



**ICEBE**  
IMAGINEERING  
NATURE

## DIPLOMARBEIT

# **Thermochemische Energiespeicher – Experimentelle Optimierung des Beladeprozesses im Suspensionsreaktor in Bezug auf Unterdruck**

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines  
Diplomingenieurs unter der Leitung von

**Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Franz Winter**

am

Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften

betreut von

**Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Franz Winter**

**Dipl.-Ing. Lena Schmieder, BSc**

eingereicht an der Technischen Universität Wien

Fakultät für Technische Chemie

von

**Sandra Jezernik, BSc**

Matrikelnummer 01425010

Wien, am 12.01.2023

Ich nehme zur Kenntnis, dass ich zur Drucklegung meiner Arbeit unter der Bezeichnung

### **Diplomarbeit**

nur mit Bewilligung der Prüfungskommission berechtigt bin.

## **Eidesstattliche Erklärung**

Ich erkläre an Eides statt, dass die vorliegende Arbeit nach den anerkannten Grundsätzen für wissenschaftliche Abhandlungen von mir selbstständig erstellt wurde. Alle verwendeten Hilfsmittel, insbesondere die zugrunde gelegte Literatur, sind in dieser Arbeit genannt und aufgelistet. Die aus den Quellen wörtlich entnommenen Stellen sind als solche kenntlich gemacht.

Das Thema dieser Arbeit wurde von mir bisher weder im In- noch Ausland einer Beurteilerin/einem Beurteiler zur Begutachtung in irgendeiner Form als Prüfungsarbeit vorgelegt. Diese Arbeit stimmt mit der von den Begutachterinnen/Begutachtern beurteilten Arbeit überein.

Wien, am 12.01.2023

---

Sandra Jezernik

## **Sperrvermerk:**

Ich weise darauf hin, dass die Diplomarbeit vertrauliche Informationen und unternehmensinterne Daten beinhaltet. Daher ist eine Veröffentlichung oder Weitergabe von Inhalten an Dritte ohne die vorherige Einverständniserklärung des Instituts für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften nicht gestattet.

## Danksagung

*„Staunen ist der Samen des Wissens ...“ – Bacon, Sir Francis*

Diese wunderschöne Erfahrung dich ich mit euch allen, erleben durfte kann ich nur unzureichend in wenigen Sätzen zusammenfassen. Es waren herausfordernde Zeiten für mich, aber am Ende überwiegen doch die Emotionen der Freude.

Ich bedanke mich hiermit bei Prof. Franz Winter für die Möglichkeit, die ich bekommen habe bei so einem großartigen Projekt mitwirken zu dürfen.

Ebenso bei meiner Betreuerin Lena Schmieder, die Tag und Nacht bei Fragen für mich erreichbar war und mich unglaublich unterstützt hat. Eine Betreuerin und dazugewonnene Freundin die man sich einfach nur wünschen kann.

Danke auch an das restliche Team, mit euch hatte ich lang nicht mehr so viel Spaß und Freude bei der Arbeit.

Meinen großartigen Freunden, die immer ein offenes Ohr für mich hatten, in guten und in schlechten Zeiten im Laufe des Studiums. Christoph Faber, dir gilt auch mein Dank für das Korrekturlesen.

Schlussendlich gilt der größte Dank meiner Mama, die viel Geduld für mich während des Studiums aufgebracht hat. Worte können nicht ausdrücken, wie viel du mir bedeutest. Ich verdanke dir mehr, als ich jemals sagen kann.

## Abstract

Our energy system will change dramatically in the coming decades. In view of the environmental and climate pollution caused by the excessive use of fossil fuels, it is necessary to use energy efficiently and to find clean and renewable energies that can replace fossil fuels. Energy storage is an intermediate step toward multifunctional, clean, and efficient energy use and is attracting increasing interest worldwide, including research. Nearly every stage of energy conversion produces waste heat, which in many cases is released into the environment rather than being used for energy services. Most of the energy that is wasted occurs at low temperatures. Therefore, this study focuses on storage systems operating at temperature levels below 210 °C.

The reaction systems investigated in this study include  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , and  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . They meet the criteria required of low-temperature heat storage materials. Their advantages are that they are widely available, react with water, have high energy densities and have already proven themselves in the suspension reactor.

A three-phase suspension reactor is used here. The solid phase (a hydrated salt or boric acid) is introduced into the stirred tank and suspended in a thermal oil suspension. The reactions are studied under vacuum conditions (50 mbar).

pT curves of the respective salt hydrates and boric acid in mineral and silicone oil are plotted. It can be observed that the choice of thermal oil has an influence on the starting temperatures of the dehydration reactions of all systems investigated.

Also discussed in this paper are the applications of different vacuum pumps. Diaphragm pumps are particularly relevant to these experiments. For a system up to 200 l and a process vacuum > 5 mbar the pump "PC 3012 VARIO select" is recommended.

Cycling stability was tested by all reaction systems in up to five runs.  $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{H}_3\text{BO}_3$  were found to be stable in these experiments.  $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  is the only salt that shows a degrading conversion rate with each run. Due to the strong foaming,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  requires further investigation to obtain useful results.

## Kurzfassung

Unser Energiesystem wird sich in den kommenden Jahrzehnten dramatisch verändern. Angesichts der Umwelt- und Klimabelastung durch den übermäßigen Verbrauch fossiler Brennstoffe ist es notwendig, Energie effizient zu nutzen und saubere und erneuerbare Energien zu finden, die fossile Brennstoffe ersetzen können. Energiespeicherung ist ein Zwischenschritt hin zu einer multifunktionalen, sauberen und effizienten Energienutzung und stößt weltweit auf zunehmendes Interesse, auch in der Forschung. Bei nahezu jeder Stufe der Energieumwandlung entsteht Abwärme, die in vielen Fällen an die Umwelt abgegeben wird und nicht für Energiedienstleistungen eingesetzt wird. Die meiste Energie, die verschwendet wird, entsteht bei niedrigen Temperaturen. Daher konzentriert sich diese Studie auf Speichersysteme, die auf einem Temperaturniveau von unter 210 °C arbeiten.

Zu den untersuchten Reaktionssystemen in dieser Studie zählen  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Sie erfüllen die Kriterien, die an Niedertemperatur-Wärmespeichermaterialien gestellt werden. Deren Vorteile sind, dass sie weitgehend verfügbar sind, mit Wasser reagieren, hohe Energiedichten aufweisen und sich bereits in einem Suspensionsreaktor bewährt haben.

Zum Einsatz kommt hierbei ein Dreiphasen-Suspensionsreaktor. Die feste Phase (ein Salzhydrat oder Borsäure) wird in den Rührbehälter eingebracht und in einer Thermalölsuspension suspendiert. Die Reaktionen werden unter Vakuumbedingungen (50 mbar) untersucht.

Es werden pT-Kurven von den jeweiligen Salzhydraten und der Borsäure in Mineral- und Silikonöl erstellt. Es zeigt sich, dass das verwendete Thermoöl einen Einfluss auf die die Starttemperaturen der Dehydratisierungsreaktionen aller untersuchten Systeme hat.

In dieser Arbeit werden auch Anwendungen verschiedener Vakuumpumpen diskutiert. Für diese Versuche sind Membranpumpen besonders geeignet. Für Anlagen bis 200 l und Prozessvakuum > 5 mbar wird die Pumpe „PC 3012 VARIO select“ empfohlen.

Die Zyklenstabilität wurde von allen Reaktionssystemen in bis zu fünf Durchgängen getestet. Als stabil erwiesen sich in diesen Experimenten  $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_3\text{BO}_3$ .  $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  weist als einziges Salz mit jedem Run eine schlechtere Umwandlungsrate auf. Aufgrund der starken Schaumbildung bedarf  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  weiterer Untersuchungen, um aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten.

## Acknowledgements

The results presented in this thesis are part of the project “**RESTORE - Renewable Energy based seasonal Storage Technology in Order to Raise Environmental sustainability of DHC**” funded by European Union’s Horizon 2020 research and innovation programme under grant agreement No 101036766



**Horizon 2020**  
**European Union Funding**  
**for Research & Innovation**



**INSTITUT FÜR**  
**ENERGIETECHNIK UND**  
**THERMODYNAMIK**  
Institute for Energy Systems and Thermodynamics

TU WIEN  
Institute of Energy Systems and  
Thermodynamics  
Getreidemarkt 9/E302  
A-1060 Wien



**ICEBE**  
IMAGINEERING  
NATURE

TU WIEN  
Institute of Chemical, Environmental and  
Bioscience Engineering  
Getreidemarkt 9/E166  
A-1060 Wien

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>1</b>
1.1	Motivation .....	1
1.2	Ziel .....	3
<b>2</b>	<b>Theoretischer Hintergrund und Stand der Technik.....</b>	<b>4</b>
2.1	Grundlagen der thermischen Energiespeicherung .....	4
2.2	Thermochemische Energiespeicherung.....	11
2.3	Suspensionsreaktor.....	12
2.4	Druckabhängigkeit chemischer Reaktionen.....	13
2.5	Vakuumpumpen .....	18
<b>3</b>	<b>Angewandte Grundsätze und Methoden.....</b>	<b>27</b>
3.1	Versuchsaufbau .....	27
3.2	Untersuchte chemische Systeme.....	30
3.3	Versuchsaufbau für die Bestimmung der Ausgangstemperaturen bei unterschiedlichen Drücken.....	31
3.4	Aufgenommene Messdaten und Auswertung .....	33
<b>4</b>	<b>Ergebnisse .....</b>	<b>34</b>
4.1	CaCl <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O in Mineralöl .....	34
4.2	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> · 1,5 H <sub>2</sub> O in Mineralöl.....	37
4.3	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> · 1,5 H <sub>2</sub> O in Silikonöl.....	38
4.4	CuSO <sub>4</sub> · 5 H <sub>2</sub> O in Mineralöl .....	43
4.5	MgSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O in Silikonöl .....	46
4.6	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> in Mineralöl .....	48
4.7	pT-Kurve von Calciumchlorid in Mineralöl und Silikonöl .....	50
4.8	pT-Kurve von Kaliumcarbonat Sesquihydrat in Mineralöl und Silikonöl.....	51
4.9	pT-Kurve von Kaliumcarbonat Anhydrat in Mineralöl und Silikonöl.....	52

4.10	pT-Kurve von Kupfersulfat in Mineralöl und Silikonöl .....	53
4.11	pT-Kurve von Borsäure in Mineralöl und Silikonöl.....	54
<b>5</b>	<b><i>Diskussion der Ergebnisse und Zusammenfassung</i></b> .....	<b>55</b>
5.1	Vakuumpumpen .....	55
5.2	CaCl <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O in Mineralöl .....	55
5.3	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> · 1,5 H <sub>2</sub> O in Mineralöl und Silikonöl .....	56
5.4	CuSO <sub>4</sub> · 5 H <sub>2</sub> O in Mineralöl .....	57
5.5	MgSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O in Mineralöl und Silikonöl.....	57
5.6	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> in Mineralöl .....	58
<b>6</b>	<b><i>Conclusion</i></b> .....	<b>59</b>
<b>7</b>	<b><i>Ausblick</i></b> .....	<b>61</b>
	<b><i>Abkürzungsverzeichnis</i></b> .....	<b>62</b>
	<b><i>Tabellenverzeichnis</i></b> .....	<b>64</b>
	<b><i>Abbildungsverzeichnis</i></b> .....	<b>66</b>
	<b><i>Inhaltsverzeichnis</i></b> .....	<b>69</b>
	<b><i>Anhang</i></b> .....	<b>72</b>
7.1	CaCl <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O in Mineralöl .....	72
7.2	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> · 1,5 H <sub>2</sub> O in Mineralöl.....	74
7.3	CuSO <sub>4</sub> · 5 H <sub>2</sub> O in Mineralöl .....	74
7.4	MgSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O in Mineralöl .....	75
7.5	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> in Mineralöl .....	75



# 1 Einleitung

Die folgenden Kapitel zielen darauf ab, in das Forschungsthema einzuführen, indem die Motivation für die durchgeführte Forschung und der Zweck dieser Forschung erläutert werden.

## 1.1 Motivation

Unser Energiesystem wird sich in den kommenden Jahrzehnten dramatisch verändern, vor allem aufgrund von zwei Faktoren: Erstens werden die fossilen Energieressourcen erschöpft sein, wobei Öl zuerst zur Neige geht, gefolgt von Erdgas und schließlich Kohle. Zweitens führt die Verbrennung fossiler Brennstoffe zwangsläufig zu CO<sub>2</sub>-Emissionen und diese anthropogenen CO<sub>2</sub>-Emissionen gelten als eine der Hauptursachen des Klimawandels. Bezüglich des ersten Punktes ist schwer abzuschätzen, wie schnell sich die Endlichkeit dieser Ressourcen bemerkbar machen wird [1].

Aufgrund der Umweltverschmutzung durch diesen enormen Verbrauch fossiler Brennstoffe besteht ein großer Bedarf sowohl an einer effizienten Energienutzung als auch an der Suche nach erneuerbaren und sauberen Energiequellen, die fossile Brennstoffe ersetzen können. Energiespeicherung ist ein Zwischenschritt auf dem Weg zu einer vielseitigen, sauberen und effizienten Energienutzung und stößt weltweit auf steigendes Interesse, auch im Bereich der Forschung.

Die Energiespeicherung lässt sich bis in die Antike zurückverfolgen. Ursprünglich nutzten die Menschen Holz und Holzkohle - einen Biomasse-Energiespeicher für Sonnenenergie - um Feuer zu machen. Feuer bringt Wärme, gekochtes Essen und später Bronze und Eisenwaren. Als solche war Holzkohleenergie eine der Hauptantriebskräfte der alten Zivilisationen.

Erdöl, das aus biologisch abbaubaren organischen Abfällen gewonnen wird, ist ein weiteres hochdichtes Energiespeichermedium, welches in der Herstellung von synthetischen Fasern, Harzen, Kunststoffen und für fast allem des täglichen Lebens verwendet wird. Kohle, Öl und Erdgas sind die primären Energiequellen, die seit Milliarden von Jahren Sonnenenergie auf natürliche Weise gesammelt und gespeichert haben.

Seit der Erfindung von Elektromotoren und Generatoren in den 1870er Jahren hat sich Elektrizität zum wichtigsten sekundären Energieträger und primär verbrauchten Energieträger entwickelt. Strom kann durch Brennstoffe, Solar-, Wasser-, Wind-, Kern-, Gezeiten- und Biokraftwerke erzeugt werden und wird in fast allen Aspekten unseres Lebens verwendet, einschließlich Beleuchtung, Heizung, Kühlung, Kochen, Unterhaltung, Transport und Kommunikation. Mit der rasanten Entwicklung der modernen Industrie und dem stetigen Wachstum der Weltbevölkerung hat der Verbrauch elektrischer Energie erheblich zugenommen, während sich die Verbrauchsmethode geändert hat [2]. Österreichs Bruttoinlandsenergieverbrauch schwankt seit 2004 um 1.400 Petajoule (PJ). Der Verbrauch lag 2019 bei 1.456 PJ, während er im Jahr 2020 auf 1.346 PJ zurück ging, hauptsächlich aufgrund der Sperrungen während der Covid-19-Pandemie.

Rohöl bleibt mit einem Anteil von mehr als einem Drittel, die am weitesten verbreitete Energiequelle.

Im Jahr 2019 stammten 69 % des gesamten Inlandsverbrauchs aus fossilen Brennstoffen, verglichen mit 67 % im Jahr 2020. Parallel dazu blieb der Anteil erneuerbarer Energieträger am gesamten Endenergieverbrauch von 2014 bis 2019 nahezu unverändert bei knapp 34 %. 2020 stieg der Anteil auf 36,5 % und übertraf damit das Ziel von 34 %. Während der Covid-19-Pandemie sank der Energieverbrauch, insbesondere im Verkehrssektor [3].

Die Energiespeicherung wird immer komplexer und kritischer und erfordert wünschenswerte Hochleistungs-Energiespeichertechnologien um eine effiziente, vielseitige und umweltfreundliche Nutzung von Energie zu ermöglichen. Ein typischer Energiespeicherprozess wandelt eine Energieform in eine andere Form um, die bei Bedarf verwendet werden kann. Daher werden derzeit verschiedene Energiespeichersysteme mit dem Ziel entwickelt, unterschiedliche Energiequellen richtig zu nutzen [2]. Die Energiespeicherung ist ein sehr aktuelles Thema, da die EU darum kämpft bis 2030 mindestens 27 % ihres Endenergieverbrauchs aus erneuerbaren Energien zu decken [4].

Die thermische Energiespeicherung (TES) behebt die Diskrepanzen zwischen Energieangebot und Nachfrage, das sich auf Zeit, Temperatur, Leistung und Ort auswirkt. Daher hat die TES mehrere Anwendungen, wie beispielsweise die Integration von Solarenergie in die Industrie. Diese erfordert ein TES-System, das eine der verfügbaren Technologien (sensible, latente und thermochemische TES) verwendet. Ebenso erfordert die effiziente Nutzung industrieller Abwärme als Input für die Industrie ein TES-System [5]. Abwärme entsteht bei fast jedem Schritt der Energieumwandlung und wird in vielen Fällen an die Umwelt abgegeben. Um die Prozesseffizienz zu erhöhen, müssen Lösungen für die weitere Nutzung gefunden werden [6]. Die theoretischen Potentiale, in der EU-Industrie, aufgeschlüsselt nach Temperaturniveaus, sind in Abbildung 1 dargestellt.

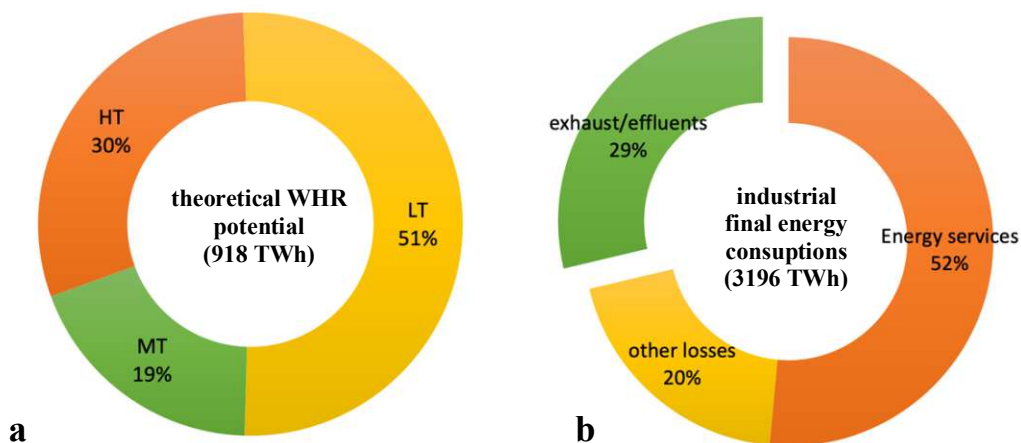


Abbildung 1: Theoretisches Abwärmepotenzial in der EU-27 [7]

Fast die Hälfte dieser Energie wird nicht für Energiedienstleistungen verwendet, sondern an die Umwelt abgegeben (Abb. 1b). Insbesondere die verschwendete Energie durch Abwässer oder Abgase macht 29 % des industriellen Verbrauchs aus und entspricht fast 920 TWh. Andere Verluste beziehen sich auf

Energieabfälle, die nicht in die aktuelle Methodik einfließen. Wie aus Abb. 1a hervorgeht, entsteht der größte Teil der Energieabfälle bei Niedertemperaturen (LT), d. h. bei Temperaturen unter 100 °C. Insgesamt beläuft sich in der EU das industrielle theoretische Abwärmepotenzial auf fast 920 TWh [7]. Hochtemperatur-Energiespeicher haben großes Potenzial, aber auch Niedertemperaturwärme unter 100 °C haben einen großen Marktanteil. Daher liegt der Fokus dieser Forschung auf Speichersystemen, die auf diesem Niedrig-Temperaturniveau arbeiten [6].

## 1.2 Ziel

Das Hauptziel dieser Arbeit ist daher die Identifizierung und Charakterisierung mehrere Reaktionssysteme für eine Anwendung in der thermochemischen Energiespeicherung im Suspensionsreaktor für industrielle Niedertemperatur-Abwärme und die Untersuchung der thermochemischen Wärmespeicherung im Labormaßstab. Der relevante Temperaturbereich für die Systeme beträgt maximal 200 °C.

Der Druck ist ein wichtiger Parameter für die folgenden Experimente. Insbesondere bei der Ladungsreaktion (Wärmezufuhr), erweist sich die Anwendung von Unterdruck als vorteilhaft, da die Gas-Feststoff-Reaktion bei niedrigeren Temperaturen abläuft. Einige Systeme (Salzhydrate  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  sowie Borsäure  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) wurden bereits in einem Dreihalskolben bei einem Druck von 50 mbar untersucht. In dieser Arbeit sollen weitere Einflüsse eines niedrigeren Drucks auf die Reaktion (erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit, Auswirkungen auf Schaumbildung und -konsistenz usw.) durch praktische Untersuchungen in einem größeren Batch-Reaktor untersucht werden.

Die Reaktionssysteme, auf die sich diese Arbeit konzentrieren soll, sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Die Untersuchten Reaktionssysteme bei 50 mbar

	Reaktionssysteme
	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$
	$2\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{K}_2\text{CO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$
Salzhydrate	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$
	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$
Borsäure	$\text{H}_3\text{BO}_3 \leftrightarrow \text{HBO}_2 + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$

## 2 Theoretischer Hintergrund und Stand der Technik

Dieses Kapitel beschreibt den theoretischen Hintergrund thermischer Speichersysteme. Es wird ein Überblick über die thermochemische Wärmespeicherung gegeben und warum diese Methode für diese Arbeit bevorzugt wird, sowie die Theorie hinter der Wirkung von Unterdruck auf das System.

### 2.1 Grundlagen der thermischen Energiespeicherung

Bei der thermischen Energiespeicherung (TES), geht es um die vorübergehende Speicherung von Wärmeenergie mit hoher oder niedriger Temperatur für die spätere Nutzung. Beispiele für Wärmespeicheranwendungen sind die Speicherung von Solarenergie für die Heizung über Nacht; von Sommerwärme für die Nutzung im Winter und von Wärme oder Kälte, die in Schwachlastzeiten elektrisch erzeugt wird, für die Nutzung in späteren Spitzenlastzeiten.

Der Wärmespeicher hat drei Funktionen:

- *Laden*: Eine Wärmequelle wird verwendet, um dem Speichermedium Wärme zuzuführen.
- *Speicherung*: Ein Medium wird verwendet, um die Wärme für eine spätere Nutzung zu speichern.
- *Entladung*: Dem Speichermedium wird kontrolliert Wärme zur Nutzung entzogen.

Aus thermodynamischer Sicht gibt es drei Arten der Wärmespeicherung: Thermochemische Wärmespeicher (TCES), Latent-Wärmespeicher (LHS) und sensible Wärmespeicher (SHS) [8]. In der Abbildung 2 ist die Übersicht der verschiedenen Speicherarten, wie sie in thermischen Versorgungsanlagen vorkommen können, zu sehen. [9]

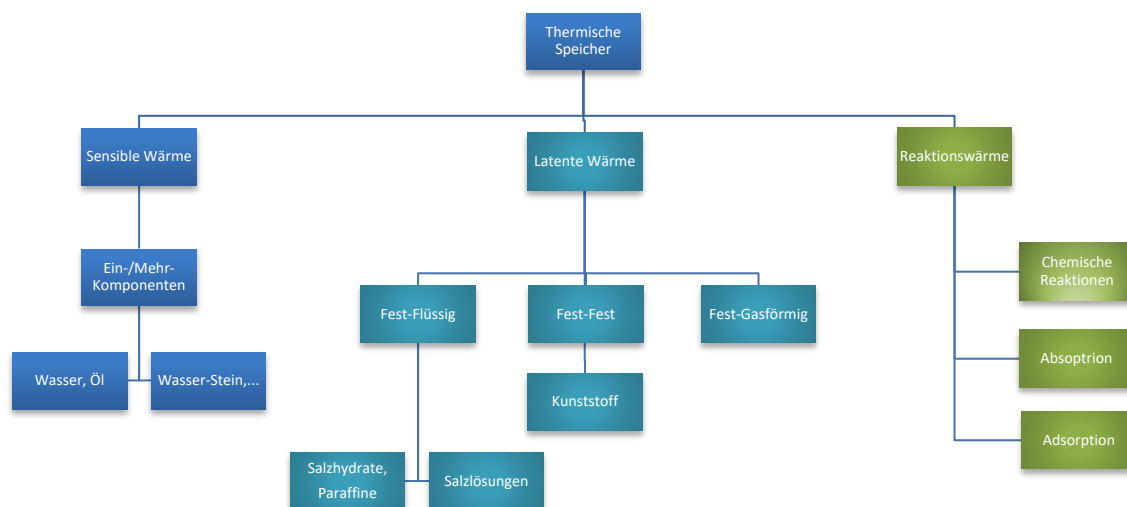


Abbildung 2: Klassifikation von Thermischen Speichern [9]

Das Prinzip von SHS besteht darin, dass thermische Energie gespeichert wird, wenn die Temperatur des Speichermediums ansteigt und die gespeicherte Energie abgegeben wird, wenn die Temperatur des Speichermaterials abnimmt. Die thermische Energiespeicherdichte wird in erster Linie durch die spezifische Wärmekapazität des Speichermaterials und den Betriebstemperaturbereich des Systems bestimmt. Als SHS-Medium hat Wasser, die Vorteile niedriger Kosten und hoher spezifischer Wärme. Für Systeme, die bei Temperaturen über 100 °C betrieben werden, werden Materialien mit hohen Verdampfungspunkten verwendet (Wärmeträgeröle, geschmolzene Nitrate, flüssiges Natrium, Beton)[2]. Die sensible thermische Energiespeicherung gilt als die praktikabelste Option zur Senkung des Energieverbrauchs und zur Verringerung der CO<sub>2</sub>-Emissionen. Diese Art der Energiespeicherung eignet sich besonders gut für Wohngebäude [10].

Die Basis von LHS bilden Phasenwechselmaterialien, im Englischen bekannt auch als phase change material (PCM). Das PCM nimmt während des Phasenwechselprozesses Wärme auf und gibt sie wieder ab, wodurch thermische Energie gespeichert und abgegeben wird. LHS hat die Vorteile einer hohen Energiespeicherdichte und einer geringen Temperaturänderungsbreite beim Laden und Entladen von thermischer Energie. Ein LHS-System besteht in der Regel aus einem PCM, einem Wärmetauscher und einem passenden Tank. Die folgenden Punkte sollten bei der Auswahl eines PCMs für ein bestimmtes LHS-System berücksichtigt werden:

- Die Phasenübergangstemperatur sollte dem Betriebstemperaturbereich des Systems entsprechen.
- Die spezifische Phasenübergangswärme muss ausreichend groß sein.
- Das PCM sollte chemisch stabil sein.
- Eine hohe Wärmeleitfähigkeit wäre wünschenswert.
- Die Volumenänderung sollte klein sein, damit eine höhere volumetrische Energiespeicherdichte des Systems erreicht werden kann.
- Die Kosten des PCMs sollten niedrig sein.

PCMs lassen sich grundsätzlich in fest-fest und fest-flüssig unterteilen, entsprechend der Morphologie ihrer Phasenänderung - die Phasenübergänge in den Gaszustand sind wegen der damit einhergehenden großen Volumenänderung in der Regel unpraktisch.

Ein Solid-State-PCM kann sowohl Wärme absorbieren als auch während des kristallinen Übergangs abgeben. Typische Festkörper-PCMs sind Polyalkohole, Polymere, geschichtete Perowskites und anorganische Salze. Die Vorteile dieser Materialien sind geringe Volumenänderung, lange Lebensdauer, Umweltfreundlichkeit, weniger Unterkühlungseffekt sowie keine Phasentrennung.

In mehrwertigen Alkoholen (wie Pentaerythritol und Neopentylglycol) werden die Wasserstoffbindungen, die die Zwischenschichtmoleküle verbinden, während des Phasenwechsels

aufgebrochen, wodurch latente Energie freigesetzt wird. Die Phasenwechselentropie steht in engem Zusammenhang mit der Anzahl der im Polyalkoholmolekül enthaltenen Wasserstoffbrückenbindungen. Die Phasenwechseltemperatur kann teilweise durch Variation der Zusammensetzung der Mischung verschiedener Polyalkohole eingestellt werden. Polyethylen mit einer hohen Dichte (High-Density-Polyethylen) ist ein häufig verwendetes Polymer-PCM mit den Vorteilen niedriger Kosten, guter Verarbeitbarkeit und hoher Wärmeleitfähigkeit.

Ein Fest-Flüssig-PCM ist das am häufigsten verwendete Latent-Wärmespeichermaterial, welches in organische und anorganische Materialien unterteilt werden kann. Organische Fest-Flüssig-PCMs enthalten hauptsächlich Paraffine (eine Mischung linearer Alkene) und Fettsäuren. Der Schmelzpunkt und die Schmelzwärme von Alkenketten nehmen mit der Kettenlänge zu. Durch Variation der Paraffinzusammensetzung kann daher die Phasenwechseltemperatur in einem weiten Bereich eingestellt werden. Die Vorteile von Paraffin sind, dass es chemisch stabil ist und nicht korrosiv ist, einen niedrigen Dampfdruck hat, keine Unterkühlung oder Ausfällung besitzt und kostengünstig ist. Zu den Nachteilen zählen jedoch die geringe Wärmeleitfähigkeit, die Entflammbarkeit und die begrenzte volumetrische Energiespeicherdichte von Paraffin.

Fettsäuren sind eine weitere Kategorie wichtiger Fest-Flüssig-PCMs. Die Phasenwechselwärme von Fettsäuren ist vergleichbar mit jener von Paraffin. Fettsäuren haben zudem wünschenswerte Eigenschaften wie eine gute Zyklisierbarkeit, kein Unterkühlen und einstellbare Phasenwechseltemperaturen. Ein Nachteil von Fettsäuren ist ihr hoher Preis.

Anorganische Fest-Flüssig-PCMs umfassen Salzhydrate (wasserhaltige anorganische Salze), Metalle und geschmolzene Salze. Bei der Phasenumwandlungstemperatur verlieren Salzhydrate einige oder alle Kristallwassermoleküle und lösen sich auf, wodurch latente Wärme (Auflösungswärme) absorbiert wird. Im umgekehrten Prozess wird latente Wärme freigesetzt. Sie besitzen weiterhin die Vorteile hoher Energiedichte, hoher Wärmeleitfähigkeit und niedriger Kosten, sie sind ungiftig und nicht korrosiv. Die Hauptnachteile sind Unterkühlung und Ausfällung.

Eine andere Art von anorganischem Fest-Flüssig-PCM ist das Metall-Eutektikum. Als PCMs können reine binäre oder ternäre Metalle mit niedrigen Schmelzpunkten verwendet werden, ihre Schmelzpunkte reichen typischerweise von einigen zehn Grad bis über hundert Grad. Obwohl diese Materialien eine hohe volumetrische Energiedichte und eine hohe Wärmeleitfähigkeit aufweisen, sind sie auch stark korrosiv, was die Umsetzung in der Praxis erschweren könnte. Als PCM kommen auch anorganische Verbindungen wie  $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $Li_2CO_3$ ,  $MgO$ ,  $LiOH$  und  $NaOH$  zum Einsatz. Diese Materialien haben sehr hohe spezifische Schmelzwärme und hohe Phasenwechseltemperaturen (Hunderte von Grad). Daher kann es auch für die industrielle Abwärmenutzung und solarthermische Speicherung verwendet werden [8].

TCES (Thermochemical Energy Storage) nutzt die Wärme endothermer/exothermer chemischer Reaktionen zur Energiespeicherung und Freisetzung. Die verwendeten chemischen Reaktionen müssen reversibel sein. Die Vorteile von TCES sind die hohe Energiedichte, lange Haltbarkeit und Stabilität [2]. Daten zu der Kapazität, Leistung, Wirkungsgrad und Speicherdauer, sind in Tabelle 2 für die wichtigsten Wärmespeichertypen aufgeführt [8].

Tabelle 2: Parameter für sensible, latente und chemische Wärmespeichertechnologien [8]

<b>Art der Wärmespeicherung</b>	<b>Kapazität (kWh/t)</b>	<b>Leistung (MW)</b>	<b>Wirkungs- grad (%)</b>	<b>Speicherdauer</b>
Sensibel (z.B. Wasser)	10-50	0,001-10	50-90	Stündlich-Täglich
Latent (z.B. PCM)	50-150	0,001-1	75-90	Stündlich-Monatlich
Chemisch	120-250	0,01-1	75-100	Täglich-Monatlich

Einzelheiten über das entsprechende Speicherprinzip und andere relevante Aspekte für jede dieser drei Techniken sind in Tabelle 3 zusammengefasst.[11] [12]

Tabelle 3: Zusammenfassung der Vergleiche von SHS, LHS, TCES [11] [12]

Funktion	SHS	LHS	TCES
Prinzip	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Thermische Energie wird als fühlbare Wärme im Speichermedium gespeichert, indem dessen innere Energie erhöht wird (d. h. Änderung der Temperatur des Speichermediums).</li> <li>- Die Energiespeicherkapazität hängt von der spezifischen Wärme des Speichermediums und seiner zulässigen Temperaturerhöhung ab.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Thermische Energie wird durch Phasenwechsel eines Materials bei konstanter oder nahezu konstanter Temperatur als Schmelzwärme gespeichert.</li> <li>- Die Energiespeicherkapazität hängt von der latenten Wärme ab.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- TCES beruht auf der Energie, die beim Aufbrechen bzw. Wiederherstellen molekularer Bindungen in einer vollständig reversiblen chemischen Reaktion absorbiert (endotherm) bzw. freigesetzt (exotherm) wird.</li> <li>- vollständig umkehrbaren chemischen Reaktion. Die Energiespeicherkapazität hängt von der Reaktionsenthalpie und der Anzahl der Mole der beteiligten Reaktanten ab.</li> </ul>
Gespeicherte/freigesetzte Energie	$E = mC_p(T_f - T_i)$	$E = m_{pcm}H_{fg}$	$E = n \cdot \Delta H_r$
Andere Faktoren, die die Energie beeinflussen	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Wärmeleitfähigkeit des Speichermediums</li> <li>- Diffusionsvermögen</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Wärmeleitfähigkeit von PCM</li> <li>- Superkühlung und Phasentrennung</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Wärmeleitfähigkeit von Reaktionsmaterialien</li> <li>- Versorgungsdruck des Reaktionsgases</li> <li>- Katalysatoraktivität</li> </ul>
Eigenschaften der Speicherung/Freisetzung	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Dampfdruck (bei flüssigen Speichermedien)</li> </ul>		
Materialien	Feste Medien: Kieselsteine, Beton, Ziegel, Sand, Stahlguss, Gusseisen usw.	Organisch: Paraffin, Nicht-Paraffin.	Ammoniaksynthese/-dissoziation, Methanreformierung, Metallhydride, Metalloxide, Karbonate, Hydroxide, usw.



	Flüssige Medien: Wasser, geschmolzene Salze, Mineralöle, Öle auf Erdölbasis, usw.	Anorganisch: Salzhydrate, Metalle. Eutektika: Anorganisch - organisch, anorganisch - anorganisch und organisch - organisch.	
Volumetrische Energiespeicherdichte ( $E_v$ )	Gering ( $\sim 50 \text{ kWh/m}^3$ )	Mittel ( $\sim 100 \text{ kWh/m}^3$ )	Hoch ( $\sim 500 \text{ kWh/m}^3$ )
Gravimetrische Energiespeicherdichte ( $E_g$ )	Gering ( $0.02\text{--}0.03 \text{ kWh/kg}$ )	Mittel ( $0.05\text{--}0.1 \text{ kWh/kg}$ )	Hoch ( $0.5\text{--}1 \text{ kWh/kg}$ )
Dauer der Lagerung	Begrenzt durch erheblichen Wärmeverlust an die Umgebung	Begrenzt durch erheblichen Wärmeverlust an die Umgebung	Theoretisch unbegrenzt
Energietransport	Sehr geringe Distanz	Sehr geringe Distanz	Relativ große Entfernung (mehr als 100 km)
Komplexität	Einfach	Mittel	Komplex
Reifegrad der Technologie	Industrieller Maßstab	Pilotmaßstab	Labor- und Pilotmaßstab
Vorteile	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Leicht zu steuern</li> <li>- relativ einfaches System</li> <li>- Zuverlässig</li> <li>- Umweltfreundlich</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Höhere Dichte im Vergleich zum sensiblen TES-System</li> <li>- Konstante Temperatur der thermischen Energieversorgung</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Die Energiedichte ist am höchsten</li> <li>- Kompaktsystem</li> <li>- Minimaler Wärmeverlust.</li> </ul>

---

## 2 Theoretischer Hintergrund und Stand der Technik

---

Nachteile	<ul style="list-style-type: none"><li>- Geringe Energiedichte</li><li>- Problem des Wärmeverlusts und der Selbstentladung</li><li>- Geologische Anforderungen</li><li>- Die Kosten für den Bau sind höher</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>- Problem der Kristallisation</li><li>- Mangel an thermischer Stabilität</li><li>- Höhere Kosten für Speichermaterial</li><li>- Problem der Korrosion</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>- Unter höherer Dichte, Problem der schlechten Wärmeübertragung.</li><li>- Höhere Kosten für Speichermaterial.</li><li>- Unsichere Zyklrierbarkeit</li></ul>
-----------	---	---	--

---

## 2.2 Thermochemische Energiespeicherung

TCES (Thermochemical Energy Storage) ist eine neue Technologie, welche als die Speicherung von Wärmeenergie definiert ist. Die thermochemische Energiespeicherung ermöglicht die Einsparung von Primären Energiequellen und in der Folge auch die Reduktion von Treibhausgasemissionen. Im Vergleich zu sensiblen und latenten Wärmespeichern bietet diese Technologie eine höhere Energiedichte bei minimalem Energieverlust während der Langzeitspeicherung, da diese Art von Speicherung temperaturunabhängig ist. Aufgrund des vielversprechenden Potenzials kam es in den letzten zehn Jahren zu einer verstärkten Forschung und Entwicklung im Bereich der thermochemischen Energiespeicherung [13], [14]. Die wesentlichen Vorteile der thermischen Energiespeicherung sind die Verringerung der Nachfragespitzen und Angleichung des Bedarfs, indem Energie gespeichert wird, wenn die Nachfrage geringer ist und freigegeben wird, wenn die Nachfrage hoch ist. Sowie die Senkung der CO<sub>2</sub>-Emissionen und der Kosten, indem die Energie dann genutzt wird, wenn sie billiger ist und mehr erneuerbare Energie im Mix vorhanden ist. Die thermische Energiespeicherung wird genutzt als Spitzenlastreduzierung. Der Strom aus Schwachlastzeiten wird zum Antrieb von Wärmepumpen verwendet, bei der die Wärme oder Kälte aus billigerem Strom und Abwärme aus industriellen Quellen erzeugt werden können, um die Lasten des Energiesystems auszugleichen [10]. Die TCES-Materialien sollten eine hohe Reaktionsenthalpie, eine schnellere Reaktionskinetik, eine höhere Wärmeleitfähigkeit und eine bessere zyklische Stabilität aufweisen. Außerdem sollten die TCES-Materialien keine Nebenreaktionen aufweisen, reichlich vorhanden, wirtschaftlich und ungiftig sein. Thermochemische Reaktionen sind von Natur aus reversibel, wobei endotherme und exotherme Schritte, Wärmeenergie hinzufügen bzw. freisetzen. Der TCES-Betrieb umfasst drei Hauptschritte: Laden, Speichern und Entladen [12]. Ein schematisches Diagramm dieser chemischen Reaktionen ist in Abbildung 3 dargestellt.

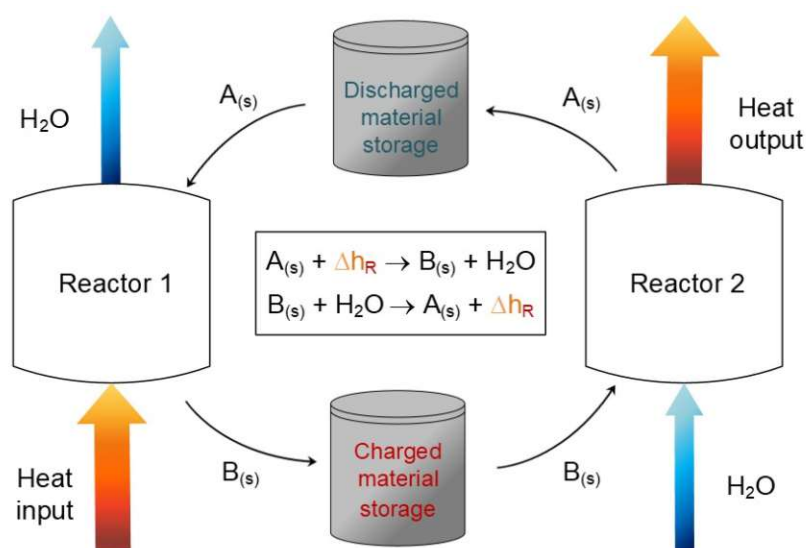


Abbildung 3: Kontinuierliche Be- und Entladung in zwei TCES-Reaktoren [15]

Der Ladevorgang ist eine endotherme Reaktion. Thermische Energie wird verwendet, um einen chemischen Reaktanten (A) in Produkte (B und C) zu dissoziieren. Nach dem Laden gewinnt der Wärmetauscher die in den Produkten enthaltene fühlbare Wärme zurück. Diese Produkte werden getrennt gespeichert.

Beim Entladen werden die Produkte (B und C) durch eine exotherme Reaktion vereinigt, um das Edukt (A) zu bilden. Die bei der Entladung freigesetzte Energie wird in einen Kreislauf zur Stromerzeugung eingespeist. Die Komponente C ist hier als Wasser dargestellt, kann aber auch eine Alternativkomponente zum hier beispielhaft verwendeten Wasser sein. Wasser kommt jedoch bei allen untersuchten Systemen, in dieser Arbeit, zum Einsatz. Mögliche Einsatzgebiete in diesem Temperaturbereich sind die Fernwärme, die Lebensmittelindustrie oder die Papierherstellung [15].

### 2.3 Suspensionsreaktor

Das Reaktorkonzept, ein Drei-Phasen-Suspensionsreaktor mit Thermoöl (Abbildung 4), das in dieser Arbeit verwendet wird, stellt ebenfalls einen neuen Ansatz auf diesem Gebiet dar. Frühere Experimente haben bereits gezeigt, dass verschiedene thermochemische Speichersysteme mit diesem Aufbau Potenzial haben.

Die Verwendung der festen Reaktanten (verschiedene Salzhydrate sowie Borsäure) in diesem Umfeld bietet mehrere Vorteile, da die flüssige Suspension den Wärme- und Massenfluss unterstützt. Der Versuchsaufbau besteht derzeit aus einem Rührreaktor mit Thermoöl als Suspensionsmedium. In diesem werden die festen Reaktanten suspendiert, erhitzt und so durch die Gas-Feststoff-Reaktion umgesetzt. Das gasförmige Produkt (Wasserdampf) wird freigesetzt, kondensiert und an einer anderen Stelle gesammelt, während das feste Produkt in der Suspension verbleibt und bis zu seiner weiteren Verwendung gelagert wird [15].

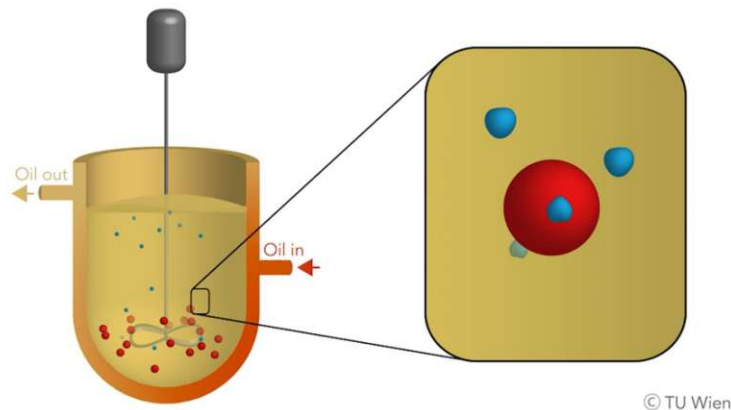


Abbildung 4: Drei-Phasen-Suspensionsreaktor mit Thermoöl [15]

## 2.4 Druckabhängigkeit chemischer Reaktionen

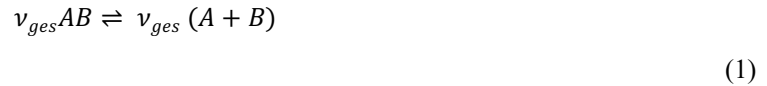
1884 versuchte der französische Chemiker Henry Louis Le Chatelier (1850-1936), Gesetze zu formulieren, die allgemein beschreiben, wie sich das Gleichgewicht ändert, wenn sich äußere Bedingungen wie Temperatur und Druck ändern. Dieses Gesetz wurde als das Prinzip von Le Chatelier bzw. als Prinzip des kleinsten Zwangs bekannt [16]: „*Wird auf ein System, das sich im chemischen Gleichgewicht befindet, ein äußerer Zwang ausgeübt, verschiebt sich die Lage des Gleichgewichts so, dass die Wirkung des Zwanges minimal wird.*“ Unter einem Zwang versteht man die Änderungen von Temperatur, Druck oder Stoffmengenkonzentration. Je nach Reaktion entsteht entweder der Ausgangsstoff (Extrakt) oder das Produkt. Mit steigendem Druck wird die Volumenreduktionsreaktion gefördert. Beispiel: Durch das Zusammendrücken eines Behälters mit Partikeln, in dem das Produkt weniger Platz einnimmt als das Edukt, wird mehr Produkt gebildet. Andererseits fördert eine Druckabsenkung die volumenvergrößernde Reaktion. Beispiel: Bekommen Partikel mehr Platz in einem Behälter, eliminiert dies jeden Grund auf platzsparende Produkte zu reagieren. Dabei verschiebt sich das Gleichgewicht in Richtung des Ausgangsmaterials. Das Prinzip von Le Chatelier kann auch auf die Temperatur als Zwang angewendet werden (Tabelle 4). Dabei können Temperaturveränderungen die Gleichgewichtslage im System erheblich beeinflussen. Beispielsweise begünstigt eine Temperaturerhöhung eine endotherme Reaktion. Dadurch kann das System mehr Wärme aufnehmen. Beispiel: Wenn ein Teilchen in einem Behältnis erhitzt wird, wird bevorzugt die Reaktion ablaufen, die Wärme ins System aufnimmt und nicht die, die zusätzliche Wärme abgibt. Im Gegensatz dazu fördert ein Temperaturabfall eine exotherme Reaktion. Auf diese Weise versucht das System, dem Temperaturabfall entgegenzuwirken. Beispiel: Das Abkühlen eines Partikels in einem Behälter führt bevorzugt zu Reaktionen, die Wärme in das System aufnehmen und nicht zu solchen, die zusätzliche Wärme abgeben [17].

Tabelle 4: Das Prinzip von Le Chatelier angewendet auf die Temperatur

Störung	Art der Reaktion	Zunahme der
Temperaturerhöhung	exotherm	Edukte
	endotherm	Produkte
Temperaturerniedrigung	exotherm	Produkte
	endotherm	Edukte

Bei Stoffmengenänderung gilt allgemein: „Bei Reaktionen mit Stoffmengenänderung der gasförmigen Komponenten verschiebt sich durch Druckerhöhung das Gleichgewicht in Richtung der Seite mit der kleineren Stoffmenge“ [18].

Thermochemische Energiespeicher basieren auf reversiblen chemischen Reaktionen. Die Verbindung AB in (1) wird in zwei Substanzen A und B getrennt.



$\nu_{ges}$  ist der stöchiometrische Koeffizient der Gesamtreaktion. Der auf der rechten Seite der Gleichung dargestellte Vorgang findet bei der Zufuhr von thermischer Energie statt und stellt somit die Beladung der Speicherung dar. Solange die Stoffe A und B getrennt sind, wird thermische Energie in chemischer Form gespeichert, bei der exothermen Rückreaktion wird diese wieder freigesetzt.

Das Reaktionssystem wird nach thermischer Stabilität der Substanzen A, B und AB, Reaktionsreversibilität, Reaktionsenthalpie und thermodynamischen Aspekten ausgewählt. Insgesamt haben Gas-Feststoff-Reaktionen höhere Speicherdichten als andere Reaktionen, was sich thermodynamisch erklären lässt. Für Reaktionen im thermodynamischen Gleichgewicht gilt die folgende Formel:

$$T = \frac{\Delta_R H}{\Delta_R S} \quad (2)$$

Bei gegebener Gleichgewichtstemperatur T ist eine hohe Reaktionsenthalpie immer mit einer hohen Reaktionsentropie verbunden. Dies ist besonders hoch für Gas-Feststoff-Reaktionen aufgrund von Fest-zu-Gas-Phasenübergängen. Ein weiterer Vorteil ist, dass der Speicher nur entleert werden kann, wenn beide Reaktanden in Gleichung 1 verfügbar sind. Solange also A und B voneinander getrennt sind, ist die Speicherphase verlustfrei.

Die Bereitstellung eines gasförmigen Edukts bedeutet zusätzlichen Verfahrensaufwand. Beim Beladen des Reservoirs muss das Gas separat gespeichert werden, z.B. durch Kondensieren oder Binden an einen anderen Feststoff. Will man den Speicher wieder entleeren, muss dafür mehr Energie aufgewendet werden. Dies erfordert eine sehr gute Integration aller Wärme- und Stoffströme im Prozess. Infolgedessen ist die thermochemische Energiespeicherung ein viel komplexeres System im Vergleich zu sensiblen oder latenten Energiespeichern.

Dieses Speicherprinzip bietet jedoch die Möglichkeit, den Druck des gasförmigen Reaktionspartners gezielt zu beeinflussen und damit die Möglichkeit, Lade- und Entladetemperaturen nach thermodynamischem Gleichgewicht zu steuern.

Außerdem kann der Speicher bei einer niedrigeren Temperatur als die Entladung gefüllt werden, was wiederum einen Wärmeumwandlungsprozess darstellt. Dieser Wärmeumwandlungsprozess unterliegt dem ersten und dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik. Dadurch kann thermische Energie nicht ohne Energieverbrauch auf höhere Temperaturniveaus angehoben werden, allerdings kann dies durch thermische Energie selbst erfolgen. Mechanische Wärmepumpen verwenden technische Arbeit, um das Arbeitsmedium zu komprimieren und es bei hoher Temperatur durch Verdampfung zu kondensieren. Dadurch steigt die thermische Energie auf ein höheres Temperaturniveau. Arbeitet der Prozess ausschließlich mit thermischer Energie, kann man ihn sich als Reihenschaltung einer Wärmekraftmaschine und einer mechanischen Wärmepumpe vorstellen [19].

### 2.4.1 Van't-Hoff-Gleichung

In der Thermodynamik beschreibt die Van't-Hoff-Gleichung (nach Jakob Henricus van't Hoff) den Zusammenhang zwischen der Gleichgewichtslage einer chemischen Reaktion und der Temperatur (beim konstanten Druck) [20].

Die Gleichgewichtskonstante  $K_{eq}(T, p)$  für die Feststoff-Reaktion lautet:

$$K_{eq}(T, p) = \left(\frac{p_B}{p^+}\right)^{v_B} \quad (3)$$

$p_B$  stellt den Partialdruck von Gas B dar und  $p^+$  stellt den Referenzdruck dar, bei dem sich das Gas wie ein ideales Gas verhält. Diese Annahme gilt bei atmosphärischem Druck. Daher wird  $p^+ = 100 \text{ kPa}$  gesetzt. Weiters gilt für die Gleichgewichtskonstanten:

$$-RT \ln(K_{eq}) = \sum v_k \mu_{0k} = \Delta_R \mu^\circ = \Delta_R G^\circ \quad (4)$$

$\mu_{0k}$  stellt das chemische Bezugspotential eines reinen realen Stoffes oder idealen Gases dar. Die Gleichgewichtskonstante steht somit im Zusammenhang mit dem chemischen Potential der Reaktion  $\Delta_R \mu^\circ$  und der freien Enthalpie der Reaktion  $\Delta_R G^\circ$  unter Standardbedingungen. Letztere kann durch die Gibbs-Helmholtz-Gleichung (Formel 7) ersetzt werden

$$\Delta_R G^\circ = \Delta_R H^\circ - T \Delta_R S^\circ \quad (5)$$

und daraus folgt:

$$-RT \ln(K_{eq}) = \Delta_R H^\circ - T \Delta_R S^\circ \quad (6)$$

Wird die Gleichgewichtskonstante (Formel 5) in die Formel 8 eingesetzt, erhält man die van`t-Hoff-Gleichung:

$$\ln\left(\frac{p_B}{p^+}\right) = \frac{\Delta_R S^\circ}{Rv_B} - \frac{\Delta_R H^\circ}{Rv_B T} \quad (7)$$

### 2.4.2 Clausius-Clapeyron-Gleichung

Die Clausius-Clapeyron-Gleichung wurde 1834 von Emile Clapeyron entwickelt und später aus der Theorie der Thermodynamik von Rudolf Clausius abgeleitet. Dies ist eine Sonderform der (davon abgeleiteten) Clapeyron-Gleichung. Mit der Clausius-Clapeyron-Gleichung lässt sich der Verlauf der Siedelinie berechnen, also die Phasengrenze des Phasendiagramms zwischen flüssiger und gasförmiger Phase eines Stoffes [21] Nach Clapeyron und Clausius hängt auch die Temperatur des Systems im thermodynamischen Gleichgewicht vom Gasdruck ab. Die Integralform der Clausius-Clapeyron-Gleichung ist:

$$\ln\left(\frac{p}{p^+}\right) = \frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T^+} - \frac{1}{T}\right) \quad (8)$$

Der Zustandsdruck kann basierend auf der Temperatur T, sowie der Referenzzustandsdruck und -temperatur ( $p^+$  und  $T^+$ ) bestimmt werden. Die Enthalpiedifferenz  $\Delta H$  repräsentiert die Reaktions- oder Desorptionsenthalpie und R repräsentiert die universelle Gaskonstante. Diese Gleichung (Formel 10) kann linearisiert werden indem  $\ln\left(\frac{p}{p^+}\right)$  als Ordinate und die reziproke Temperatur die Abszisse bilden.



Diese Darstellung ist in Abbildung 5 gewählt [19]

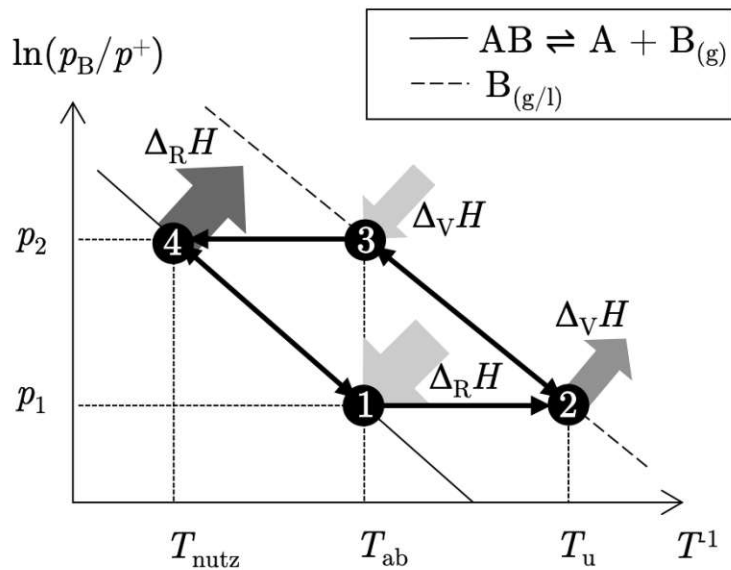


Abbildung 5: pT-Diagramm für das Laden und Entladen eines TEC-Wärmespeichersystems [19]

Die gerade Linie zwischen 4 und 3 gibt das Reaktionsgleichgewicht wieder. Die gerade Linie zwischen 2 und 1 stellt das Verdampfungs-Kondensations-Gleichgewicht von Gas B dar und folgt demselben Gesetz.  $\Delta H$  ist die Verdampfungsenthalpie des Gases. Anhand dieser Gleichgewichtslinien lässt sich das Funktionsprinzip der Wärmeumwandlung erklären [19].

Die Reaktion ist eine herkömmliche Fest-Gas-Reaktion, wie das in dieser Arbeit verwendete System. Die Lade- und Entladereaktionen laufen wie folgt ab.

**Aufladen** (1 → 2 → 3): Zuerst haben die Reaktanten  $AB_{(s)}$  die Temperatur  $T_{in}$ , Wärme wird zugeführt und als Reaktionsenthalpie  $\Delta_R H$  verwendet, um die Reaktion  $AB_{(s)} \rightarrow A_{(s)} + B_{(g)}$  zu initiieren. Das System wird auf  $T_a$  aufgeheizt und die Verdampfungsenthalpie  $\Delta_V H$  wird freigesetzt, während die gasförmige Komponente  $B_{(g)}$  kondensiert. Reaktant B kühlt zu  $T_{in}$  ab. Dieser Vorgang findet bei einem konstanten Unterdruck von  $p_1$  statt.

**Entladen** (3 → 4 → 1): Das nun flüssige Edukt  $B_{(l)}$  wird mit der Verdampfungsenthalpie  $\Delta_V H$  wieder verdampft. Der gasförmige Reaktant  $B_{(g)}$  wird dem Reaktanten  $A_{(s)}$  bei der Temperatur  $T_{out}$  zugesetzt, was zur Umkehrreaktion  $A_{(s)} + B_{(g)} \rightarrow AB_{(s)}$  führt, wobei die Reaktionsenthalpie  $\Delta_R H$  freigesetzt wird. Dies geschieht beim Druck  $p_2$ , der höher ist als der Druck  $p_1$  [22].

## 2.5 Vakuumpumpen

In dieser Arbeit wurden Versuche mit einer Membranvakuumpumpe von Welch IImvac bei 50 mbar durchgeführt. Dieses Kapitel gibt einen kurzen Überblick über die allgemeine Einteilung von Vakuumpumpen, Anwendungen und Aufgaben. Von Interesse in dieser Arbeit sind besonders Pumpen, die für Scale-up geeignet sind und Anforderungen an Leistung, Salzbeständigkeit, Ölbeständigkeit, Wasserbeständigkeit, usw. erfüllen können.

### 2.5.1 Allgemeine Einteilung der Vakuumpumpen

Die Vakuumpumpe kann in einer Vakuumkammer und bei Raumtemperatur einen Druckbereich von  $10^{-10}$  Pa bis  $10^5$  Pa (Atmosphärendruck) abdecken. Abbildung 6 zeigt eine Übersicht und Einordnung aktuell eingesetzter Vakuumpumpen. Zunächst wird zwischen gasfördernden und gasgekoppelten Pumpen unterschieden. Ersteres liefert Gas durch eine Pumpe, letzteres speichert Gas in der Pumpe. Die Gruppe der Gastransport-Vakuumpumpen wird in Verdränger- und dynamische Pumpen unterteilt. Eine Verdränger-Vakuumpumpe fängt das zu pumpende Gas in einem Volumen ein, komprimiert es durch Verringerung des Volumens und pumpt es unter hohem Druck heraus. Kinetische Pumpen verleihen jedem Gaspartikel eine zusätzliche Geschwindigkeitskomponente in Pumprichtung, sodass ein Nettofluss zum Pumpenauslass vorhanden ist.

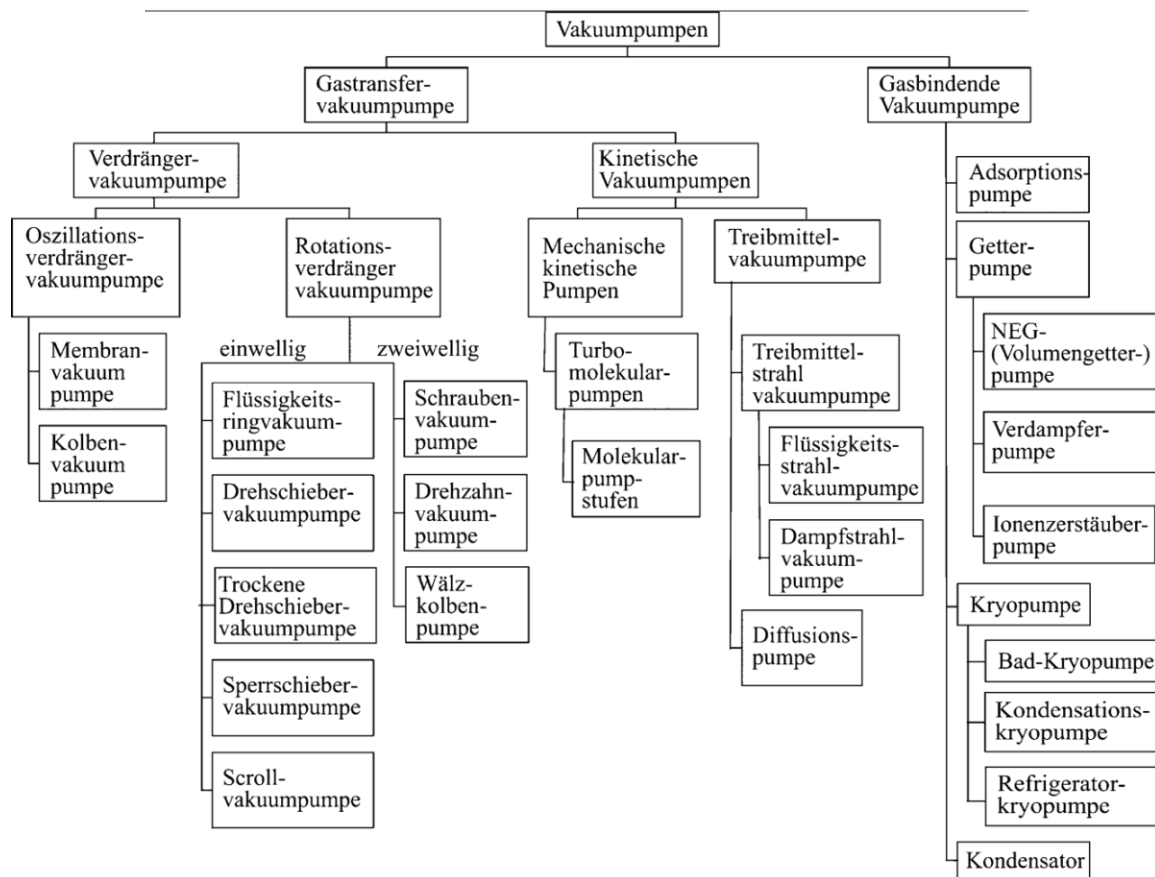


Abbildung 6: Klassifizierung und Übersicht handelsüblicher Vakuumpumpen [23]

Dynamische Pumpen verwenden dazu eine sich schnell bewegende Oberfläche (Rotor), während Treibpumpen ein sich schnell bewegendes Treibmittel (normalerweise Wasser oder Öl) verwenden. Gasgekoppelte Pumpen werden nach der Art der Gaskopplung klassifiziert. Adsorptions- und Kryopumpen nutzen kryogene Temperaturen, um Gase an kalten Oberflächen zu binden. Adsorptionspumpen sind bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff (77 K) ausreichend. Kryopumpen verwenden Temperaturen unter 4,2 K, der Temperatur von flüssigem Helium. Bei Adsorptionspumpen wird die Bindung von Gasparkeln weitgehend durch den Einsatz von absorbierenden Materialien unterstützt, während solche Materialien bei Kryopumpen nur unterstützend wirken oder gar nicht zum Einsatz kommen. Aus diesem Grund werden Kryopumpen getrennt von Sortierpumpen behandelt. Bei Verdampferpumpen wird die gasgebundene Oberflächenschicht durch Verdampfung erzeugt. Für Ionenzerstäuberpumpen wird es durch kathodisches Zerstäuben mit einem Plasma hergestellt. Für Volumengetter (NEG-Pumpen) kann bei den meisten Gasen das Gesamtvolumen verwendet werden. Bei Verwendung einer Ionen-Zerstäuber-Pumpe wird der Pumpeffekt durch die Ionisierung und Ionenimplantation neutraler Gasteilchen weiter unterstützt. Dieser Effekt ist in der Orbitronpumpe dominant und wird nicht mehr häufig beobachtet. Abbildung 7 zeigt eine Übersicht über den Ansaugbereich gängiger Pumpentypen. Der grau hinterlegte Druckbereich ist für Dauerbetrieb möglich. Der weiß umrandete Druckbereich sollte nur kurzzeitig auf den Saugflansch der Pumpe einwirken. [23]

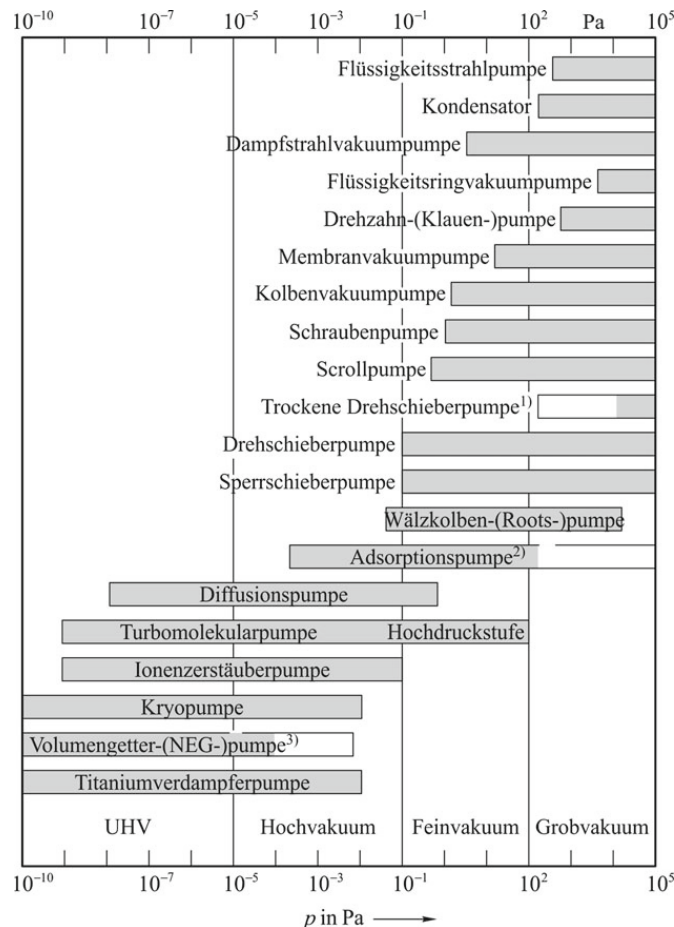


Abbildung 7: Übersicht zu den Ansaugbereichen gängiger Pumpenarten im Dauerbetrieb [23]

## 2.5.2 Anwendungen und Aufgaben der Vakuumtechnik

Es sind kostengünstige und einfach zu bedienende Vakuumpumpen erhältlich, die für den gesamten Vakuumbereich ausreichend effektiv sind.

- für den Grobvakuumbereich: (1000 mbar – 1 mbar)
  - Seitenkanalgebläse
  - Drehkolbengebläse
  - Trockenlaufende Drehschieberpumpen
  - Klauenpumpen
  - Membranpumpen
  - Flüssigkeitsringpumpen (gegebenenfalls mit Dampfstrahler kombiniert)
  
- für den Grob- und Feinvakuumbereich: (1 mbar – 0,001 mbar)
  - ölgedichtete Vakuumpumpen (Gasballastpumpen)
  - Schraubenpumpen
  - Spiralpumpen
  - Scroll-Pumpen
  - Wälzkolbenpumpen
  - Dampfstrahlpumpen
  
- für den Hochvakuumbereich: (0,001 mbar –  $1,0 \cdot 10^{-7}$  mbar)
  - Diffusionspumpen
  - Turbomolekularpumpen
  - mehrstufige Wälzkolbenpumpen
  
- für den Hoch- und Ultrahochvakuumbereich: ( $< 1,0 \cdot 10^{-7}$  mbar)
  - Turbomolekularpumpen
  - Ionengerterpumpen
  - Titansublimationspumpen
  - NEG-Pumpen
  - Kryopumpen

Für dieses Projekt sind Pumpen im Grobvakuumbereich von größerem Interesse und werden in den nächsten Unterabschnitten ausführlicher erläutert.

### 2.5.3 Seitenkanalgebläse und Drehkolbengebläse

Seitenkanalverdichter sind die Klassiker in der Anwendung. Sie werden häufig für einfache Förderaufgaben über kurze Distanzen mit hohen Volumenströmen eingesetzt. Diese Pumpen sind nahezu wartungsfrei, da sie ohne Öl und berührungslos arbeiten. Sie bieten einen hohen Durchsatz bei geringen Druckdifferenzen, was jedoch die Transportwege begrenzt [24].

### 2.5.4 Trockenlaufende Drehschieberpumpen

Trockenlaufende Drehschieberpumpen haben eine große Anzahl von Schiebern verbaut. Ein Schieber muss neben seiner Dichtfunktion von Kammer zu Kammer auch die Funktion der Schmierung der Lauffläche übernehmen. Trockenlaufende Drehschieberpumpe erreichen einen Enddruck von 80–200 bar. Auf der Saugseite wird oft ein Filter platziert, um zu verhindern, dass die Pumpe dabei durch Verschmutzung zerstört wird. Auch hinter der Pumpe kommt ein Filter zum Einsatz, da die Trockenläuferschieber einem Verschleiß unterliegen. Trockenlaufende Drehschieberpumpen werden mit Fördermengen von 1,5 m<sup>3</sup>/h-500 m<sup>3</sup>/h angeboten und sollten regelmäßig auf Schieberverschleiß überwacht werden, um zu verhindern, dass die Schieber während des Betriebs abbrechen und einen Pumpenausfall verursachen. Die Pumpenfilter sollten regelmäßig gereinigt werden, um Leistungseinbußen zu vermeiden. Zusätzlich kann ein Nachlauf mit Spülgas die Pumpe vor Korrosion schützen, wenn kondensierbare Dämpfe in die Pumpe gelangen. Wird die Pumpe längere Zeit nicht benutzt, muss sie durch geeignete Maßnahmen gegen statische Korrosion geschützt werden.

Angewendet werden die Drehschieberpumpen in der Verpackungs- und die Druckindustrie. Sie werden zum Heben und Transportieren von Gütern und deren Verpackungen eingesetzt. Dieser Pumpentyp erfüllt perfekt diese Anforderungen zu einem niedrigen Preis. Als Nachteil ist zu nennen, dass der Verschleiß der Schieber trotz Wartungsfreundlichkeit in kurzen Abständen überprüft werden muss [23].

### 2.5.5 Klauenpumpen

Einstufige Klauenpumpen finden Anwendung in der pneumatischen Förderung, in der Druckindustrie, in der Holzbearbeitung, für Vakuumkanalisation und für Zentralvakuumanlagen in Krankenhäusern. Sie erreichen einen Enddruck von 30 bis 50 mbar. Geringer Energieverbrauch, Robustheit und niedrige Betriebskosten machen sie in vielen Anwendungen zum Spitzenreiter der Vakuumversorgung.

Eine zweistufige Klauenpumpe wird gewählt, wenn ein Arbeitsdruck von weniger als 100 mbar erforderlich ist. Mehrstufige Klauenpumpen werden in der Halbleiterindustrie und in chemisch-pharmazeutischen Prozessen eingesetzt [23].

## 2.5.6 Membranpumpen

Sie zählt zu den Oszillationsverdrängerpumpen und decken bis etwa 20 m<sup>3</sup>/h Saugvermögen ab. Bei einer Membranpumpe trennt ein flexibles Bauteil (die „Membran“) über Lager, Pleuel und Wellen, den Saugraum luftdicht vom Antriebsraum. Die Membran ist außen (oder innen, je nach Ausführung) hermetisch dicht. Dadurch wird verhindert, dass das Fördermedium mit korrosiven Teilen in Kontakt kommt und eine Verunreinigung des Mediums mit dem Schmiermittel erfolgt. Membranpumpen werden daher als „ölfrei“ bezeichnet. Durch den entsprechenden Aufbau, der mit dem Medium in Berührung kommenden Teile, ist es möglich, Pumpen mit ausgezeichneter Korrosionsbeständigkeit (Chemie-Membranpumpen) zu konstruieren, die hochreine Gase absaugen. Membranpumpen gelten als wartungsfreundlich und sehr robust, auch in anspruchsvollen Anwendungen. [23]

### 2.5.6.1 Anwendung von Membranpumpen

In Laboren haben sich in den letzten Jahrzehnten Chemie-Membranpumpen etabliert, um Vakuum von Atmosphärendruck bis hinunter zu etwa 1 mbar, zu erzeugen. Chemisch hochbeständige, medienberührte Werkstoffe ermöglichen einen nahezu universellen Einsatz. Im Gegensatz zu Öldrehschieberpumpen benötigen Chemie-Membranpumpen keine Schnellgefrierfallen zum Schutz der Vakuumseite. Sie können erhebliche Mengen an Lösungsmitteldämpfen freisetzen, insbesondere bei Verwendung von Gasballast. Daher kann bei Membranpumpen die Kondensation abgepumpter Lösemittel auf der Auslassseite bei Atmosphärendruck erfolgen. Dazu genügt ein einfacher Kühlmittelkreislauf mit z. B. 10 Grad Vorlauftemperatur an einem Emissionskondensator. Dies reduziert den Aufwand und die Betriebskosten im Vergleich zu Tiefkühlfallen (meist mit flüssigem Stickstoff oder Trockeneis) erheblich.

Chemie-Membranpumpen werden häufig als kompakte, betriebsfertige Pumpstände, mit passenden Druckkondensatoren und Vakuumreglern für verschiedene Vakuumanwendungen in chemischen Laboratorien geliefert. Mittlerweile sind auch Emissionskondensatoren mit Peltier-Kühlelementen (für den autarken Betrieb ohne flüssiges Kühlmittel) erhältlich (VACUUBRAND „Peltronic“). Die Vakuumregelung ist besonders wichtig für Anwendungen in chemischen Laboren. Bei vielen anderen Vakuumanwendungen gilt „je tiefer das Vakuum, desto besser“. Verdampfungsprozesse zum Beispiel werden am besten beim genauen Siededruck des zu verdampfenden Stoffes betrieben. Moderne Vakuumcontroller erkennen nicht nur den Siededruck vollautomatisch, sondern verfolgen auch ohne Benutzereingriff das Vakuum, wenn sich der Siededruck ändert. Dazu wird der aktuelle Prozessdruck mit einem präzisen Vakuumsensor erfasst, die abgepumpte Dampfmenge berechnet und die Drehzahl der Membranpumpe exakt und bedarfsgerecht angepasst. Durch die Verfolgung des Vakuums wird die Verdampfung auf einem konstant hohen Niveau gehalten, wodurch die Prozesszeit minimiert, und die Prozesssicherheit erhöht wird. Mit hoher chemischer Beständigkeit ohne Öl, ohne Gleitringdichtungen

und einem luftdichten Abschluss des Saugraums zum Antriebsraum bieten Chemie-Membranpumpen hervorragende Voraussetzungen zur Vermeidung von Zündquellen.

Bei der Wahl einer Membranpumpe sollte auch auf die Drehzahl geachtet wird. Tabelle 5 zeigt, wie sich die Leistung bei Antrieb mit variabler Drehzahl verbessert, wenn dieselbe Vakuumeinheit für jede der drei Pumpen verwendet wird. Bei modernen Membranpumpen ist der Motor vollständig in das Pumpenaggregat integriert. Dies bedeutet, dass kein eigenes Lager für die Motorwelle benötigt wird, was wiederum zu einem sehr kompakten Pumpendesign mit niedrigen Geräusch- und Vibrationspegeln (aufgrund reduzierter Wellenverbiegung und einer minimalen Anzahl von Kugellagern) führt [23].

Tabelle 5: Membranpumpen mit herkömmlichem Motor fester Drehzahl („AC“), Frequenzumrichter-gesteuertem Drehstrommotor („VARIO“) und bürstenlosem 24-V- Gleichstrommotor („VARIO-SP“) [23]

Typ	Maximales Saugvermögen (m <sup>3</sup> /h)	Endvakuum (mbar)
MD 1 (AC)	1,2	1,5
MD 1 Vario-SP	1,8	1
MD 4 NT (AC)	3,8	1
MD 4 NT (AC) VARIO	5,7	1
MV 10 NT (AC)	10,4	0,5
MV 10 NT VARIO	12,1	0,3

### 2.5.6.2 Bestseller und Empfehlungen unter den Membranpumpen

Chemie-Membranpumpen mit Regelung sind Ölfreie und chemikalienbeständige Membranpumpen zur Förderung aggressiver Gase und Dämpfe. Sie sind präzise, hocheffizient und besonders leise. Ein druckseitiger Abgaskondensator ermöglicht eine nahezu 100%ige Lösemittelrückgewinnung. Die Bestseller sind in der Tabelle 6 gelistet [25].

Tabelle 6: Bestseller Chemie-Membranpumpen mit VARIO-Regelung [25]

Bestseller	Endvakuum / Saugvermögen
PC 3001 VARIO select	2.0 mbar / 2.0 m <sup>3</sup> /h
PC 3004 VARIO select	1.5 mbar / 4.6 m <sup>3</sup> /h
PC 3012 NT VARIO select	1.5 mbar / 14.3 m <sup>3</sup> /h

Empfehlungen für Chemie-Membranpumpen ohne Regelung sind in der Tabelle 7 gelistet [25]

Tabelle 7: Bestseller Chemie-Membranpumpen ohne VARIO-Regelung [25]

Bestseller	Endvakuum / Saugvermögen
MZ 2C NT +AK+EK	7 mbar / 2.0 m <sup>3</sup> /h
MD 4C NT +AK SYNCHRO+EK	1.5 mbar / 3.4 m <sup>3</sup> /h
MD 12C NT +AK+EK	2 mbar / 12.0 m <sup>3</sup> /h

Für eine Anlage bis zu 200 l und einem Prozessvakuum > 5 mbar, empfiehlt die Firma VACUUBRAND, die in der Tabelle 8 gelistete Membranpumpe.

Tabelle 8: Membranpumpe für eine Anlage bis zu 200 l und einem Prozessvakuum > 5 mbar [26]

Membranpumpe	Endvakuum / Saugvermögen	Preis
PC 3012 VARIO select	1,5 mbar / 14,3 m <sup>3</sup> /h	ab 10.600,00 €

Die Pumpe hat eine grafische Benutzeroberfläche und einen definierten Vakuumverlauf, wodurch die Arbeit im Labor vereinfacht wird. Sie besitzt eine Automatische Siedepunkterkennung und Vakuumanpassung für kurze Prozesszeiten. Es werden die Vakuumanforderungen für die meisten Lösungsmittel mit hohem Siedepunkt in großen Mengen erfüllt. Die Membranlebensdauer minimiert die Betriebs- und Wartungskosten. Ein weiterer Vorteil ist die Hervorragende Umweltverträglichkeit durch geringen Energieverbrauch und effiziente Lösemittelrückgewinnung [26].

### 2.5.7 Flüssigkeitsringpumpe

In einer Flüssigkeitspumpe erfolgt die Übertragung des Impulses und der Energie auf das fördernde Medium durch einen rotierenden Flüssigkeitsring. Eine nahezu isotherme Verdichtung wird durch intensiven Kontakt zwischen dem Trägergas und der Betriebsflüssigkeit erreicht. Flüssigkeitsring-Vakuumpumpen gibt es in einstufiger und zweistufiger Ausführung. Einstufige Vakuumpumpen haben Ansaugdrücke bis zu 120 mbar oder sogar bis 33 mbar. Dies hängt jedoch von der konstruktiven Ausführung der Flügelräder und der Steuerscheiben ab. Zweistufigen Vakuumpumpen haben den Vorteil, dass diese eine geringe Störanfälligkeit besitzen und ein höheres Saugvermögen bei kleinen Ansaugdrücken haben. Besonders bei der Förderung von gesättigten Gasgemischen und bei höheren Betriebsflüssigkeitstemperaturen.



Bei kleinen und mittleren Saugvermögen werden einstufige Flüssigkeitsring-Vakuumpumpen montiert. Flüssigkeitsring-Vakuumpumpen sind sehr robust und gegen Verschmutzungen im Fördergas sind sie nahezu unempfindlich. Richtig installiert und betrieben, ist die Pumpe über einen langen Zeitraum wartungsarm [23].

Tabelle 9 gibt einen weiteren Überblick über typische Pumpensysteme, die für diese Arbeit relevant sind [23].

Tabelle 9: Anwendungen der Vakuumtechnik und zugehörige Pumpensysteme nach Druckarbeitsbereichen  $p_A^a$ [23]

Typische Anwendungen	Typische Pumpensysteme
<p><b>A Prozessmedium:</b> Luft (<math>p_A &gt; 10</math> Pa)</p> <p>Pneumatische Transport- und Haltesysteme (z. B. Vakuum-Spannfutter, Vakuumhalte- und Transporteinrichtungen für große Glasplatten), Sortiereinrichtungen; Vakuumverpackung; Vakuum-Verformen; Höhenprüfstände für Raketen</p>	<p>Das jeweilige Pumpensystem besteht meist nur aus einer einzigen Pumpe. Zur Verfügung stehen: Die Flüssigkeitsring-Vakuumpumpe (meist mit Wasser als Betriebsflüssigkeit); die (ölfreie) Vielzellenpumpe; die einstufige Drehschieberpumpe (ölgedichtet) Druckarbeitsbereiche</p>
<p><b>B Prozessmedium:</b> überwiegend Dämpfe (<math>p_A &gt; 10</math> hPa)</p> <p>Vakuum-Destillation; Verdampfungskristallisation; Entgasen von Mischern; Filtration; Entgasen von Ölen; Konzentrieren wässriger Lösungen. Vakuum-Frischen (VOB-Prozess)</p>	<p>Pumpensysteme ähnlich wie bei A, jedoch häufig mit vorgeschaltetem Kondensator. Auch 2-stufige Wasserring-Vakuumpumpe mit zusätzlichem Gasstrahler; Wasserstrahlpumpe (für kleine Saugvermögen)</p>
<p><b>C Prozessmedium:</b> Dampf-Luftgemisch (<math>p_A</math> im Übergangsbereich FV/GV)</p> <p>Imprägnieren; Vakuumbehandlung von Transformatoren-Öl; Kurzwegdestillation; Stahlgasung, Vakuumtrocknung</p>	<p>Die Pumpensysteme bestehen aus verfahrensspezifischen Kombinationen von Kondensatoren, Hauptpumpen (Wälzkolbenpumpen, Dampfstrahlpumpen) und Vorpumpen (Wasserringpumpen, Dreh oder Sperrschieber-Pumpen)</p>

### 2.5.8 Allgemein zu Pumpen, Art und Saugvermögen

Die meisten industriellen Vakuumprozesse werden im Grobvakuum durchgeführt. Allgemein können zur Erzeugung eines Grobvakuums die in Tabelle 10 aufgeführten Pumpen verwendet werden. Die Art der Pumpenauslegung und des Einsatzes richtet sich nach der jeweiligen betrieblichen Aufgabe, den

Bedingungen und der Wirtschaftlichkeit. Als grobe Richtlinie für die Pumpenauswahl, aber keinesfalls zwingend, wird zwischen Betriebsdrücken  $p_{arb} < 50$  mbar und  $p_{arb} > 50$  mbar unterschieden. Bei  $p_{arb} > 50$  mbar werden Flüssigkeits-(Wasser-) Ring-Vakuumpumpen und trockenlaufende Vielzellenpumpen empfohlen. Für  $p_{arb} < 50$  mbar werden ölgedichtete Dreh- und Sperrschieberpumpen eingesetzt. In beiden Bereichen kommen Schraubenpumpen und Dampfstrahl-Vakuumpumpen zum Einsatz. Wälzkolbenpumpen (meist in Kombination mit Ölrotations-Vakuumpumpen) können in der Grobvakuumtechnik (z. B. bei der Erzeugung großer Prozessgasmengen bei niedrigen Betriebsdrücken um die 10 mbar) eine Rolle spielen. Das in einem Vakuumgerät oder Vakuumsystem verwendete Saugvermögen hängt vom erforderlichen Arbeitsdruck, der Pumpzeit, der während des Prozesses erzeugten Gas- und Dampfmenge und von dem Leckgasstrom ab [23].

Tabelle 10: Saugvermögensbereiche handelsüblicher Vakuumpumpen zum Erzeugen von Grobvakuum [23]

Pumpenart	Saugvermögensbereich
Membranpumpe	1-20 m <sup>3</sup> /h
Trockene Klauenpumpe	40-1000 m <sup>3</sup> /h
Scroll-Pumpe (Spiralpumpe)	1-35 m <sup>3</sup> /h
Flüssigkeitsring-Vakuumpumpe	10-20.000 m <sup>3</sup> /h
Vielzellenpumpe	1-5000 m <sup>3</sup> /h
Drehschieberpumpe	1-1600 m <sup>3</sup> /h
Sperrschieberpumpe	100-500 m <sup>3</sup> /h
Schraubenpumpe	70-7000 m <sup>3</sup> /h
Dampfstrahlpumpe	20-10 <sup>5</sup> m <sup>3</sup> /h

Die vielfältigen Anwendungen der Vakuumtechnik in der Industrie und Forschung stellen ganz unterschiedliche Anforderungen an Pumpsysteme und Vakuumapparaturen. So müssen beispielsweise Saugvermögen und Arbeitsdruck schon aus rein wirtschaftlichen Gründen optimal an den durchzuführenden Prozess angepasst werden.

Um die Pumpenauswahl und Zusammenstellung zu erleichtern, hat die Vakuumindustrie Pumpsysteme entwickelt, die unter dem Oberbegriff „Pumpstände“ in den Fertigungsprogrammen enthalten sind. Solche Pumpstände lassen sich durch Standardzubehör leicht an alle speziellen Anforderungen anpassen [23].

### 3 Angewandte Grundsätze und Methoden

Dieses Kapitel beschreibt das Reaktorkonzept, das experimentelle Testverfahren und die Optimierung des Testaufbaus, die für die Durchführung mittels Unterdrucks implementiert wurden.

#### 3.1 Versuchsaufbau

Der in dieser Arbeit verwendete Reaktor ist ein dreiphasiger Suspensionsreaktor mit einem mechanischen Rührer und einer elektrischen Heizung. Ein Flussdiagramm des Reaktors ist in Abbildung 8 dargestellt. Das System besteht aus einem Suspensionsreaktor (C1), der über einen Kondensator (W1) mit einer Vakuumpumpe (P1) verbunden ist. Die den Kondensator verlassende Flüssigkeit wird im Abscheider (F1) vom Gasstrom getrennt und im Tank (B1) gespeichert [22].

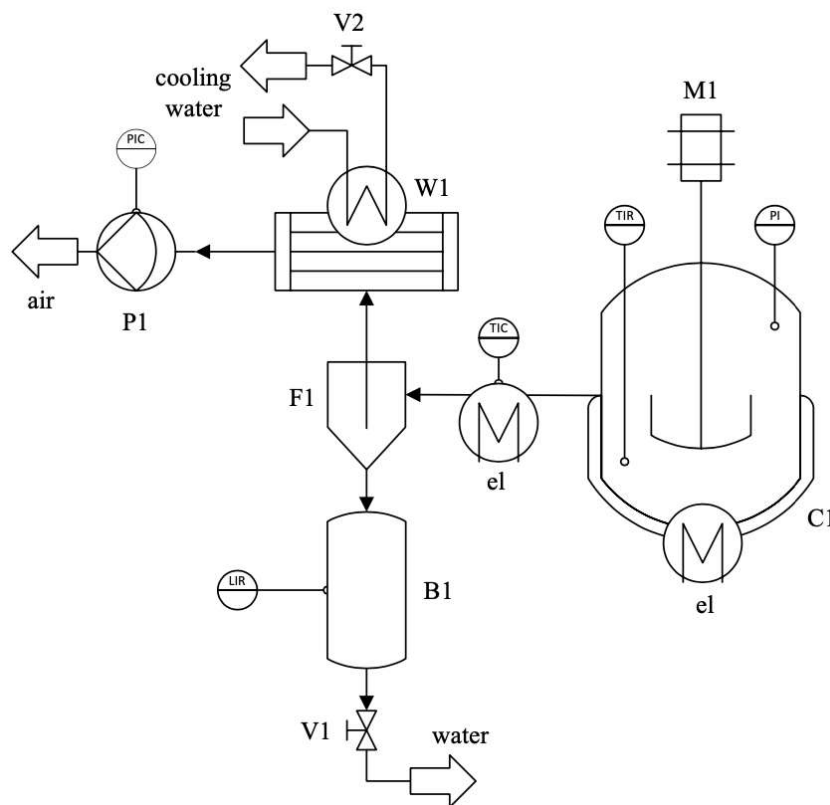


Abbildung 8: Flussdiagramm des Reaktors [22]

Die Temperatur im Reaktor wurde kontinuierlich gemessen und mit LabVIEW aufgezeichnet. Die Vakuumpumpe wurde während den Versuchen bei einem Druck von 50 mbar betrieben. Ein weiterer Messparameter ist der Füllstand des Behälters, in dem das Kondensat gesammelt wird. Auf diese Weise kann die Umwandlung genau verfolgt werden.

Der Versuchsaufbau im Labor ist in Abbildung 9 dargestellt.

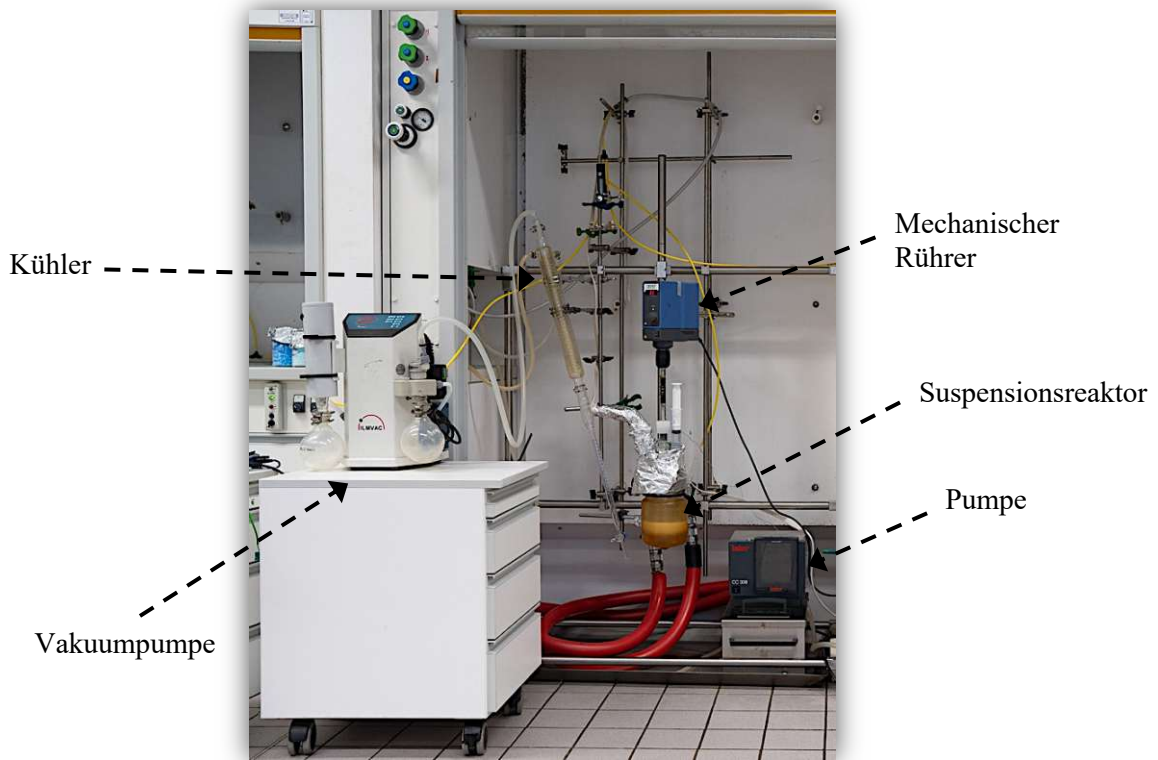


Abbildung 9: Versuchsaufbau

Aufgrund der erhöhten Temperatur im Labor während der Sommermonate, reichte die Wasserkühlung allein nicht mehr aus, da die Kühlwassertemperatur zu hoch war. Es musste zusätzlich ein Kryostat der Marke Linder Labortechnik angeschlossen werden. Der Aufbau ist in Abbildung 10 dargestellt.



Abbildung 10: Versuchsaufbau im Labor mit dem Kryostaten links im Bild

Durch die starke Reaktion/Schaumbildung bei manchen Versuchen, kam es zum Überlaufen des Reaktors und einer Ansammlung des Probe-Öl-Gemisches in der Bürette. Um dies zu vermeiden, wurde zusätzlich eine speziell angefertigte Verlängerung verwendet. Die Schematische Darstellung zur Verdeutlichung ist in der Abbildung 11 dargestellt.

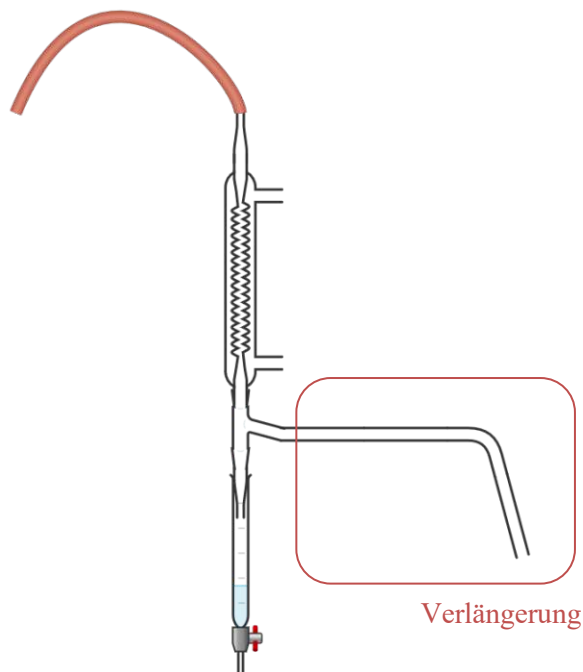


Abbildung 11: Schematische Darstellung

### 3.1.1 Suspensionsreaktor

Im Reaktor befinden sich die festen und gasförmigen Reaktionspartner sowie das flüssige Suspensionsmedium (Öl). Die feste Phase besteht aus einem Salzhydrat, welches in einem heißen Öl, suspendiert ist. Das heiße Öl ist im Edukt (Dampf) nahezu unlöslich. Wenn die Suspension erhitzt wird, bildet sich Dampf aufgrund des Kristallwassers, das die chemische Festphasenstruktur verlässt. Der Wasserdampf wird kondensiert und in einer Bürette gesammelt. Bei der Umkehrreaktion, der Rehydratisierung, wird Wasser in flüssiger Form über eine Spritze oder einen Tropftrichter zugegeben. Wie in der Abbildung 12 ersichtlich.

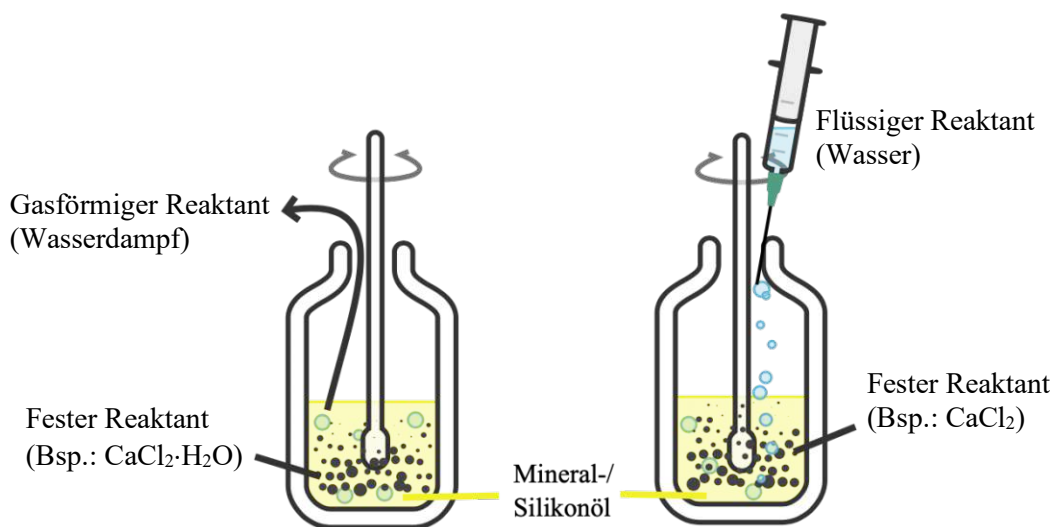


Abbildung 12: Drei-Phasen-Suspensionsreaktor (links: beladen, rechts: entladen)

### 3.2 Untersuchte chemische Systeme

Tabelle 11: Untersuchte Systeme bei 50 mbar

Entladenes Material	Geladenes Material	Temperaturniveau Dehydratisierung (1013 mbar) <sup>1</sup>		Theor. Energiedichte (H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub> , Festkörperdichte)	Theor. Energiedichte (H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub> )
		T <sub>start</sub>	T <sub>max</sub>	MJ/m <sup>3</sup> <sub>entladen</sub>	kJ/kg <sub>entladen</sub>
		°C	°C		
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	HBO <sub>2</sub>	145	165	1471	314
MgSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O	MgSO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	100	130	2236	260
CaCl <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	CaCl <sub>2</sub>	175	210	1480	201
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> · 1,5 H <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	135	150	1220	198
CuSO <sub>4</sub> · 5 H <sub>2</sub> O	CuSO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	105	130	2073	202

<sup>1</sup> Die Temperaturen bei Normaldruck wurden aus früheren Arbeiten am Institut übernommen.

Die untersuchten Systeme sind in der Tabelle 11 dargestellt. Jeweils fünf Läufe wurden für jedes System unter Verwendung von Unterdruck durchgeführt.

### 3.3 Versuchsaufbau für die Bestimmung der Ausgangstemperaturen bei unterschiedlichen Drücken

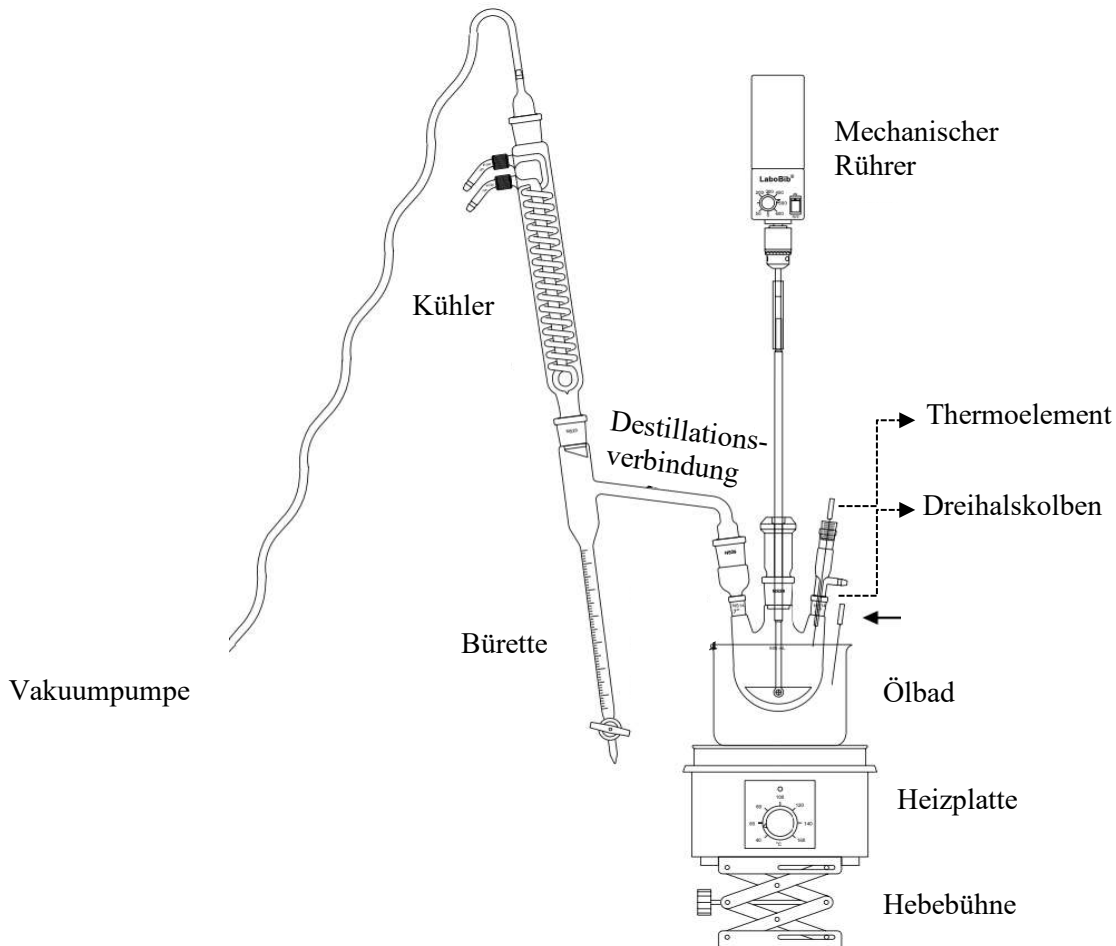


Abbildung 13: Schematischer Versuchsaufbau für die Bestimmung der Ausgangstemperaturen

Abbildung 13 zeigt eine schematische Darstellung von dem Versuchsaufbau im Labor. Es wurde diejenige Temperatur mit LabVIEW aufgezeichnet, bei der die Lösung mit dem jeweiligen Druck zu schäumen begann. Die Vakuumpumpe wurde bei 50 mbar, 100 mbar, 200 mbar, 300 mbar, 400 mbar, 500 mbar und 600 mbar betrieben. Mit den erhaltenen Werten wurde eine pT-Kurve erstellt.

### 3.3.1 Untersuchte Systeme für die Bestimmung der Ausgangstemperaturen bei unterschiedlichen Drücken

Das Ziel dieses Versuches ist es, den Beginn der Schaumbildung für jedes dieser Systeme, welche in der Tabelle 12 angeführt sind, jeweils im Mineralöl als auch im Silikonöl zu beobachten und dabei die jeweilige Temperatur und sowie den Druck zu notieren. Die Starttemperatur  $T_{\text{start}}$  wird dabei visuell als der Zeitpunkt bestimmt zu dem sich das erste Mal eine Schaumbildung beobachten lässt.

Tabelle 12: Untersuchte Systeme für die Bestimmung der Ausgangstemperaturen bei unterschiedlichen Drücken

	Reaktionssysteme
Salzhydrate	$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 4 \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$
	$2 \text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2 \text{K}_2\text{CO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$
	$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 6 \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$
	$\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CaCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$
Borsäure	$\text{H}_3\text{BO}_3 \leftrightarrow \text{HBO}_2 + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$



## 3.4 Aufgenommene Messdaten und Auswertung

### 3.4.1 Dehydratisierung

Für die Auswertung werden die Daten, die mithilfe des Programms LabVIEW aufgezeichnet werden, verwendet. Dieses zeichnet während des gesamten Messvorganges, mithilfe eines Thermoelements, die Temperatur im Reaktor auf. Damit kann die Temperatur während des Beladens kontinuierlich überwacht werden als auch die Temperatur  $T_{\text{start}}$  bestimmt werden.  $T_{\text{start}}$  gibt die Temperatur an, bei der die Reaktion beginnt, also die Temperatur, bei der Kristallwasser freigesetzt wird. Beurteilt wird das ganze visuell, indem die Zeit und die Temperatur aufgezeichnet werden, bei dem der erste Wassertropfen kondensiert und in der Bürette aufgefangen wird. Notiert wird ebenfalls der Zeitpunkt, sowie die Temperatur, bei der sich die erste Blase in der Suspension bildet. Für die Auswertung ist das Volumen des in der Bürette gesammelten Kondenswassers, ein wichtiger Parameter. Teilt man das gesammelte Volumen an kondensiertem Wasser durch das theoretisch an die Festphase gebundene Wasservolumen stöchiometrisch, erhält man den Umsatz der Reaktion. Die für die Berechnung verwendete Gleichung (9) lautet:

$$x_i = \frac{v_{\text{Kondensat}}(H_2O)}{v_{\text{stöchiometrisch}}(H_2O)} \quad (9)$$

Mit dieser Formel kann der Umsatz verfolgt und mit der Zeit oder Temperatur verglichen werden. Dies wird in den nächsten Kapiteln ausführlicher diskutieren.

Im Rahmen der Versuche wird außerdem die Maximaltemperatur  $T_{\text{max}}$  eruiert, die die Temperatur kennzeichnet, die erreicht werden muss um die Reaktion vollständig ablaufen zu lassen.

### 3.4.2 Rehydratisierung

Das Temperaturmessverfahren ist während der Rehydratisierung dasselbe wie unter 3.4.1 bereits beschrieben. Das Wasser wird mithilfe einer Spritze oder eines Tropftrichters zugegeben und die Temperatur alle 30 Sekunden notiert bis zu dem Punkt, an dem die Suspension wieder abzukühlen beginnt.

Der Fokus in dieser Arbeit liegt auf der Dehydratisierung und damit wird auf die Rehydratisierung folglich nicht mehr näher eingegangen.

## 4 Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der durchgeführten Experimente präsentiert.

### 4.1 $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in Mineralöl

Die Reaktion läuft zwischen dem Dihydrat und dem Anhydrat in zwei Schritten ab. Die Ausgangstemperaturen beschreiben den ersten Reaktionsschritt.

#### 4.1.1 Dehydratisierung

Für die Dehydratisierung wurde folgendes Temperaturprogramm verwendet:

Tabelle 13: Verwendetes Temperaturprogramm für die Dehydratisierung von  $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Temperatur (°C)	Heizrate (K/min)
100	5,0
115	0,5
145	0,25
165	0,5

In der Abbildung 15 sind die Ergebnisse aller fünf Läufe des Versuchs in Mineralöl dargestellt. Im oberen Bereich der Grafik ist nur ein Kurvenverlauf des Temperaturprogramms ersichtlich, da die restlichen dem gleichen Heizprofil entsprechen. Bei diesem Durchgang konnte kein Überlaufen des Reaktors beobachtet werden. Es sinkt jedoch die Umwandlungsrate mit jedem Durchlauf weiter, wie man es im unteren Bereich der Grafik sehen kann als auch in der Abbildung 16. Der Sprung nach oben bei den fünf Läufen in der Grafik (Abbildung 15) ist auf das Abschalten des Vakuums zurückzuführen.

Zur Visualisierung wird in der Abbildung 14 die entnommene Probe nach fünf Läufen gezeigt.



Abbildung 14: Probe  $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

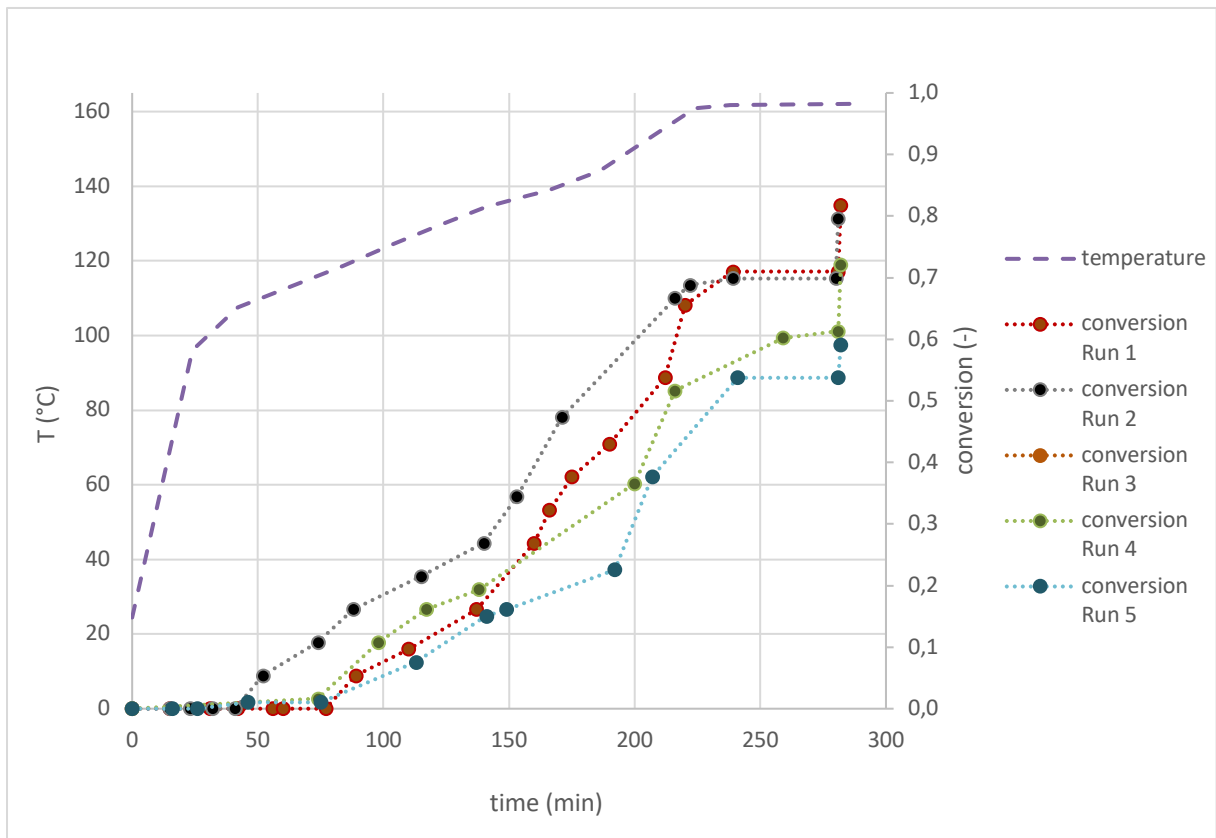


Abbildung 15: Dehydratisierung  $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  - alle Läufe

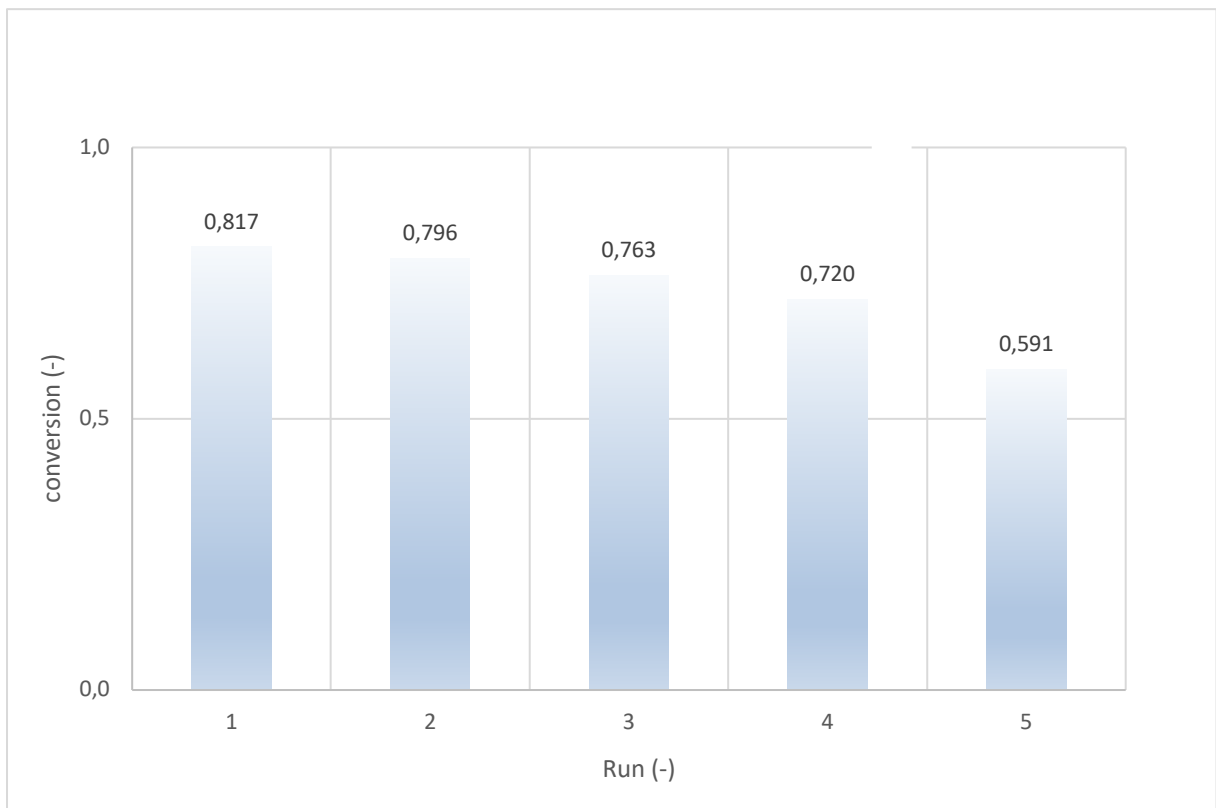


Abbildung 16: Umwandlungsrate von  $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Um zu überprüfen, ob der Umsatz wieder sinken würde, wurde das Experiment nochmals durchgeführt. Vor diesem Versuch wurde jedoch das Öl in der Pumpe gewechselt und ein anderer Deckel für den Reaktor verwendet. Dies zu einem ständigen Überlaufen des Reaktors, sodass eine Erweiterung verbaut werden musste (wie bereits in Kapitel 3.1 erläutert und in der Abbildung 17 ersichtlich).

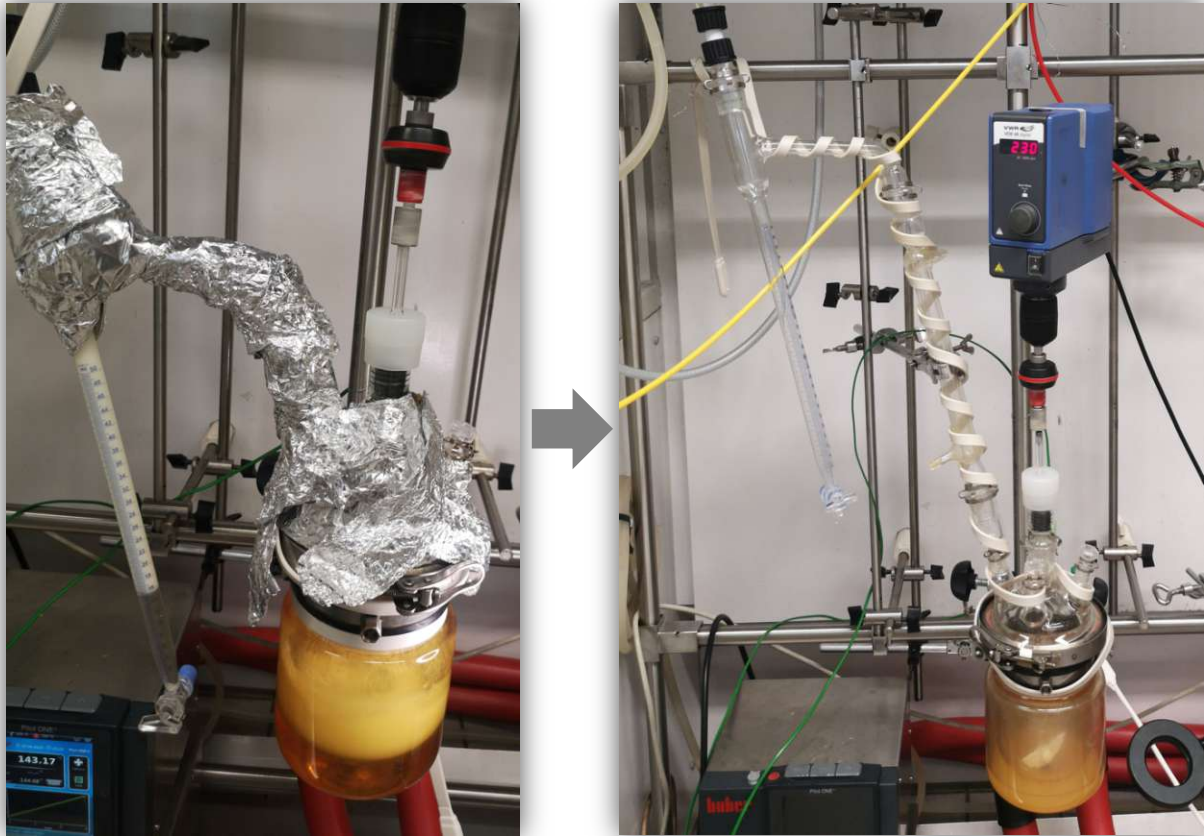


Abbildung 17: Links: Übergelaufener Reaktor, Rechts: Reaktor mit Erweiterung

In der fünften Runde beim zweiten Durchgang bildete sich eine Agglomeration. Ein Versuch, diese Agglomeration so gut wie möglich zu zerkleinern führte zu keiner Verbesserung. Die Rehydratisierung im zweiten Durchgang war sehr schlecht. Die Bestätigung der Ergebnisse des ersten Calciumchloriddurchlaufs steht noch aus, da ein zweiter Durchlauf fehlt.



Abbildung 18: Links: Agglomeration, Mitte: Zerkleinert, Rechts: Probenauszug

## 4.2 $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ in Mineralöl

### 4.2.1 Dehydratisierung

Für die Dehydratisierung wurde folgendes Temperaturprogramm verwendet:

Tabelle 14: Verwendetes Temperaturprogramm für die Dehydratisierung von  $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$

Temperatur (°C)	Heizrate (K/min)
140	0,5
150	0,5

Es wurden nur zwei Versuche mit Mineralöl unternommen, die aber aufgrund zu langer Laufzeit abgebrochen werden mussten. Ein brauchbarer Versuch ist in Abbildung 19 dargestellt.

Das Öl musste auf 150 °C erhitzt werden, dieselbe Temperatur, die für Nicht-Vakuum-Experimente erforderlich ist. Die Verwendung eines Vakuums führt zu keiner Verbesserung.

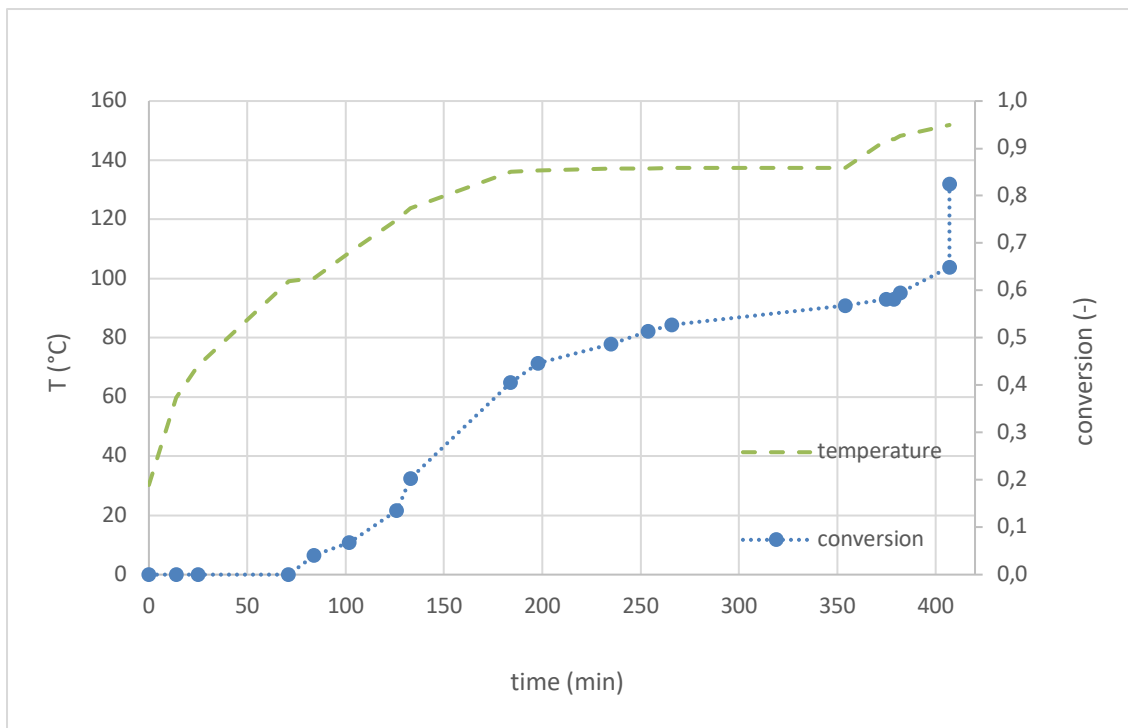


Abbildung 19: Dehydratisierung von  $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$  – erster Lauf

### 4.3 $K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$ in Silikonöl

#### 4.3.1 Dehydratisierung

Für die Dehydratisierung in Silikonöl wurde folgendes Temperaturprogramm verwendet:

Tabelle 15: Verwendetes Temperaturprogramm für die Dehydratisierung von  $K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$

Temperatur (°C)	Heizrate (K/min)
100	5,0
140	0,5

Die Versuche wurden mit Silikonöl unter Verwendung eines Tropftrichters bei der Rehydratisierung durchgeführt.

Wie in der Abbildung 20 ersichtlich bilden sich während des Versuches große Partikel aus, während der Umsatz wie in der Abbildung 21 und Abbildung 22 dargestellt immer weiter absank. Dies ist auf die Bildung von Agglomeraten zurückzuführen.

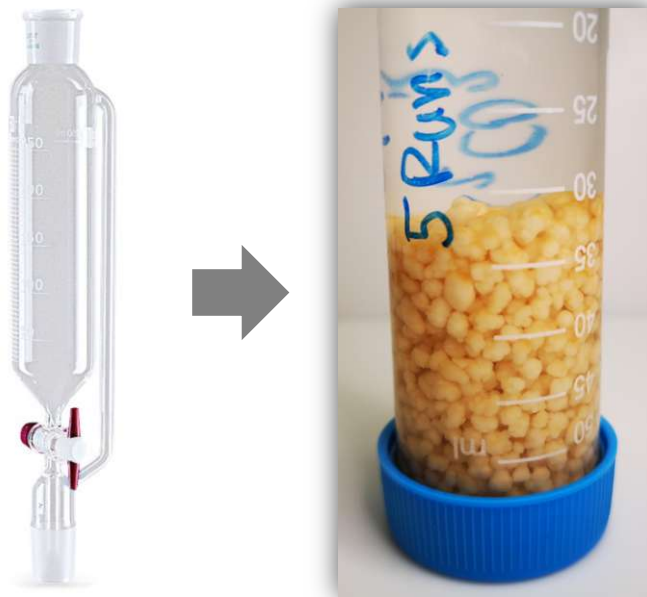


Abbildung 20: Probe bei Verwendung eines Tropftrichters

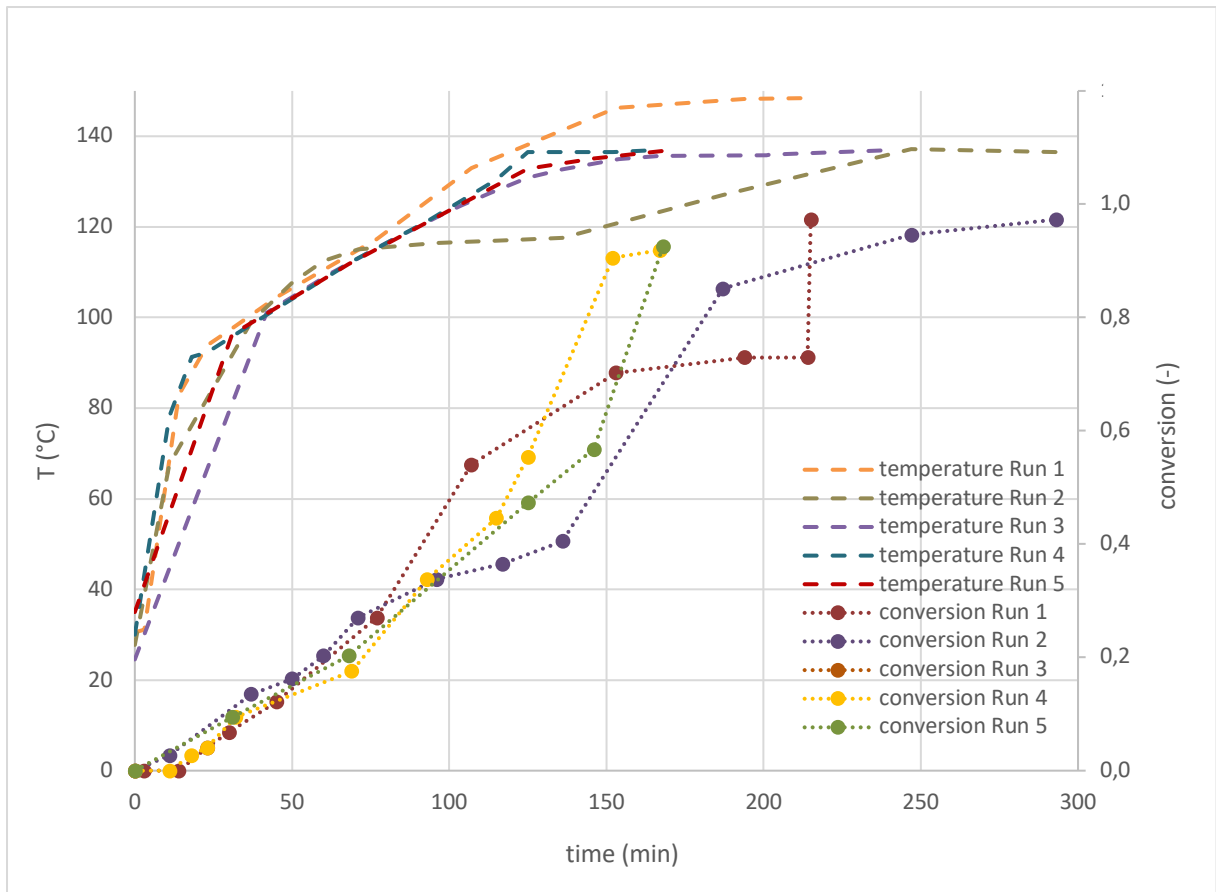


Abbildung 21: Dehydratisierung  $K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$  – alle Läufe

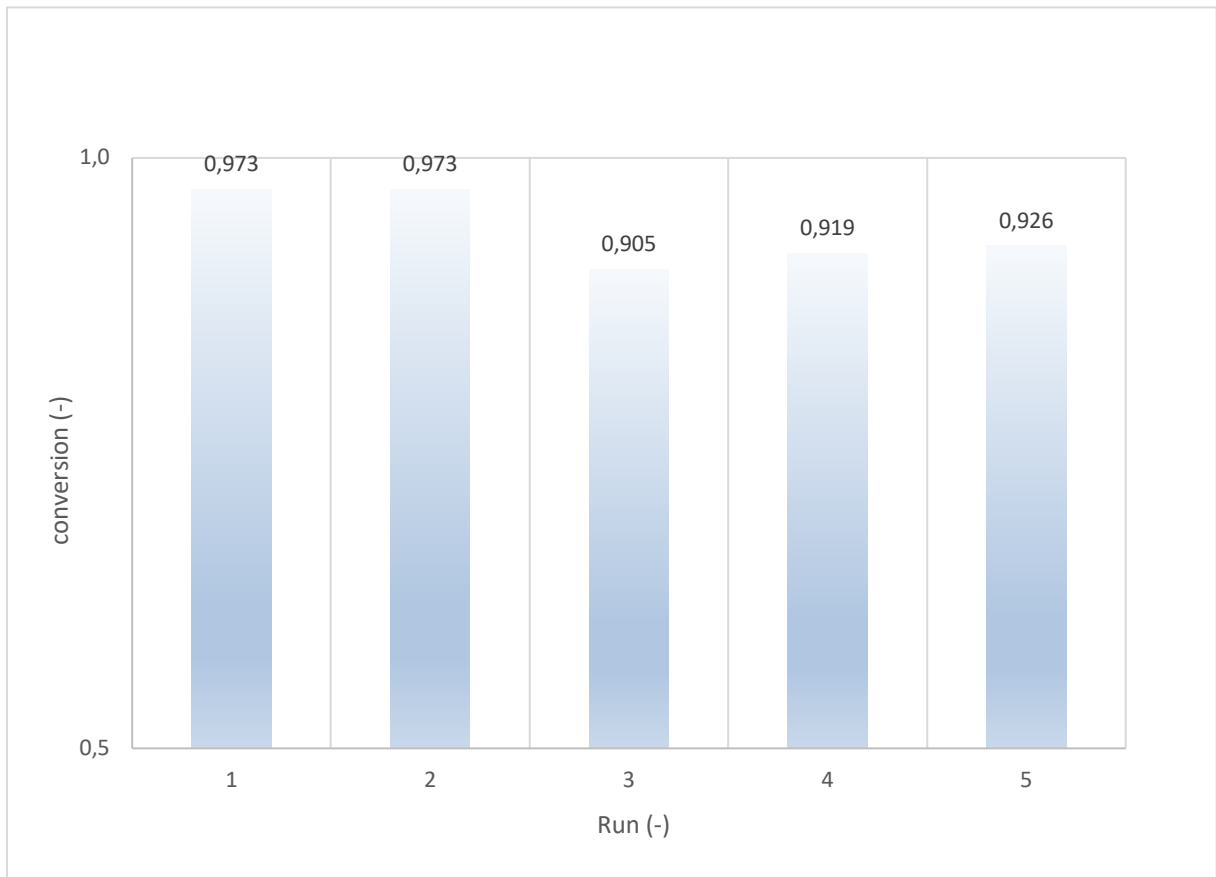


Abbildung 22: Umwandlungsrate von  $K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$  in Silikonöl

Der Versuch wurde unter gleichen Bedingungen nochmals wiederholt, jedoch wurde während der Rehydratisierung Wasser mit einer Spritze zugetropft. Durch die Nadel waren die Tropfen viel kleiner als aus dem Tropftrichter. Wie auf dem Bild (Abbildung 23) ersichtlich, funktioniert der Versuch mit dieser Methode besser.

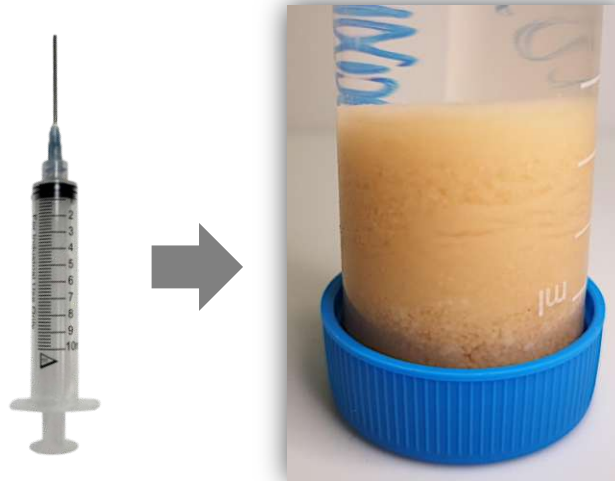


Abbildung 23: Probe bei Verwendung einer Spritze

Die Partikel sind in Abbildung 23 deutlich kleiner und man erkennt anhand der Grafik (Abbildung 24), dass die Reaktion schneller wird. Es wurde in der Grafik nur ein Temperaturverlauf abgebildet, da alle Runs mit demselben gefahren wurden.

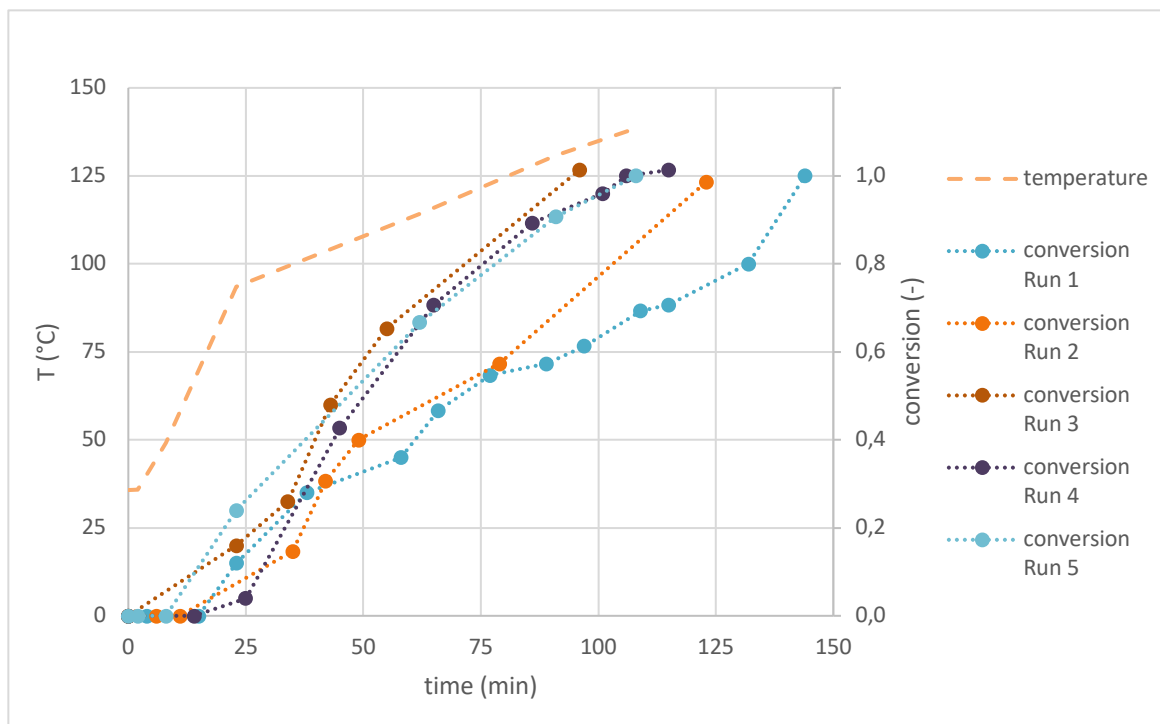


Abbildung 24: Dehydratisierung  $K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$  – alle Läufe



Wie aus der Abbildung 25 zu entnehmen, liegt die Umsetzungsquote bei über 100 %. Dies liegt an den hygroskopischen Eigenschaften des Materials. Dabei ist anzunehmen, dass Feuchtigkeit aus der Luft aufgenommen wird. Andererseits könnte auch die Ursache an dem nicht reagiertem Wasser aus den vorherigen Runs sein.

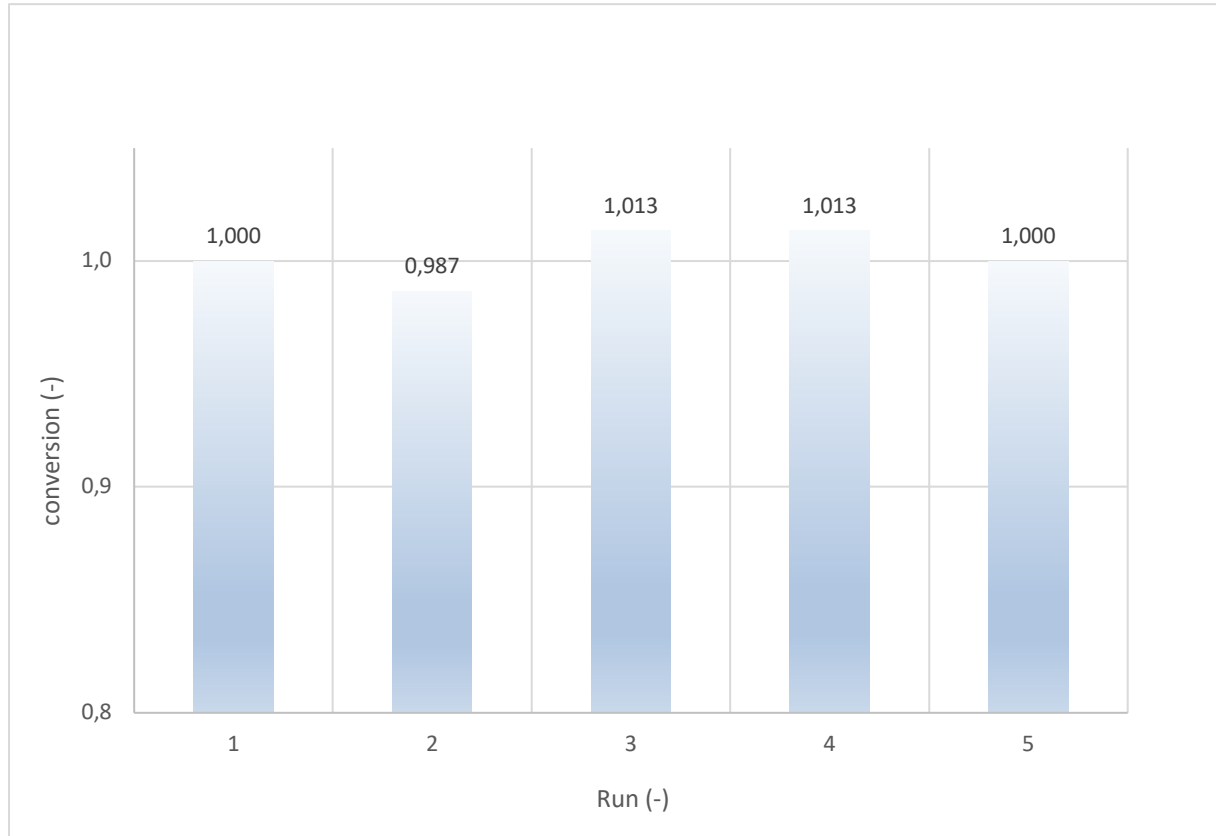


Abbildung 25: Umwandlungsrate von  $K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$  in Silikonöl

Es wurde noch ein dritter Durchgang unter den gleichen Bedingungen durchgeführt, jedoch kam es beim fünften Lauf zu einem Stromausfall. Die Auswertung dazu ist im Anhang zu finden.

Abbildung 26 stellt den Vergleich mit und ohne Vakuum dar. Die ersten beiden Läufe werden miteinander verglichen, dabei wurde jeweils das gleiche Heizprotokoll verwendet.

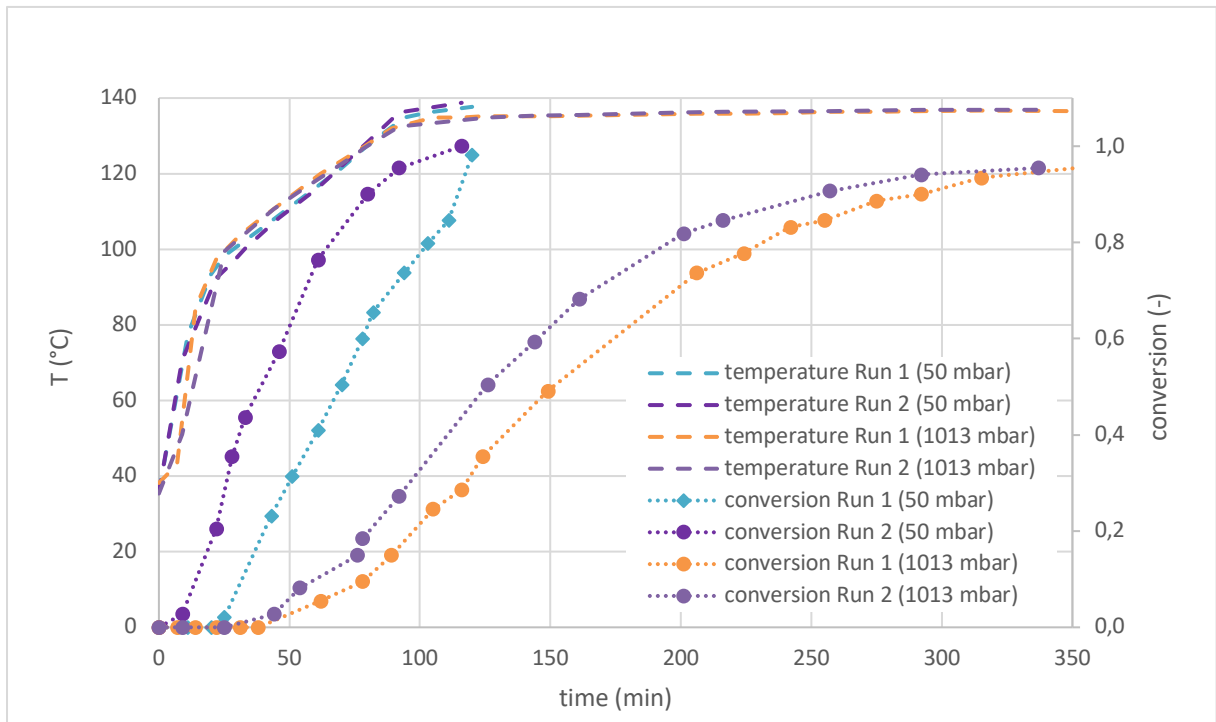


Abbildung 26: Dehydratisierung von  $K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$  bei Unterschiedlichen Arbeitsdrücken

## 4.4 $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ in Mineralöl

### 4.4.1 Dehydratisierung

Für die Dehydratisierung in Mineralöl wurde für den Run 1.1 und 1.2 folgendes Temperaturprogramm verwendet:

Tabelle 16: Temperaturprogramm für die Dehydratisierung von  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  – Run 1.1 und 1.2

Temperatur (°C)	Heizrate (K/min)
50	2,27
85	0,5
85	0*
100	0,5

\*Temperatur wurde für 60 min gehalten

Dies führte jedoch zu einem Überlaufen des Reaktors. Der Dehydratisierungsverlauf der zwei Läufe von Kupfersulfat ist in Abbildung 27 dargestellt.

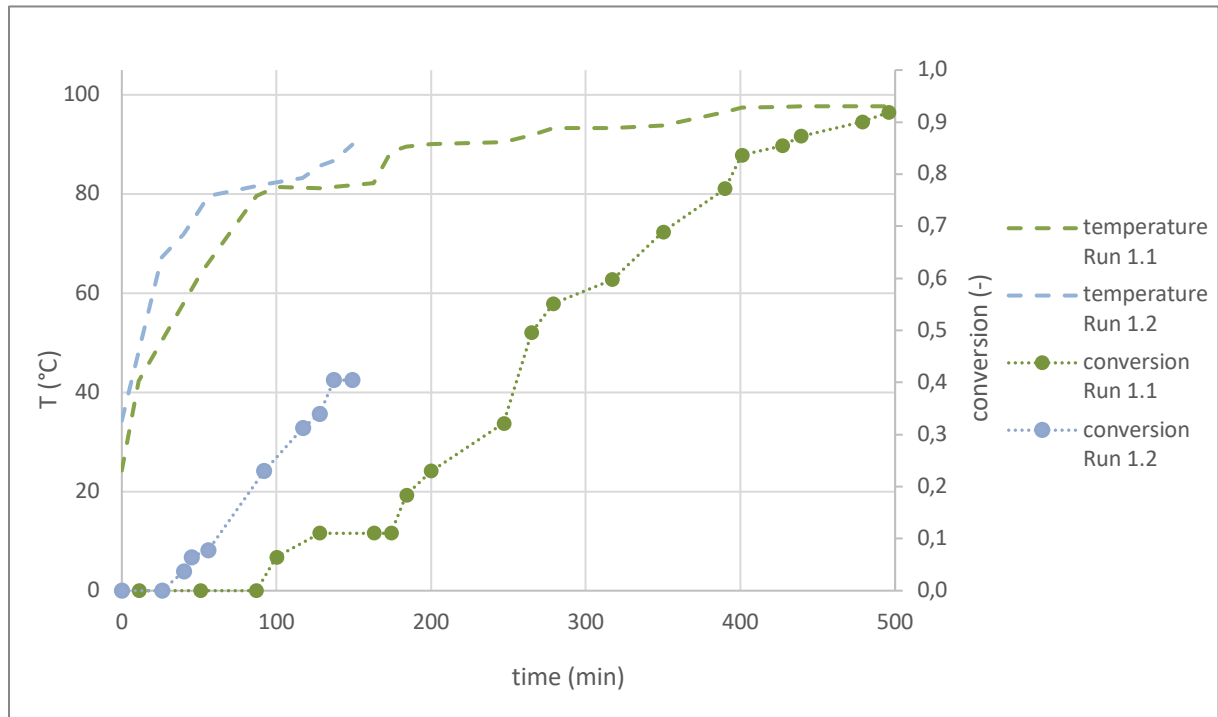


Abbildung 27: Dehydratisierung von  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  - Run 1.1 und Run 1.2

Es wurde für die Runs 2.1; 2.2; 3.1; 4.1 ein neues Temperaturprogramm (Tabelle 17) konfiguriert:

Tabelle 17: Temperaturprogramm für die Dehydratisierung von  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  – Runs 2.1; 2.2; 3.1; 4.1

Temperatur (°C)	Heizrate (K/min)
70	5
90	0,5
90	0*
100	0,5
100	0*
110	1

\*Temperatur wurde bei 90 °C für 100 min gehalten und bei 100 °C für 160 min

In Abbildung 28 ist die Dehydratisierung von Kupfersulfat aller fünf Läufe dargestellt. Kupfersulfat bedarf noch einiger weiterer Untersuchungen. Es wurde in der Grafik nur ein Temperaturverlauf abgebildet, da alle Runs mit demselben gefahren wurden.

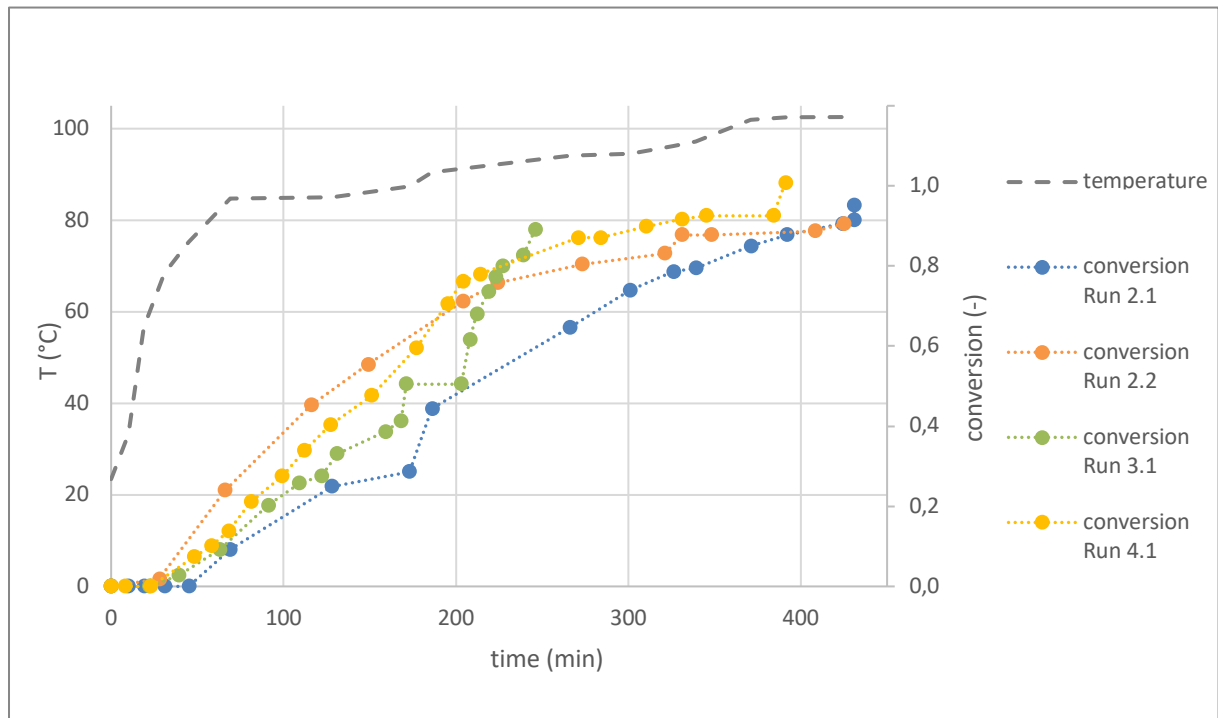


Abbildung 28: Dehydratisierung von  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  - Run 2.1, Run 2.2, Run 3.1, Run 4.1

Ein Nachteil von Kupfersulfat ist, dass die Reaktion sehr lange andauert, da es sehr langsam erhitzt werden muss, damit es zu keinem Überlaufen des Reaktors kommt. Dies konnte zusätzlich unterdrückt werden indem schneller gerührt wurde (von 300 U/min auf 760 U/min), was aber dazu führte, dass mehr Substanz am Deckel kleben blieb (Abbildung 29). Die entnommene Probe ist rechts in der Abbildung 29 dargestellt.



Abbildung 29: Links: Rückstände von Kupfersulfat auf dem Deckel, Rechts: Probe

## 4.5 $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ in Silikonöl

### 4.5.1 Dehydratisierung

Es wurden Versuche in Mineralöl durchgeführt, diese führten zu keinen brauchbaren Ergebnissen. Deshalb wurden im Anschluss die Versuche in Silikonöl durchgeführt.

Für die Dehydratisierung in Silikonöl wurde folgendes Temperaturprogramm verwendet:

Tabelle 18: Verwendetes Temperaturprogramm für die Dehydratisierung von  $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

Temperatur (°C)	Heizrate (K/min)
70	5
120	0,3

In Abbildung 30 sind alle Durchgänge in Silikonöl ersichtlich. Im oberen Bereich der Grafik ist das verwendete Temperaturprogramm dargestellt, welches für alle Runs gleich war. Dieser Durchgang mit fünf Läufen funktioniert sehr gut, da kein Überlaufen des Reaktors beobachten werden konnte. In der detaillierten Darstellung in Abbildung 31 ist erkennbar, dass bis zum dritten Lauf die Umsatzrate steigt und danach wieder leicht abflacht.

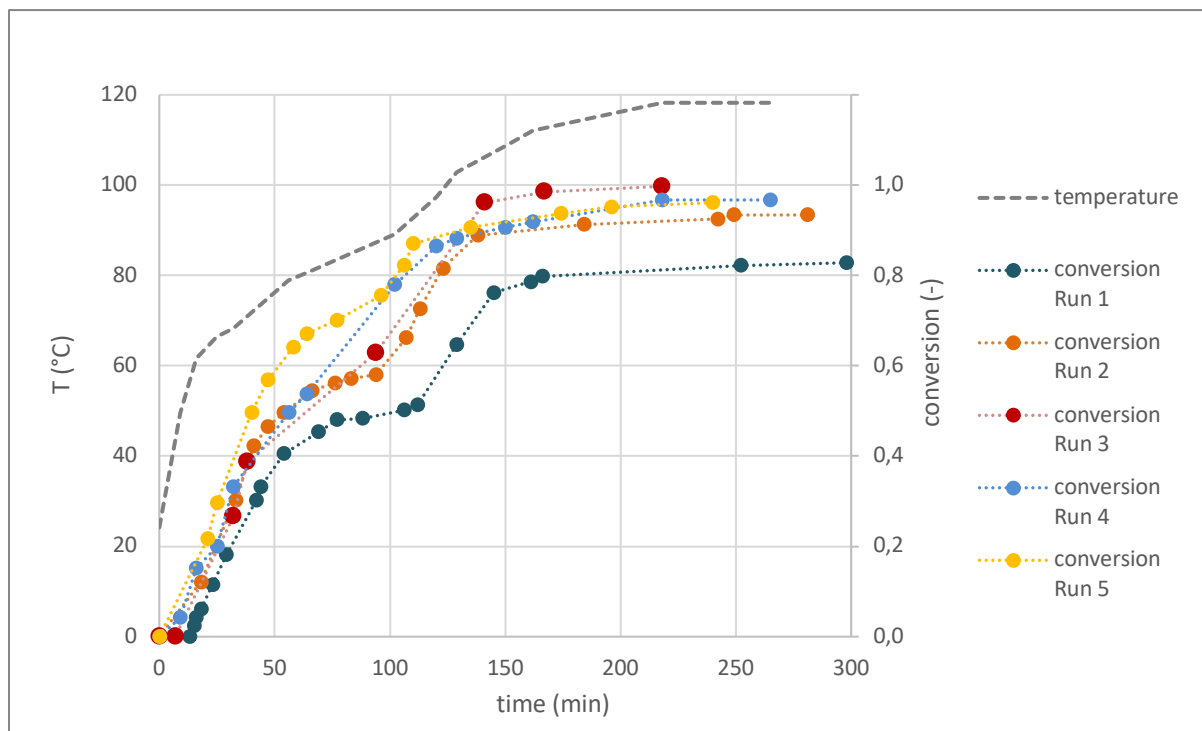


Abbildung 30: Dehydratisierung von  $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  - alle Läufe

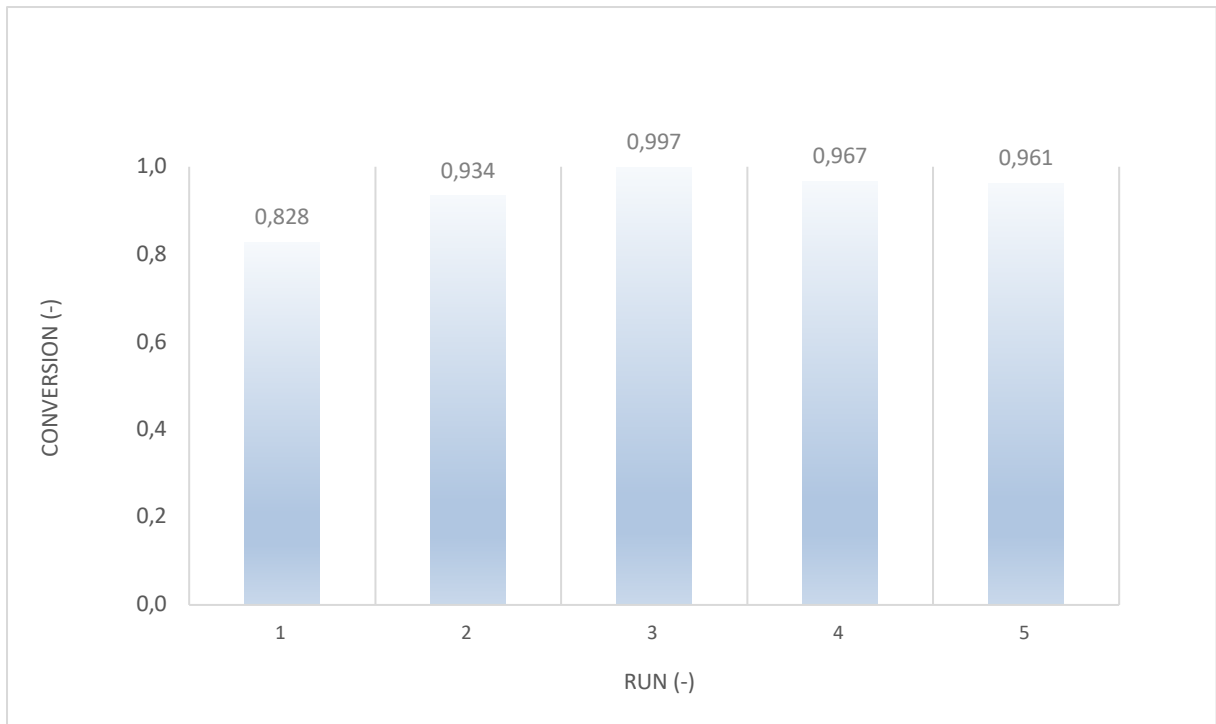


Abbildung 31: Umsatzrate von  $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  in Silikonöl

Anhand der Probenahme auf der linken Seite von Abbildung 32 ist zu erkennen, dass sich in Mineralöl Agglomerate gebildet haben, im Vergleich zur rechten Seite, wo die Partikel in Silikonöl sehr fein sind.



Abbildung 32: Links: Probe in Mineralöl, Rechts: Probe in Silikonöl

## 4.6 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> in Mineralöl

### 4.6.1 Dehydratisierung

Für die Dehydratisierung in Mineralöl wurde folgendes Temperaturprogramm (Tabelle 19) verwendet:

Tabelle 19: Verwendetes Temperaturprogramm für die Dehydratisierung von H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>

Temperatur (°C)	Heizrate (K/min)
110	5
120	0,5
130	0,05
140	0,1

In Abbildung 33 sind alle Durchgänge in Silikonöl ersichtlich, der obere Bereich der Grafik zeigt das verwendete Temperaturprogramm, welches für alle Runs gleich war. Dieser Durchgang mit fünf Läufen funktionierte sehr gut, da kein Überlaufen des Reaktors beobachtet werden konnte.

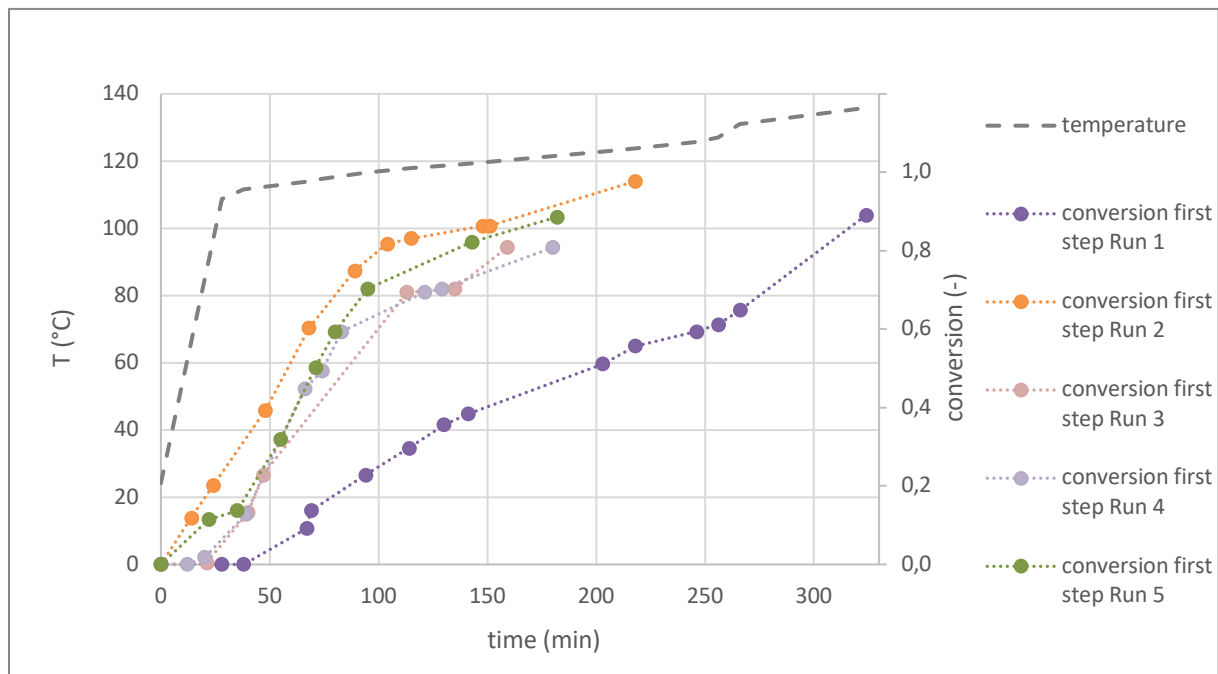


Abbildung 33: Dehydratisierung von H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (erster Schritt) - alle Läufe



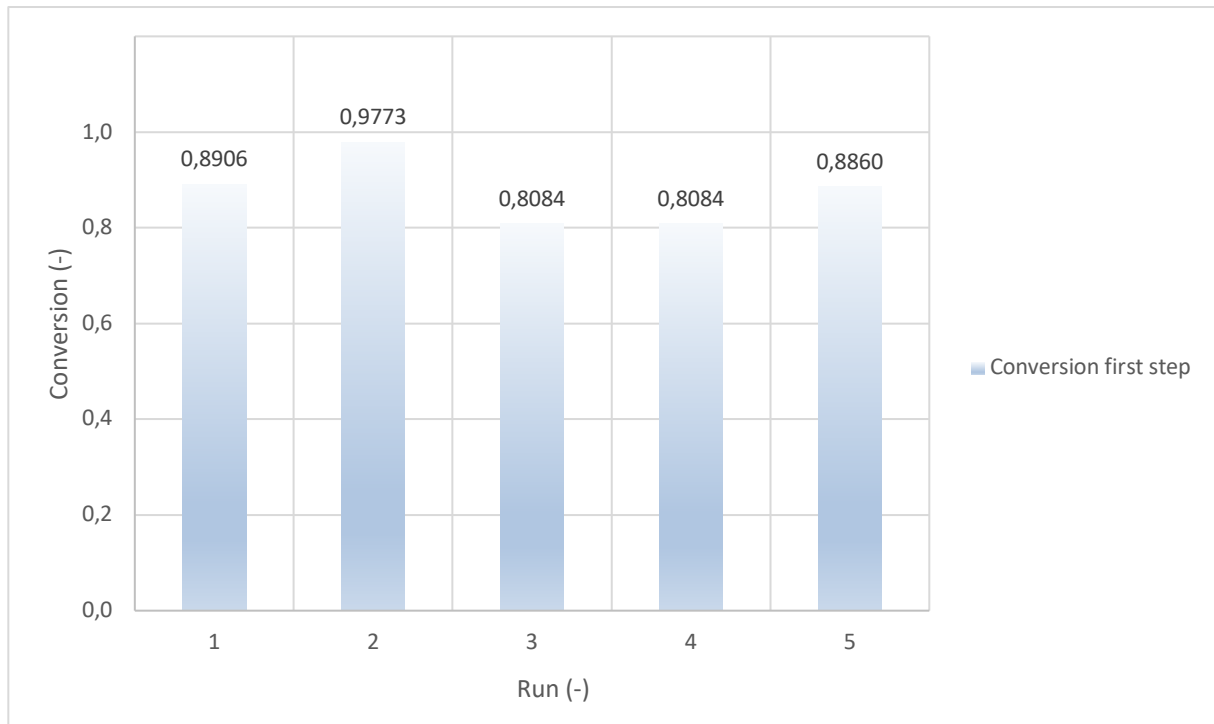


Abbildung 34: Umsatzrate von Borsäure in Mineralöl

Die Umsatzraten der fünf Runs sind in Abbildung 34 dargestellt. Zur Visualisierung ist die Probe in der Abbildung 35 dargestellt.



Abbildung 35: Probe Borsäure

## 4.7 pT-Kurve von Calciumchlorid in Mineralöl und Silikonöl

Tabelle 20: pT-Ergebnisse von Calciumchlorid

Mineralöl		Silikonöl	
T (°C)	Druck (mbar)	T (°C)	Druck (mbar)
73,57	50	101,25	50
95,65	100	115,04	100
118,97	200	127,75	200
140,11	300	138,16	300
148,32	400	142,69	400
156,22	500	145,66	500
161,00	600	148,75	600
173,83	1013	156,06	1013

In der Abbildung 36 ist eine pT-Kurve von Calciumchlorid dargestellt. Der Versuch wurde in Mineralöl als auch in Silikonöl durchgeführt, um Vergleiche ziehen zu können. Es wurde die Starttemperatur der Reaktion bei verschiedenen Drücken bestimmt. Dabei ist erkennbar, dass die Temperaturen bei Silikonöl niedriger sind als bei der Verwendung von Mineralöl.

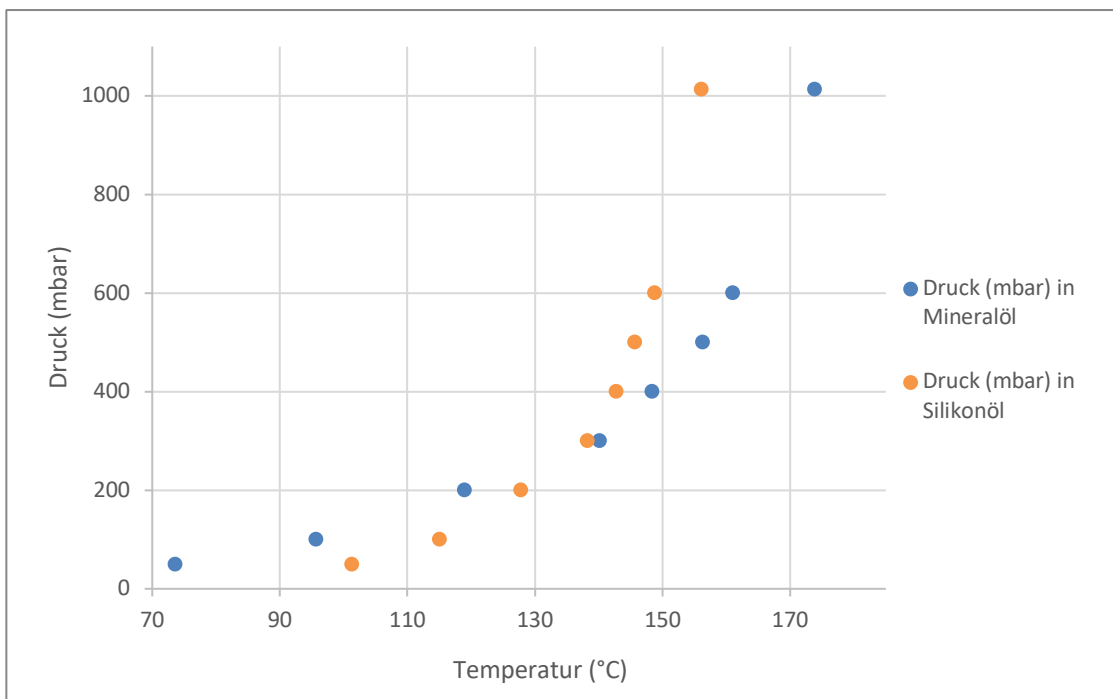


Abbildung 36: pT-Kurve von Calciumchlorid in Mineralöl und Silikonöl

## 4.8 pT-Kurve von Kaliumcarbonat Sesquihydrat in Mineralöl und Silikonöl

Tabelle 21: pT-Ergebnisse für Kaliumcarbonat Sesquihydrat

Mineralöl		Silikonöl	
T (°C)	Druck (mbar)	T (°C)	Druck (mbar)
99,00	50	105,94	50
107,00	100	112,46	100
118,20	200	117,11	200
125,50	300	122,00	300
129,50	400	127,08	400
134,80	500	130,70	500
137,10	600	133,91	600
140,00	1013	140,04	1013

In der Abbildung 37 ist eine pT-Kurve von Kaliumcarbonat Sesquihydrat dargestellt. Der Versuch wurde in Mineralöl als auch in Silikonöl durchgeführt, um Vergleiche ziehen zu können. Es wurde die Starttemperatur der Reaktion bei verschiedenen Drücken bestimmt. Dabei ist erkennbar, dass die Temperaturen bei Silikonöl niedriger sind als bei der Verwendung von Mineralöl.

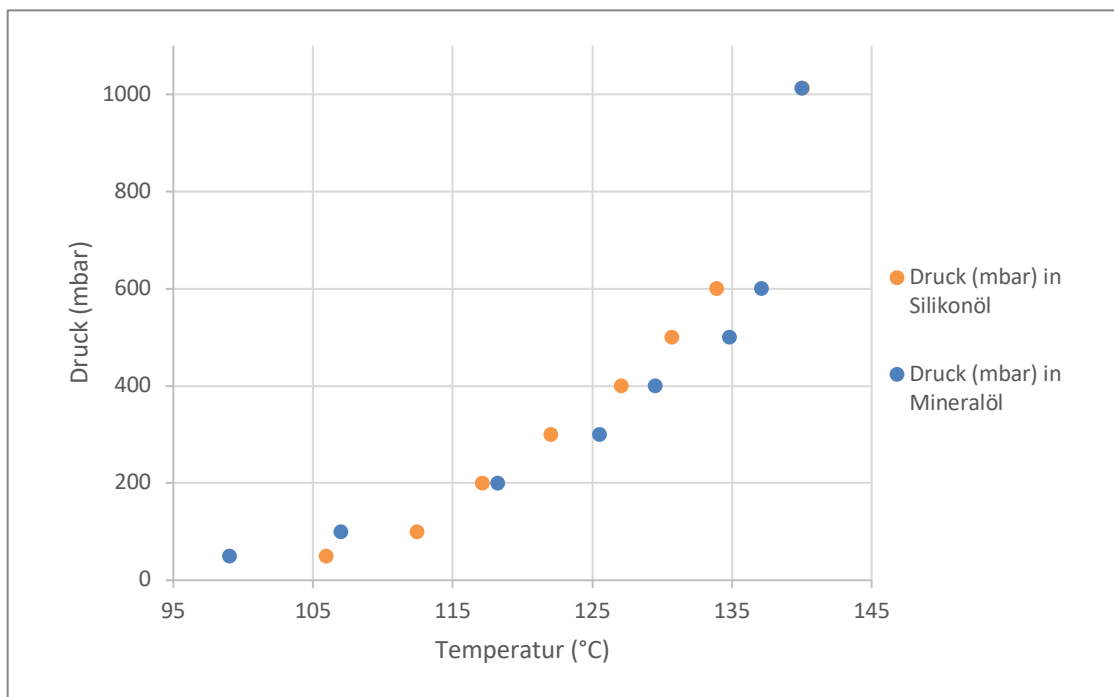


Abbildung 37: pT-Kurve von Kaliumcarbonat Sesquihydrat in Mineralöl und Silikonöl

## 4.9 pT-Kurve von Kaliumcarbonat Anhydrat in Mineralöl und Silikonöl

Tabelle 22: pT-Ergebnisse für Kaliumcarbonat Anhydrat

Mineralöl		Silikonöl	
T (°C)	Druck (mbar)	T (°C)	Druck (mbar)
113,42	50	100,70	50
117,00	100	109,26	100
126,30	200	117,36	200
131,62	300	123,36	300
137,22	400	128,61	400
140,95	500	135,02	500
144,31	600	140,70	600
147,10	1013	152,80	1013

In der Abbildung 38 ist eine pT-Kurve von Kaliumcarbonat Anhydrat dargestellt. Der Versuch wurde in Mineralöl als auch in Silikonöl durchgeführt, um Vergleiche ziehen zu können. Es wurde die Starttemperatur der Reaktion bei verschiedenen Drücken bestimmt. Dabei ist erkennbar, dass die Temperaturen bei Silikonöl niedriger sind als bei der Verwendung von Mineralöl.

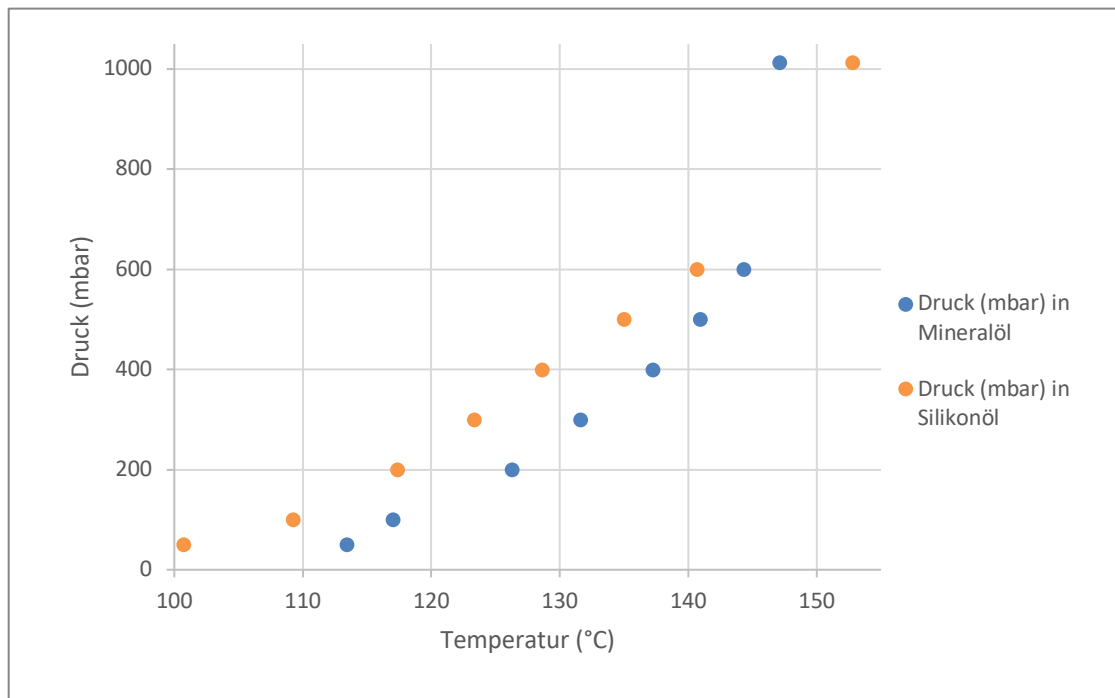


Abbildung 38: pT-Kurve von Kaliumcarbonat Anhydrat in Mineralöl und Silikonöl

## 4.10 pT-Kurve von Kupfersulfat in Mineralöl und Silikonöl

Tabelle 23: pT-Ergebnisse von Kupfersulfat

Mineralöl		Silikonöl	
T (°C)	Druck (mbar)	T (°C)	Druck (mbar)
57,00	50	63,00	50
63,55	100	69,19	100
77,00	200	77,31	200
84,94	300	90,03	300
90,29	400	96,26	400
91,96	500	98,28	500
95,83	600	100,36	600
99,95	1013	105,07	1013

In der Abbildung 39 ist eine pT-Kurve von Kupfersulfat dargestellt. Der Versuch wurde in Mineralöl als auch in Silikonöl durchgeführt, um Vergleiche ziehen zu können. Es wurde die Starttemperatur der Reaktion bei verschiedenen Drücken bestimmt. Dabei ist erkennbar, dass die Temperaturen bei Mineralöl niedriger sind als bei der Verwendung von Silikonöl.

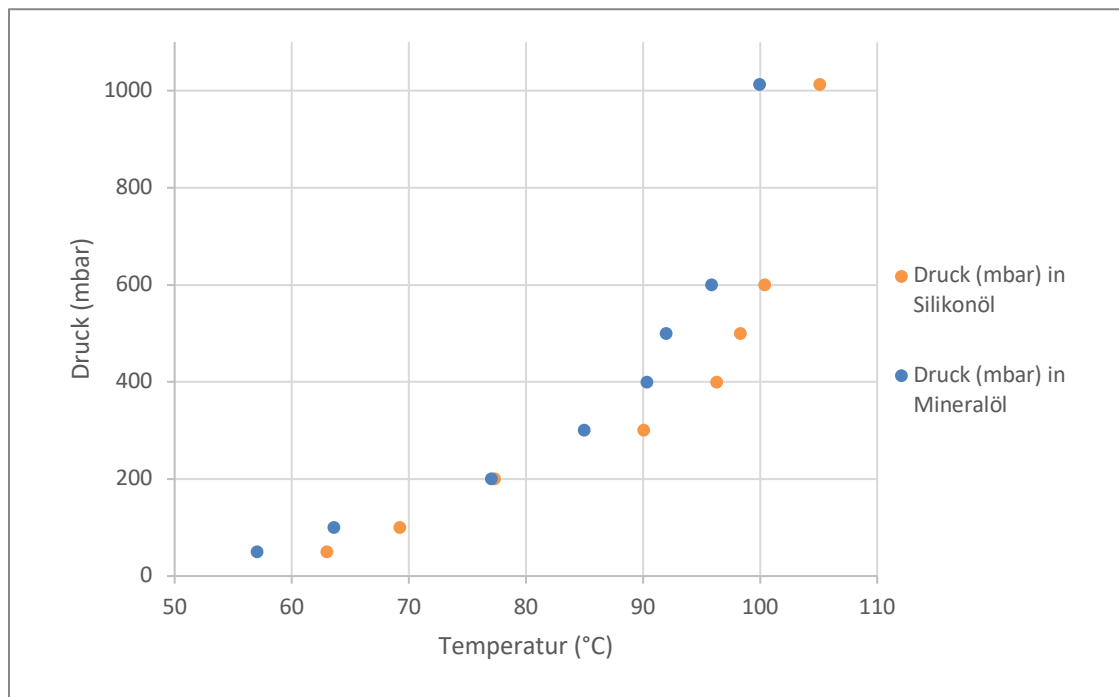


Abbildung 39: pT-Kurve von Kupfersulfat in Mineralöl und Silikonöl

## 4.11 pT-Kurve von Borsäure in Mineralöl und Silikonöl

Tabelle 24: pT-Ergebnisse von Borsäure

Mineralöl		Silikonöl	
T (°C)	Druck (mbar)	T (°C)	Druck (mbar)
115,55	50	105,71	50
120,40	100	112,11	100
128,12	200	120,03	200
134,35	300	126,09	300
136,45	400	130,02	400
138,33	500	133,15	500
139,37	600	135,31	600
148,04	1013	142,09	1013

In der Abbildung 40 ist eine pT-Kurve von Kupfersulfat dargestellt. Der Versuch wurde in Mineralöl als auch in Silikonöl durchgeführt, um Vergleiche ziehen zu können. Es wurde die Starttemperatur der Reaktion bei verschiedenen Drücken bestimmt. Dabei ist erkennbar, dass die Temperaturen bei Silikonöl niedriger sind als bei der Verwendung von Mineralöl.

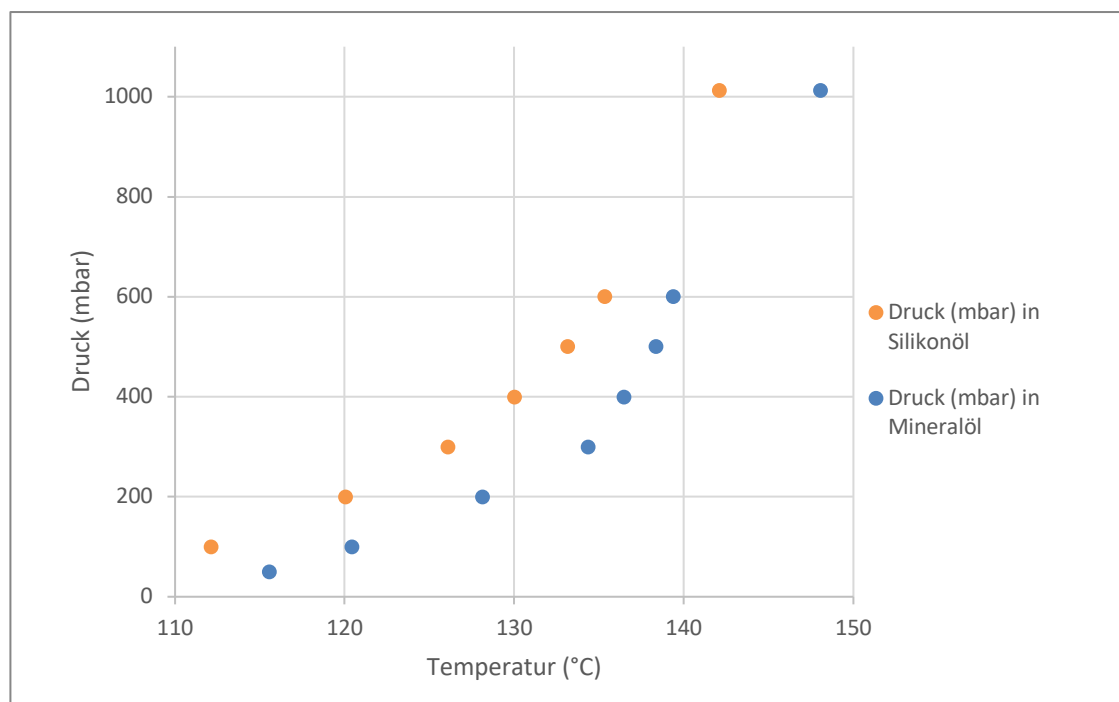


Abbildung 40: pT-Kurve von Borsäure in Mineralöl und Silikonöl

## 5 Diskussion der Ergebnisse und Zusammenfassung

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der durchgeführten Experimente nochmals zusammengefasst und diskutiert.

### 5.1 Vakuumpumpen

In Kapitel 2.5 wurden alle relevanten Vakuumpumpen vorgestellt. Ausführlicher wurden dabei die im Grobvakuumbereich betriebenen Pumpen diskutiert.

Eine dieser Pumpen ist für diese Arbeit von besonderem Interesse, nämlich die Membranpumpe. Diese ist chemikalienbeständig aber auch besonders gut geeignet zur Förderung von aggressiven Gasen und Dämpfen. Sie ist präzise, hocheffizient und leise. Ein druckseitiger Abgaskondensator ermöglicht eine nahezu 100%ige Lösemittelrückgewinnung.

Es wurde eluiert, dass für eine Anlage bis zu 200 l und einem Prozessvakuum  $> 5$  mbar folgende Membranpumpe (in Tabelle 25), als geeignet angesehen wird.

Tabelle 25: Membranpumpe für eine Anlage bis zu 200 l und einem Vakuum  $> 5$  mabr

Membranpumpe	Endvakuum / Saugvermögen
PC 3012 VARIO select	1,5 mbar / 14,3 m <sup>3</sup> /h

### 5.2 CaCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O in Mineralöl

Beim ersten Durchgang mit Calciumchlorid konnte beim Versuch kein Überlaufen des Reaktors beobachtet werden. Die fünf erfolgreichen Läufe sind in Abbildung 15 (Kapitel 4.1) dargestellt. Anhand der Grafik ist zu erkennen, dass die Umwandlungsrate mit jedem weiteren Lauf, immer weiter sinkt. Dieser sinkende Verlauf ist explizit nur bei Calciumchlorid zu beobachten jedoch bei keinem anderen Salz. Es wird davon ausgegangen, dass dies durch Reaktionen an der Materialoberfläche verursacht wird. Womöglich erreicht die äußere Schicht der Körner, in einem frühen Stadium, einen höheren Hydratationszustand. Die hydratisierten Außenschichten können folglich agglomerieren und dadurch die weitere Diffusion von Wasser in das Material behindern, und damit wird der Prozess durch die Diffusion von Wassermolekülen in das Salz begrenzt. [29]

Weiters ist bei allen fünf Läufen ein waagrechter Sprung nach oben in der Grafik zu erkennen. Dies ist auf das Abschalten der Vakuumpumpe zurückzuführen. Dabei rinnt das Wasser aus dem Kühler nach, welches schon vorher kondensiert ist aber durch den Sog in der Spirale gehalten wurde.

Um die erhaltenen Ergebnisse des Experimentes zu bestätigen wurde der Versuch erneut durchgeführt. Die Parameter waren dieselben. Jedoch wurde vor dem Versuch ein Ölwechsel der gesamten Pumpe vorgenommen, sowie ein Austausch des Reaktodeckels. Diese Vorgehensweise wirkte sich negativ auf den Versuch aus, da dies zu einem mehrmaligen Überlaufen des Reaktors führte. Aufgunddessen musste eine Erweiterung, wie in Kapitel 3.1 beschrieben, verbaut werden, um das Überlaufen zu verhindern.

Mit der neuen Konstruktion verliefen vier Läufe unproblematisch, in der fünften (letzten) Runde des Durchgangs bildeten sich Agglomerate, diese wurden so gut wie möglich zerkleinern. Anhand der Rehydratisierung war zu erkennen, dass der Durchlauf schlussendlich keine brauchbaren Ergebnisse lieferte. Somit steht die Bestätigung des ersten Versuchs, durch einen erneuten Durchgang, weiterhin aus und muss deshalb weiter untersucht werden.

### 5.3 $K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$ in Mineralöl und Silikonöl

Es wurden bei diesem Experiment zwei Versuche mit Mineralöl unternommen. Aufgrund der zu langen Laufzeit der Reaktion wurde der Versuch abgebrochen und mit Silikonöl fortgesetzt. Außerdem wurde unter Verwendung des Mineralöls festgestellt, dass das Öl auf 150 °C erhitzt werden musste. Dies ist dieselbe Temperatur, die für Nicht-Vakuum-Experimente erforderlich ist. Somit führt die Verwendung eines Vakuums zu keiner Verbesserung.

Bei der Anwendung von Silikonöl, wurde beim ersten Durchgang, ein Tropftrichter bei der Rehydratisierung eingesetzt. Dies führte dazu, dass sich während des Versuchs große Partikel (Agglomerate) ausbildeten und zu einem schlechten Umsatz führten. Im darauffolgenden Versuch (gleiche Bedingungen) wurde die Rehydratisierung mit einer Spritze durchgeführt. Aufgrund der Nadel waren die Tropfen deutlich kleiner als jene aus dem Tropftrichter. Der deutliche Unterschied ist in Abbildung 41 ersichtlich.



Abbildung 41: Links: Probe links, Zugabe mit der Spritze und rechts mit dem Tropftrichter; Rechts: Probe links, Zugabe mit dem Tropftrichter und rechts mit der Spritze



Zusätzlich ist in der Abbildung 24 (Kapitel 4.3) zu erkennen, dass der Versuch mit dieser Methode besser funktioniert hat. Die Partikel sind deutlich kleiner und die Reaktion verläuft immer schneller. Wie aus der Abbildung 25 zu entnehmen, liegt die Umsetzungsquote bei diesem Versuch bei über 100 %. Das liegt an den hygroskopischen Eigenschaften des Materials. Dabei ist anzunehmen, dass Feuchtigkeit aus der Luft aufgenommen wurde.

Weiters wurden vergleiche mit und ohne Vakuum durchgeführt. Die Graphische Darstellung der Ergebnisse dazu sind in der Abbildung 26 (Kapitel 4.3) dargestellt. Hierbei wurden die ersten beiden Läufe miteinander verglichen. Angewendet wurde jeweils das gleiche Heizprotokoll. Zu erkennen ist, dass die Reaktion bei niedrigerem Druck viel schneller abläuft und in beiden Fällen der zweite Durchlauf früher beendet, ist als der Erste. Dies entspricht der Literatur, in der Kaliumkarbonat nach den ersten Durchläufen einen höheren Umsatz und eine schnellere Reaktion aufweist. Zurückzuführen ist das an die Poren in den Partikeln, die sich nach jedem Durchlauf immer weiter öffnen, wodurch das Wasser leichter freigesetzt werden kann, was zu einem höheren Umsatz und einer höheren Reaktionsgeschwindigkeit führt [30].

#### **5.4 $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ in Mineralöl**

Bei Kupfersulfat waren mehrere Durchgänge von Nöten. Das beim ersten Durchgang verwendete Heizprofil erwies sich als ungeeignet, da der Reaktor überlief. Das zweite konfigurierte Heizprofil (Tabelle 17) war für die darauffolgenden Versuche geeigneter. Es konnten damit hohe Umsätze bei unter 100 °C erzielt werden. Es stellte sich jedoch heraus, dass ein Nachteil von Kupfersulfat ist, dass die Reaktion sehr lange andauert, da es sehr langsam erhitzt werden muss, damit es zu keinem Überlaufen des Reaktors kommt. Man versuchte das Überlaufen zu unterdrücken indem schneller gerührt wurde (von 300 U/min auf 760 U/min), was aber dazu führte, dass mehr Substanz am Deckel kleben blieb (Abbildung 29). Für Kupfersulfat sind noch einige anderweitige Untersuchungen von Nöten, wie die Arbeit an der Schaumvermeidung.

#### **5.5 $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ in Mineralöl und Silikonöl**

Es wurden Versuche in Mineralöl durchgeführt, diese führten zu keinen brauchbaren Ergebnissen da sich Agglomerate ausbildeten.  $\text{MgSO}_4$  weist mehr Verwachsungen und agglomerierte Partikel auf, was möglicherweise darauf zurückzuführen ist, dass die Sulfat-Ionen die Basizität der Lösung leicht erhöhen, was zu einer Zunahme der Übersättigung führt. [31] Um dieses Problem zu lösen, könnten die Salzhydrate in eine poröse Matrix eingebettet werden. Dadurch sind die Salzkristalle von geringer Größe in der porösen Struktur verteilt und das Problem der Agglomeration ist begrenzt und sowohl der Wärme- als auch der Stofftransport in dem körnigen Medium bleiben effizient, was zu einer Verbesserung der Lebensdauer des Materials führt. Die Verwendung einer aktiven porösen Matrix wie Kieselgel, Zeolith,

MOFs usw. ermöglicht die Nutzung der Wärme, die durch die chemische Reaktion des hygroskopischen Salzes und durch die Adsorption an das poröse Material entsteht. Das kinetische Verhalten der Hydratationsreaktionen im System ist bisher nur unzureichend verstanden [32].

Folglich wurden die Versuche in Silikonöl durchgeführt. In der Abbildung 30 (Kapitel 4.5) sind alle Durchgänge in Silikonöl ersichtlich. Der Durchgang mit fünf Läufen funktionierte sehr gut, da kein Überlaufen des Reaktors beobachtet werden konnte. Die Reaktion von Magnesiumsulfat-Heptahydrat zum Monohydrat begann bei 100 °C Umgebungsdruck, der niedrigsten Temperatur unter den getesteten Systemen (Temperaturbereich der Niedertemperatur-Wärmespeicherung). Der niedrige Druck wirkte sich auf die Starttemperaturen aus und senkte sie bei 50 mbar auf 50 °C. Zu erkennen ist, dass bis zum dritten Lauf die Umsatzrate steigt und danach wieder leicht abflacht. Im Allgemeinen blieb die Konsistenz der Suspension während der Versuche gut erhalten. Anhand der Probenahme am Ende des Versuches ist zu erkennen, dass sich in Silikonöl feinere Partikel ausgebildet haben als in Mineralöl (Abbildung 32).

## 5.6 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> in Mineralöl

Bei der Borsäure wurde nur der erste Schritt näher ( $\text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow \text{HBO}_2$ ) untersucht. Der Durchgang mit fünf Läufen funktionierte sehr gut bei Borsäure, da kein Überlaufen des Reaktors stattfand. Beobachtet werden konnte, dass bei der Dehydratisierung, das Borsäuresystem stark zu schäumen beginnt, sobald die Reaktion einsetzt. Die resultierende Konsistenz am Ende des Versuchs ist gut, vorausgesetzt die Reaktion endet vor dem zweiten Schritt. In Abbildung 34 ist der Umsatz vom ersten Schritt dargestellt, dieser liegt bei über 80 %. Im Allgemeinen kann man sagen, dass der erste Schritt eine gute Zyklenstabilität aufweist, allerdings wurde vermieden den zweiten Reaktionsschritt zu erreichen, da es bei diesem zusätzlich zu einer starken Schaumbildung kam aber auch zu einer Agglomeration des Reaktanten. Um eine Änderung der Konsistenz und daraus resultierende Agglomeration in zukünftigen Versuchen zu vermeiden, sind noch weitere Untersuchungen erforderlich.

### 5.6.1 Experimentelle Ergebnisse zu den pT-Kurven der einzelnen Salze

Es wurden pT-Kurven von den jeweiligen Salzhydraten und der Borsäure in Mineral- und in Silikonöl erstellt. Damit war es möglich Vergleiche zwischen den beiden Ölen zu ziehen. Es wurde bei jedem Versuch die Starttemperatur der Reaktion bei unterschiedlichen Drücken bestimmt. Dabei stellte sich heraus, dass die Temperaturen bei Kaliumcarbonat Anhydrat und Borsäure in Silikonöl niedriger sind als bei der Verwendung von Mineralöl, bei Kaliumcarbonat Anhydrat bildet nur der Punkt bei atmosphärischen Bedingungen eine Ausnahme. Bei Kupfersulfat ist die Temperatur unter Verwendung von Mineralöl durchgehend niedriger ist als bei Silikonöl. Calciumchlorid und Kaliumcarbonat Sesquihydrat weisen in der Grafik eine Überschneidung der Kurven bei 300 mbar und 200 mbar auf, womit keine klare Aussage getroffen werden kann.

## 6 Conclusion

In den nächsten Jahren könnten, die in dieser Arbeit untersuchten thermochemischen Energiespeicher, eine große Rolle bei der zukünftigen Energiesicherheit abseits von fossilen Brennstoffen spielen. Dabei konnten einige gewonnene Erkenntnisse im Rahmen der Speicherung dargestellt werden.

Beispielsweise weist sich die Membranpumpe in dieser Arbeit als besonders geeignet für die derzeitigen Versuche sowie die nach dieser Arbeit folgenden Versuche. Sie ist chemikalienbeständig, präzise, hocheffizient und leise. Für eine Anlage bis zu 200 l und einem Prozessvakuum  $> 5$  mbar wird für diese Art von Pumpe, das Modell „PC 3012 VARIO select“ empfohlen.

Bei Calciumchlorid ist zu erkennen, dass die Umwandlungsrate mit jedem weiteren Lauf immer weiter sinkt. Dieser Effekt ist explizit nur bei Calciumchlorid zu beobachten, jedoch bei keinem anderen Salz. Es wird davon ausgegangen, dass dies durch Reaktionen an der Materialoberfläche verursacht wird.

Bei Kaliumcarbonat wurde festgestellt, dass das Mineralöl unter Vakuum auf  $150\text{ °C}$  erhitzt werden muss. Dies ist dieselbe Temperatur, die für Nicht-Vakuum-Experimente erforderlich ist. Somit führt die Verwendung eines Vakuums zu keiner Verbesserung.

Die Anwendung eines Tropftrichter bei der Rehydratisierung in Silikonöl führte zu Bildung großer Partikel (Agglomerate), was wiederum zu einem schlechten Umsatz resultierte. Unter Anwendung einer Spritze bildeten sich deutlich kleinere Partikel aus. Aufgrund der kleineren Partikel verlief die Reaktion immer schneller. Die Umsetzungsquote bei diesem Versuch liegt bei über 100 %. Das liegt an den hygroskopischen Eigenschaften des Materials. Dabei ist anzunehmen, dass Feuchtigkeit aus der Luft aufgenommen wurde. Bei einem Vergleich der Versuche mit und ohne Vakuum ist zu erkennen, dass die Reaktion bei niedrigerem Druck viel schneller abläuft. Kaliumcarbonat weist nach den ersten Durchläufen einen höheren Umsatz und eine schnellere Reaktion auf. Zurückzuführen ist das an die Poren in den Partikeln, die sich nach jedem Durchlauf immer weiter öffnen, wodurch das Wasser leichter freigesetzt werden kann und sich Umsatz und die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen.

Bei Kupfersulfat konnten hohe Umsätze bereits unter  $100\text{ °C}$  erzielt werden. Ein Nachteil ist jedoch, dass die Reaktion sehr lange andauert, da es sehr langsam erhitzt werden muss, damit es zu keinem Überlaufen des Reaktors kommt.

Versuche mit Magnesiumsulfat in Mineralöl führten zu keinen brauchbaren Ergebnissen da sich Agglomerate ausbildeten. Im Gegensatz dazu wies sich Magnesiumsulfat in Silikonöl als Zyklenstabil auf. Die Reaktion von Magnesiumsulfat-Heptahydrat zum Monohydrat begann bei  $90\text{ °C}$  Umgebungsdruck. Niedriger Druck wirkte sich positiv auf die Starttemperaturen aus und senkte sie bei 50 mbar auf  $50\text{ °C}$ . Zu erkennen ist, dass bis zum dritten Lauf die Umsatzrate steigt und danach wieder leicht abflacht.

Beobachtet werden konnte bei der Borsäure, dass bei der Dehydratisierung das System stark zu schäumen beginnt, sobald die Reaktion einsetzt. Der Umsatz von Borsäure liegt bei über 80 %. Im Allgemeinen kann man sagen, dass der erste Schritt eine gute Zyklenstabilität aufweist. Der zweite Reaktionsschritt konnte nicht erreicht werden, ohne dass es zur Agglomeration des Reaktanten kommt.

Bei der Erstellung der pT-Kurven für die jeweiligen Salze stellte sich heraus, dass die Temperaturen bei Kaliumcarbonat Anhydrat und Borsäure in Silikonöl niedriger sind als bei der Verwendung von Mineralöl, bei Kaliumcarbonat Anhydrat bildet nur der Punkt bei atmosphärischen Bedingungen eine Ausnahme. Bei Kupfersulfat ist die Temperatur unter Verwendung von Mineralöl durchgehend niedriger ist als bei Silikonöl. Calciumchlorid und Kaliumcarbonat Sesquihydrat weisen in der Grafik eine Überschneidung der Kurven bei 300 mbar und 200 mbar auf, womit keine klare Aussage getroffen werden kann.

Die Ergebnisse der im Labormaßstab durchgeführten Versuche sind zusammengefasst in der Tabelle 26 aufgeführt. Sehr gut ist zu erkennen, dass durch Anwendung von Druck die Starttemperatur deutlich herabgesetzt werden konnte. Auch bei  $T_{\max}$  ist der gleiche Effekt zu erkennen.

Tabelle 26: Alle Ergebnisse der untersuchten Systeme zusammengefasst

Entladenes Material	Geladenes Material	Temperaturniveau Dehydratisierung (1013 mbar) <sup>1</sup>		Temperaturniveau Dehydratisierung (50 mbar)				Umsatz
		Mineralöl		Mineralöl		Silikonöl		
		$T_{\text{start}}^2$	$T_{\text{max}}^4$	$T_{\text{start}}^3$	$T_{\text{max}}^4$	$T_{\text{start}}^3$	$T_{\text{max}}^4$	
		°C	°C	°C	°C	°C	°C	(-)
$\text{H}_3\text{BO}_3$	$\text{HBO}_2$	145	165	115	140	105	-	0,80 – 0,98
$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	100	130	70	128	60	110	0,83 – 0,99
$\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	$\text{CaCl}_2$	175	210	73	165	101	-	0,59 – 0,82
$\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{CO}_3$	135	150	99	151	105	141	0,91– 1,01 <sup>5</sup>
$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	105	130	57	106	63	-	- 1,0 <sup>6</sup>

<sup>1</sup> Die Temperaturen bei Normaldruck wurden aus früheren Arbeiten am Institut übernommen

<sup>2</sup> Starttemperatur bestimmt durch die Kondensation des ersten Tropfens in der Bürette

<sup>3</sup> Starttemperatur bestimmt durch Beginn der Schaumbildung im Kolben

<sup>4</sup> Maximaltemperatur die notwendig ist, um die Reaktion vollständig ablaufen zu lassen

<sup>5</sup> Umsätze >1 - Aufgrund von hygroskopischen Eigenschaften bzw. nicht reagiertem Wasser aus vorherigen Läufen

<sup>6</sup> Nur zwei Läufe in einem Durchgang möglich, deshalb nur Angabe eines Maximalwertes möglich

Dies eröffnet neue Anwendungsmöglichkeiten für die untersuchten Systeme zur Abwärmespeicherung im Nieder-Temperatur-Wärmebereich (<100°C).

## 7 Ausblick

Thermochemische Energiespeicherung (TCES) ist eine vielversprechende Methode zur langfristigen Energiespeicherung. Die Auswirkungen von Unterdruck auf die Reaktionssysteme und weitere positive Auswirkungen des Drucks auf die Lade- und Entladereaktion sollten weiter untersucht werden.

Man könnte mikroverkapseltes Calciumchlorid untersuchen, denn dieses zeigt eine hohe multizyklische Stabilität im Vergleich zum reinen Material. Das mikroverkapselte Material bleibt über mehrere Zyklen hinweg stabil und zeigt die schnellste Kinetik. Der einzige Nachteil der derzeit verwendeten Verkapselungsmethodik ist die daraus resultierende geringe Energiespeicherdichte. Jedoch könnte die Verkapselung auf weitere Salze erweitert werden und untersucht werden. [29]

Zusätzlich könnte der Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeiten für die Systeme untersucht werden unter der Voraussetzung, dass ein Weg gefunden wird, die Schaumbildung zu kontrollieren.

Das erstellte Reaktormodell sollte in weiterführenden Arbeiten in einem Scale-up Reaktor untersucht werden, damit könnte sich auch das Problem mit der Schaumbildung beheben lassen.

## Abkürzungsverzeichnis

### Symbole

$m_i$	[kg]	Masse der Komponente $i$
$T$	[°C]	Temperatur
$M_i$	[g/mol]	Molare Masse der Komponente $i$
$Q_i$	[J]	Thermische Energie der Komponente $i$
$\Delta_R H$	[J/mol]	Reaktionsenthalpie
$\bar{c}_p$	[J/molK]	Spezifische Wärmekapazität des Mediums
$\nu_{\text{ges}}$	[-]	Stöchiometrischer Faktor der Gesamtreaktion
$X_i$	[-]	Umsatz
$V_{\text{condensed}}$	[m <sup>3</sup> ]	Volumen des kondensierten Wassers
$V_{\text{stoichiometric}}$	[m <sup>3</sup> ]	Volumen des stöchiometrischen Wassers
$t$	[s]	Zeit
$K_{\text{eq}}$	[-]	Gleichgewichtskonstante
$\Delta T$	[°C]	Temperaturdifferenz
$\lambda$	[-]	Hydratationsfaktor
$V$	[m <sup>3</sup> ]	Volumen
$p$	[bar]	Druck
$\Delta_{\text{fus}} S$	[J/molK]	Schmelzentropie
$\Delta_{\text{vap}} S$	[J/molK]	Verdampfungsentropie
$\Delta_{\text{fus}} V$	[m <sup>3</sup> ]	Volumensänderung bei der Schmelzung
$\Delta_{\text{vap}} V$	[m <sup>3</sup> ]	Volumenänderung bei der Verdampfung
$\Delta_{\text{fus}} H$	[J/mol]	Schmelzenthalpie
$\Delta_{\text{v}} H$	[J/mol]	Verdampfungsenthalpie
$\Delta_R G^\circ$	[J/mol]	Freie Standard-Enthalpie
$\Delta_R H^\circ$	[J/mol]	Standardreaktionsenthalpie
$\Delta_R S^\circ$	[J/molK]	Standardreaktionsentropie
$\Delta_R \mu^\circ$	[J]	Chemisches Potential der Reaktion
$R$	[J/molK]	Ideale Gaskonstante
$H_{f,i}^\circ$	[J/mol]	Standard-Reaktionswärme
$t_{\text{charging}}$	[t]	Zeit der Aufladungsreaktion bei $T > T_{\text{start}}$
$t_{\text{discharging}}$	[t]	Startzeit der Entladungsreaktion

**Abkürzungen**

(g)	Gasphase
(l)	Flüssig
(s)	Fest
TCES	Thermochemische Energiespeicherung
TCM	Thermochemisches Material
TEC	Thermoelektrische Wärmeezelle
TES	Thermische Energiespeicherung
LHS	Latentwärmespeicher
max	Maximum
PCM	Phasenwechselmaterial
Start	Beginn der Aufladungsreaktion
SHS	Sensible Wärmespeicherung
$H_2O_{(l)}$	Flüssiges Wasser
$H_2O_{(g)}$	Wasserdampf
$B_2O_3_{(s)}$	Boroxid
$H_3BO_3_{(s)}$	Borsäure
$HBO_2_{(s)}$	Metaborsäure
$MgSO_4_{(s)}$	Magnesiumsulfat
$MgSO_4 \cdot H_2O_{(s)}$	Magnesiumsulfat - Monohydrat
$MgSO_4 \cdot 7 H_2O_{(s)}$	Magnesiumsulfat - Heptahydrat
$CaCl_2 \cdot 2 H_2O_{(s)}$	Calciumchlorid - Dihydrat
$CaCl_2_{(s)}$	Calciumchlorid
$K_2CO_3$	Kaliumcarbonat
$K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O_{(s)}$	Kaliumcarbonat - Sesquihydrat
$CuSO_4 \cdot H_2O_{(s)}$	Kupfer (II) - sulfat - Hydrat
$CuSO_4 \cdot 5 H_2O_{(s)}$	Kupfer (II) - sulfat - Pentahydrat

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Die Untersuchten Reaktionssysteme bei 50 mbar.....	3
Tabelle 2: Parameter für sensible, latente und chemische Wärmespeichertechnologien [8].....	7
Tabelle 3: Zusammenfassung der Vergleiche von SHS, LHS, TCES [11] [12].....	8
Tabelle 4: Das Prinzip von Le Chatelier angewendet auf die Temperatur .....	13
Tabelle 5: Membranpumpen mit herkömmlichem Motor fester Drehzahl („AC“), Frequenzumrichter- gesteuertem Drehstrommotor („VARIO“) und bürstenlosem 24-V- Gleichstrommotor („VARIO-SP“) [23].....	23
Tabelle 6: Bestseller Chemie-Membranpumpen mit VARIO-Regelung [25] .....	23
Tabelle 7: Bestseller Chemie-Membranpumpen ohne VARIO-Regelung [25].....	24
Tabelle 8: Membranpumpe für eine Anlage bis zu 200 l und einem Prozessvakuum > 5 mbar [26]....	24
Tabelle 9: Anwendungen der Vakuumtechnik und zugehörige Pumpsysteme nach Druckarbeitsbereichen $p_A^a$ [23].....	25
Tabelle 10: Saugvermögensbereiche handelsüblicher Vakuumpumpen zum Erzeugen von Grobvakuum [23].....	26
Tabelle 11: Untersuchte Systeme bei 50 mbar.....	30
Tabelle 12: Untersuchte Systeme für die Bestimmung der Ausgangstemperaturen bei unterschiedlichen Drücken.....	32
Tabelle 13: Verwendetes Temperaturprogramm für die Dehydratisierung von $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ .....	34
Tabelle 14: Verwendetes Temperaturprogramm für die Dehydratisierung von $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ .....	37
Tabelle 15: Verwendetes Temperaturprogramm für die Dehydratisierung von $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ .....	38
Tabelle 16: Temperaturprogramm für die Dehydratisierung von $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ – Run 1.1 und 1.2 .....	43
Tabelle 17: Temperaturprogramm für die Dehydratisierung von $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ – Runs 2.1; 2.2; 3.1; 4.1 .....	44
Tabelle 18: Verwendetes Temperaturprogramm für die Dehydratisierung von $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ .....	46
Tabelle 19: Verwendetes Temperaturprogramm für die Dehydratisierung von $\text{H}_3\text{BO}_3$ .....	48



Tabelle 20: pT-Ergebnisse von Calciumchlorid .....	50
Tabelle 21: pT-Ergebnisse für Kaliumcarbonat Sesquihydrat .....	51
Tabelle 22: pT-Ergebnisse für Kaliumcarbonat Anhydrat .....	52
Tabelle 23: pT-Ergebnisse von Kupfersulfat .....	53
Tabelle 24: pT-Ergebnisse von Borsäure .....	54
Tabelle 25: Membranpumpe für eine Anlage bis zu 200 l und einem Vakuum > 5 mabr.....	55
Tabelle 26: Alle Ergebnisse der untersuchten Systeme zusammengefasst.....	60

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Theoretisches Abwärmepotenzial in der EU-27 [7] .....	2
Abbildung 2: Klassifikation von Thermischen Speichern [9].....	4
Abbildung 3: Kontinuierliche Be- und Entladung in zwei TCES-Reaktoren [15] .....	11
Abbildung 4: Drei-Phasen-Suspensionsreaktor mit Thermoöl [15].....	12
Abbildung 5: pT-Diagramm für das Laden und Entladen eines TEC-Wärmespeichersystems [19] ...	17
Abbildung 6: Klassifizierung und Übersicht handelsüblicher Vakuumpumpen [23].....	18
Abbildung 7: Übersicht zu den Ansaugbereichen gängiger Pumpenarten im Dauerbetrieb [23].....	19
Abbildung 8: Flussdiagramm des Reaktors [22].....	27
Abbildung 9: Versuchsaufbau.....	28
Abbildung 10: Versuchsaufbau im Labor mit dem Krystaten links im Bild .....	28
Abbildung 11: Schematische Darstellung.....	29
Abbildung 12: Drei-Phasen-Suspensionsreaktor (links: beladen, rechts: entladen .....	29
Abbildung 13: Schematischer Versuchsaufbau für die Bestimmung der Ausgangstemperaturen .....	31
Abbildung 14: Probe $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ .....	34
Abbildung 15: Dehydratisierung $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ - alle Läufe.....	35
Abbildung 16: Umwandlungsrate von $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ .....	35
Abbildung 17: Links: Übergelaufener Reaktor, Rechts: Reaktor mit Erweiterung .....	36
Abbildung 18: Links: Agglomeration, Mitte: Zerkleinert, Rechts: Probenauszug .....	36
Abbildung 19: Dehydratisierung von $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ – erster Lauf .....	37
Abbildung 20: Probe bei Verwendung eines Tropftrichters .....	38
Abbildung 21: Dehydratisierung $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ – alle Läufe .....	39
Abbildung 22: Umwandlungsrate von $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ in Silikonöl.....	39
Abbildung 23: Probe bei Verwendung einer Spritze .....	40

Abbildung 24: Dehydratisierung $K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$ – alle Läufe.....	40
Abbildung 25: Umwandlungsrate von $K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$ in Silikonöl .....	41
Abbildung 26: Dehydratisierung von $K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$ bei Unterschiedlichen Arbeitsdrücken .....	42
Abbildung 27: Dehydratisierung von $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ - Run 1.1 und Run 1.2 .....	43
Abbildung 28: Dehydratisierung von $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ - Run 2.1, Run 2.2, Run 3.1, Run 4.1.....	44
Abbildung 29: Links: Rückstände von Kupfersulfat auf dem Deckel, Rechts: Probe.....	45
Abbildung 30: Dehydratisierung von $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$ - alle Läufe .....	46
Abbildung 31: Umsatzrate von $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$ in Silikonöl.....	47
Abbildung 32: Links: Probe in Mineralöl, Rechts: Probe in Silikonöl.....	47
Abbildung 33: Dehydratisierung von $H_3BO_3$ (erster Schritt) - alle Läufe .....	48
Abbildung 34: Umsatzrate von Borsäure in Mineralöl .....	49
Abbildung 35: Probe Borsäure.....	49
Abbildung 36: pT-Kurve von Calciumchlorid in Mineralöl und Silikonöl .....	50
Abbildung 37: pT-Kurve von Kaliumcarbonat Sesquihydrat in Mineralöl und Silikonöl.....	51
Abbildung 38: pT-Kurve von Kaliumcarbonat Anhydrat in Mineralöl und Silikonöl .....	52
Abbildung 39: pT-Kurve von Kupfersulfat in Mineralöl und Silikonöl.....	53
Abbildung 40: pT-Kurve von Borsäure in Mineralöl und Silikonöl.....	54
Abbildung 41: Links: Probe links, Zugabe mit der Spritze und rechts mit dem Tropftrichter;.....	56
Abbildung 42: Dehydratisierung von $CaCl_2 \cdot 2 H_2O$ - Fehlversuch von Run 1.1 und Run 1.2 .....	72
Abbildung 43: Dehydratisierung von $CaCl_2 \cdot 2 H_2O$ - Fehlversuch von Run 2.1 und Run 2.2 .....	72
Abbildung 44: Dehydratisierung von $CaCl_2 \cdot 2 H_2O$ - Fehlversuch von Run 3.1 und Run 3.2 .....	73
Abbildung 45: Dehydratisierung von $CaCl_2 \cdot 2 H_2O$ - Fehlversuch von Run 5.1, Run 5.2 und Run 5.3 .....	73
Abbildung 46: Dehydratisierung in Mineralöl von $K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$ - Run 1 .....	74

Abbildung 47: Dehydratisierung in Mineralöl von  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  - Alle Läufe ..... 74

Abbildung 48: Dehydratisierung von  $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  – Run 1.1; Run 2.1; Run 2.2 und Run 3.1 ..... 75

Abbildung 49: Dehydratisierung von  $\text{H}_3\text{BO}_3$  – Run 1, Run 2 und Run 3 ..... 75

Abbildung 50: Dehydratisierung von  $\text{H}_3\text{BO}_3$  – Run 2.1 ..... 76

## Inhaltsverzeichnis

- [1] F. Schüth, „Chemical compounds for energy storage“, *Chem Ing Tech*, Bd. 83, Nr. 11, S. 1984–1993, Nov. 2011, doi: 10.1002/CITE.201100147.
- [2] C. Liu, F. Li, M. Lai-Peng, und H. M. Cheng, „Advanced materials for energy storage“, *Advanced Materials*, Bd. 22, Nr. 8, Feb. 2010, doi: 10.1002/ADMA.200903328.
- [3] „Energieverbrauch und Energieeffizienz“. <https://www.umweltbundesamt.at/umweltthemen/energie/energieverbrauch> (zugegriffen Nov. 27, 2022).
- [4] „Exploring tomorrow’s key components for ultra-hot heat storage | AMADEUS Project | Results in brief | H2020 | CORDIS | European Commission“. <https://cordis.europa.eu/article/id/418279-exploring-tomorrow-s-key-components-for-ultra-hot-heat-storage> (zugegriffen Nov. 05, 2022).
- [5] L. F. Cabeza, D. Várez, G. Zsembinszki, E. Borri, und C. Prieto, „Key Challenges for High Temperature Thermal Energy Storage in Concrete&mdash;First Steps towards a Novel Storage Design“, *Energies 2022, Vol. 15, Page 4544*, Bd. 15, Nr. 13, S. 4544, Juni 2022, doi: 10.3390/EN15134544.
- [6] C. Forman, I. K. Muritala, R. Pardemann, und B. Meyer, „Estimating the global waste heat potential“, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Bd. 57, S. 1568–1579, Mai 2016, doi: 10.1016/J.RSER.2015.12.192.
- [7] G. Bianchi u. a., „Estimating the waste heat recovery in the European Union Industry“, *Energy Ecol Environ*, Bd. 4, Nr. 5, S. 211–221, Okt. 2019, doi: 10.1007/S40974-019-00132-7/TABLES/3.
- [8] I. Dincer und M. A. Rosen, „Heat Storage Systems“, *Exergy Analysis of Heating, Refrigerating and Air Conditioning*, S. 221–278, 2015, doi: 10.1016/B978-0-12-417203-6.00006-5.
- [9] J. Goeke, *Thermische Energiespeicher in der Gebäudetechnik*. Springer Fachmedien Wiesbaden, 2021. doi: 10.1007/978-3-658-34510-5.
- [10] „What is thermal energy storage? – 5 benefits you must know | Danfoss“. <https://www.danfoss.com/en/about-danfoss/insights-for-tomorrow/integrated-energy-systems/thermal-energy-storage/> (zugegriffen Nov. 01, 2022).
- [11] P. Kalita, D. Kashyap, und U. Bordoloi, „Thermal Energy Storage Systems for Cooling and Heating Applications“, *Energy Storage*, S. 149–199, Aug. 2021, doi:

10.1002/9781119555599.CH5.

- [12] J. Sunku Prasad, P. Muthukumar, F. Desai, D. N. Basu, und M. M. Rahman, „A critical review of high-temperature reversible thermochemical energy storage systems“, *Appl Energy*, Bd. 254, S. 113733, Nov. 2019, doi: 10.1016/J.APENERGY.2019.113733.
- [13] H. Kerskes, „Thermochemical Energy Storage“, *Storing Energy: With Special Reference to Renewable Energy Sources*, S. 345–372, Apr. 2016, doi: 10.1016/B978-0-12-803440-8.00017-8.
- [14] S. Kalaiselvam und R. Parameshwaran, „Thermochemical Energy Storage“, *Thermal Energy Storage Technologies for Sustainability*, S. 127–144, 2014, doi: 10.1016/B978-0-12-417291-3.00006-2.
- [15] „RESTORE Technology – www.restore-dhc.eu“. <https://www.restore-dhc.eu/about-restore/restore-technology/> (zugegriffen Nov. 05, 2022).
- [16] „Chemisches Gleichgewicht“. <https://www.seilnacht.com/Lexikon/chemgl.htm> (zugegriffen Nov. 07, 2022).
- [17] „Prinzip vom kleinsten Zwang • Prinzip von Le Chatelier, Chemie · [mit Video]“. <https://studyflix.de/chemie/prinzip-vom-kleinsten-zwang-4675> (zugegriffen Nov. 07, 2022).
- [18] C. J. Erwin Riedel, *Anorganische Chemie*. 2011.
- [19] „Chemische Speicherung und Transformation thermischer Energie mit Calciumchlorid und Wasserdampf“, 2015.
- [20] „Van-’t-Hoff-Gleichung – Wikipedia“. <https://de.wikipedia.org/wiki/Van-%E2%80%99t-Hoff-Gleichung> (zugegriffen Nov. 09, 2022).
- [21] „Clausius-Clapeyron-Gleichung – Wikipedia“. <https://de.wikipedia.org/wiki/Clausius-Clapeyron-Gleichung> (zugegriffen Nov. 09, 2022).
- [22] L. Schmieder, „Thermochemical energy storage-Low pressure dependence of promising systems in a suspension reactor Motivation-heat storage potentials“, 2021.
- [23] K. Jousten und H. 12 Auflage, „Handbuch Vakuumtechnik“. [Online]. Available: [www.springerreference.de](http://www.springerreference.de).
- [24] Montancolortronic, „Wie unterscheiden sich die verschiedenen Vakuumerzeuger?“. <https://www.moscorner.com/de/wie-unterscheiden-sich-die-verschiedenen-vakuumerzeuger/> (zugegriffen Nov. 27, 2022).

- [25] „Ölfreie Chemie-Membranpumpen und Vakuumpumpstände“. <https://www.vacuubrand.com/de/page695.html> (zugegriffen Nov. 28, 2022).
- [26] „PC 3012 NT VARIO select VARIO® Chemie-Pumpstand | VACUUBRAND“. <https://shop.vacuubrand.com/de/vario-chemie-pumpstand-pc-3012-nt-vario-select-vp-13859.html> (zugegriffen Nov. 29, 2022).
- [27] „Outitec, HSC Chemistry“. 2007.
- [28] „Thermfact and GTT-Technologies, Factsage“. 2022.
- [29] M. Gaeini, A. L. Rouws, J. W. O. Salari, H. A. Zondag, und C. C. M. Rindt, „Characterization of microencapsulated and impregnated porous host materials based on calcium chloride for thermochemical energy storage“, *Appl Energy*, Bd. 212, S. 1165–1177, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.apenergy.2017.12.131.
- [30] M. Gaeini, S. A. Shaik, und C. C. M. Rindt, „Characterization of potassium carbonate salt hydrate for thermochemical energy storage in buildings“, *Energy Build*, Bd. 196, S. 178–193, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.enbuild.2019.05.029.
- [31] N. Miller, P. Coffey, H. Badenhorst, und P. Martin, „The effect of the salt precursor on the particle morphology and thermal properties of magnesium hydroxide for thermochemical energy storage“, *J Energy Storage*, Bd. 44, Dez. 2021, doi: 10.1016/j.est.2021.103335.

## Anhang

Alle Auswertungen zu den fehlgeschlagenen Experimenten sind im Anhang angeführt.

### 7.1 $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in Mineralöl

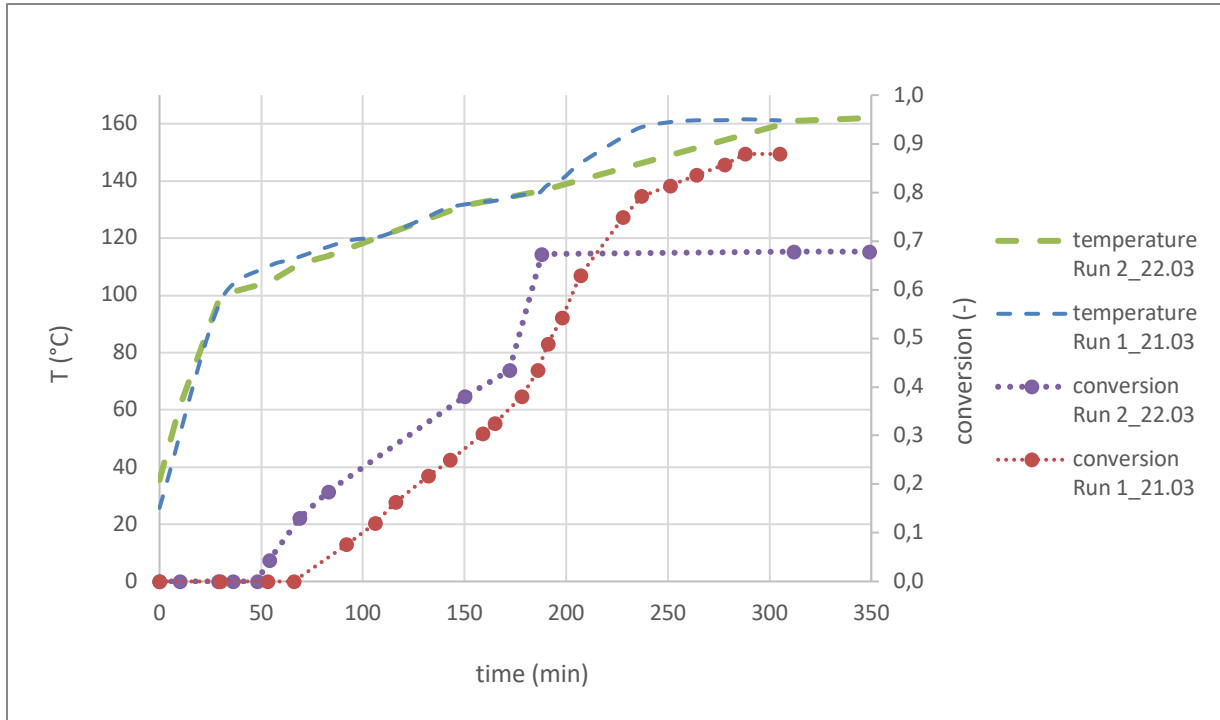


Abbildung 42: Dehydratisierung von  $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  - Fehlversuch von Run 1.1 und Run 1.2

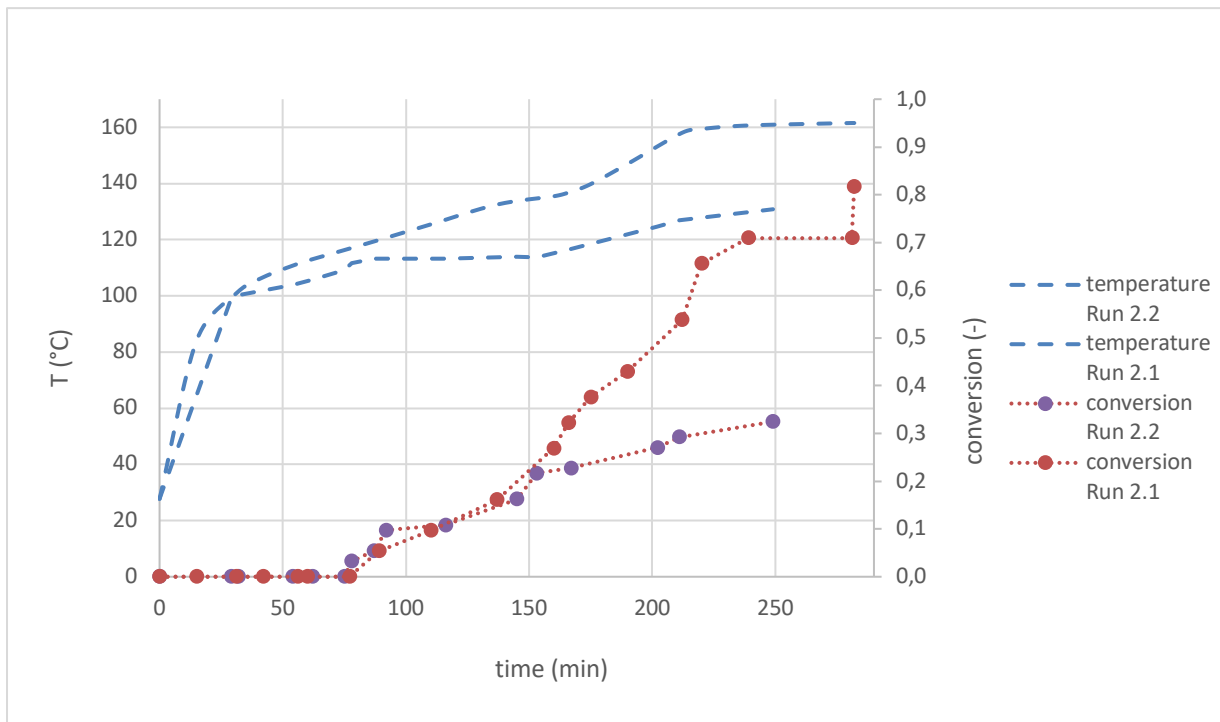


Abbildung 43: Dehydratisierung von  $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  - Fehlversuch von Run 2.1 und Run 2.2



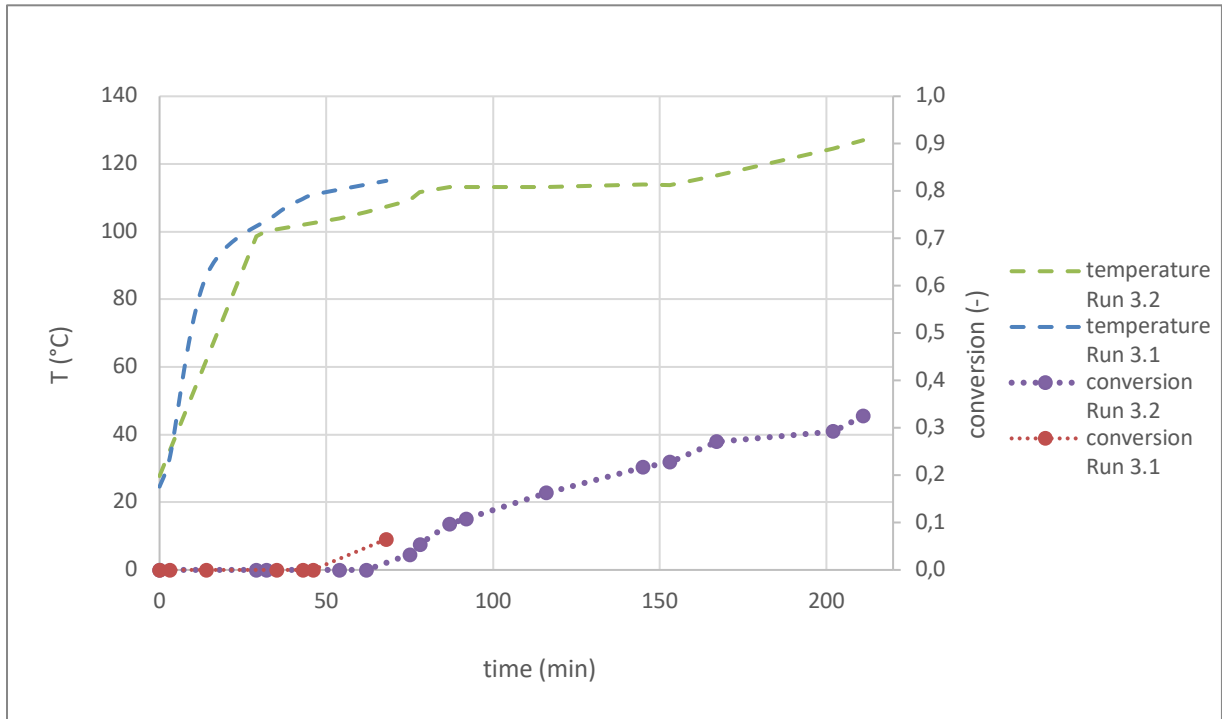


Abbildung 44: Dehydratisierung von  $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  - Fehlversuch von Run 3.1 und Run 3.2

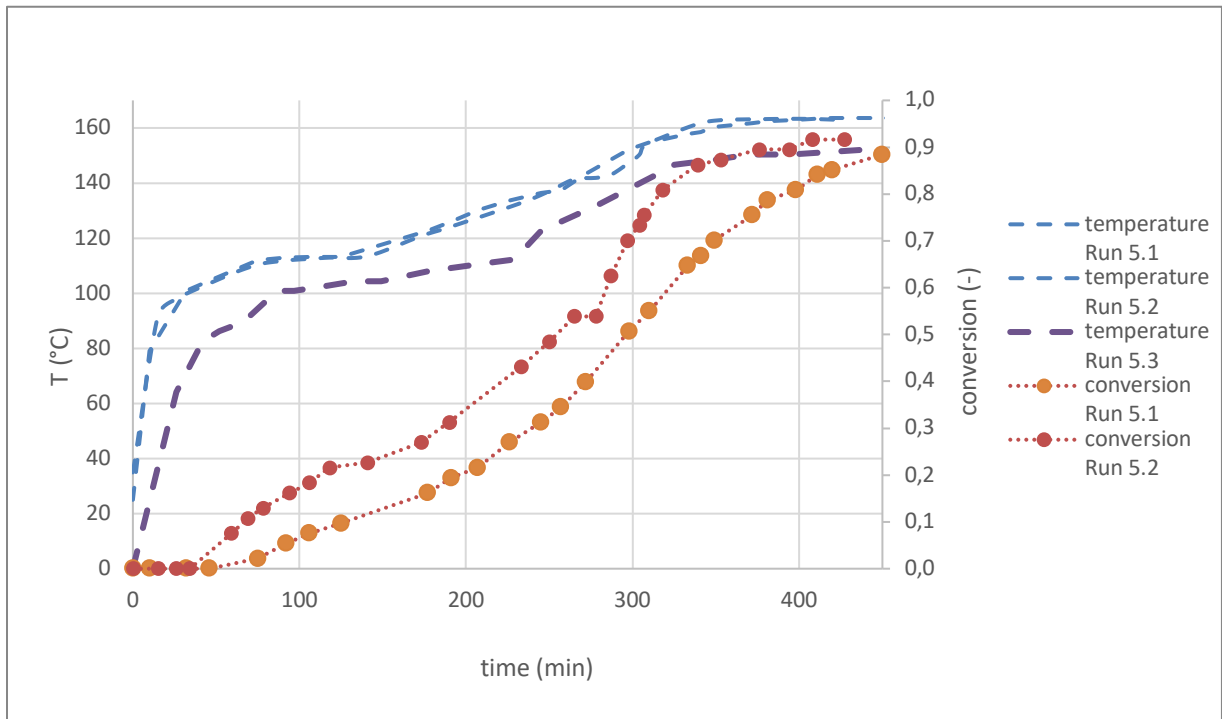


Abbildung 45: Dehydratisierung von  $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  - Fehlversuch von Run 5.1, Run 5.2 und Run 5.3

## 7.2 $K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$ in Mineralöl

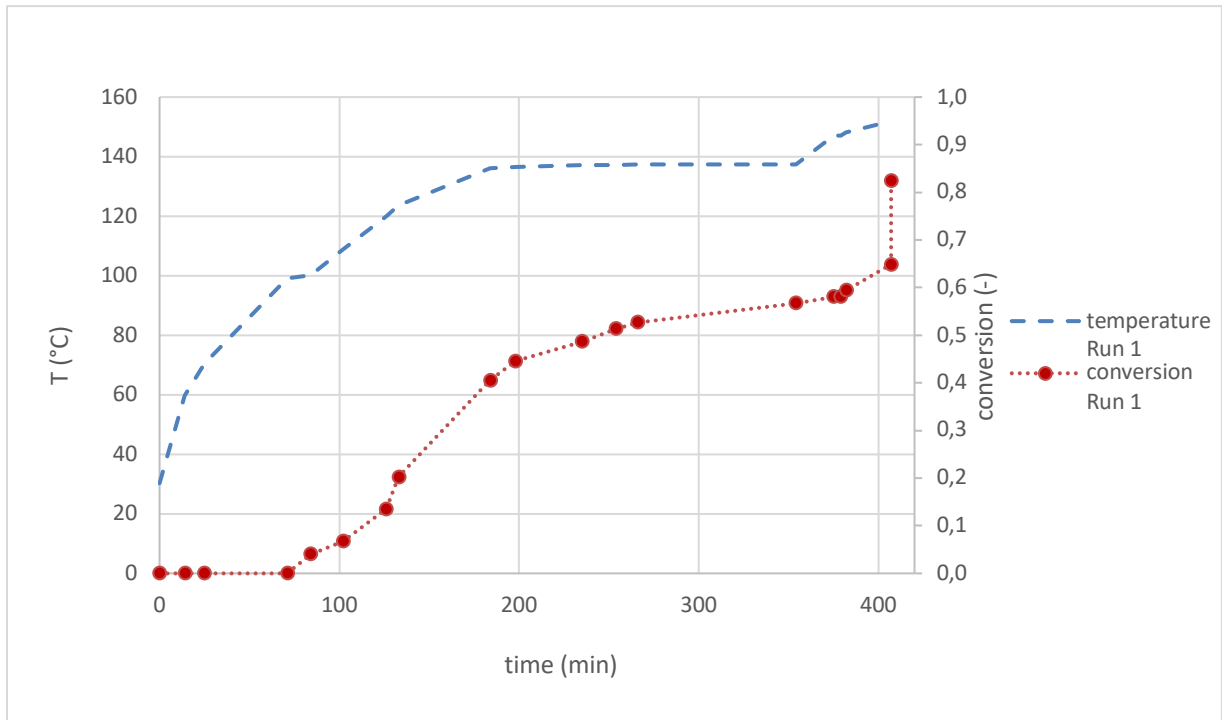


Abbildung 46: Dehydratisierung in Mineralöl von  $K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$  - Run 1

## 7.3 $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ in Mineralöl

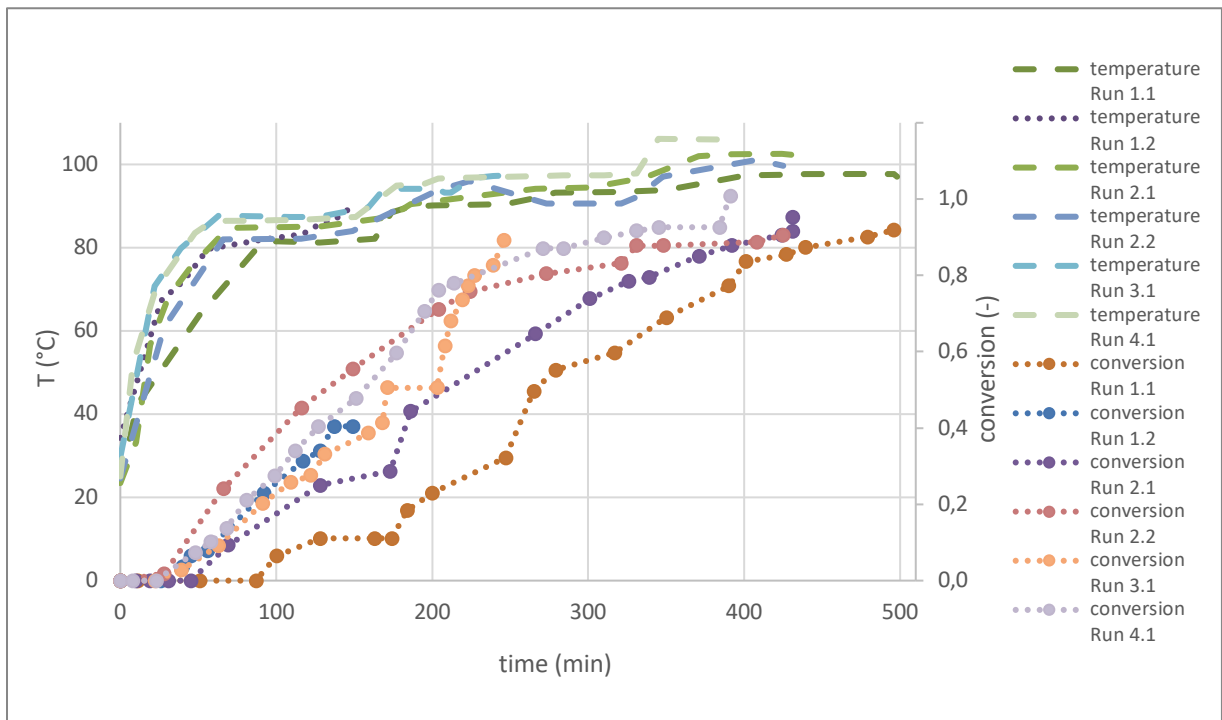


Abbildung 47: Dehydratisierung in Mineralöl von  $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$  - Alle Läufe

## 7.4 $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ in Mineralöl

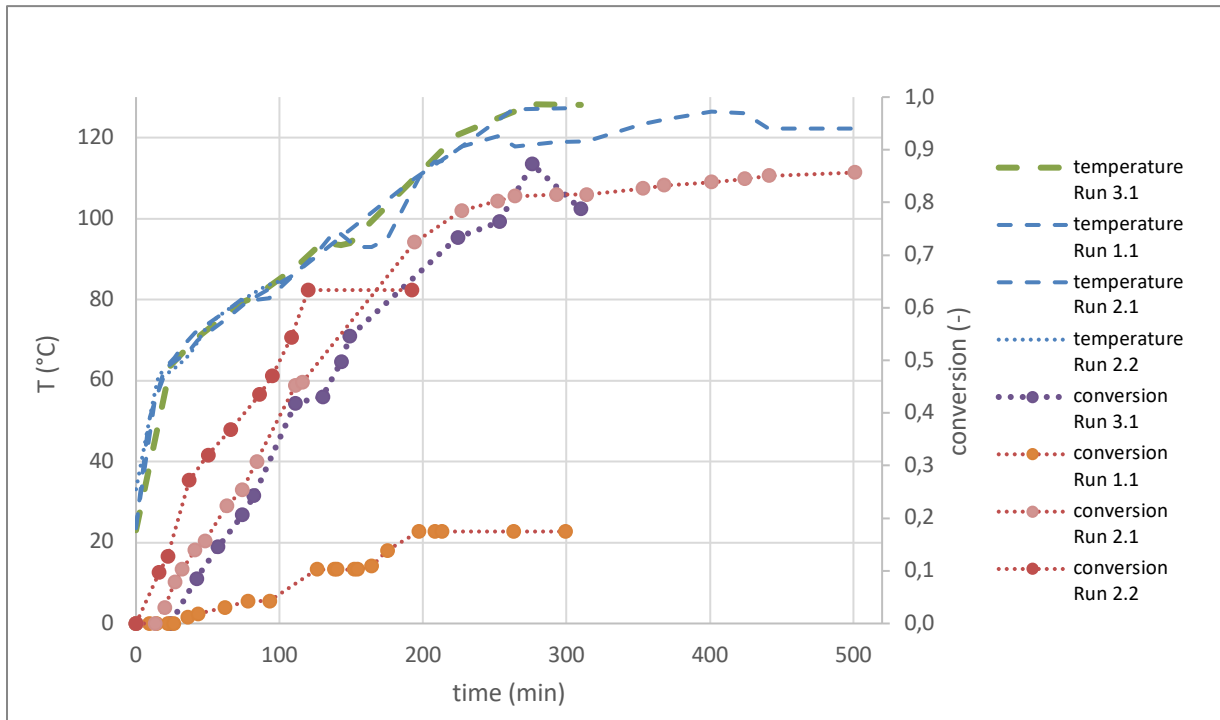


Abbildung 48: Dehydratisierung von  $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  – Run 1.1; Run 2.1; Run 2.2 und Run 3.1

## 7.5 $\text{H}_3\text{BO}_3$ in Mineralöl

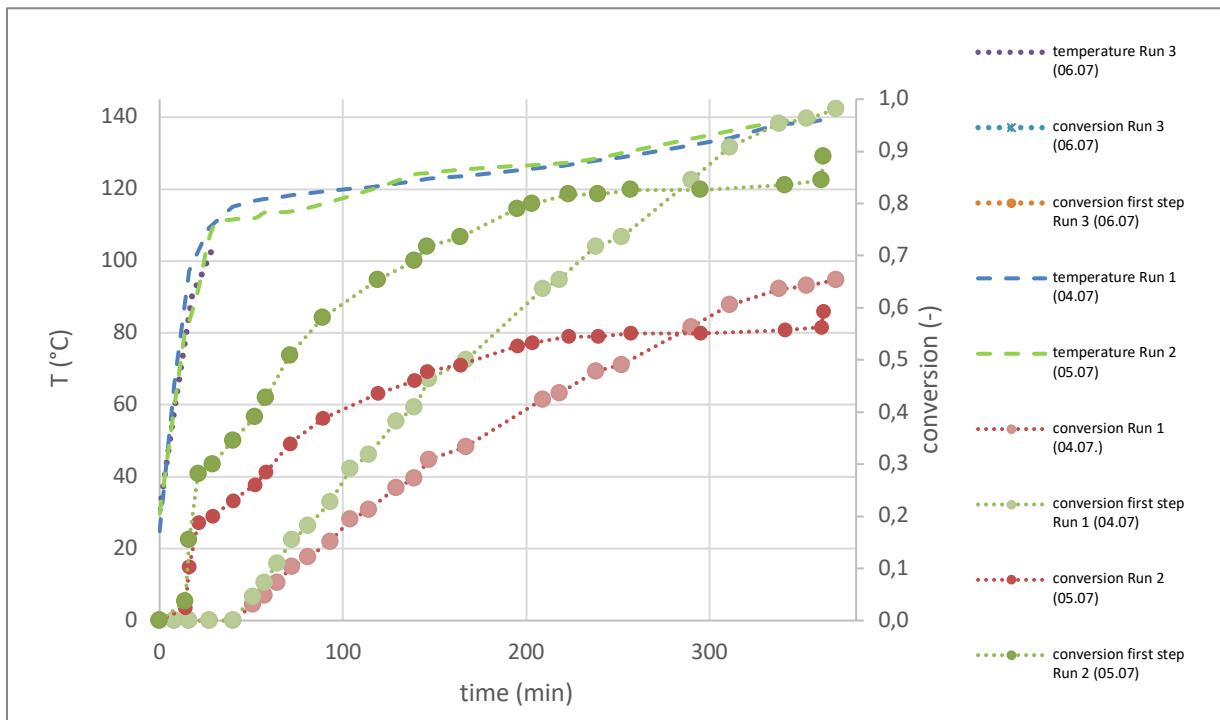
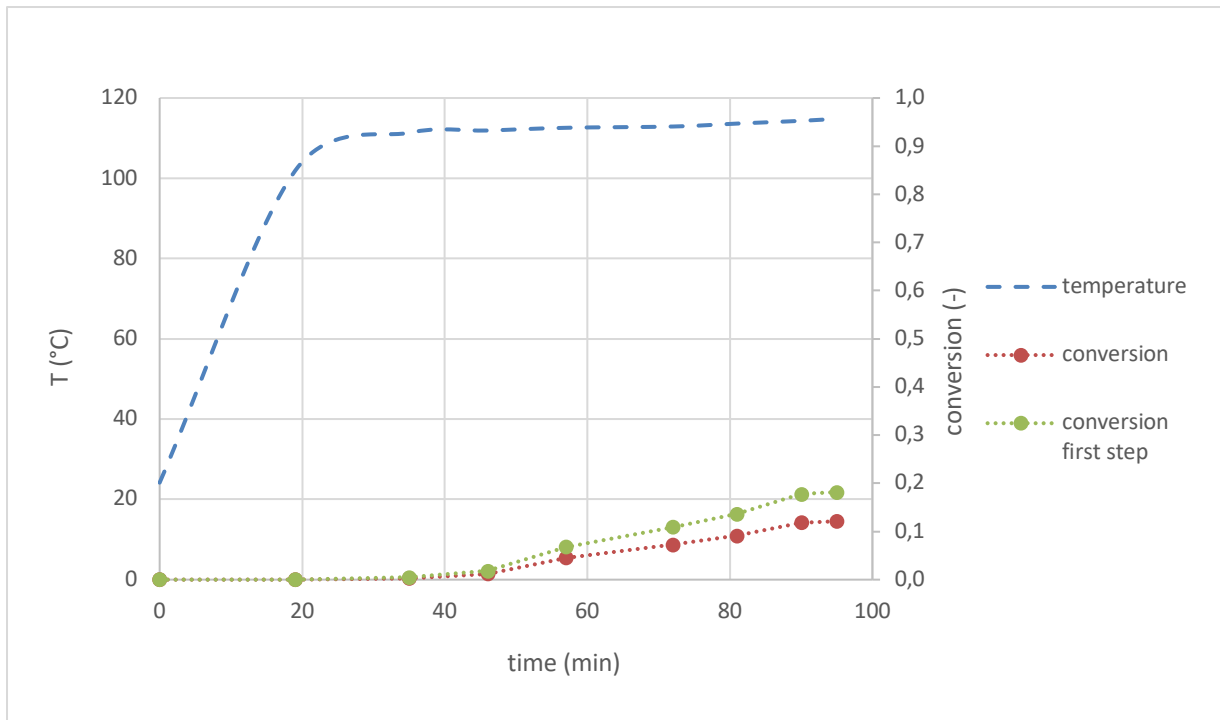


Abbildung 49: Dehydratisierung von  $\text{H}_3\text{BO}_3$  – Run 1, Run 2 und Run 3

Abbildung 50: Dehydratisierung von  $\text{H}_3\text{BO}_3$  – Run 2.1