

DISS. ETH NO. 25558

Understanding and Enhancing Heat and Mass Transfer in Adsorption Heat Exchangers

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

JENS O. AMMANN
MSc, ETH Zurich in Material Science

born on *12.08.1988*
citizen of Menziken

accepted on the recommendation of

Prof. André Studart, Examiner
Dr. Peter Schossig, Co-referee
Prof. Marco Mazzotti, Co-referee
Dr. Patrick Ruch, Co-referee

2018

Abstract

With the goals of energy saving and environmental stewardship, adsorption heat pumps have become an increasingly viable option to reduce the use of fossil fuels and electricity for heating and cooling by using waste heat from industry, power stations or photovoltaic/thermal systems for energy-efficient heating and cooling. Due to the low power density and the resulting high mass, size and thereby capital costs, the technology still requires improvements in materials, designs and performance to achieve widespread adoption. The adsorption heat exchanger (AdHEX) is the technology's component with the highest potential for power density improvements, since it represents the most bulky part and has not yet reached the level of maturity of other heat pump technologies such as mechanical compression and absorption. Despite recent improvements, the power density in current systems is limited by transport resistances in the AdHEX. Therefore, various transport rate enhancement approaches have been proposed in the literature. However, most approaches so far have not focused on identifying and facilitating the limiting transport mechanism. Improving sorption rates requires the determination of the limiting transport phenomenon, which is usually difficult as mass and heat transport are strongly coupled by the sorption process.

This thesis focuses on the characterization and optimization of mass and heat transport in solid sorption heat pump technology. A novel experimental approach to discriminate between mass and heat transport in temperature-swing sorption processes is described. In this isochoric method, temperature swings are applied to an adsorbent while mass transport is captured by the loading transient and heat transport is quantified by the transient of the adsorbent temperature measured by an IR-camera. The sorption equilibrium properties are measured prior to the kinetic measurement in the same setup. With both equilibrium and kinetic data, the respective equivalent driving temperatures for mass and heat transport are discriminated. Based on these driving temperatures, the time-averaged mass and heat transport impedances are determined. The novel characterization method introduced here is termed Transport Impedance Analysis (TIA) and enables to identify transport limitations by quantitatively comparing heat and mass transport *in-situ*. In order to evaluate the performance of new structures, Ragone plots were introduced to compare the pareto-front, emerging from the trade-off between energy and power density of different adsorbent architectures.

TIA was applied to commercial adsorbent architectures to determine the transport limitation in these systems. Different arrangements of silica beads and coatings consisting of zeolite microparticles and organic binder were examined using water as working fluid. While a monolayer silica bed configuration exhibits balanced heat and mass transport, we found that a bilayer and a thermally-enhanced configuration are limited by heat and mass transport, respectively. Mass transport was found to be the main limiting factor in zeolite coatings despite the fact that most approaches reported in literature predominantly focus on improving heat transport.

Based on these findings, this work focused next on facilitating the limiting mass transport by introducing directed porosity into the adsorbent coatings. To this end, model hierarchical adsorbents were fabricated by sawing uniformly spaced vertical two-dimensional channels of width 75 μm into zeolite coatings. With the help of TIA, a characteristic transport length (CTL) model was introduced that predicts the optimal ratio of heat to mass transport diffusion lengths in these hierarchical adsorbents. The coatings with optimal pore architecture exhibit a higher power density than thinner non-structured coatings with the same amount of adsorbent mass per unit of heat exchanger area.

Since these model structures cannot be easily fabricated at an industrial scale, an inexpensive route for the manufacturing of structured zeolite coatings based on the bottom-up assembly of colloids directed by magnetic and capillary forces was developed. Such an assembly process relies on the chaining of oil droplets under an external magnetic field followed by the formation of a percolating network of bridged adsorbent particles upon drying. This results in vertical one-dimensional open channels and thermal bridges that co-enhance mass and heat transport across the zeolite coating. Since these one-dimensional channels can be placed close to each other while maintaining a low channel volume fraction, the one-dimensional channels produced by colloidal assembly exhibit a lower mass transport impedance compared to the two-dimensional channels.

Overall, this thesis provides a powerful toolset to characterize and optimize mass and heat transport in temperature-swing processes using a simple isochoric sorption test-rig. With this toolset, the transport rates in zeolite coatings were considerably improved, enabling a 3-fold increase in power density compared to non-structured coatings using an up-scalable manufacturing process. These improvements might be adaptable to other processes that require high mass and heat transport such as gas separation processes or to applications that requires high electrical conductivity and mass transport such as solid oxide fuel cells or batteries.

Zusammenfassung

In Anbetracht des Ziels einer energieeffizienten und umweltfreundlichen Gesellschaft bieten Adsorptionswärmepumpen zunehmend eine attraktive Möglichkeit, um den Verbrauch von fossilen Brennstoffen und von Strom für das Heizen und Kühlen zu verringern. Adsorptionswärmepumpen ermöglichen energieeffizientes Heizen und Kühlen mithilfe von Abwärme aus Industrie, Kraftwerken oder photovoltaischen/thermischen Systemen. Wegen der derzeit geringen Leistungsdichte und der dadurch notwendigen grossen Dimensionierung, sowie den folglich hohen Investitionskosten, sind Verbesserungen im Bereich der Adsorptionsmaterialien und -wärmetauscher nötig. Der Adsorptionswärmetauscher ist die Komponente mit dem grössten Potenzial für Leistungsdichteverbesserungen, da sie den grössten Volumenanteil einnimmt und noch nicht den Reifegrad von Komponenten erreicht hat, welche auch in anderen Wärmepumpentechnologien wie Absorption- und Kompressionswärmepumpen eingesetzt werden. Trotz jüngsten Verbesserungen ist die Leistungsdichte in heutigen Adsorptionswärmepumpen durch Transportwiderstände im Adsorptionswärmetauscher begrenzt. Daher finden sich in der Literatur verschiedene Ansätze, um die Transportraten zu verbessern. Die meisten dieser Ansätze konzentrieren sich allerdings nicht auf die Identifizierung und Verbesserung des limitierenden Transportmechanismus. Eine Verbesserung der Sorptionsraten erfordert die vorgängige Bestimmung des limitierenden Transportphänomens. Dies ist nicht trivial, da Stoff- und Wärmetransport durch den Sorptionsprozess stark gekoppelt sind.

Ziel dieser Arbeit ist die Charakterisierung und Optimierung des Stoff- und Wärmetransports in Adsorptionswärmetauschern. Dafür wird ein neuer experimenteller Ansatz zur Unterscheidung zwischen Stoff- und Wärmetransport in thermisch induzierten Adsorptionszyklen eingeführt. Bei diesem isochoren Verfahren werden Adsorptionszyklen in einer Adsorberstruktur durch eine sprunghafte Änderung der anliegenden Temperatur induziert. Der Stofftransport wird dabei durch den über eine Druckänderung bestimmten zeitlichen Beladungsverlauf, der Wärmetransport durch den mit einer Wärmebildkamera aufgenommenen zeitlichen Temperaturverlauf quantifiziert. Zuvor werden die Adsorptionseigenschaften im Gleichgewicht in derselben Apparatur bestimmt. Anhand eines Vergleichs der Daten aus der transienten Messung mit denjenigen aus der Gleichgewichtsmessung werden die treibenden äquivalenten Temperaturgradienten für Wärme- und Stofftransport berechnet. Basierend auf diesen Temperaturgradienten werden die zeitlich gemittelten Stoff- und Wärmetransportimpedanzen bestimmt. Die hier vorgestellte Charakterisierungsmethode wird Transport Impedanz Analyse (TIA) genannt und sie

ermöglicht die *in-situ* Identifizierung von Transportlimitierungen mittels quantitativen Vergleiches von Wärme- und Stofftransport. Zur Bewertung der Leistungsfähigkeit der Adsorberstrukturen wurden Ragone-Plots verwendet. Ragone-Plots ermöglichen die Ermittlung und Darstellung der Pareto-Front einer Adsorberstruktur, die sich aus der Abwägung zwischen Energie und Leistungsdichte ergibt.

Transportlimitierungen in kommerziellen Adsorbensarchitekturen wurden mittels TIA bestimmt. Schüttungen aus Silicakugeln und Zeolithbeschichtungen aus SAPO-34 Mikropartikeln und organischem Bindemittel wurden mit Wasser als Arbeitsgas untersucht. Eine TIA Analyse wies auf einen ausgeglichenen Stoff- und Wärmetransport in der Monoschicht aus Silicakugeln hin. Eine Doppelschicht aus Silicakugeln und eine thermisch verbesserte Monoschüttung hingegen erwiesen sich als Wärme- bzw. Stofftransportlimitiert. In Zeolith-Beschichtungen erwies sich der Stofftransport als der limitierende Faktor, obwohl die meisten in der Literatur beschriebenen Ansätze zur Verbesserung der Sorptionskinetik in Beschichtungen hauptsächlich auf die Verbesserung des Wärmetransports abzielen.

Basierend auf diesen Erkenntnissen befasst sich diese Arbeit mit der Verbesserung des limitierenden Stofftransports in Beschichtungen durch Einführung gerichteter Porosität in die Adsorbenschichten. Zu diesem Zweck wurden äquidistante Kanäle mit einer Breite von 75 μm in Zeolithbeschichtungen aus SAPO-34 gesägt. Um die optimale Porengeometrie resp. das optimale Verhältnis von Stoff- und Wärmetransportweg in diesen hierarchischen Adsorberstrukturen vorherzusagen, wurde – basierend auf der TIA – das Konzept der charakteristischen Transportlänge (CTL) aufgestellt. Die Beschichtungen mit optimaler Porengeometrie weisen eine höhere Leistungsdichte auf als dünnere, nicht-strukturierte Beschichtungen mit der gleichen Menge Adsorbens pro Einheitsfläche.

Da diese Modellstrukturen nicht kostengünstig im industriellen Massstab hergestellt werden können, wurde eine skalierbare Methode zur Herstellung von strukturierten Zeolithbeschichtungen entwickelt. Dieser Herstellungsprozess basiert auf der Selbstorganisation von Kolloiden, die durch ein extern angelegtes Magnetfeld sowie Kapillarkräfte geleitet werden. Dabei werden magnetische Öltropfen durch das Magnetfeld ausgerichtet, gefolgt von der Bildung von wärmeleitenden Brücken aus Nanopartikeln zwischen den Adsorbenspartikeln während des Trocknungsvorgangs. Dies führt zu vertikalen, eindimensionalen, offenen Kanälen und Wärmebrücken, die den Stoff- und Wärmetransport durch die Zeolithbeschichtung auf gerichtete Weise verbessern. Da diese eindimensionalen Kanäle bei konstantem Volumenanteil näher zueinander angeordnet werden können als die gesägten zweidimensionalen Kanäle, weisen sie einen noch besseren Stofftransport und somit Gesamtleistung auf als die zweidimensionalen Kanäle.

Insgesamt bietet diese Arbeit eine leistungsfähige Methode zur Charakterisierung und Optimierung des Stoff- und Wärmetransports in thermisch induzierten Adsorptionszyklen. Benötigt wird dafür lediglich ein einfacher Isochoren-Adsorptionsprüfstand. Mithilfe dieser Methode konnten die Adsorptionsraten in Zeolithbeschichtungen erheblich verbessert werden, sodass eine 3-fache Steigerung der Leistungsdichte im Vergleich zu nicht-strukturierten Beschichtungen erzielt wurde. Diese Transportverbesserungen könnten auch in anderen Prozessen von Nutzen sein, die einen hohen Stoff- und Wärmetransport erfordern, wie z.B. Gastrennungsprozesse. Weitere Synergien sind bei Anwendungen denkbar, die eine hohe elektrische Leitfähigkeit in Verbindung mit gutem Stofftransport erfordern, wie Festoxidbrennstoffzellen oder Batterien.