenderweise zeigt das kleinporige Molekularsieb Titano-Silico-Alumo-Phosphat, das im Rahmen der Erfindung Verwendung findet, eine größere thermische Stabilität in wässriger Phase, als bisher bekannte nicht-Titan-haltige Molekularsiebe, die als Adsorptionsmittel in vergleichbaren Vorrichtungen eingesetzt wurden. Dabei ist von besonderem Vorteil, die hohe Stabilität des Titano-Silico-Alumo-Phosphats gegenüber hydrothermale Stress, wie er bei einer sich wiederholenden Verwendung als Adsorber/Desorber entsteht, insbesondere bei Temperaturen im Bereich von 50 °C bis 100 °C. Dabei ist von besonderem Vorteil für die hydrothermale Langzeitstabilität, wenn das Titano-Silico-Alumo-Phosphat einen teilweisen Phosphor gegen Silizium Austausch aufweist.

**[0040]** Im Langzeit Stresstest zeigte sich, dass Titano-Silico-Alumo-Phosphate im Vergleich zu Silico-Alumo-Phosphaten bei 30 °C, bis 90 °C über längere Zeiträume eine Behandlung mit Wasser ohne Amorphisierung, Verringerung der BET-Oberfläche oder Strukturdeformation überstehen.

**[0041]** Unter dem Begriff Titano-Alumo-Phosphat wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung, gemäß der Definition der International Mineralogical Association (D.S. Coombs et al., Can. Mineralogist, 35, 1997, 1571) eine kristalline Substanz aus der Gruppe der Aluminiumphosphate mit Raumnetzstruktur verstanden. Vorliegende Titano-Alumo-Phosphate kristallisieren bevorzugt in der CHA-Struktur (Chabazite), und werden nach IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) und der „Structure Commission of the International Zeolite Association“ aufgrund ihrer Porengröße eingeteilt. Die dreidimensionale Struktur weist ringförmige 8-er Baueinheiten auf, sowie einfach und doppelt gebundene 6-er Ringe, die zu regelmäßigen, dreidimensionalen Raumnetzwerken verbunden sind. Die Raumnetzstruktur weist charakteristische Poren und Kanäle auf, die wieder über die eckenverknüpfte Tetraeder ( $\text{TiO}_4$ ,  $\text{AlO}_4$ ,  $\text{SiO}_4$ ,  $\text{PO}_4$ ) ein-, zwei- oder dreidimensional mitein-

ander verbunden sein können. Die Ti/Al/P/Si-Tetraeder werden als primäre Baueinheiten bezeichnet, deren Verknüpfung zur Bildung von sekundären Baueinheiten führt.

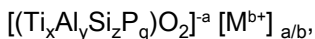
**[0042]** Ausgehend von Alumo-Phosphaten werden durch isomorphen Austausch von Phosphor mit beispielsweise Silizium sogenannte Silico-Titano-Alumo-Phosphate erhalten, die der allgemeinen Formel  $(\text{Si}_x\text{Ti}_y\text{Al}_z\text{P}_v)\text{O}_2$  wasser- und wasserstofffrei entsprechen.

**[0043]** Wobei gilt:

$(\text{Si}_x\text{Ti}_y\text{Al}_z\text{P}_v)\text{O}_2$  mit  $0 \leq x, y, z, v \leq 1$ , wobei  $0 < x < 0,09$ ,  $0,01 < y < 0,11$ ,  $0,40 < z < 0,55$ ,  $0,35 < v < 0,50$  und  $x + y + z + v = 1$ .

**[0044]** Im Fall von Metall-ausgetauschten Titano-Silico-Alumo-Phosphaten, werden Titano-Silico-Alumo-Phosphate erhalten, die der allgemeinen Formel  $(\text{Si}_x\text{Ti}_y\text{Al}_z\text{P}_v\text{M}_u)\text{O}_2$  (wasser- und wasserstofffrei) entsprechen, mit  $0 \leq x, y, z, v, u \leq 1$ , wobei  $0 < x < 0,09$ ,  $0,01 < y < 0,110$ ,  $0,40 < z < 0,55$ ,  $0,35 < v < 0,50$ ,  $0,01 < u < 0,09$  und  $x + y + z + v + u = 1$ .

**[0045]** Ein mit Übergangsmetallkationen dotiertes oder metallausgetauschtes Titano-Silico-Alumo-Phosphat weist vorzugsweise die folgende Formel auf:



wobei die verwendeten Symbole und Indices die folgenden Bedeutungen aufweisen:  $x + y + z + q = 1$ ;  $0,010 \leq x \leq 0,110$ ;  $0,400 \leq y \leq 0,550$ ;  $0 \leq z \leq 0,090$ ;  $0,350 \leq q \leq 0,500$ ;  $a = y - q$  (mit der Maßgabe, dass  $y$  vorzugsweise größer als  $q$  ist);  $\text{M}^{b+}$  stellt das Kation mit der Ladung  $b+$  dar, wobei  $b$  eine ganze Zahl größer oder gleich 1 ist, vorzugsweise 1, 2, 3 oder 4, noch stärker bevorzugt 1, 2 oder 3 und am stärksten bevorzugt 1 oder 2.

**[0046]** Das erfindungsgemäße Wärmetauscher-Modul enthält als Adsorptionsmittel ein Titano-Silico-Alumo-Phosphat, das eine BET-Oberfläche zwischen  $150 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  bis  $900 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  aufweist. Titano-Silico-Alumo-Phosphate, mit großer BET-Oberfläche können sehr viel mehr Wasser adsorbieren als Strukturen mit kleinerer BET-Oberfläche. Das hat den Vorteil, dass weniger Material bei gleicher Adsorptionsfähigkeit gebraucht wird und das Verfahren effizienter wird.

**[0047]** Das erfindungsgemäße Wärmetauscher-Modul enthält ein Titano-Silico-Alumo-Phosphat, das auch nach einer hydrothermalen Behandlung bei einer Temperatur von  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  noch mindestens 50 % an intakter BET-Oberfläche aufweist. Dabei gilt die BET-Oberfläche als intakt, wenn sie die charakteristische Struktur der Titano-Silico-Alumo-Phosphate aufweist, nicht amorphisiert wurde und zur Adsorption von Wasser geeignet ist. Bei den aus dem Stand der Technik bekannten Silico-Alumo-Phosphaten und Zeolithen ist die hydrothermale Stabilität gegenüber Wasser und Wärme sehr gering. Langzeitversuche zeigten, dass die BET-Oberfläche der Silico-Alumo-Phosphate bereits nach einer hydrothermalen Behandlung bei einer Temperatur von  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  auf unter 20 % der anfänglichen BET-Oberfläche sinkt (siehe Tabelle 1). Daher können Titano-Silico-Alumo-Phosphate länger in Wärmetauscher-Modulen eingesetzt werden, ca. 500 mal öfter als reine Silico-Alumo-Phosphate wodurch die Material- und Betriebskosten sinken.

**[0048]** Besonders geeignet sind Titano-Silico-Alumo-Phosphate, die einen teilweisen Ersatz von Phosphor durch Silizium in der Gerüststruktur aufweisen, mit einem Ti/Si/(Al+P)-Verhältnis von  $0,01 : 0,01 : 1$  bis  $0,2 : 0,2$ , bevorzugt von  $0,01 : 0,01 : 1$  bis  $0,1 : 0,1$ , da in vorliegendem Verhältnis die hydrothermale Langzeitstabilität, neben hoher Adsorptionskapazität und reversibler Desorption am höchsten ist.

**[0049]** Das Titano-Silico-Alumo-Phosphat kann in dem erfindungsgemäßen Wärmetauscher-Modul als binderhaltiges oder binderfreies Granulat, Stranggranulat oder Pressling (Tablette) eingesetzt werden, wodurch sich der Einbau in das Modul und das Einbringen vereinfacht.

**[0050]** Weiter kann das Titano-Silico-Alumo-Phosphat im erfindungsgemäßen Wärmetauscher-Modul als Extrudat eingesetzt werden.

**[0051]** Vorteilhafterweise kann das Titano-Silico-Alumo-Phosphat auch in einer Beschichtung auf einem Formkörper vorliegen. Der Formkörper kann dabei jede beliebige geometrische Form annehmen, wie z.B. Hohlkörper, Platten, Netze oder Waben. Die Aufbringung erfolgt üblicherweise als Suspension (Washcoat) oder kann mit jedem weiteren dem Fachmann an sich bekannten Verfahren erfolgen. Desweiteren kann der Formkörper

auch vollständig aus einem Titano-Silico-Alumo-Phosphat bestehen, welcher durch pressen, gegebenenfalls unter Zugabe eines Bindemittels und/oder Hilfsstoff, und trocknen erhalten werden kann.

**[0052]** Dabei ist die Verwendung des Titano-Silico-Alumo-Phosphats als Formkörper in einem Wärmetauscher-Modul besonders von Vorteil, da so das Adsorptionsmittel im Adsorptionsbehälter in der Adsorptionsvorrichtung in einem erfindungsgemäßen Wärmetauscher-Modul platzsparend integriert werden kann, und zudem eine leichte Handhabung aufweist.

**[0053]** Weiter ist von Vorteil, wenn das Titano-Silico-Alumo-Phosphat in dem erfindungsgemäßen Wärmetauscher-Modul als loses Granulat oder der Formkörper in Form von Kügelchen, Zylindern, Perlen, Fäden, Strängen, Plättchen, Würfel, oder Agglomeraten vorliegt, da so die adsorptionsfähige Oberfläche des Titano-Silico-Alumo-Phosphats erhöht ist, was eine besonders effiziente Aufnahme von Wasserdampf und Wasser ermöglicht.

**[0054]** Die Verwendung als Formkörper ist von Vorteil, da so das Adsorptionsmittel im Wärmetauscher-Modul in der platzsparend integriert werden kann, und ein Wärmetauscher auch als mobile, tragbare Vorrichtung einsetzbar ist.

**[0055]** Das Titano-Silico-Alumo-Phosphat wird im Rahmen der Erfindung als Festbett oder lose Materialschüttung eingesetzt. Eine lose Titano-Silico-Alumo-Phosphat-Schüttung oder im Festbett eingebrachtes Titano-Silico-Alumo-Phosphat eignet sich besonders, da es leicht in das Wärmetauscher-Modul eingebracht werden kann und die Handhabung erleichtert ist.

**[0056]** Das erfindungsgemäße Wärmetauscher-Modul weist im Innenraum einen Unterdruck auf. Indem der Zyklus der Adsorption und Desorption bei niedrigeren Drücken, oder leichtem Unterdruck durchgeführt wird, sind bereits geringe Energiemengen ausreichend, um das adsorbierte Wasser wieder zu entfernen. Dadurch wird die Regeneration des wasserhaltigen Titano-Silico-Alumo-Phosphats erleichtert und spart zusätzlich Energie und Kosten. Durch den Unterdruck im Innenraum wird die Überführung des kondensierten Wassers in kalten Wasserdampf am kühleren Ende des Wärmetauscher-Moduls in die Gasphase erleichtert, wodurch hierfür nur sehr geringe Temperaturen zwischen 20 °C bis 40 °C nötig sind, was weiter zu einer Reduktion der Energie und der damit verbundenen Kosten führt.

**[0057]** Das erfindungsgemäße Wärmetauscher-Modul enthält weiter eine Wärmequelle. Da Titano-Silico-Alumo-Phosphate bereits bei niedrigen Temperaturen regeneriert werden können und das adsorbierte Wasser reversibel abgeben, können nicht nur Heizquellen wie Wärmestrahler, ein Heißluftgebläse, ein Infrarotstrahler oder ein Mikrowellenstrahler eingesetzt werden, sondern auch Wärmespeichermedien. Dadurch ist nur ein geringer Energieaufwand nötig, um wasserhaltiges Adsorptionsmittel zu regenerieren. Weiter ist die Verdampfung des auskondensierten Wassers von Bedeutung. Durch geringe Wärmeeinwirkung kann dieses wieder in die Gasphase überführt werden, um erneut an dem Adsorptionsmittel unter Freisetzung von Adsorptionswärme adsorbiert zu werden.

**[0058]** Dabei kann die Wärmequelle auch zeitgesteuert eingesetzt werden, z.B. erst nach einer vorbestimmten Zeit nach Regenerationsbeginn. So wird sichergestellt, dass nicht zuviel Wärme abgegeben wird, sowie, dass die Verdampfung des kondensierten Wassers auch zur Kühlung, beispielsweise als Klimaanlage in Räumen eingesetzt werden kann. Weiter kann die Heizvorrichtung so eingestellt werden, dass sie eine fortwährend gleichbleibende Temperatur gewährleistet, unter Vermeidung von Überhitzung des Wärmetauscher-Moduls, um einen Kreisprozess zu gewährleisten, in dem fortwährend Adsorption und Desorption unter Freisetzung von Wärmeenergie abläuft, beziehungsweise die Kühlung der Umgebung erfolgt.

**[0059]** In dem erfindungsgemäßen Wärmetauscher-Modul kann sowohl regenerierbare wie nicht regenerierbare Energie als Wärmequelle verwendet werden. Aufgrund der geringen Temperaturen können auch regenerierbare Wärmequellen, wie Solarenergie zur Erwärmung des wasserhaltigen Adsorptionsmittels und zu dessen Rückgewinnung eingesetzt werden. Dies hat insofern einen entscheidenden Vorteil, dass die Betriebskosten für ein erfindungsgemäßes Wärmetauscher-Modul noch weiter gesenkt werden können. Weiter kann Energie aus den Speichermedien im Sinne des Wärmemanagements verwendet werden. Da das Titano-Silico-Alumo-Phosphat bereits bei niedrigen Temperaturen regeneriert werden kann, bzw. mithilfe des Verdampfers kondensiertes Wasser bereits durch geringe Energieeinwirkung in die Gasphase überführt wird, reichen hierfür bereits geringe Temperaturen und geringe Energieaufwendungen. Bei der Umsetzung der Erfindung können jedoch auch Brenneinheiten betrieben mit nicht-regenerativen Energiequellen eingesetzt werden, wie z.B. Gas, Öl, Strom etc.



**[0060]** Ein Wärmetauscher-Modul im Sinne der vorliegenden Erfindung, kann sowohl zur Beheizung als auch zur Kühlung eingesetzt werden. In erfindungsgemäßen Wärmetauscher-Modulen integrierte Titano-Silico-Alumo-Phosphate adsorbieren unter Freisetzung von Wärmeenergie Wasser, Wasserdampf oder Feuchte. Die freigesetzte Wärmeenergie wird gespeichert, und weiter genutzt, kann aber ebenso an die Umgebung, an Gegenstände, Geräte, Vorrichtungen oder Räume etc. abgegeben werden, damit diese erwärmt werden. So kann beispielsweise ein feuchter Raum oder Gegenstand von Feuchte befreit und getrocknet werden und gleichzeitig erwärmt, wodurch die Trocknung noch erleichtert und verbessert wird.

**[0061]** Ein erfindungsgemäßes, jedoch nicht hermetisch abgeschlossenes Wärmetauscher-Modul kann nicht nur zum entfeuchten sondern auch zum befeuchten eingesetzt werden. Wasserhaltiges Adsorptionsmittel gibt unter Wärmeeinwirkung feinen Wasserdampf an die Umgebung ab. So kann beispielsweise ein klimatisierter Raum bei einer Luftfeuchtigkeit von 40 % bis 70 % gehalten werden, da Werte über 40 % Luftfeuchtigkeit als ideal für die Gesundheit gelten.

**[0062]** Ebenso kann ein kalter Raum, Gegenstand, etc. durch ein Wärmetauscher-Modul erwärmt werden. Durch in Kontakt bringen mit einem erfindungsgemäßen Wärmetauscher-Modul wird in dem hermetisch abgeschlossenen System durch kontinuierliches Ablaufen von Adsorption von Wasser und wärmeinduzierter Desorption im Modul Wärmeenergie frei, die nutzbar gemacht wird, entweder über Wärmespeichermedien gespeichert wird und dann abgegeben wird, oder direkt beispielsweise als warmer Luftstrom an die Umgebung abgeführt wird.

**[0063]** Das adsorbierte Wasser desorbiert durch Wärmeeinwirkung aus dem wasserhaltigen Adsorptionsmittel im Wärmetauscher-Modul. Das Wasser geht in die Gasphase über und wird als warmer Wasserdampf am kalten Kondensator kondensiert. Durch die Kondensation wird Wärmeenergie frei, die über Wärmespeichermedien oder direkt zur Erwärmung von Gegenständen, Geräten, Vorrichtungen oder Räumen an die Umgebung abgegeben wird. Das Temperaturgefälle zwischen warmem Adsorber/Desorber und kaltem Kondensator/Verdampfer beträgt dabei mindestens 10 °C bis 90 °C, damit der Wirkungsgrad maximal ist (Carnot-Prozess).

**[0064]** Durch Abstellen der Wärmequelle am wasserhaltigen Adsorptionsmittel, wenn alles Wasser aus dem wasserhaltigen Adsorptionsmittel entfernt wurde, und trockenes, regeneriertes Titano-Silico-Alumo-Phosphat erhalten wurde, kondensiert am kalten, nicht erwärmten Bereich des Moduls, dem Kondensator noch weiter warmer Wasserdampf aus. Als Kondensator/Verdampfer können beispielsweise Oberflächenkondensatoren in der Form des Rohrbündelwärmetauschers, Doppelrohrwärmetauscher, Spiralwärmetauscher oder Plattenwärmetauschern eingesetzt werden. Durch den endothermen Vorgang des Phasenübergangs des Wasserdampfs von gasförmig zu flüssig bei der Kondensation wird der Umgebung Energie entzogen, wodurch sich diese abkühlt. Steht das Wärmetauscher-Modul in direktem Kontakt mit der Umgebung beispielsweise einem Raum, Gegenständen, Geräten oder einer Vorrichtung so kühlt sich diese auf unter die Umgebungstemperatur ab. So kann ein Raum beispielsweise im Sommer durch den Einsatz eines erfindungsgemäßen Wärmetauscher-Moduls klimatisiert werden, indem das Wärmetauscher-Modul als Klimaanlage eingesetzt wird, auf Basis eines Titano-Silico-Alumo-Phosphats. Von Vorteil ist, dass eine derartige Klimaanlage nicht nur zum Kühlen, sondern auch zum Beheizen, Entfeuchten oder Befeuchten von Räumen etc. eingesetzt werden kann.

**[0065]** Durch geringe Erwärmung im kälteren Bereich des Wärmetauscher-Moduls in dem sich der Kondensator/Verdampfer (wie z.B. Oberflächenkondensatoren in Form von Rohrbündelwärmetauscher, Doppelrohrwärmetauscher, Spiralwärmetauscher oder Plattenwärmetauschern) befindet, wird das kondensierte Wasser aus der flüssigen Phase in die Gasphase überführt und als kalter Wasserdampf erhalten, der wieder am Adsorptionsmittel unter Freisetzung von Wärmeenergie adsorbiert wird. Die freiwerdende Wärmeenergie wird in Wärmespeichermedien gespeichert, und nutzbar gemacht, oder kann direkt an die Umgebung zur Erwärmung von Gegenständen, Geräten, Vorrichtungen oder Räumen etc. eingesetzt werden.

**[0066]** Erfindungsgemäß wird Titano-Silico-Alumo-Phosphat zur Adsorption und Desorption von Wasser unter Erwärmung oder Kühlung von Gegenständen, Geräten oder Räumen mittels eines Wärmetauscher- Moduls verwendet, wobei das Modul einen Adsorber bzw. Desorber und einen Kondensator bzw. Verdampfer enthält. Die Verwendung umfasst dabei die folgenden Schritte des

- a) Adsorbierens von Wasser durch den Adsorber, unter Erhalt von wasserhaltigem Adsorber,
- b) Desorbierens von Wasser aus dem wasserhaltigen Adsorber mittels Wärme, unter Erhalt von Wasserdampf und trockenem Adsorber,
- c) Kondensierens von Wasserdampf am Verdampfer, unter Freisetzung von Wärmeenergie und Auskühlung des Verdampfers,

- d) Zuführens von Energie am Verdampfer um das kondensierte Wasser zu verdampfen, unter Erhalt von kaltem Wasserdampf,
- e) Adsorbierens von kaltem Wasserdampf am Adsorber, unter Erhalt von wasserhaltigem Adsorber unter Freisetzung von Adsorptionswärme,
- f) ein oder mehrmaligen Durchführens der Schritte a) bis e).

**[0067]** Unter „Wärmetauscher“ wird bei der Beschreibung der Erfindung ein evakuiertes, hermetisch abgeschlossenes Modul verstanden, das an einem Ende mit einem Titano-Silico-Alumo-Phosphat als Adsorber bzw. Desorber, sowie einem Verdampfer bzw. Kondensator am anderen Ende ausgestattet ist. In einem ersten Schritt wird mit Hilfe von Wärme, beispielsweise einer Gas-Brennzelle, der Adsorber bzw. Desorber in der Desorptionsphase auf bis zu 80 °C bis 150 °C erhitzt. Da ein Adsorber, der bei der Umsetzung der Erfindung eingesetzt wird, bei hohen Temperaturen adsorbiertes Wasser wieder abgibt, desorbiert das Wasser und wird aus dem Adsorber entfernt. Somit wird Wasserdampf durch die Desorption und trockener Adsorber erhalten. Der warme Wasserdampf wird im warmen Luftstrom in den kälteren, d.h. in den nicht erhitzten Bereich des Moduls transportiert, zu dem Kondensator bzw. Verdampfer. Der warme Wasserdampf kondensiert am Verdampfer bzw. Kondensator unter Freisetzung von Wärmeenergie aus, die als Nutzwärme abgeführt und weiter verwendet werden kann. Dabei wird der Adsorber solange erwärmt, bis das gesamte adsorbierte Wasser desorbiert ist. Nach abgeschlossener Desorption wird ein trockener Adsorber erhalten, die Gas-Brennzelle abgeschaltet, wodurch sich die Temperatur in dem Bereich des Verdampfers bzw. Kondensators im Modul auf unter Umgebungstemperatur abkühlt und der Kondensator bzw. Verdampfer auskühlt. Nun wird dem Kondensator bzw. Verdampfer Energie in Form von Wärme zugeführt, um kalten Wasserdampf zu erhalten. Sobald die Temperatur des Kondensators bzw. Verdampfers unter die Umgebungstemperatur gefallen ist, wird von außen Wärme zugeführt, damit das auskondensierte Wasser erwärmt wird, und als kalter Dampf am anderen Ende adsorbiert werden kann. Der kalte Wasserdampf wird am Adsorber bzw. Desorber unter Erhalt von wasserhaltigem Adsorber adsorbiert, unter Freisetzung von Adsorptionswärme, die als Nutzwärme abgeführt werden kann. Mit der vollständigen Verdampfung des Wassers, und der anschließenden Adsorption des kalten Wasserdampfs am Adsorber bzw. Desorber ist der Kreislauf beendet und ein neuer Adsorptions- und Desorptionszyklus umfassend die Schritte a) bis e) kann beginnen.

**[0068]** Neben dem oben beschriebenen geschlossenen Wärmetauscher sind auch offene Wärmetauscher im Sinne der Erfindung realisierbar. So kann der geschlossene Wärmetauscher direkt zum Transport der zur Erwärmung bzw. Abkühlung verwendeten Luft (bzw. eines weiteren Trägermediums, das Wasserdampf transportieren kann) dienen. In den offenen Wärmetauscher wird ein Luftstrom oder eine Flüssigkeit, Wasser etc. zugeführt. Dieses wird durch eine Wärmequelle erwärmt, beispielsweise eine Heizvorrichtung etc. Der warme Luftstrom oder das erwärmte Wasser wird an dem offenen Wärmetauscher vorbeigeführt, der einen wasserhaltigen Adsorber/Desorber enthält. Unter Ausnutzen von Wärmemanagement wird der wasserhaltige Adsorber/Desorber durch den erwärmten Luftstrom, Wasser etc. unter Desorption regeneriert. Das Wasser wird aus dem offenen Wärmetauscher durch einen weiteren Luftstrom entfernt. Der Luftstrom erwärmt sich an dem warmen Wärmetauscher und nimmt den freigewordenen Wasserdampf aus dem Adsorber/Desorber auf und führt in aus dem offenen Wärmetauschermodul. Nach dem der Wasserdampf aus dem offenen Wärmetauschermodul entfernt wurde, kühlt sich der Adsorber/Desorber ab, und kann so erneut Wasser aufnehmen. Durch zuführen von wasserhaltiger Luft adsorbiert nun der Adsorber/Desorber das Wasser, wobei Adsorptionswärme als Wärmeenergie frei wird, und dabei den nun von Wasser befreiten Luftstrom erwärmt. Der nun warme Luftstrom kann weiter dazu genutzt werden, um beispielsweise Geräte, Vorrichtungen oder andere Luftströme zu erwärmen. Somit wird die freiwerdende Energie im Sinne des Wärmemanagements weiter genutzt. Der wasserhaltige Adsorber/Desorber kann anschließend erneut durch warme Luftströme erwärmt werden, wodurch sich ein Kreisprozess ergibt.

**[0069]** Das Prinzip des offenen Wärmetauschermoduls kann beispielsweise in einem Geschirrspüler verwirklicht werden. So wird in einen Geschirrspüler nach dem Start eines Spülprogrammes kaltes Leitungswasser gepumpt und dort aufgeheizt bzw. erwärmt. Im Falle eines Geschirrspülers, der ein Titano-Silico-Alumo-Phosphat als Adsorptionsmittel enthält, kann dieser unter Ausnutzen von Wärmemanagement betrieben werden. Dafür wird das nun warme, verbrauchte Leitungswasser, bzw. Abwasser vor dem Abpumpen am Titano-Silico-Alumo-Phosphat-Wärmetauscher vorbeigeleitet, wodurch sich der Wärmetauscher erwärmt. Durch die Erwärmung des Wärmetauschers wird das darin befindliche wasserhaltige Titano-Silico-Alumo-Phosphat erwärmt. Das Wasser desorbiert aus dem Titano-Silico-Alumo-Phosphat, wobei das adsorbierte Wasser entfernt wird, indem kalte Umgebungsluft durch den Wärmetauscher geblasen wird. Die kalte Umgebungsluft erwärmt sich an dem warmen Titano-Silico-Alumo-Phosphat, nimmt das desorbierte Wasser aus dem Titano-Silico-Alumo-Phosphat in Form von Wasserdampf im Wärmetauscher auf und transportiert dieses aus dem Wärmetauscher.

Auch nach dem Abpumpen des Spülwassers wird weiter kalte Umgebungsluft durch den Wärmetauscher und das Titano-Silico-Alumo-Phosphat geblasen, wodurch sich das wasserfreie Adsorptionsmittel, das Titano-Silico-Alumo-Phosphat auf Umgebungstemperatur abkühlt. Das kalte Titano-Silico-Alumo-Phosphat im abgekühlten Wärmetauscher kann nun wieder Wasserdampf adsorbieren. Die eingeblasene wasserhaltige Luft oder der Wasserdampf wird durch den Titano-Silico-Alumo-Phosphaten getrocknet, wobei Adsorptionsenergie in Form von Wärme frei wird. Diese erwärmt die Luft zusätzlich, so dass man erwärmte, getrocknete Luft erhält. Diese Luft kann nun zur Trocknung des Geschirrs benutzt werden. Auf diese Weise wird die Wärme des Abwassers, die zur Erwärmung und Regeneration des wasserhaltigen Titano-Silico-Alumo-Phosphats benutzt wird, im Sinne des Wärmemanagements zur Erwärmung der Trocknungsluft benutzt. Am Ende eines Spülvorgangs enthält der Wärmetauscher wasserhaltiges Titano-Silico-Alumo-Phosphat, das beim nächsten Spülvorgang wieder durch das erwärmte Spülwasser regeneriert und einsatzfähig wird.

**[0070]** Im erfindungsgemäßen Kreisprozess wird als Adsorber ein Titano-Silico-Alumo-Phosphat eingesetzt, dass bereits bei einer Wärmeeinwirkung von 20 °C bis 120 °C, bevorzugt bei einer Wärmeeinwirkung von 30 °C bis 100 °C, bevorzugt bei einer Wärmeeinwirkung von 40 °C bis 90 °C das adsorbierte Wasser reversibel wieder abgibt. Indem bereits bei geringen Temperaturen eine Regenerierung des Adsorbers unter Erhalt von trockenem Adsorptionsmittel möglich ist, kann so viel Energie bei der Desorption des adsorbierten Wassers gespart werden. Dadurch wird ein erfindungsgemäßer Kreisprozess besonders Energieeffizient, da die Verwendung des Prozesses in Wärmetauscher-Modulen voraussetzt, dass möglichst viel Energie in die Erwärmung oder Kühlung von Geräten, Gegenständen und Räumen fließt.

**[0071]** Im Rahmen der erfindungsgemäßen Verwendung reicht bereits eine geringe Wärmezufuhr am Verdampfer 10 °C bis 90 °C, um kalten Wasserdampf zu erhalten. Bereits geringe Wärmemengen aus einer externen, regenerativen oder nicht-regenerativen Energie- oder Wärmequelle, reichen aus, um an dem Kondensator/Verdampfer ausgehend von kondensiertem Wasser kalten Wasserdampf zu erhalten, der am Adsorber reversibel adsorbiert wird. Die hierfür nötige Wärmemenge kann zusätzlich durch die Evakuierung des Moduls verringert werden. Der Verdampfer/Kondensator dient im Rahmen der Erfindung dazu, warmen desorbierten Wasserdampf unter Freisetzung von Wärmeenergie zu kondensieren, als auch dazu das kondensierte Wasser durch Wärmeeinwirkung wieder als kalten Wasserdampf in die Gasphase zu überführen, und besteht beispielsweise demgemäß aus korrosionsstabilen Materialien wie Kupfer oder Edelstahl. Durch Verwendung passivierender Zusätze von pH-Puffern wie  $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$  im Kondensatorsumpf kann der Materialeinsatzbereich erweitert werden auf Messing. Wird bei der Umsetzung der Erfindung statt Wasser ein anderes Wärmeübertragungsmedium gewählt, so ist gemäß dem Stand der Technik auf Korrosionsstabilität zu achten. Dies gilt insbesondere für organische Verbindungen, die durch Korrosion gasförmige Zersetzungsprodukte bilden können, die den Gesamtdruck im System erhöhen, und somit die Leistung eines geschlossenen Systems erheblich mindern können.

**[0072]** Aufgrund der geringen Temperaturen, die zur Desorption des Wassers aus dem Titano-Silico-Alumo-Phosphat aufgebracht werden müssen und zur Verdampfung des kondensierten Wassers nötig sind, kann der Kreisprozess auch dann ablaufen kann, wenn die Temperaturunterschiede zwischen der Desorptions-Wärmequelle und der Verdampfungs-Wärmequelle gering ist.

**[0073]** Im Rahmen der erfindungsgemäßen Verwendung wird freiwerdende Wärmeenergie und Adsorptionsenergie abgeführt und nutzbar gemacht. Die freiwerdende Wärmeenergie kann durch Wärmespeichermedien gespeichert werden, oder direkt zur Erwärmung von Räumen, Gegenständen, Geräten oder Vorrichtungen verwendet werden.

**[0074]** Das Speichersystem kann beispielsweise aus einem WasserKreislauf-System bestehen, das die freiwerdende Wärmeenergie und Adsorptionswärme aufnimmt, und zur Erwärmung des wasserhaltigen Adsorbats, oder zur Verdampfung des Kondensats nutzt, die Wärmeenergie abgibt, sich dadurch abkühlt und durch erneute Adsorption und Kondensation im Wärmetauscher-System wieder aufgewärmt wird.

**[0075]** Desweiteren wird der Kreisprozess auch zur Kühlung von Räumen, Gegenständen, Geräten und Vorrichtungen die Reduktion der Temperatur im Wärmetauscher-Modul aufgrund der Kondensation von warmem Wasserdampf nach Abstellen der Adsorber/Desorber-Wärmequelle eingesetzt.

**[0076]** Zur Veranschaulichung der vorliegenden Erfindung und ihrer Vorteile wird diese anhand der folgenden Beispiele beschrieben, ohne dass diese als einschränkend verstanden werden sollen.

**[0077]** Es zeigen:

**Abb. 1:** die Wasser-Adsorptionsrate und Wasser-Desorptionsrate eines Titano-Silico-Alumo-Phosphats, als Funktion von Temperatur und absorbiertem Volumen an Wasser in Gewichtsprozent [Gew.-%], bei 4,1 mBar und bei 11,6 mBar Wasserdampfdruck.

**Abb. 2:** die Wasser-Adsorptionsrate und Wasser-Desorptionsrate des Zeolithen 13 X, des Standes der Technik, als Funktion von Temperatur und absorbiertem Volumen an Wasser in Gewichtsprozent [Gew.-%], bei 4,1 mBar und bei 11,6 mBar Wasserdampfdruck.

Methodenteil:

**[0078]** Nachfolgend sind verwendete Methoden und Geräte aufgeführt, die jedoch nicht als einschränkend verstanden werden sollen.

Bestimmung der BET-Oberfläche:

**[0079]** Die Bestimmung der BET-Oberfläche erfolgte gemäß DIN **66131** (Mehrpunktbestimmung), sowie nach der DIN ISO 9277, gemäß der Europäischen Norm **2003-05** erlassenen Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach dem BET-Verfahren (gemäß Brunauer, S.; Emmett, P.; Teller, E. J. Am. Chem. Soc. 1938, 60, 309.).

**[0080]** Die Bestimmung erfolgte unter Verwendung eines Gemini der Micromeritics, unter Berücksichtigung der Angaben des Herstellers.

**[0081]** Die Temperatur in der Kammer wurde mit Thermostaten des Typs RTE-111 der Firma Neslab eingestellt.

**[0082]** Für das Ausführungsbeispiel wurde TAPSO-**34** der Firma Süd-Chemie AG verwendet.

**[0083]** Für das Vergleichsbeispiel wurde SAPO-**34** der Firma Süd-Chemie AG verwendet.

**[0084]** Für das Synthesebeispiel wurde Hydrargillit (Aluminiumhydroxid SH10) von der Firma Aluminium Oxid Stade GmbH, Deutschland verwendet.

**[0085]** Weiter wurde Silicasol (Köstrosol **1030**) mit 30 % Siliziumdioxid von der Firma CWK Chemiewerk Bad Köstritz GmbH, Deutschland verwendet.

**[0086]** Das mit Silizium dotierte Titandioxid TiO<sub>2</sub> 545 S war erhältlich bei der Firma Evonik, Deutschland.

**[0087]** Zur Untersuchung des Adsorptions- und Desorptionsvermögens des Titano-Alumo-Silico-Phosphats wurde eine Druckkammer des Typs „IGA003“ der Firma Hiden Analytical verwendet.

**[0088]** Der nötige Wasserdampf wurde in situ aus einem Flüssigkeitsreservoir erzeugt. Die Messung erfolgte statisch im Vakuum. Vor der Messung wurde Vakuumdichtheit und Hochvakuum eingestellt ( $<10^{-5}$  mBar, extern am Hochvakuumanschluss mit einem Gerät Pfeiffer des Typs „IKR 261“).

**[0089]** Der Wasserdampfdruck wurde Geräteintern mittels zweier Drucksensoren des Typs „Baratron“ der Firma MKS kontrolliert. Die Temperatur in der Kammer wurde mit Thermostaten des Typs RTE-111 der Firma Neslab eingestellt.

**[0090]** Für das Ausführungsbeispiel wurde TAPSO-**34** der Firma Süd-Chemie AG verwendet.

**[0091]** Für das Vergleichsbeispiel wurde Zeolith **13 X** der Firma Süd-Chemie AG verwendet.

Wärmetauscher-Versuch:

**[0092]** Zur Bestimmung der hydrothermalen Langzeitstabilität eines Titano-Silico-Alumo-Phosphats wurden im Vergleich ein Silico-Alumo-Phosphat (SAPO-**34**) und ein Titano-Silico-Alumo-Phosphat (TAPSO-**34**) über einen längeren Zeitraum bei verschiedenen Temperaturen mit Wasser behandelt.

**[0093]** Das Silico-Alumo-Phosphat (SAPO-34) wurde aufgrund seiner hohen Adsorptionsfähigkeit gegenüber Wasser als Vergleichssubstanz herangezogen, sowie aufgrund der gleichen Struktur, da es sich hierbei ebenfalls um ein kleinporiges Molekularsieb mit CHA-Struktur handelt.

**[0094]** Es wurden Langzeit Stresstests durchgeführt, um zu zeigen, ob Titano-Silico-Alumo-Phosphate im Vergleich zu Silico-Alumo-Phosphaten bei 30 °C, 50 °C, 70 °C und 90 °C für 72 h eine Behandlung mit und in Wasser überstehen. Dies wurde mithilfe der BET-Oberfläche bestimmt, um so Informationen über den Grad der am Grad der Amorphisierung hinsichtlich der Strukturdeformation erhalten.

#### Versuchsdurchführung:

**[0095]** Für den hydrothermalen Langzeit Stresstest wurde jeweils die gleiche Menge an SAPO-34 und TAPSO-34 bei 30 °C, 50 °C, 70 °C und 90 °C jeweils für 72 h in Wasser behandelt. Anschließend wurde das Material abgefiltert, bei 120 °C getrocknet und die BET-Oberfläche ermittelt. Dabei zeigt das nicht-Titan-haltige Molekularsieb SAPO-34 bereits unbehandelt eine geringere BET-Oberfläche, als ein vergleichbares Titan-haltiges Molekularsieb TAPSO-34. Während TAPSO-34 nur eine geringe Zerstörung der BET-Oberfläche in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt, und noch nach einer Behandlung bei 90 °C über einen Zeitraum von 72 h über 50 % der ursprünglichen BET-Oberfläche behält, sinkt die BET-Oberfläche bei SAPO-34 bereits nach einer Behandlung bei 30 °C über einen Zeitraum von 72 h auf 77 % der ursprünglichen BET-Oberfläche ab. Im Gegensatz dazu weist TAPSO-34 nach einer 72 stündigen Behandlung mit Wasser bei 30 °C noch über 99 % der ursprünglichen BET-Oberfläche auf. Nach 72 h in Wasser bei 50 °C ist die Struktur von SAPO-34 fast vollständig zerstört, nach 72 h bei 70 °C ist kaum mehr Struktur vorhanden, und nach einer Behandlung bei 90 °C ist SAPO-34 völlig amorphisiert und die Struktur komplett zerstört.

**[0096]** Der Langzeit Stresstest zeigt somit, dass nicht-Titan-haltige SAPOs bereits nach einer 72-stündigen Behandlung bei 50 °C ihre Struktur schon verlieren und bei 70 °C bereits amorph werden. Titan-haltige Molekularsiebe (TAPSOs), wie sie im Rahmen der Erfindung verwendet werden können, behalten jedoch auch noch nach einem Stresstest bei 70 °C ihr Struktur bei, und zeigen erst nach einer Behandlung bei 90 °C eine Amorphisierung von 50 % (siehe Tabelle 1).

**[0097]** Diese erhöhte Stabilität von TAPSO-34 gegenüber von SAPO-34 ist insbesondere für den Einsatz in Wärmetauscher-Modulen von Vorteil, da hier über lange Zeiträume (Kreisprozess) das Adsorptionsmittel Wasser und Temperaturen zwischen 30 °C und 90 °C ausgesetzt ist, da die Adsorptions- und Desorptionsprozesse bevorzugt bei diesen Temperaturen ablaufen und auch nach vielen Wiederholungen der Adsorption und Desorption im Kreisprozess noch maximales Adsorptionsverhalten erhalten bleiben soll.

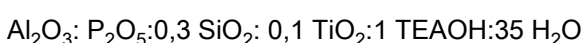
Tabelle 1: Hydrothermaler Langzeit Stresstest von SAPO-34 gegenüber TAPSO-34 hinsichtlich BET-Oberfläche.

Behandlungstemperatur /°C	TAPSO-34	SAPO-34
Unbehandelt	632	557
30	626	429
50	619	108
70	604	8
90	320	0

#### Synthesebeispiel 1:

**[0098]** 100,15 Gewichtsteile entionisiertes Wasser und 88,6 Gewichtsteile Hydrargillit (Aluminiumhydroxid SH 10) wurden gemischt. Dem erhaltenen Gemisch wurden 132,03 Gewichtsteile Phosphorsäure (85%ig) und 240,9 Gewichtsteile TEAOH (Tetraethylammoniumhydroxid) (35 % in Wasser), sowie anschließend 33,5 Gewichtsteile Silicasol und 4,87 Gewichtsteile Silizium dotiertes Titandioxid zugesetzt, so dass ein Synthesegemisch mit der folgenden Zusammensetzung erhalten wurde:

**[0099]** Es wurde ein Synthesegelgemisch mit der folgenden molaren Zusammensetzung erhalten:



**[0100]** Das Synthesegelgemisch mit der vorstehenden Zusammensetzung wurde in einen Edelstahlautoklaven überführt. Der Autoklav wurde gerührt und auf 180 °C aufgeheizt, wobei diese Temperatur 68 Stunden gehalten wurde. Nach dem Abkühlen wurde das erhaltene Produkt abfiltriert, mit entionisiertem Wasser gewaschen und im Ofen bei 100 °C getrocknet. Ein Röntgendiffraktogramm des erhaltenen Produkts zeigte, dass es sich bei dem Produkt um reinen TAPOS-34 handelte. Die Elementaranalyse ergab eine Zusammensetzung von 1,5 % Ti, 2,8 % Si, 18,4 % Al und 17,5 % P, was einer Stöchiometrie von  $Ti_{0,023}Si_{0,073}Al_{0,494}P_{0,410}$  entspricht. Gemäß einer SEM-Analyse (Rasterelektronenmikroskopie) des Produkts lag dessen Kristallgröße im Bereich von 0,5 µm bis 2 µm.

#### Versuchsbeschreibung:

##### Allgemeiner Versuch zur Desorption:

**[0101]** Die Regeneration des wasserhaltigen Titano-Silico-Alumo-Phosphats kann durch Wärmebehandlung bei geringen Temperaturen von 50 °C bis 100 °C erfolgen, wenn ein geringer Druck angelegt wird.

**[0102]** In einer Druckkammer mit einer relativen Luftfeuchte von 38 % bzw. 63 % und einem Wasserdampfpartialdruck von bis zu 20 mBar wurde das Desorptionsvermögen eines wasserhaltigen Titano-Silico-Alumo-Phosphats in Abhängigkeit vom Wasserdampfdruck getestet. Dafür wurde der Wasserdampfdruck in einer Druckkammer schrittweise von 29 mBar bis auf  $10^{-3}$  mBar bei einer Temperatur von 25 °C eingestellt. Die adsorbierte Wassermenge im Adsorptions-Desorptionsgleichgewicht wurde gemessen. Es wurde die Wasseraufnahme an über 20 Druckpunkten gemessen. Nach Einstellung des Wasserdampfdrucks wurde bis zu 60 min die Masseänderung auf Gleichgewichtseinstellung verfolgt.

**[0103]** Es zeigte sich, dass in Abhängigkeit vom angelegten Druck das Adsorptions-Desorptionsgleichgewicht verschoben werden kann. Bereits ein Wasserdampfdruck von 1 mBar reicht aus, damit die Desorption gegenüber der Adsorption bevorzugt abläuft. Eine Erhöhung des Wasserdampfdrucks auf 3 mBar (entspricht 9 % relativen Luftfeuchte bei Normaldruck) bewirkt eine Erhöhung der adsorbierten Wassermenge um über 20 Gew.-%. Das bedeutet, dass trotz hoher Feuchtigkeit das Adsorptions-Desorptionsgleichgewicht durch Erhöhung des Wasserdampfdrucks zur Desorption verschoben werden kann.

##### Allgemeiner Teil der Versuchsbeschreibung:

**[0104]** In einer beheizbaren, mit Wasserdampf gefüllten Druckkammer wurde das Adsorptions- und Desorptionsverhalten eines Adsorptionsmittels in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht.

**[0105]** Dafür wurde der Wasserdampfdruck in einer Druckkammer auf 4,1 mBar (siehe **Abb. 1**, bzw. **Abb. 2**: durchgezogene Linie) sowie auf 11,6 mBar (siehe **Abb. 1**, bzw. **Abb. 2**: gestrichelte Linie) eingestellt.

**[0106]** Es erfolgte zuerst eine Testreihe bei verschiedenen Temperaturen bei einem konstanten Wasserdampfdruck von 4,1 mBar, anschließend eine weitere Testreihe bei verschiedenen Temperaturen bei einem konstanten Wasserdampfdruck von 11,6 mBar in der Druckkammer.

**[0107]** Die Testreihen wurden bei Temperaturen von 10 °C bis 110 °C durchgeführt, jeweils bei 4,1 mBar sowie bei 11,6 mBar. Die Temperatur wurde in der Druckkammer mit einem Thermostaten eingestellt, und erst nach konstantem Halten der Temperatur von 10 min wurde eine entsprechende Menge an Adsorptionsmittel in die Druckkammer über ein entsprechendes Ventil zugegeben.

##### Ausführungsbeispiel:

**[0108]** Im Ausführungsbeispiel wurde TAPSO-34 eingesetzt.

**[0109]** Die Testreihen bei 4,1 mBar Wasserdampfdruck zeigen für geringe Temperaturen von 10 °C bis 40 °C, dass viel Wasser adsorbiert wird. Die Werte des adsorbierten Wassers liegen hier in einem Bereich von 30 Gew.-% bis ca. 35 Gew.-% (siehe **Abb. 1**).

**[0110]** Wird die Temperatur erhöht, so sinkt in dem Temperaturbereich von 40 °C bis 70 °C die Adsorptionsrate an adsorbiertem Wasser von 30 Gew.-% auf ca. 5 Gew.-% (**Abb. 1**).

[0111] Im Temperaturbereich von 80 °C bis 110 °C sinkt die Adsorptionsrate an adsorbiertem Wasser dagegen kaum. In diesem Temperaturbereich bleibt die Adsorptionsrate relativ konstant, bei etwa unter 5 Gew.-% an adsorbiertem Wasser (**Abb. 1**).

[0112] Bei höherem Wasserdampfdruck von 11,6 mBar (**Abb. 1**, gestrichelte Linie) verzögert sich das Sinken der Adsorptionsrate. Im Temperaturbereich von 20 °C bis 60 °C bleibt die Adsorptionsrate des adsorbierten Wassers bei 35 Gew.-% bis 30 Gew.-% relativ konstant.

[0113] Bei einer Temperaturerhöhung auf 70 °C beginnt die Adsorptionsfähigkeit des TAPSO-34 zu sinken. Eine verstärkte Abnahme der Adsorptionsrate beginnt bei einer Temperatur von 70 °C bis 90 °C (25 Gew.-% bis 5 Gew.-% an adsorbiertem Wasser).

[0114] Bei Temperaturen von über 90 °C liegen die geringsten Adsorptionsraten des TAPSO-34, hier nähert sich die Adsorptionsrate etwa 5 Gew.-% an.

[0115] Anhand **Abb. 1** wird deutlich, dass TAPSO-34 bei höheren Temperaturen weniger Wasser adsorbiert und die Adsorptionsrate sinkt. Adsorption und Desorption stehen miteinander in Konkurrenz. Das Gleichgewicht verschiebt sich bei höheren Temperaturen hin zur Desorption.

[0116] In Abhängigkeit vom Druck findet somit bei 4,1 mBar bereits bei über 40 °C eine verstärkte Desorption statt. Was bedeutet, dass bereits geringe Temperaturen ausreichen, um das adsorbierte Wasser aus TAPSO-34 reversibel zu entfernen.

#### Vergleichsbeispiel:

[0117] Im Vergleichsbeispiel wurde eine entsprechende Menge von Zeolith 13 X eingesetzt. Der Zeolith 13 X gehört zur FAU-Strukturklasse, zur Gruppe des Zeolith X, die insbesondere auch die Gruppe der Faujasite enthält. Zeolith 13 X weist eine Porengröße von 1,3 nm auf, und wird als Molekularsieb zur Adsorption von Wasser und Wasserdampf eingesetzt.

[0118] Das Vergleichsbeispiel des Zeolith 13 X zeigt (**Abb. 2**), dass die Adsorptionsrate nur wenig von der Temperatur beeinflusst wird. Hier findet keine Verschiebung des Adsorptions-Desorptions-Gleichgewichts innerhalb des untersuchten Temperaturbereichs von 10 °C bis 150 °C statt.

[0119] **Abb. 2** zeigt, dass der Wasserdampfdruck nur sehr wenig Einfluss auf das Adsorptionsverhalten des Zeolith 13 X hat.

[0120] Das langsame Sinken der Adsorptionsrate zeigt, dass für eine Umkehr des Adsorptions-Desorptions-Gleichgewichts eine viel höhere Temperatur ( $\gg 150$  °C) nötig ist. Dies bedeutet, dass um wasserhaltigen Zeolith 13 X zu regenerieren eine vielfach höhere Temperatur nötig ist, als im Test untersucht wurde.

#### Patentansprüche

1. Wärmetauscher-Modul mit Wärmemanagement mit einem Titano-Silico-Alumo-Phosphat als Adsorptionsmittel, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Titano-Silico-Alumo-Phosphat durch die allgemeine Formel  $(Si_xTi_yAl_zP_v)O_2$  dargestellt wird, mit  $0 \leq x, y, z, v \leq 1$ , wobei  $0 < x < 0,09$ ,  $0,01 < y < 0,11$ ,  $0,40 < z < 0,55$ ,  $0,35 < v < 0,50$  und  $x + y + z + v = 1$ .

2. Wärmetauscher-Modul nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Titano-Silico-Alumo-Phosphat ein regenerierbares Titano-Silico-Alumo-Phosphat (TAPSO) ist.

3. Wärmetauscher-Modul nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Titano-Silico-Alumo-Phosphat ein mikroporöses Titano-Silico-Alumo-Phosphat (TAPSO) ist.

4. Wärmetauscher-Modul nach Anspruch 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Titano-Silico-Alumo-Phosphat mindestens ein Metall ausgewählt aus Eisen, Mangan, Kupfer, Kobalt, Chrom, Zink, und/oder Nickel enthält.

5. Wärmetauscher-Modul nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Titano-Silico-Alumo-Phosphat mit einem weiteren Metall dotiert ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Eisen, Mangan, Kupfer, Kobalt, Chrom, Zink, und/oder Nickel.

6. Wärmetauscher-Modul nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Titano-Silico-Alumo-Phosphat eine BET-Oberfläche zwischen  $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  und  $700 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  aufweist.

7. Wärmetauscher-Modul nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass die BET-Oberfläche des Titano-Silico-Alumo-Phosphats nach der hydrothermalen Behandlung bei  $90^\circ\text{C}$  über einen Zeitraum von 72 h wenigstens 50 % des ursprünglichen Wertes beträgt.

8. Wärmetauscher-Modul, nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Titano-Silico-Alumo-Phosphat ein Ti/Si/(Al+P)-Verhältnis von 0,01 : 0,01 : 1 bis 0,2 : 0,2 aufweist.

9. Wärmetauscher-Modul nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Titano-Silico-Alumo-Phosphat als loses binderhaltiges oder binderfreies Granulat vorliegt, als Extrudat, Pressling oder Tablette.

10. Wärmetauscher-Modul nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 9, in der das Titano-Silico-Alumo-Phosphat in einer Beschichtung auf einem Formkörper vorliegt.

11. Wärmetauscher-Modul nach Anspruch 9 oder 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass das lose Granulat oder der Formkörper in Form von Kügelchen, Zylindern, Perlen, Fäden, Strängen, Plättchen, Würfeln oder Agglomeraten vorliegen.

12. Wärmetauscher-Modul nach Anspruch 11, wobei das Granulat oder der Formkörper als Festbett oder lose Materialschüttung vorliegt.

13. Wärmetauscher-Modul, nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass in dem Modul Unterdruck herrscht.

14. Wärmetauscher-Modul, nach einem der vorstehenden Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Modul über eine Wärmequelle beheizbar ist.

15. Wärmetauscher-Modul, nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet**, dass sowohl regenerierbare wie nichtregenerierbare Energie als Wärmequelle verwendet werden kann.

16. Wärmetauscher-Modul, nach einem der Ansprüche 1 bis 15, **dadurch gekennzeichnet**, dass es sowohl zur Beheizung, als auch zur Kühlung eingesetzt werden kann.

17. Verwendung eines Titano-Silico-Alumo-Phosphats zur Adsorption und Desorption von Wasser unter Erwärmung oder Kühlung von Gegenständen, Geräten oder Räumen mittels eines Wärmetauscher-Moduls enthaltend einen Adsorber bzw. Desorber und einen Kondensator bzw. Verdampfer, nach einem der vorstehenden Ansprüche 1 bis 16, umfassend die Schritte des

- a) Adsorbierens von Wasser durch den Adsorber, unter Erhalt von wasserhaltigem Adsorber,
- b) Desorbierens von Wasser aus dem wasserhaltigen Adsorber mittels Wärme, unter Erhalt von Wasserdampf und trockenem Adsorber,
- c) Kondensierens von Wasserdampf am Verdampfer, unter Freisetzung von Wärmeenergie und Auskühlung des Verdampfers,
- d) Zuführens von Energie am Verdampfer um das kondensierte Wasser zu verdampfen, unter Erhalt von kaltem Wasserdampf,
- e) Adsorbierens von kaltem Wasserdampf am Adsorber, unter Erhalt von wasserhaltigem Adsorber unter Freisetzung von Adsorptionswärme,
- f) ein oder mehrmaligen Durchführens der Schritte a) bis e).

18. Verwendung nach Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Adsorber bereits unter Wärme- einwirkung von  $40^\circ\text{C}$  bis  $80^\circ\text{C}$  das adsorbierte Wasser wieder desorbiert.

19. Verwendung nach Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet**, dass am Verdampfer bereits bei geringer Wärmezufuhr  $10^\circ\text{C}$  bis  $90^\circ\text{C}$  kalter Wasserdampf erhalten wird.



20. Verwendung nach Anspruch 19, **dadurch gekennzeichnet**, dass die freiwerdende Wärmeenergie und Adsorptionsenergie abgeführt und nutzbar gemacht wird.

Es folgen 2 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Abbildung 1

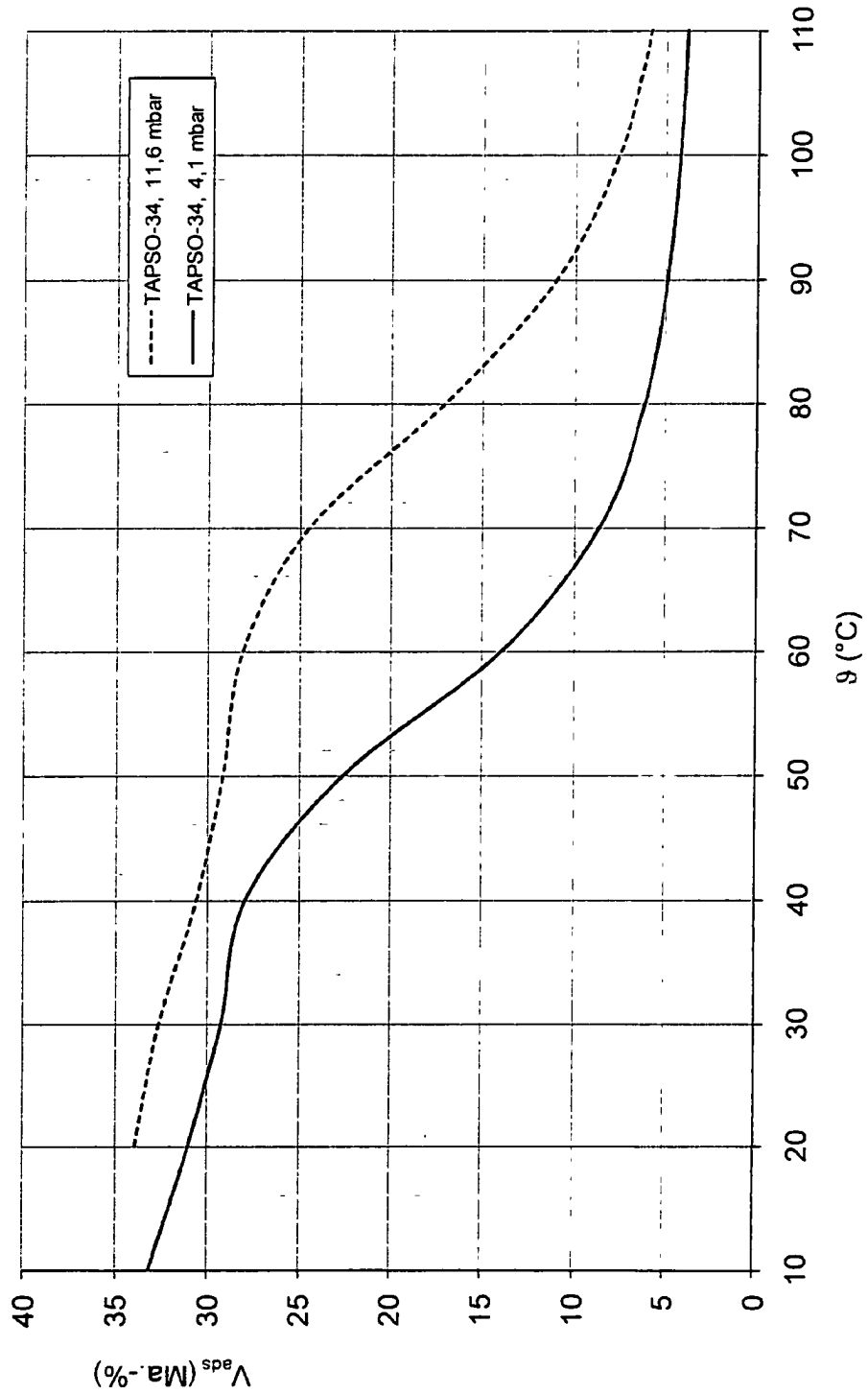


Abbildung 2

