Dissertation

Thermochemische Wärmespeicherung zur Emissionsreduktion in Fahrzeugen mit Verbrennungsmotor

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der technischen Wissenschaften (Dr.techn.)
eingereicht an der Technischen Universität Wien
Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von

Dipl.-Ing. Fabian Havlik
Matrikelnummer: 9471371

unter der Leitung von

Associate Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Peter Hofmann
Institut für Fahrzeugantriebe und Automobiltechnik, E315

begutachtet von

Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn.
Bernhard Geringer
Institut für Fahrzeugantriebe
und Automobiltechnik
Getreidemarkt 9, 1060 Wien

Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn.
Andreas Werner
Institut für Energietechnik
und Thermodynamik
Getreidemarkt 9, 1060 Wien

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

Eidesstattliche Erklärung

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

Thermochemische Wärmespeicherung zur Emissionsreduktion in Fahrzeugen mit Verbrennungsmotor

nur mit Bewilligung der Prüfungskommission berechtigt bin. Ich erkläre an Eides statt, dass ich meine Dissertation nach den anerkannten Grundsätzen für wissenschaftliche Arbeiten selbständig ausgeführt habe und alle verwendeten Hilfsmittel, insbesondere die zugrunde gelegte Literatur genannt habe.

Weiters erkläre ich, dass ich dieses Dissertationsarbeitsthema bisher weder im In- noch im Ausland (einer Beurteilerin/ einem Beurteiler zur Begutachtung) in irgendeiner Form als Prüfungsarbeit vorgelegt habe und dass diese Arbeit mit der vom Begutachter beurteilten Arbeit übereinstimmt.

Wien, am 5.5.2020 Dipl.-Ing. Fabian Havlik

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

Vorwort

Diese Dissertation entstand im Zuge meiner Tätigkeit am Institut für Fahrzeugantriebe und Automobiltechnik der Technischen Universität Wien. Basierend auf einem Forschungsprojekt umfasst sie das Thema der thermochemischen Wärmespeicherung zur Anwendung in Fahrzeugen mit Verbrennungsmotor.

Ich möchte mich herzlich bei dem Leiter des Instituts, Prof. Dr. Bernhard Geringer, für die freundliche Aufnahme und die Ermöglichung dieser Promotion bedanken. Zusätzlich gilt mein besonderer Dank Herrn Prof. Dr. Peter Hofmann, der mich tatkräftig unterstützt hat und mir stets in fachlichen Fragestellungen zur Seite gestanden ist. Nicht zuletzt verliehen seine zahlreichen Anregungen und unsere interessanten Diskussionen der Arbeit ihren spannenden Charakter. Auch an Herrn Prof. Dr. Andreas Werner, welcher mich fachlich unterstütze, ist mein Dank gerichtet.

Darüber hinaus entstanden in den Diskussionskreisen des Projektes „Restwärmenutzung im Fahrzeug durch thermochemische Energiespeicher - Wärmespeicherung III“ wichtige Erkenntnisse und weitgreifende Feedbackrunden. Ich möchte mich dafür bei den Mitgliedern des Komitees und bei dessen Leiter Herrn DI Christian Pfab, sowie bei der Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e.V. für die Ermöglichung dieses Projektes bedanken.

Meinen Dank möchte ich auch meinen Arbeitskollegen aussprechen. Sie sorgten für unverwechselbar gute Stimmung und kurzweilige Arbeitsalltage. Abgesehen von fachlichen Interessen war ständig Platz für persönliche Gespräche und freundschaftliche Unternehmungen außerhalb des Arbeitsumfeldes.

An dieser Stelle gilt weiterer Dank meiner Familie und meinen Freunden sowie besonders folgenden Personen, die ich namentlich erwähnen möchte: Angela, Marina, Dina, Christof, Tamara und Dorian. Ihr habt mir viel Motivation und Inspiration, nicht nur für diese Arbeit, gegeben und wart mir dadurch eine große Hilfe.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

„Lorna in Liebe gewidmet“

Kurzfassung

Diese Dissertation befasst sich mit der Untersuchung zur Eignung eines Wärmespeichersystems zur Emissionsminimierung im Kraftfahrzeug mit Verbrennungsmotor. Wärmespeicherung kommt zum Einsatz, wenn sich das Fahrzeug in einem zeitlich begrenzten Betriebszustand befindet, in dem Wärmesenken gegenüber Wärmequellen überwiegen. Dies ist beim Kaltstart des Fahrzeuges der Fall, während der Verbrennungsmotor noch nicht die Betriebstemperatur erreicht hat. Das Konzept sieht vor, dass Abwärme aus vorherigen Betriebszyklen gespeichert und beim Kaltstart an das Motorkühlmittel abgegeben wird. Die Zeitdauer der Aufwärmphase des Verbrennungsmotors wird reduziert, was zu einer Verbrauchseinsparung führt.

Das folglich behandelte Wärmespeichersystem basiert auf Absorptionswärmespeicherung, welche der thermochemischen Wärmespeicherung zugeordnet wird. Wärmefreigabe in Form von Sorptionsenthalpie erfolgt, wenn der Absorber ein flüssiges oder dampfförmiges Sorbat bindet. Die Reaktionsumkehr, also Wärmeaufnahme bzw. -speicherung trennt das Sorbat vom Absorber.

Es wurden fünf Absorber - dabei handelt es sich um die Salzhydrate Calciumchlorid $CaCl_2$, Magnesiumsulfat $MgSO_4$, Aluminiumsulfat $Al_2(SO_4)_3$, Lithiumbromid $LiBr$ und Magnesiumchlorid $MgCl_2$ - auf deren Eignung für die Fahrzeuganwendung untersucht. Lithiumbromid in Kombination mit Methanol als Sorbat wurde wegen der hohen Enthalpiefreigabe und des schnellen Reaktionsablaufs ausgewählt.

Mit dem gewählten Stoffpaar wurde ein Wärmespeichersystem entwickelt. Die Reaktionsumgebung wurde als geschlossenes System ausgeführt. Der Prozess zwischen den beiden Reaktanden läuft somit in einem evakuierten Raum ab.

Das Wärmespeichersystem wurde modular ausgeführt. Das bedeutet, dass kein zentraler Reaktor, sondern vereinzelt kleine Reaktionsräume in Form von Modulen eingesetzt wurden. Ein flexibler Einsatz am Kühlmittelkreislauf im Bauraum eines Fahrzeuges ist dadurch möglich. Ein Modul (in Folge auch Patronenmodul genannt) besteht aus einer zylindrischen Wärmespeicherpatrone mit einer Länge von 90mm und einem

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Durchmesser von 50mm, welche den Absorber beinhaltet. Dieser ist so eingebracht, dass ein Wärmefluss an die Patroneninnenwand mit geringstem Widerstand gewährleistet ist. Die Patronenaußenwand ist von Motorkühlmittel umströmt. Der an die Patrone direkt angebundene Sorbatbehälter ist der zweite Teil des Moduls und weist eine ähnlich kompakte Größe auf. Durch Ansteuern des dazwischenliegenden Magnetventils kann der Prozess gesteuert werden.

Strömungseigenschaften des Sorbats zwischen Sorbatbehälter und Patrone wurden untersucht, wobei letztendlich auf eine Rohrleitung, zu Gunsten einer direkten Anbindung, verzichtet wurde. Je Sorbatbehälter wird somit nur eine und nicht mehrere Patronen versorgt. Versuche zur Wärmeabgabe bestimmten die Entladeleistung sowie Speicherkapazität einer Patrone, abhängig von der Umgebungstemperatur. Es zeigt sich, dass bei hohen Temperaturen die Entladeleistung und Speicherkapazität steigen. Dies ist auf einen in diesem Zusammenhang erhöhten Methanoldampfdruck zurückzuführen, welcher im Prozessablauf als treibende Kraft gilt. Bei einer Umgebungstemperatur von 20°C erreicht das Wärmespeichersystem eine Energiespeicherkapazität von 19kJ und eine maximale Entladeleistung von 125W pro Patronenmodul. Die Masse des Patronenmoduls mit allen Anbauteilen beträgt 1kg, wodurch sich eine spezifische Kapazität von 19kJ/kg ergibt.

Die Reversibilität des Systems wurde durch zyklisches Laden und Entladen untersucht. Die speicherbare Wärmeenergiemenge nimmt anfangs leicht ab und pendelt sich in weiterer Folge auf einen konstanten Wert ein. Der Einfluss einer Undichtheit (Eindringen von Luft) wurde bewertet. Luft, bzw. dessen nichtkondensierbare Bestandteile wie Sauerstoff und Stickstoff, behindert den Sorbatdampf am Kontakt mit der Oberfläche des Absorbers. Der weitere Diffusionsprozess in den Absorber läuft deutlich langsamer ab und führt zu einer Leistungsminimierung.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Abstract

This PhD thesis investigates the suitability of a heat storage system for minimizing emissions in vehicles with internal combustion engines. Heat storage is used when the vehicle is in a temporary operating state in which heat sinks predominate over heat sources. This is the case during cold start of the internal combustion engine. The concept is to store waste heat from previous operating cycles and to use it for preheating of the engine coolant during cold starts. The length of the warm-up phase of the combustion engine is reduced, resulting in fuel savings.

The heat storage system is based on absorption heat storage, which is a type of thermochemical heat storage. Heat based on released sorption enthalpy occurs when the absorber binds a liquid or vapour sorbate. Storing heat is done by reversal of the reaction, which separates the sorbate from the absorber.

Five absorbers - the salt hydrates calcium chloride $CaCl_2$, magnesium sulphate $MgSO_4$, aluminium sulphate $Al_2(SO_4)_3$, lithium bromide $LiBr$ and magnesium chloride $MgCl_2$ - were tested for their suitability for the application in motor vehicles. Lithium bromide in combination with methanol as sorbate was selected because of its high enthalpy release and rapid reaction kinetics.

A heat storage system was developed with the selected material pair. The reaction environment was designed as a closed system. The process between the two reactants thus takes place in an evacuated space.

The heat storage system was designed modularly. This means that no central reactor was used, but isolated small reaction chambers in the form of modules. This allows flexible use on the coolant circuit in the installation space of a vehicle. A module (hereinafter called cartridge module) consists of a cylindrical heat storage cartridge with a length of 90mm and a diameter of 50mm, wherein the absorber is situated. Placing of the absorber is done in a way that heat flow from the center of reaction to the cartridge inner wall is guaranteed with the lowest resistance. Engine coolant flows around the outer wall of the cartridge. The second part of the module is the sorbate reservoir, which is directly connected to the

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

cartridge and has a similar compact size. The process can be controlled by actuating an intermediate solenoid valve.

The flow properties of the sorbate between the sorbate reservoir and the cartridge were investigated. A direct connection to individual sorbate reservoirs was preferred over a pipeline system with a central sorbate reservoir. Tests on heat dissipation determined the power output and heat storage capacity of a cartridge, depending on the ambient temperature. It has been shown that at high temperatures power output and heat storage capacity increase. This is due to an increased methanol vapour pressure, which is the driving force in the absorption process. At an ambient temperature of 20°C the heat storage system achieves an heat storage capacity of 19kJ and a maximum power output of 125W per cartridge module. The mass of the cartridge module with all attachments is 1kg, resulting in a specific capacity of 19kJ/kg.

The reversibility of the system was investigated by cyclic charging and discharging. The amount of heat energy that can be stored decreases slightly at the beginning and subsequently settles at a constant value. The influence of leakage (air ingress) was evaluated. Air, respectively its non-condensable components such as oxygen and nitrogen, prevents the sorbate vapour from coming into contact with the surface of the absorber. The further diffusion process into the absorber takes place much more slowly and leads to a minimization of performance.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Inhaltsverzeichnis

Vorwort **ii**

Kurzfassung **iv**

Abstract **vi**

Nomenklatur **ix**

1 Einleitung **1**

1.1 Motivation 1

1.2 Wärmemanagement im Fahrzeug 3

1.3 Zielsetzung 4

2 Technische Wärmespeicher **6**

2.1 Sensible Wärmespeicher 7

2.2 Latente Wärmespeicher 9

2.3 Thermochemische Wärmespeicher 9

2.3.1 Thermochemischer Reaktionsablauf 10

2.3.2 Systemgrenzen im Anwendungsfall 12

2.3.3 Unterteilung in Bindungskräfte 13

3 Stand der Technik thermochemischer Wärmespeicherprozesse **15**

3.1 Sorptionsmechanismus 15

3.2 Adsorptionsprozess 18

3.2.1 Adsorptionswärme 20

3.2.2 Intermolekulares Potential 20

3.3 Absorptionsprozess 22

3.3.1 Prozessablauf 23

3.3.2 Hydratstufen 24

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

3.3.3 Ausbildung des Hydratzustandes . . . 26
3.3.4 Methanol als Sorbat . . . 28
3.4 Sorptionsisothermen . . . 29
3.4.1 Mathematische Modelle . . . 31
3.4.2 Modellanwendung . . . 37
3.5 Dissoziationsprozesse . . . 39
3.5.1 Hydride . . . 40
3.5.2 Hydroxide . . . 41
3.5.3 Carbonate . . . 42
3.6 Absorptionswärmespeicherung im Fahrzeugbau . . . 43
3.6.1 Absorptionsprozess zur Kühlmittelvorwärmung . . . 44
3.6.2 Absorber und Trägermaterial . . . 46
3.6.3 Wärmespeicher Prototyp zur Kühlmittelvorwärmung . . . 47

4 Entwicklung eines modularen Wärmespeichersystems 50
4.1 Ziele und Methodik . . . 50
4.2 Absorber und Trägermaterial . . . 52
4.2.1 Calciumchlorid . . . 53
4.2.2 Magnesiumsulfat . . . 54
4.2.3 Aluminiumsulfat . . . 55
4.2.4 Lithiumbromid . . . 56
4.2.5 Magnesiumchlorid . . . 57
4.2.6 Trägermaterial . . . 58
4.2.7 Präparation der Komposite und des Reaktors . . . 59
4.2.8 Versuchsaufbau . . . 60
4.2.9 Untersuchte Trägermaterialien . . . 61
4.2.10 Salzhydrate . . . 62
4.2.11 Sorbat . . . 63
4.3 Wärmespeicherpatrone . . . 65
4.3.1 Patronen aus Kupfer . . . 67
4.3.2 3D gedruckte Patronen aus Aluminium-Silizium-Legierung . . . 67
4.3.3 Charakteristische Patronenleistung . . . 69
4.4 Sorbatsystem . . . 71
4.4.1 Zentrale Sorbatversorgung durch Leitungen . . . 72

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

4.4.2 Integrierte Sorbatversorgung 82
4.4.3 Wärmetauscher 82
4.5 Versuche 85
4.5.1 Zyklische Ent- und Beladung 85
4.5.2 Temperaturtests 89
4.5.3 Desorptionsanalyse 92
4.6 Zusammenfassung der Entwicklung und Versuchsdurchführung 94
4.6.1 Entwicklung 94
4.6.2 Versuchsdurchführung 95

5 Zusammenfassung und Ausblick **96**
5.1 Thermochemische Wärmespeicherung in Fahrzeugen mit Verbrennungsmotor 96
5.2 Weitere Anwendungsmöglichkeiten 98

Literatur **100**

Lebenslauf **114**

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

Nomenklatur

Chemische Verbindungen

Formel	Name
$Al_2(SO_4)_3$	Aluminiumsulfat
$CaCl_2$	Calciumchlorid
$CaCO_3$	Calciumcarbonat
CaH_2	Calciumhydrid
CaO	Calciumoxid
$Ca(OH)_2$	Calciumhydroxid
CO	Kohlenmonoxid
CO_2	Kohlendioxid
$CuSO_4$	Kupfersulfat
CH_4	Methan
CH_4O	Methanol
H_2	Wasserstoff
H_2O	Wasser
K_2CO_3	Kaliumcarbonat
$LiBr$	Lithiumbromid
$LiCl$	Lithiumchlorid
$MgCl_2$	Magnesiumchlorid
MgO	Magnesiumoxid
$Mg(OH)_2$	Magnesiumhydroxid
$MgSO_4$	Magnesiumsulfat
N_2	Stickstoff
Na_2S	Natriumsulfat
NH_3	Ammoniak
$SrBr_2$	Strontiumbromid

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

Physikalische Größen

Symbol	Einheit	Name
A	s^{-1}	präexponentieller Faktor
A_T	$L\ g^{-1}$	Gleichgewichtskonstante
b	$mol\ J^{-1}$	Temkin Konstante
c	$m\ s^{-1}$	Lichtgeschwindigkeit
c_p	$J\ kg^{-1}\ K^{-1}$	spez. Wärmekapazität
E_A	$J\ mol^{-1}$	Aktivierungsenergie der Reaktion
F	$V\ m^{-1}$	elektrisches Feld
F	N	Kraft
G	J	freie Enthalpie (Gibbs Enthalpie)
H	J	Enthalpie
H_i	Pa	Henry Koeffizient
h_r	$J\ kg^{-1}$	spez. Reaktionsenhalpie
Δh	$J\ kg^{-1}$	spez. Phasenumwandlungsenthalpie
j	$kg\ m^{-1}\ s^{-1}$	Diffusionsstromdichte
K	Pa^{-1} ; -	Adsorptionskoeffizient
K_F	-	Freundlich Koeffizient
k	$J\ K^{-1}$	Boltzmann Konstante
k_a	s^{-1}	Geschwindigkeitskoeffizient
M	$kg\ mol^{-1}$	molare Masse
m	kg	Masse
Ma	-	Mach Zahl
n	mol	Stoffmenge
n_f	-	Freundlich Exponent
P	W	Leistung
p	Pa	Druck
Q	J	Wärmemenge
Q_L	$C\ m^2$	lineares Quadrupolmoment

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

Symbol	Einheit	Name
R	J K^{-1} mol^{-1}	universale Gaskonstante
r	m	Teilchenabstand
Re	-	Reynoldszahl
rev	-	Reversibilitätsgrad
S	J K^{-1}	Entropie
T	K (°C)	Temperatur
t	s	Zeit
V	m^3	Volumen
v	m s^{-1}	Strömungsgeschwindigkeit
X_i	-	Beladung des Sorbens
z	m	Länge
α	C m^2 V^{-1}	Polarisierbarkeit
ϵ	J mol^{-1}	Isothermen Beiwert
Θ_i	-	Bedeckungsgrad
θ	rad	Feldwinkel
μ	A m^2	permanentes Dipolmoment
ν	-	stöchiometrischer Faktor
ρ	kg m^{-3}	Dichte
Φ	J	Intermolekulares Potential
φ_i	-	Sorbatkonzentration
χ	-	magnetische Suszeptibilität
$\emptyset$	m	Durchmesser

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

1 Einleitung

1.1 Motivation

Der Verkehrssektor ist in Europa der zweitgrößte Verursacher von CO_2-Emissionen nach dem Energiesektor. Er basiert heute noch zu 90% auf Erdöl und hat - im Gegensatz zu den anderen Sektoren - keinen deutlichen Rückgang sondern eine Zunahme über die letzten Jahrzehnte verzeichnet. Im Vergleich zu 1990 wurden 2017 um 19% mehr Emissionen freigesetzt. (siehe Abbildung 1.1) Die langfristige Strategie der Europäischen Union hat vorgesehen, Treibhausgase bis 2050 um 80% im Vergleich zu 1990 zu reduzieren. Die Etappenziele sind eine Verringerung um 40% für 2030 und um 60% für 2040. Alle Wirtschaftszweige und Sektoren müssen dazu einen Beitrag leisten. [1, 2]

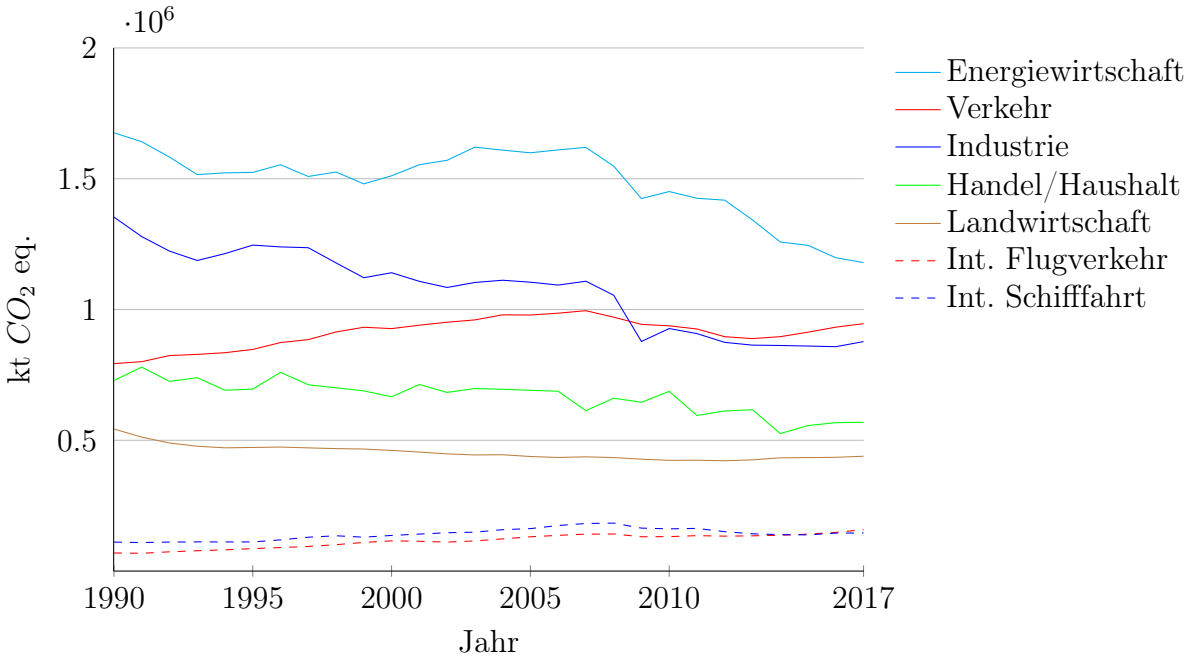


Abbildung 1.1: Entwicklung von Treibhausgasemissionen (CO_2 eq.) ausgewählter Sektoren in der Europäischen Union (EU-28) [3]

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

Für den Verkehrssektor bedeutet das, dass die hohe Abhängigkeit von Erdöl reduziert werden muss. Um mittelfristige Ziele zu erreichen, wurde die Reduktion des durchschnittlichen Kohlendioxidausstoßes der gesamten Neu-Fahrzeugflotte eines Herstellers von der Europäischen Union gesetzlich geregelt. Das zu erreichende Ziel bis 2020 ist auf 95gCO_2/km gesetzt, wobei für jedes zusätzliche gCO_2/km Strafzahlungen geleistet werden müssen.

Dies führt dazu, dass Fahrzeughersteller an verbrauchsoptimierenden Maßnahmen arbeiten, um eine Effizienzsteigerung von neuen Fahrzeugen zu erreichen. Dazu zählen tribologische Optimierungen, um Motorreibverluste zu reduzieren, der Einsatz von Leichtbaumaterialien, die Entwicklung von Hybridantriebssträngen, Downsizing von Verbrennungsmotoren und vieles mehr. Auch der Einsatz von Fahrzeugen ohne Verbrennungsmotor wird forciert, um das Flottenziel zu erreichen.

Ein weiterer Ansatz zur Effizienzsteigerung ist die Nutzung von Abwärme. Nur etwa ein Drittel der chemischen Energie des Brennstoffes wird in mechanische Arbeit für den Antriebsstrang umgesetzt. Die restlichen zwei Drittel der verfügbaren Energie sind Verluste in Form von Wärme, welche an die Umgebung durch das Abgas oder das Kühlmittel abgegeben werden. Wärmestrahlung stellt hierbei nur einen kleinen Teil der Verluste dar. Abgesehen von der Fahrgastkabinenheizung sind diese Wärmeverluste praktisch ungenutzt. Abwärmenutzsysteme wie der Clausius Rankine Prozess oder thermoelektrische Generatoren haben noch keine Serienreife erreicht.

Wärmeverluste könnten durch Wärmespeicher nutzbringend eingesetzt werden. Wärmespeichersysteme speichern Abwärme von vorherigen Betriebszyklen und können Wärme beim Motorkaltstart zur Verfügung stellen. Der Kaltstart eines Verbrennungsmotors ist aufgrund von hoher Ölviskosität und niedriger Motortemperatur ein ineffizienter Betriebszustand. Wird die Warmlaufphase durch Wärmezufuhr verkürzt, können auch Kraftstoffverbrauch und Emissionen reduziert werden. Eine andere Anwendung wäre das Heizen der Fahrgastkabine wenn der Verbrennungsmotor nicht läuft. Das erhöht den Komfort und reduziert den Energiebedarf von Zuheizsystemen.

Wird Wärme durch reversible thermochemische Prozesse gespeichert, ist keine Isolierung erforderlich. Eine chemische Reaktion zweier Reaktionspartner, z.B. ein fester Absorber und ein flüssiges oder gasförmiges Sorbat, setzt Wärme frei. Wird dem System anschließend Wärme hinzugefügt, trennen sich beide Reaktionspartner wieder und können separat gelagert werden. Das bedeutet, dass Wärme ohne Verluste gespeichert werden kann, solange die Reaktionspartner nicht zusammengebracht werden. [4, 5]

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Ein gängiges Beispiel, welches zu den thermochemischen Wärmespeichern gezählt wird, allerdings basierend auf physikalischen Bindungskräften, ist die Adsorption von Wasser. Das Adsorbent, beispielsweise Zeolith oder Silica Gel, bindet auf seiner Oberfläche Wassermoleküle und dabei wird die Bindungsenhalpie in Form von Wärme freigegeben. Zeolithe werden zurzeit in Geschirrspülmaschinen verbaut, um Wärme während des Waschprozesses zu speichern und für die Trocknung freizugeben.

Genau wie Adsorptionsprozesse zählen auch Absorptionsprozesse zum Begriff thermochemischer Speicher. Salzhydrate wie Lithiumbromid, Calciumclorid, Magnesiumclorid, Magnesiumsulfat und viele weitere absorbieren Wasser in ihren kristallinen Strukturen. Dabei lagert sich das Wassermolekül in freien Plätzen des Kristalls ein und Absorptionswärme wird freigegeben. Absorptionsprozesse eignen sich im Fahrzeugbau gut für Anwendungen im Kühlmittel- oder Ölkreislauf, da sie in einem flexiblen Bereich um 100°C angewendet werden können, was der Temperatur des Motorkühlmittels entspricht. [4]

Bekannte Vertreter für Wärmespeicher basierend auf chemischen Bindungskräften sind Hydrat- oder Carbonatreaktionen mit Magnesiumoxid (MgO/H_2O; MgO/CO_2) oder Calciumoxid (CaO/H_2O; CaO/CO_2). Diese Reaktionssysteme werden für Hochtemperaturanwendungen meist in größerem Maßstab zur saisonalen Wärmespeicherung oder in Kraftwerken eingesetzt. In der Fahrzeugtechnik könnten sie im Abgasstrang Verwendung finden.

1.2 Wärmemanagement im Fahrzeug

Wird das Fahrzeug bezüglich seiner Wärmeströme als System, welches Wärme mit der Umgebung austauschen kann, betrachtet, lassen sich Wärmequellen und Wärmesenken erkennen. Bei Fahrzeugen mit Verbrennungsmotor stellt im konstanten Betriebszustand die Verbrennung die größte Wärmequelle dar. Weitere Wärmequellen kommen durch Reibung von bewegten Teilen zustande (z.B.: Reibungen in Rolllagern an den Rädern, Gleitreibung der Kolben, Bremsbackenreibung,...)

Um das Gleichgewicht im System aufrecht zu erhalten, werden Wärmesenken benötigt, die in der Lage sind, die gesamte entstandene Wärme abzuführen. Die Verbrennungswärme wird zu einem Teil direkt übers Abgas abgeführt. Zu einem anderen Teil wird sie über das Kühlmittel und Motoröl abgeführt und mittels Kühler an die Umgebung, als eigentliche Wärmesenke, abgegeben. Andere Wärmequellen wie z.B. warme Bremsbacken, werden

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

direkt durch die Umgebungsluft gekühlt.

Heat Pipes, welche ebenfalls eine Möglichkeit zum Wärmetransport darstellen, können auch in Fahrzeugen zur Anwendung kommen. Eine etablierte Technologie sind mit Natrium gefüllte Auslassventile. Im Gegensatz zu Einlassventilen werden sie nicht durch einen kühlen Gasstrom gekühlt. Das flüssige Natrium im Ventilschaft nimmt Wärme vom Ventilteller auf und transportiert sie mittels der Schwingbewegung an das Ventilschaftende. [6, 7]

Ohne Schwingbewegung oder anderer mechanischer Energiezufuhr arbeiten Loop Heat Pipes. Sie transportieren durch Verdampfung bzw. Kondensation eines Arbeitsmediums im geschlossenen System große Wärmemengen bei kleinen Temperaturdifferenzen rein passiv. Sie zeichnen sich durch ihre kompakte Bauweise und Verzicht auf eine Energiezufuhr zur Arbeitsmittelumwälzung aus. Loop Heat Pipes eignen sich beispielsweise zur Kühlung von elektronischen Hochleistungskomponenten wie Batterien von Elektrofahrzeugen. [8]

Wärmespeicher kommen dann zum Einsatz, wenn der örtlichen Dimension noch eine zeitliche hinzugefügt wird. Wird Wärme zu einem Zeitpunkt benötigt, an dem sie nicht bereitgestellt werden kann, kann diese Zeitdauer mit Wärmespeichersystemen überbrückt werden. Dies ist vor allem beim Kaltstart der Fall, wo Fahrzeugkomponenten erst auf Betriebstemperatur gebracht werden müssen, um mit bestem Wirkungsgrad zu funktionieren. Eine Speicherung stellt Wärme für einen späteren Einsatz bereit.

1.3 Zielsetzung

In dieser Arbeit werden thermochemische Wärmespeicher zur Emissions- und Verbrauchsreduktion in Fahrzeugen mit Verbrennungsmotor behandelt. Es werden die verschiedenen gängigen und zukünftigen Wärmespeichertechnologien erläutert und auf deren Funktionsmechanismus eingegangen, sowie ein Überblick über die möglichen Einsatzorte im Fahrzeug gegeben.

Im Zuge eines Forschungsprojekts wird ein Wärmespeichersystem für die Anwendung im Kühlmittelkreislauf zur Warmlaufverkürzung entwickelt. Es werden Detailoptimierungen vorgenommen und deren Verbesserungspotential dargestellt. Die Ergebnisse der Versuche zeigen auf, was gegenüber theoretisch erreichbaren Energie- und Leistungsdichten in der Praxis umgesetzt werden kann und was in weiterer Folge für Anwendungsbereiche im Fahrzeug möglich ist.

Mit dem entwickelten Wärmespeichersystem soll gezeigt werden, ob und wie

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

thermochemische Wärmespeicher in Fahrzeugen eingesetzt werden können, um in erster Linie den Kraftstoffverbrauch und die damit verbundenen Emissionen zu reduzieren.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

2 Technische Wärmespeicher

Wärmespeichersysteme können, abhängig von der Technologie, eine bestimmte Wärmemenge über eine bestimmte Zeit speichern. Systemgrößen variieren dabei von kleinen Einheiten bis hin zu großen Anlagen sowie von Kurzzeitspeicher zu Saisonalspeicher. Im Allgemeinen sind hohe Energie- und Leistungsdichten sowie geringe thermische Verluste wünschenswert.

Vom thermodynamischen Standpunkt aus handelt es sich um ein System, dessen Gleichgewicht nur durch Ändern der Energiekoordinate U_i (innere Energie), jedoch nicht durch Ändern der Arbeitskoordinate V_i (Volumen), beeinflusst wird. Die innere Energie ist demnach die einzig relevante Zustandsfunktion und ist im Anwendungsfall abhängig von der Temperatur und dem Druck. [9, 10]

Wärmespeicher können wie folgt klassifiziert werden:

- Temperaturlevel: Niedrig-, Mittel- oder Hochtemperaturspeicher
- Speicherdauer: Kurz-, Mittel- oder Langzeitspeicher
- Speichermedium: z.B.: Wasser, Salz, Sand,...
- Wirkprinzip: sensibel, latent oder thermochemische Wärmespeicherung

Im wissenschaftlichen Bereich werden Wärmespeicher nach dem Wirkprinzip eingeteilt. Ein Überblick ist in Abbildung 2.1 gegeben.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

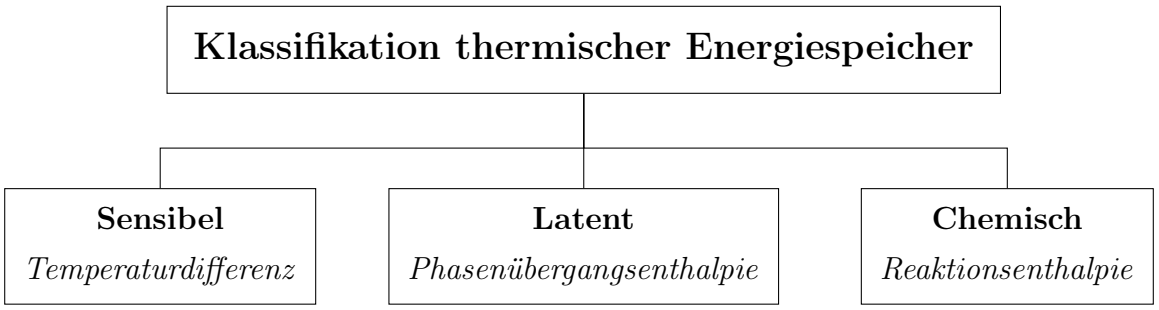


Abbildung 2.1: Wärmespeicher nach Wirkprinzip klassifiziert. Der für den Speicher charakteristische Parameter ist kursiv angeschrieben. [11]

2.1 Sensible Wärmespeicher

Sensible Wärmespeicher können durch Temperaturänderung des Speichermediums Wärme aufnehmen oder abgeben. Werden sie geladen, erhöht sich deren Temperatur. Durch Entnahme oder Verluste sinkt die Temperatur. Für die speicherbare Energiemenge Q sind drei Faktoren wichtig:

- Die Masse m des Speichermediums in kg
- Die spezifische Wärmekapazität $c_p(p,T)$ des Speichermediums in kJ kg $^{-1}$ K $^{-1}$
- Die Differenz ΔT zwischen minimaler T_{min} und maximaler Arbeitstemperatur T_{max} in K

Bei konstantem Druck ($p = const.$) kann die speicherbare Energiemenge Q laut Gleichung 2.1 ermittelt werden.

$$Q = m \int_{T_{min}}^{T_{max}} c_p \, dT \tag{2.1}$$

Zu beachten ist dabei, dass die spezifische Wärmekapazität $c_p(p,T)$ je nach Temperatur und Druck des Systems in einem bestimmten Bereich variiert. Diese Abhängigkeit wird in Anwendungsfällen fast immer vernachlässigt, da die Variation im Verhältnis zu der Größe der spezifischen Wärmekapazität gering ausfällt. Sie wird in der Literatur für einen bestimmten Temperaturbereich bei atmosphärischem Druck angegeben. [12] Mit der Wärmekapazität als Konstante ergibt sich:

$$Q = m \cdot c_p \cdot \Delta T \tag{2.2}$$

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

Tabelle 2.1 zeigt Beispiele für sensible Speichermedien. Obwohl die speicherbare Wärme von der Masse des Mediums abhängt, wird zur Kategorisierung oft die volumetrische Wärmekapazität verwendet. Dies kommt daher, dass sensible Speichersysteme in der Vergangenheit hauptsächlich für Anwendungen konzipiert wurden, bei denen der Platzbedarf eine größere Rolle als die Masse spielt.

Tabelle 2.1: Sensible Speichermedien [13]

Medium	Temperaturbereich (°C)	vol. Wärmekap. (kJ/m^3K)
Wasser	0–100	4175
Kies, Sand	0–800	1278–1420
Granit	0–800	2062
Beton	0–500	1672–2074
Ziegelstein	0–1000	1176–1596
Eisen	0–800	3655
Wärmeträgeröl	0–400	1360–1620
Salzschmelze[1]	150–450	1970–1725
Natrium	100–800	925–750

Wasser mit einer relativ hohen spezifischen Wärmekapazität (volums- sowie massenbezogen, $c_p = 4,182$ kJ/kgK bei 20°C) ist demnach ein guter sensibler Wärmespeicher. [14, S.83]

Im Fahrzeugbau wurde ein möglicher Einsatz von Kühlmittel als sensibler Wärmespeicher schon früh untersucht. Dabei gilt als vielversprechend heißes Kühlmittel eines Betriebszyklus in einem separaten isolierten Behälter zu speichern und bei Motorkaltstart mit dem kühlen Kühlmittel auszutauschen. [15]

Der Toyota Prius II wird in den USA seit Beginn seiner Vermarktung in 2003 serienmäßig mit solch einem Wärmespeichersystem, genannt CHSS (coolant heat storage system), ausgestattet. In Europa ist diese Ausstattung wegen anderer Abgasvorschriften nicht vorhanden und auch nicht nachrüstbar. Das Wärmespeichersystem verbessert Warmlaufemissionen und Innenraumkomfort bei Kaltstart. [16, S.251]

[1] $53KNO_3 + 40NaNO_2 + 7NaNO_3$

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

2.2 Latente Wärmespeicher

Latente Wärmespeicher nehmen Wärme im Zuge einer Phasenumwandlung auf oder geben diese ab. Die Temperatur bleibt dabei praktisch konstant. Wärmespeichersysteme dieser Art führen meist eine Umwandlung von fest zu flüssig oder umgekehrt aus volums- und drucktechnischen Gründen durch. Die speicherbare Wärme Q hängt von der Masse m und der Phasenumwandlungsenthalpie Δh ab. Beim Zuführen oder Entnehmen einer höheren Wärmemenge Q als die Phasenumwandlungsenthalpie Δh ändert sich die Temperatur des Mediums und der sensible Speicheranteil wird hinzugefügt oder entzogen. Der Zusammenhang ergibt sich laut Gleichung 2.3. Der sensible Anteil wird, aufgrund der unterschiedlichen Wärmekapazität je Aggregatszustand, für die flüssige bzw. feste Phase getrennt angeschrieben. [17]

$$Q = m \cdot (\Delta h + c_{p,s} \cdot (T_{min} - T_h) + c_{p,f} \cdot (T_h - T_{max})) \tag{2.3}$$

Dabei ist:

- $c_{p,s}$ spezifische Wärmekapazität des festen Zustandes (kJ kg $^{-1}$ K $^{-1}$)
- $c_{p,f}$ spezifische Wärmekapazität des flüssigen Zustandes (kJ kg $^{-1}$ K $^{-1}$)
- T_h Phasenumwandlungstemperatur (K)

Die Anforderungen an Speichermedien sind unter anderem eine hohe Phasenumwandlungsenthalpie, gute thermische Leitfähigkeit, geringe Volumenänderung bei Phasenübergang, sowie keine Entmischung bei Gemischen im flüssigen Zustand. Meist werden Salze oder Salzmischungen als Speichermedium eingesetzt, sowie Salz-Wasser Mischungen, also Salzhydrate. Dabei ist es besonders wichtig, dass das Salz sich nicht absetzt und sich das Wasser darüber ablagert. Je nach Anwendungstemperatur kann das passende Salz gewählt werden. [14, S.97] [18]

2.3 Thermochemische Wärmespeicher

Thermochemische Wärmespeicher nutzen die Reaktionsenergie von chemischen Reaktionen aus. Sie verfügen über eine theoretisch sehr hohe Energiedichte und können Wärme über langen Zeitraum ohne Verluste speichern. Sie bestehen aus zwei Komponenten. Die Energie, die benötigt wird um Beide zu trennen stellt die gespeicherte Energie Q dar. Werden die Komponenten zusammengeführt, wird die Wärmeenergie wieder freigegeben. Dabei sind reversible Prozesse zu verstehen. Die gespeicherte

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

Wärmeenergie hängt von der Masse m der Reaktionspartner und der spezifischen Reaktionsenthalpie h_r ab. Diese ist wiederum von Druck und Temperatur beeinflussbar. [17]

$$Q = m \cdot h_r(p, T) \tag{2.4}$$

Thermochemische Energiespeicher bieten sehr hohe Energiedichten, sind aber aufgrund ihrer Systemkomplexität durch Reaktorauslegung und die Handhabung von zwei Komponenten in der Praxis kaum vertreten. Des Weiteren sind deren Reaktionskinetik und die Zyklenstabilität noch aktueller Stand der Forschung. Dennoch bergen sie viel Potential als Speicher mit hoher Energie- und Leistungsdichte und sind deshalb für mobile Anwendungen im Fahrzeugbau besonders interessant.

2.3.1 Thermochemischer Reaktionsablauf

Im Folgenden werden die Abläufe von Gleichgewichtsreaktionen mit zwei Reaktionspartner betrachtet. Die Charakterisierung dieser wird benötigt, um die für den Anwendungsfall passende Reaktion zu bestimmen.

Die freie Enthalpie (oder Gibbs-Energie) ΔG gibt an, in welche Richtung eine Gleichgewichtsreaktion bei konstanter Temperatur und Druck abläuft. Man spricht von einer exergonen Reaktion, wenn das Gleichgewicht auf der Produktseite der Reaktion liegt und die freie Enthalpie negativ ist ($\Delta G < 0$). Die Reaktion läuft spontan[2] ab. Ist die freie Enthalpie jedoch positiv, läuft die Reaktion endergon ab, das Gleichgewicht befindet sich auf der Eduktseite ($\Delta G > 0$). Dabei verläuft die Hinreaktion nicht mehr spontan ab und für einen Ablauf muss Arbeit aus der Umgebung hinzugefügt werden. Das System befindet sich im Gleichgewicht, wenn die freie Enthalpie gleich Null ist ($\Delta G = 0$).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{2.5}$$

Betrachtet man die Gibbs-Helmholtz-Beziehung (Gleichung 2.5) und nimmt ein adiabates System an ($\Delta H = 0$), ist die einzige Bedingung, dass der Vorgang ablaufen kann, dass die Entropieänderung größer Null ist ($\Delta S > 0$). Es handelt sich in diesem Fall um einen Vorgang, der keine Wärme freigibt oder benötigt. Dies kann beispielsweise das Schmelzen von Eis in einem abgeschlossenen System oder die Vermischung von

[2] In der Chemie gilt eine Reaktion als spontan wenn sie ohne fremde Hilfe in eine bestimmte Richtung abläuft. Der Begriff „spontan“ gibt dabei keine Auskunft über die Reaktionsgeschwindigkeit.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

Komponenten sein. Da die Entropieänderung ΔS positiv ist, handelt es sich um einen irreversiblen Vorgang. Der Vorgang kann nur rückgängig gemacht werden, wenn ein zweites System Entropie aufnimmt.

Wird nun nicht mehr von einem adiabaten System gesprochen und das System kann Wärme austauschen, muss zusätzlich die Enthalpieänderung ΔH erfasst werden. Dabei unterscheidet man exotherme ($\Delta H < 0$) und endotherme ($\Delta H > 0$) Reaktionen.

Um die Zusammenhänge zu verdeutlichen kann die Entropiebilanz der Gibbs-Helmholtz-Beziehung gegenübergestellt werden. Für Reaktionen bei konstanter Temperatur und Druck wird die Entropiebilanz laut Gleichung 2.6 angeschrieben. Ist die Entropieänderung des Systems ΔS nicht gleich der Entropieänderung der Umgebung $\Delta S_{Umgebung}$, entsteht eine allgemeine oder gesamte Entropieänderung ΔS_{ges}. Die Reaktion an sich ist in diesem Fall irreversibel.

$$\Delta S_{ges} = \Delta S + \Delta S_{Umgebung} \tag{2.6}$$

Ferner kann die Entropieänderung der Umgebung $\Delta S_{Umgebung}$ bei einem isothermen Prozess mit der Wärmeauf- oder Wärmeabnahme Q des Systems berechnet werden. Läuft die Reaktion bei konstantem Druck ab, entspricht die Wärme Q der Enthalpieänderung der Reaktion ΔH.

$$\Delta S_{Umgebung} = \frac{-Q}{T} = \frac{-\Delta H}{T} \tag{2.7}$$

Durch Einsetzen in Gleichung 2.6 und Multiplikation mit $-T$ ergibt sich:

$$-T\Delta S_{ges} = \Delta H - T\Delta S \tag{2.8}$$

Wird Gleichung 2.8 mit Gleichung 2.5 subtrahiert, ergibt sich für die gesamte Entropieänderung S_{ges} ein direkter Zusammenhang mit der freien Enthalpie:

$$\Delta G = -T\Delta S_{ges} \tag{2.9}$$

Bei genauer Betrachtung wird klar, dass eine präzise Definition der Systemgrenze entscheidend ist. Ein Wärmespeichersystem muss in der Anwendung reversibel funktionieren, damit eine zyklische Verwendung gegeben ist. Die Systemgrenze schließt dabei das zu erwärmende Medium mit ein. Es erfolgt kein Wärmeaustausch außerhalb dieser Abgrenzung. Ist jedoch eine Reaktion nach der Gibbs-Helmholtz-Beziehung reversibel, wäre die Änderung der freien Energie gleich Null ($\Delta G = 0$). Dies ergibt sich,

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

da die Enthalpiedifferenz der Entropiedifferenz des Systems entsprechen muss, um keine Entropieänderung in der Umgebung zu verursachen (siehe Gleichung 2.9).

Für die Anforderungen an chemischen Reaktionen für Wärmespeicher geht jedoch hervor, dass die Reaktion exotherm ($\Delta H < 0$) und exergon ($\Delta G < 0$) verlaufen muss. Dies ist möglich, da die Systemgrenze beim Betrachten der Reaktion das zu erwärmende Medium nicht einschließt. Die Reaktion alleine betrachtet ist bei konstanter Temperatur und Druck daher irreversibel. Sie gibt Wärme ab und in der Umgebung[3] kommt es aufgrund dieser Wärmeänderung ebenfalls zu einer Entropieänderung. Die Reaktion ist somit nur dann umkehrbar, wenn Wärme hinzugefügt wird, was nur durch eine Änderung der Temperatur der Umgebung ermöglicht wird und was in der realen Anwendung in Wärmespeichersystemen bei dieser Systemgrenzendefinition auch möglich ist. [9] [19, S.791] [20]

2.3.2 Systemgrenzen im Anwendungsfall

Im Anwendungsfall werden die Grenzen der Wärmespeichersysteme üblicherweise in zwei Kategorien definiert. Es wird zwischen geschlossenen und offenen Systemen unterschieden.

Geschlossene Systeme

Die Grenzen eines geschlossenen Systems sind materieundurchlässig und sind zur Umgebung klar getrennt. Ein Massenaustausch mit der Umgebung findet nicht statt. Der Austausch der Wärme über die Systemgrenze kann demnach nicht durch Stofftransport erfolgen und wird üblicherweise durch Wärmeleitung realisiert. Geschlossene Systeme haben dadurch den Vorteil, dass die verwendeten Materialien bzw. Stoffkombinationen nicht in Kontakt mit der Umwelt gebracht werden und sich der Systemdruck nicht am Umgebungsdruck orientiert, sondern beliebig einstellen lässt. Dies bedeutet eine Flexibilität hinsichtlich der Reaktionspartnerwahl. Auch ungewollte Stoffe (z.B. Luft) können ausgeschlossen werden.

Eine Herausforderung in der Fertigung stellt die materieundurchlässige Systemgrenze dar, die, falls für den Anwendungsfall erforderlich, Druckunterschiede standhalten bzw. vakuumdicht sein muss. [21]

[3] In diesem Zusammenhang ist mit Umgebung das zu erwärmende Medium gemeint, da sich dieses außerhalb der Systemgrenze befindet.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Offene Systeme

Offene Systeme sind nicht von der Umgebung getrennt, ihre Grenzen sind materiedurchlässig. Reaktanden können zu oder abgeführt werden und neben den Reaktionspartnern können auch Komponenten aus der Umgebung (z.B. Luft oder Feuchte) die Reaktion beeinflussen. Wärme kann zusätzlich durch Stofftransport über die Systemgrenzen übertragen werden. Ein offenes System schränkt jedoch in der Wahl der Wärmespeichermaterialien ein. Einerseits ist der Systemdruck, welcher sich weitgehend aus dem Umgebungsdruck ergibt, nicht mehr frei einstellbar. Die Wahl der Wärmespeicherreaktion orientiert sich demnach am Umgebungsdruck. Des Weiteren müssen die eingesetzten Reaktanden mit der Umwelt verträglich sein. [21]

2.3.3 Unterteilung in Bindungskräfte

Thermochemische Wärmespeicher können nach Art deren Bindungskräfte unterteilt werden, wie in Abbildung 2.2 dargestellt. Es werden Sorptions- und Dissoziationsprozesse sowie katalytische Reaktionen unterschieden.

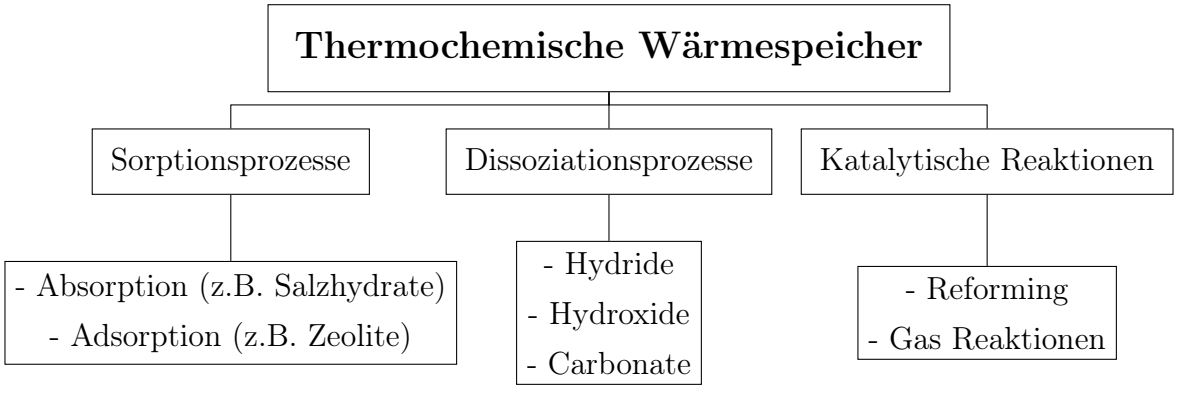


Abbildung 2.2: Thermochemische Wärmespeicherprozesse

Sorptionsprozesse

Sorptionsprozesse sind vielmehr physikalische Vorgänge. Da die Zuordnung zu thermochemischen Wärmespeicher jedoch allgemein üblich ist, wird dies hier auch so gehandhabt. Sie können weiter in Adsorptions- und Absorptionsprozesse eingeteilt werden.

Die bekanntesten Vertreter für Adsorptionsmaterialien (auch Adsorbens) sind Zeolith und Silicagel. Als zweiter Reaktionspartner ist meist Wasser üblich. Dieses wird an

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

der Oberfläche des Adsorbens gebunden, was zur Freisetzung der Adsorptionsenthalpie in Form von Wärme führt. Ein wichtiges Kriterium ist die spezifische Oberfläche des Adsorbens. Je mehr Wasser angelagert werden kann, desto größer ist die speicherbare Energie. Diese hängt außerdem von der Bindungsenergie ab, welche der Adsorptionsenthalpie minus der Verdampfungsenthalpie entspricht. Bestimmte Adsorbentien können viel Wasser aufnehmen und trotzdem wenig Wärme freigeben, da das Wasser oft sehr schwach gebunden ist.

Absorptionsmaterialien nehmen das Sorbat (z.B. Wasser) interkristallär auf. Sie lagern Wassermoleküle in deren Strukturen ein und geben Wärme in der Größe von der Bindungsenthalpie frei. Diese Anlagerung von Wasser im Kristallgitter wird Hydratation genannt. Bekannte Vertreter sind Salze wie z.B.: Lithiumbromid oder Calciumchlorid. [22, S.568]

Dissoziationsprozesse

Dissoziationsprozesse sind chemische Reaktionen, die wie auch Sorptionsprozesse reversibel ablaufen. Meist reagiert ein festes Speichermaterial mit einem flüssigen oder gasförmigen Reaktionspartner wie z.B. Wasser, Wasserstoff oder Kohlendioxid. Im Falle von Wasser als Reaktionspartner wird von einer Hydratisierung gesprochen, also eine chemische Reaktion, bei der Wassermoleküle unter Bruch einer $H - O$ Bindung an ein Substrat addiert werden. Die Addition von Wasserstoff an andere chemische Elemente oder Verbindungen wird Hydrierung genannt. [22, S.567]

Katalytische Reaktionen

Katalytische Reaktionen benötigen eine Aktivierungsenergie für den Ablauf der Reaktion. Bekannte Beispiele sind Gasspaltungen. Die Dampfreformierung von Methan (Gleichung 2.10) läuft bei 690°C und die Spaltung von Ammoniak zu Stickstoff und Wasserstoff (Gleichung 2.11) bei 195°C ab. Der Druck beträgt dabei jeweils 1bar absolut. Nachteilig ist außerdem der hohe Volumenbedarf für die gasförmigen Komponenten. Deshalb eignen sie sich in erster Linie nicht für einen Einsatz im Fahrzeugbau. [23]

$$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2 \tag{2.10}$$

$$2NH_3 \leftrightarrow N_2 + 3H_2 \tag{2.11}$$

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

3 Stand der Technik thermochemischer Wärmespeicherprozesse

Im folgenden Kapitel werden für die Anwendung in der Fahrzeugtechnik relevante Prozesse beschrieben, die auf thermochemischen Reaktionen basieren. Dazu zählen einerseits Salzhydrate als Absorptionsspeicher, welche bei Temperaturen um 100°C im Kühlmittelkreislauf eingesetzt werden können. Andererseits bietet der Abgasstrang eine Möglichkeit zur Integration eines Wärmespeichers, welcher beispielsweise Abgasnachbehandlungskomponenten wie den Katalysator vorheizen könnte. Bei diesen vergleichsweise hohen Temperaturen würden sich Zeolithe als Adsorptionsspeicher und Metalloxide in Kombination mit Dissoziationsprozessen anbieten.

3.1 Sorptionsmechanismus

Sorptionsmechanismen sind, je nach Bindungsart des Sorbats am Sorbent, unterteilt in Adsorption und Absorption. Abbildung 3.1 repräsentiert die verschiedenen Stufen der Sorption am Beispiel der Einlagerung eines Wasserstoffmoleküls in ein Metall.

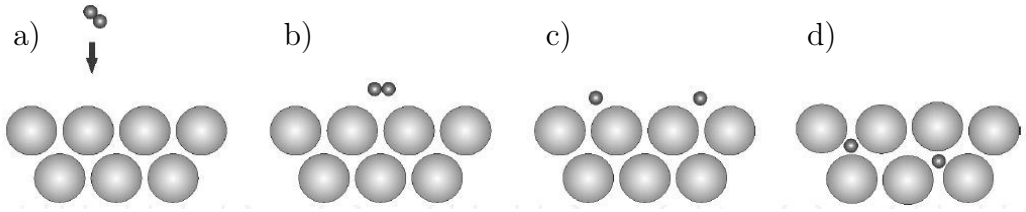


Abbildung 3.1: Reaktion eines H_2 Moleküls mit einem Speichermaterial. a) H_2 Molekül nähert sich der Metalloberfläche b) Interaktion des H_2 Moleküls durch Van der Waals Kräfte (physisorbierter Zustand) c) chemisorbierter Wasserstoff nach Dissoziation d) Diffusion in die Gitterstruktur des Metalls [24]

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

In der ersten Stufe wird das Wasserstoffmolekül physisorbiert und nur durch Van der Waals Kräfte am Metall gehalten (Abbildung 3.1 b)). Dies geschieht unter Wärmefreisetzung durch Adsorptionsenthalpie. Teilt sich das Wasserstoffmolekül in seine Atome auf, werden neue Bindungen mit der Metalloberfläche eingegangen - Wasserstoff wird chemisorbiert (Abbildung 3.1 c)).

Die Van der Waals Wechselwirkungen mit denen das Molekül an die Oberfläche gebunden ist, sind im Allgemeinen schwächer als chemische Bindungen. Die Adsorptionsenhalpie ist daher bei der Physisorption geringer als bei der Chemisorption und läuft demnach zuerst ab. Zu beachten ist außerdem, dass reine Chemisorption nicht immer reversibel sein muss, da die Molekularstur des Adsorbats verändert wird. [25, S.947]

Nach Physisorption und Chemisorption kann es noch zur Absorption der Wasserstoffatome kommen, indem sie ins Metallinnere vordringen und sich im Metallgitter einlagern (Abbildung 3.1 d)). Durch die Einlagerung bzw. Absorption entsteht eine Phase der festen Lösung, welche anfänglich als α-Phase bezeichnet wird. Dabei dehnt sich die Metallstruktur proportional mit der Wasserstoffkonzentration aus. Wird die Sättigung erreicht, formt sich eine Hydridphase, die β-Phase. Beide Phasen können nebeneinander existieren (Abbildung 3.2).

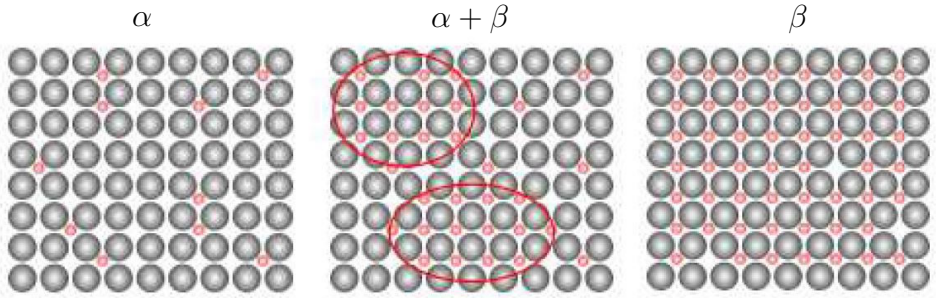


Abbildung 3.2: Die α-Phase ist die der festen Lösung, die β-Phase die Hydridphase. Innerhalb der Zwei-Phasen-Region ($\alpha - \beta$) existieren die Phase der festen Lösung und die Hydridphase nebeneinander [24]

Der zeitlichen Ablauf der Reaktion wird bei Sorptionsprozessen mit einem Kinetikmodell beschrieben. Ein viel vertretenes Modell ist jenes einer pseudo-ersten Ordnung. Theoretisch handelt es sich bei Sorptionsprozessen um eine Reaktion zweiter Ordnung, da zwei Reaktanden zu einem Produkt reagieren. Jedoch folgt die Reaktion den Gesetzmäßigkeiten einer ersten Ordnung, wenn ein Reaktionspartner im deutlichen Überschuss vorhanden ist, wie beispielsweise das Sorbat. [26–28]

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

Die von Lagergren [28] schon im Jahr 1898 postulierte und für Sorptionsprozesse angewendete Reaktionsgleichung lautet:

$$\frac{dn}{dt} = k_a(n_{max} - n) \tag{3.1}$$

mit:

$$n(t \to \infty) = n_{max} \tag{3.2}$$

Dabei ist:

n	sorbierte Stoffmenge zur Zeit t (mol)
n_{max}	maximal möglich sorbierte Stoffmenge (mol)
k_a	Geschwindigkeitskoeffizient (s^{-1})

Die Integration zwischen den Grenzen $n = 0$ und $n = n$ bzw. $t = 0$ und $t = t$ ergibt:

$$ln\left(\frac{n_{max} - n}{n_{max}}\right) = -k_a \cdot t \tag{3.3}$$

bzw. nach der sorbierten Stoffmenge n aufgelöst:

$$n = n_{max}(1 - e^{-k_a t}) \tag{3.4}$$

Daraus ist zu erkennen, dass die sorbierte Stoffmenge sich mit fortschreitender Zeit in einem exponentiellen Verlauf der maximal möglich sorbierten Stoffmenge nähert. Dies bedeutet weiter, dass eine vollständige Sorption erst bei einer unendlich großen Zeitdauer erreicht werden kann.

Der Geschwindigkeitskoeffizient k_a kann weiters durch den Ansatz von Arrhenius ausgedrückt werden. Er ist von der Temperatur abhängig. (Gleichung 3.5)

$$k_a = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \tag{3.5}$$

Dabei ist:

A	präexponentieller Faktor (s^{-1})
E_A	Aktivierungsenergie der Reaktion (J mol^{-1})
R	universale Gaskonstante (8,314 J K^{-1} mol^{-1})
T	Temperatur (K)

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

Damit die Reaktion ablaufen kann, muss die Aktivierungsenergie E_A überschritten werden. Ist diese sowie der präexponentielle Faktor A bekannt, können der Geschwindigkeitskoeffizient je Temperatur und die zeitabhängige absorbierte Stoffmenge bestimmt werden.

Die Aktivierungsenergie E_A und der präexponentielle Faktor A können durch Versuchsabläufe bei unterschiedlichen Temperaturen ermittelt werden. Der präexponentielle Faktor A ist in einem gewissen Rahmen temperaturabhängig. Für die meisten Belange zeigt sich jedoch eine hinreichende Genauigkeit, bei seiner Annahme als Konstante. [29]

3.2 Adsorptionsprozess

Wie beschrieben ist die Adsorption als erster Teilprozess der Sorption zu verstehen. Beispielsweise eignet sich Zeolith aufgrund seiner Gitterstruktur und der hohen spezifischen Oberfläche als typisches Adsorbat für Adsorptionsprozesse von gasförmigen (bzw. verdampften) Medien. Häufig wird er verwendet um feuchte Luftströme zu trocknen. Wasserdampfmoleküle werden dabei von Zeolith aufgenommen und Wärme wird an die Umgebung abgegeben. Dabei kommt es zu einer Physisorption, die chemische Struktur der Wassermoleküle wird nicht verändert. Der Prozess ist reversibel. (siehe Abbildung 3.3)

Zeolithe können verschiedene Sorbate aufnehmen, jedoch ist das System Zeolith-Wasser am weitgehendsten erforscht. Es ist umweltverträglich und nicht giftig. Kommerzielle Zeolithe sind Aluminosilikat Zeolithe der Typen 4A, 13X und Y. Sie werden zur Trocknung in der Prozesschemie oder als Katalysator angewandt.

Diese Zeolithe sind stark hydrophil, was ein großes gravimetrisches Aufnahmevermögen von Wassermolekülen erlaubt. Sie zeichnen sich durch hohe Adsorptions- bzw. Desorptionswärme, hohe strukturelle Stabilität und eine hohe Zyklenanzahl aus. Das bedeutet weiterhin, dass sie eine hohe Regenerationstemperatur im Bereich von 150°C bis 300°C benötigen, um Wasser effektiv zu desorbieren. Die Anwendung im Kühlmittelkreislauf des Fahrzeugs ist daher wenig sinnvoll, jedoch im Abgasstrang interessant. [30]

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

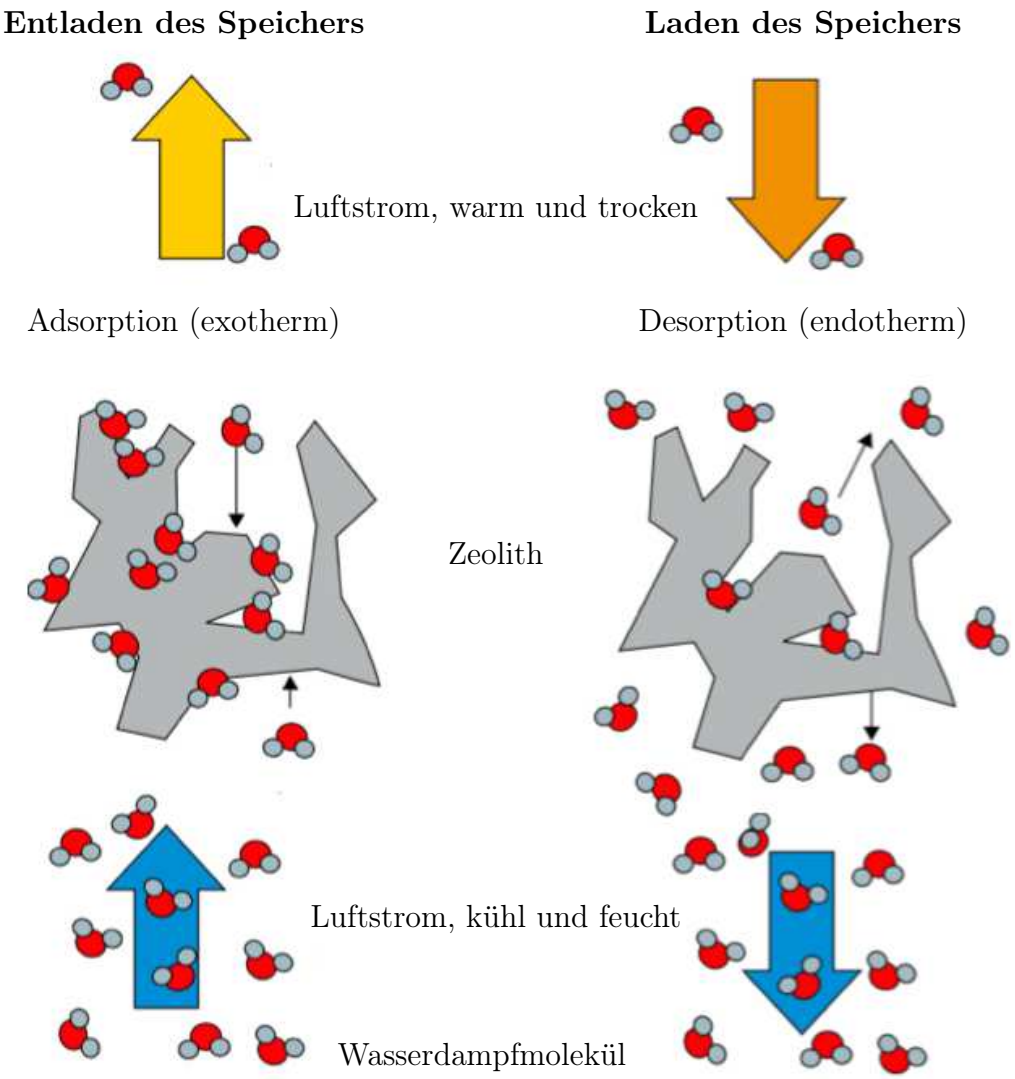


Abbildung 3.3: Trocknung feuchter Luft mit Zeolith [22]

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

3.2.1 Adsorptionswärme

Die freigegebene Adsorptionsenthalpie ΔH steht mit dem Adsorber-Adsorbat Potential Φ bei geringer Bedeckung in direkter Verbindung.

$$\Delta H = \Phi - RT + f(T) \tag{3.6}$$

Dabei ist $f(T)$ eine Funktion der Temperatur vom adsorbierten Molekül und R die ideale Gaskonstante. Für ideale Gase gilt: $f(T) = 3RT/2$.

Daraus folgt, dass die Adsorpitonsenthalpie von der Temperatur und dem Adsorber-Adsorbat Potential abhängig ist. [31, 32]

$$\Delta H = \Phi + RT/2 \tag{3.7}$$

3.2.2 Intermolekulares Potential

Bei Physisorption setzt sich das Adsorber-Adsorbat Potential wie folgt zusammen:

$$\Phi = \Phi_D + \Phi_R + \Phi_{Ind} + \Phi_{F\mu} + \Phi_{\dot{F}Q} \tag{3.8}$$

Dabei ist:

- Φ_D Dispersionsenergie (van der Waals Kraft) (J)
- Φ_R Abstoßungsenergie im Nahbereich (J)
- Φ_{Ind} Interaktion zwischen elektrischem Feld und induziertem Dipol (Induktionsenergie) (J)
- $\Phi_{F\mu}$ Interaktion zwischen elektrischem Feld und permanenten Dipol (J)
- $\Phi_{\dot{F}Q}$ Interaktion zwischen Feldgradient $\dot{F}$ und einem Quadrupol mit Quadrupolmoment Q (J)

Die ersten beiden Faktoren, die nichtspezifischen Interaktionen, $(\Phi_D + \Phi_R)$ interagieren in allen Adsorber-Adsorbat Systemen. Ihre Summe wird Lennard-Jones Potential Φ_{LJ} genannt. Die letzten drei Faktoren, die elektrostatischen Interaktionen, $(\Phi_{Ind} + \Phi_{F\mu} + \Phi_{\dot{F}Q})$ haben ihren Ursprung hauptsächlich aufgrund von Ladungen auf der Oberfläche des Feststoffs (Oberfläche des Adsorbers). [32–34]

Betrachtet man nur das Lennard-Jones Potential, tritt Adsorption auf wenn sich zwei Teilchen nähern und anschließend in einem Gleichgewichtszustand zum Liegen kommen. Das Lennard-Jones Potential ist die Summe der Dispersionsenergie Φ_D (Anziehung) und

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

der Abstoßungsenergie Φ_R zwischen zwei Molekülen und ist in Abbildung 3.4 als Funktion des Abstandes zueinander dargestellt. Ein Adsorbat kommt in dem Abstand zu seinem Absorber zu liegen, bei dem das Lennard-Jones Potential im Gleichgewicht ist ($\Phi_{LJ} = 0$). [32, 33]

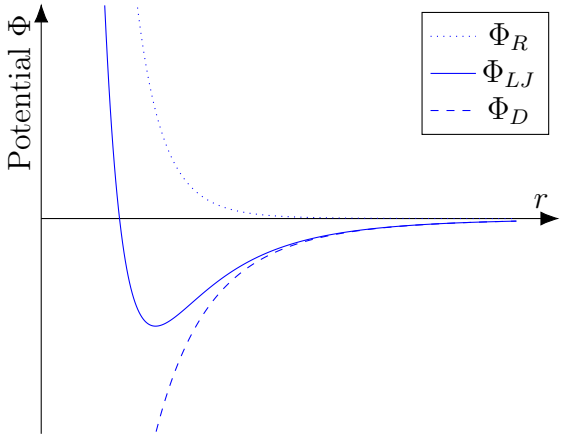


Abbildung 3.4: Lennard-Jones-Potential abhängig vom Abstand r der Teilchen. ($\Phi_{LJ} = \Phi_D + \Phi_R$).

Der Dispersions- und Abstoßungsanteil des Lennard-Jones-Potential ist direkt abhängig vom Abstand der interagierenden Teilchen (siehe Gleichung 3.9 und 3.10).

$$\Phi_D = -\frac{A}{r^6} \tag{3.9}$$

$$\Phi_R = +\frac{B}{r^{12}} \tag{3.10}$$

Dabei sind A und B Konstanten und r ist die Distanz zwischen den Zentren der interagierenden Teilchen. Ist die Dispersionskonstante A bekannt, kann mit $d\Phi/dr = 0$ (da bei r_0 gilt: $\Phi_D + \Phi_R = \Phi_{LJ} = 0$) die Abstoßungskonstante B ermittelt werden. Die gebräuchlichste Formel um A zu berechnen ist die Kirkwood-Müller Beziehung:

$$A = \frac{6mc^2\alpha_i\alpha_j}{(\alpha_i/\chi_i) + (\alpha_j/\chi_j)} \tag{3.11}$$

Dabei ist:

- m Elektronenmasse (u)
- c Lichtgeschwindigkeit (m s^{-1})
- χ magnetische Suszeptibilität (-)
- α Polarisierbarkeit (C m^2 V^{-1})

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

Die Indices i und j beziehen sich auf die beiden interagierenden Atome oder Moleküle. [32]

Das Lennard-Jones Potential dominiert bei aktivierten Kohlenstoff. Zwischen den Teilchen wird ein möglichst geringes Potential angestrebt und sie kommen im Abstand zu liegen, an denen die Kurve Φ_{LJ} in Abbildung 3.4 ein Minimum erreicht.

Bei Metalloxiden, Zeolithen und Kristallen sind abhängig vom Adsorbat die elektrostatischen Interaktionen gegenüber dem Lennard-Jones Potential ausschlaggebend. Diese können wie folgt ermittelt werden:

$$\Phi_{Ind} = -\frac{1}{2}\alpha F^2 \tag{3.12}$$

$$\Phi_{F\mu} = -F\mu cos\theta \tag{3.13}$$

$$\Phi_{\dot{F}Q} = \frac{1}{2}\dot{F}Q_L \tag{3.14}$$

Dabei ist:

F	elektrisches Feld (V m^{-1})
μ	permanentes Dipolmoment (A m^2)
θ	Winkel zwischen Feld oder Feldgradient und der Achse des Dipols oder des linearen Quadrupols (rad)
Q_L	lineares Quadrupolmoment (C m^2)

[32]

Die gesamte Herangehensweise bietet eine Kategorisierung und hilft, die Tauglichkeit eines Adsorptionsprozesses für den Einsatz in einem Wärmespeichersystem zu bestimmen. In der Realität kann es sein, dass einige der oben aufgeführten Parameter nicht bekannt sind und Abschätzungen durchgeführt werden müssen.

3.3 Absorptionsprozess

Absorbieren ist die Aufnahme von Gasen oder Dämpfen von Flüssigkeiten oder Feststoffen bis zum Phasengleichgewicht. Die Absorption kann, nach der Adsorption, als zweiter Teilprozess der Sorption betrachtet werden. Sie spielt eine große Rolle in der Prozesstechnik und wird zur Trennung von Gasen angewandt. Der Absorber ist dabei eine Flüssigkeit, durch die das Gas strömt und selektiv absorbiert wird. [35, S.518]

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

Für Wärmespeicheranwendungen im Fahrzeug ist die Absorption auf Basis der Heterogenverdampfung[1] im evakuierten System interessant. Durch den flüssig-dampfförmigen Phasenübergang des Sorbats kann der Volumenbedarf gering gehalten werden, die Trennung der Reaktanten gestaltet sich bei flüssigem Sorbat einfacher und die Verdampfungsenthalpie kann energetisch genutzt werden.

Besonders geeignet als Absorber sind dabei Salzhydrate. Sie sind Feststoffe und können in ihrem Kristallgitter Fremdmoleküle binden. Im Unterschied zur Adsorption kommt es bei der Absorption zu einer Belegung freier Plätze in der Molekularstuktur des Absorbers. Absorbierte Moleküle lagern sich nicht nur an der Oberfläche an, sie diffundieren in die Struktur des Absorbers. Trotzdem ist für einen schnellen Absorptionsprozess eine große Oberfläche von Vorteil.

3.3.1 Prozessablauf

Als Sorbat kann Wasser oder ein anderes Fluid (z.B.: Methanol) gewählt werden, das bei der Anwendungstemperatur im evakuierten Zustand eine Dampf- und Flüssigkeitsphase ausbildet, wobei der Dampf vom gewählten Salzhydrat absorbiert werden kann. Salzhydrat und Sorbat sind getrennt, jedoch evakuiert, gelagert. Bei Zusammenführung absorbiert das Salzhydrat das Sorbat und die Absorptionsenthalpie wird in Form von Wärme freigegeben. Der Prozess verläuft isobar, da in der evakuierten Umgebung der Dampfdruck des Sorbats sich ständig durch das Verhältnis flüssig/gasförmig einstellt. Um den Prozessablauf bis zur maximalen Beladung des Salzhydrates aufrecht zu erhalten, muss die entstandene Wärme abgeführt werden. Ansonsten verschiebt sich das Reaktionsgleichgewicht als Folge der Temperaturerhöhung. Den Zusammenhang zwischen Temperatur T (in K) und Gasdruck p (in Pa) geht aus der Van't Hoff Gleichung (3.15) hervor. [36]

$$ln\left(\frac{p}{p^+}\right) = \frac{\Delta S_r^0}{R\nu} - \frac{\Delta H_r^0}{R\nu T} \tag{3.15}$$

Dabei ist:

p^+	Referenzdruck (100000 Pa)
ΔS_r^0	Standardentropie der Reaktion (J K^{-1} mol^{-1})
ΔH_r^0	Standardenthalpie der Reaktion (J mol^{-1})
R	universale Gaskonstante (8,314 J K^{-1} mol^{-1})
ν	stöchiometrischer Faktor(-)

[1] Bei heterogenen Prozessen läuft eine Reaktion gleichzeitig mit einer Phasenänderung ab.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Die Van't Hoff Gleichung kann direkt grafisch als Gleichgewichtslinie $ln(p/p^+)$ über $1/T$ bzw. als Kurve p über T dargestellt werden (siehe bspw. Abbildung 3.5 im folgenden Abschnitt).

3.3.2 Hydratstufen

Salzhydrate, die sich als Wärmespeicher eignen, können in ihrem Kristallgitter abhängig von der Temperatur und Druck eine definierte Menge an Fremdmolekülen, im Allgemeinen Wasser, einlagern. Sie besitzen definierte Gitterstrukturen in denen neben Kationen und Anionen auch Wassermoleküle zugeordnete Positionen haben. Verfügt ein Salzhydrat über mehrere mögliche Hydratstufen, dann können diese durch Hydratation oder Dehydratation erreicht werden. Dafür muss der Umgebungsdruck und/oder die Umgebungstemperatur geändert werden, um ein Verschieben des Gleichgewichts zu erreichen. Erfolgt ein Wechsel in eine höhere Hydratstufe, wird die Reaktionsenthalpie freigesetzt (siehe Gleichung 3.16). [37]

$$Salz \cdot xH_2O + yH_2O \leftrightarrow Salz \cdot (x+y)H_2O + \Delta H_r^0 \tag{3.16}$$

Hydratstufen eines Salzhydrats können experimentell mit einer thermogravimetrischen Analyse (TGA) ermittelt werden. Dabei wird das Salzhydrat langsam erwärmt und die Massenabnahme in Folge von Verdampfung des eingelagerten Wassers aufgezeichnet. Üblicherweise erfolgt die TGA bei atmosphärischem Druck von 1bar.

Zu beachten ist dabei, dass experimentell ermittelte Hydratstufensprünge eine hohe Streuweite aufweisen können. Die Heizrate der TGA ist entscheidend, da davon die Möglichkeit der Kristallbildung abhängt, sowie die Atmosphäre, in der die TGA durchgeführt wird. Werden beispielsweise Literaturwerte zum Hydratstufensprung von Lithiumbromid Monohydrat zum Dihydrat ($LiBr \cdot H_2O \rightarrow LiBr \cdot 2H_2O$) verglichen, zeigt sich, dass Lefebvre [38] eine Abweichung von bis zu 11°C im Gegensatz zu Duvall [39] feststellt. Dies kann auch der Bestimmungsgenauigkeit, mit der eine Hydratstufe definitiv vorliegt, geschuldet sein. Bei höheren Temperaturen, ist es also sicherer, dass eine bestimmte Hydratstufe erreicht wurde. In Tabelle 3.1 werden vier Literaturstellen zum angeführten Hydratsprung von Lithiumbromid verglichen.

Neben der experimentellen Ermittlung lassen sich mit Hilfe der Van't Hoff Gleichung (3.15) die Hydratstufensprünge berechnen und abhängig von der Temperatur sowie vom Druck darstellen. Dabei ist zu beachten, dass die Berechnung ein idealisiertes

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

Tabelle 3.1: Temperaturen des Hydratstufensprunges von $LiBr \cdot H_2O \rightarrow LiBr \cdot 2H_2O$ aus verschiedenen Literaturquellen bei p =1bar mit Jahr der Veröffentlichung

	Lefebvre 2015 [38]	Duvall 2001 [39]	Dean 1999 [40]	Abegg 1908 [41]
T (°C)	45,0	34,6	39,8	44,0

Modell der Reaktionsvorgänge ist. Die Ausgangsdaten stellen die Enthalpie $\Delta H^0_{m\rightarrow n}$ sowie die Entropie $\Delta S^0_{m\rightarrow n}$ der Reaktion dar. Diese gelten für eine Reaktion von einem anfänglichen (m) zu einem finalen (n) Hydratzustand. Für ein Salzhydrat liegen demnach je Hydratzustand unterschiedliche Werte vor.

Man erhält aus Gleichung (3.15):

$$ln(p) = -\frac{\Delta H^0_{m\rightarrow n}}{RT} + \frac{\Delta S^0_{m\rightarrow n}}{R} + ln(p^+) \tag{3.17}$$

Die ideale Gaskonstante R = 8,31451J/(K mol) und ein Referenzdruck von p^+ = 100000Pa werden für die Berechnungen herangezogen.

Am Beispiel Lithiumbromid lässt sich mit den Werten für Enthalpie $\Delta H^0_{m\rightarrow n}$ und Entropie $\Delta S^0_{m\rightarrow n}$ (Tabelle 3.2) nachfolgendes pT-Diagramm erstellen (Abbildung 3.5).

Tabelle 3.2: Reaktionsenthalpie und -entropie von $LiBr$ [42, 43]

Hydratstufensprung	$\Delta H^0_{m\rightarrow n}$(kJ/mol)	$\Delta S^0_{m\rightarrow n}$(J/(mol K))
$0 \leftrightarrow 1$	69,5	153
$1 \leftrightarrow 2$	56,7	185

Duvall [39] liegt mit einer Übergangstemperatur von Mono- zu Dihydrat bei 1bar $T_{1\leftrightarrow 2;1bar}$ = 34,6°C nahe an dem berechneten Wert von $T^{calc}_{1\leftrightarrow 2;1bar}$ = 33,35°C. Andere wie Abegg [41] oder Lefebvre [38] konnten dafür mit großer Sicherheit ausgehen, dass in diesem Temperaturbereich bereits Monohydrat vorliegt.

Aus den berechneten Hydratstufen geht auch hervor, dass der Übergang zum Anhydrat bei 1bar bei einer Temperatur $T^{calc}_{0\leftrightarrow 1;1bar}$ = 181,1°C erfolgen kann. Abegg [41] schreibt zwar, dass die Kristallform des Monohydrats beim Erhitzen zwar ab einer Temperatur von 159°C instabil wird, gibt aber keine Auskunft, wann genau der Übergang zum Anhydrat erreicht wird.

Unüblich sind thermogravimetrische Analysen bei abweichendem Druck. In Khandkar [44] wurde jedoch eine thermogravimetrische Analyse bei einem Wasserdampf Partialdruck

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

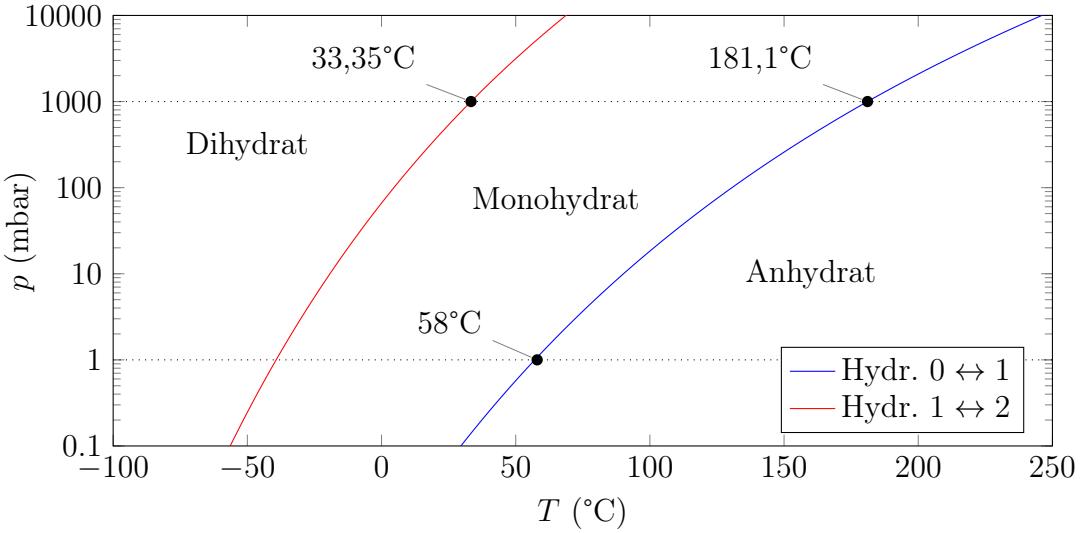


Abbildung 3.5: pT-Diagramm $LiBr$. Die Übergänge An- zu Monohydrat (1000mbar) und Mono- zu Dihydrat (1000mbar) sowie An- zu Monohydrat (1mbar) werden mit Literaturdaten verglichen und im Diagramm eingezeichnet.

von 1mbar durchgeführt. Ab einer Temperatur von $T_{anhydr.;1mbar}$ =115°C ist keine Gewichtsänderung mehr zu erkennen, was bedeutet, dass Lithiumbromid bei dieser Temperatur bereits als Anhydrat vorliegt. Dies deckt sich mit den Werten aus dem pT-Diagramm (Abbildung 3.5), in welchem die Bildung des Anhydrats bei einem Druck von 1mbar schon ab einer Temperatur von $T^{calc}_{0\leftrightarrow1;1mbar} = 58°C$ möglich ist.

3.3.3 Ausbildung des Hydratzustandes

Jeder Salzkristall kann nur über einen ganzzahligen Hydratzustand, abhängig von der Anzahl der eingelagerten Sorbatmoleküle, verfügen. Bei einer Ansammlung an Salzkristallen bzw. bei einer Gitterstruktur sind jedoch die Hydratzustände der einzelnen Salzkristalle nicht zwangsläufig ident. Es können sich Bereiche mit höheren oder niedrigeren Hydratzuständen ausbilden. Je nach deren Anordnung in der Gitterstruktur wird von einer α-Phase oder β-Phase gesprochen, wie in Kapitel 3.1 und Abbildung 3.2 erläutert. Demnach verteilen sich, falls keine Hindernisse vorliegen, Sorbatmoleküle gleichmäßig in der Struktur, bevor vereinzelt Zonen mit erhöhten Sorbateinlagerungen entstehen und anschließend im Idealfall die ganze Struktur gesättigt ist. Wird der Gesamthydratzustand bewertet, wird üblicherweise ein Mittelwert der Hydratzustände der einzelnen Salzkristalle angegeben.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

Die Ausbildung des Hydratzustandes wird durch mehrere Faktoren beeinflusst. Einerseits ist die zur Verfügung stehende Menge an Sorbat maßgebend. Für die besprochenen Sorptionsberachtungen wird aber von einem Sorbatüberschuss ausgegangen, weshalb dieser Faktor in weiterer Folge nicht zu tragen kommt.

Des Weiteren besteht eine zeitliche Abhängigkeit bei der Ausbildung des Hydratzustandes. Kommt es zur Absorption, findet der Ablauf im Rahmen der möglichen Reaktionskinetik statt. In Kapitel 3.1 wurde der zeitliche Ablauf des Sorptionsmechanismus erläutert. Bei einem Wechsel des Hydratzustandes ($m \rightarrow n$) verläuft die Absorptionsrate des Krisallgitters exponentiell zur Absorptionsdauer, wobei mit fortgeschrittener Zeit immer weniger Sorbatmoleküle absorbiert werden. Die zeitliche Annäherung des Ausgangszustandes m an den finalen Hydratzustand n geht aus Gleichung 3.4 hervor und zeigt sich in einer Kurve mit exponentiell annäherndem Verlauf (Abbildung 3.6). Der Theorie zur Folge ist ein vollständiges Erreichen eines homogenen Hydratzustandes im gesamten Gitter erst nach unendlich langer Absorptionsdauer möglich. Abhängig vom Betrachtungszeitpunkt liegen verschiedene Hydratzustände des Gitters vor. [45]

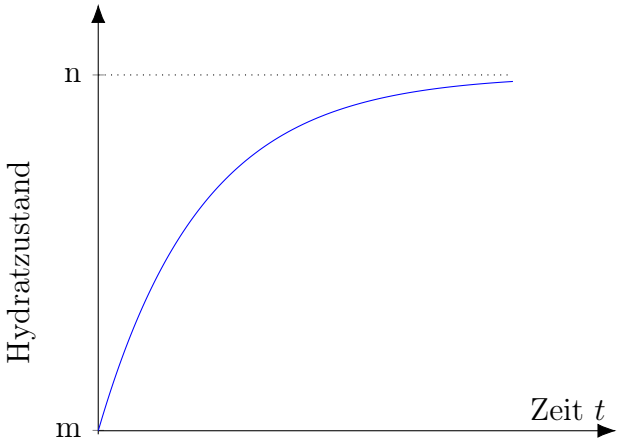


Abbildung 3.6: Annäherung des Ausgangszustandes m an den finalen Hydratzustand n eines Kristallgitters, laut Gleichung 3.4. Durch die exponentielle Verlaufscharakteristik wird der finale Hydratzustand erst nach theoretisch unendlich langer Absorptionszeit erreicht.

Die Ausdehnung von Salzkristallen bei der Absorption spielt eine weitere wichtige Rolle. In Salzkristallgittern, -schüttungen, -anhäufungen oder -kompositverbindungen erzeugt das Aufnehmen und Einlagern eines Sorbatmolekül mechanische Spannungen. Ist das

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

Salzhydrat an gewissen Stellen in seiner räumlichen Ausdehnung eingeschränkt, ist eine Aufnahme des Sorbats nicht in der gesamten Struktur möglich. Dies führt somit zu Stellen unterschiedlichen Hydratzustandes, was den gesamten Hydratzustand wesentlich beeinflusst.

Sorbatmoleküle lagern sich zunächst an der Oberfläche einer Salzhydratmenge an und werden anschließend absorbiert. Salzkristalle an der Grenzschicht werden zuerst mit Sorbatmolekülen besetzt. Ist die Salzhydratmenge zu dicht gepackt kann bereits ein Durchdiffundieren weiterer Sorbatmoleküle verhindert werden und die Absorption kommt zum Erliegen.

Die letztgenannten Faktoren sind dafür verantwortlich, warum sich auch unter theoretisch ausreichend langer Zeitdauer keine einheitliche Hydratstufe einsellen kann. Aufgebaute Spannungen in der Struktur hindern ein Einlagern des Sorbatmoleküls. Salzhydratschüttungen und auch Kompositverbindungen können somit oft schon selbst Ausdehungshindernisse darstellen. Um eine bessere Verteilung der Sorbateinlagerung zu erreichen, muss der Salzhydratmenge ausreichend Spielraum zum Abbau der mechanischen Spannungen bereitgestellt werden. Bei der Entwicklung eines Absorptionswärmespeichers muss dies beachtet werden, um bestmögliche Speichercharakteristiken zu erzielen. [46]

3.3.4 Methanol als Sorbat

Um die Wärmespeicherung mit Salzhydraten in der Fahrzeugtechnik einsetzen zu können, muss der Prozessablauf auch bei tiefen Temperaturen gesichert sein. Da Wasser unter 0°C gefriert, bietet Methanol als Sorbat eine Alternative. Die hohen Dipolmomente der Wassermoleküle erzielen bei der Hydratbildung theoretisch höhere Enthalpien als unter der Einlagerung von Methanol. Dessen vergleichsweise größere Moleküle (siehe Tabelle 3.3) führen zu einer erschwerten Diffusion im Salzgitter, was als sterische Hinderung bezeichnet wird. Dieser Effekt könnte den Reaktionsverlauf verlangsamen oder vollständig stoppen.

Tabelle 3.3: physikalische Eigenschaften von Wasser und Methanol [47]

	Wasser (H_2O)	Methanol (CH_4O)
Dichte (g/cm^3)	0,998	0,790
Molare Masse (g/mol)	18,02	32,04
Gefrierpunkt (°C)	0	-97,6
Molekülgröße (nm)	0,26	0,38

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

Ein Vergleich der Reaktionsenthalpie am Beispiel Calciumchlorid zeigt, dass bei der Einlagerung von Methanol in das Anhydrat eine Enthalpie laut Gleichung 3.18 frei wird [48]. Bei der Hydratisierung von Anhydrat mit zwei Teilen Wasser ist die Enthalpie wie erwartet größer (Gleichung 3.19) [20]. Die Reaktion mit Methanol setzt demnach eine Wärmemenge frei, die um 9,7% geringer als jene mit Wasser ist.

$$CaCl_2(s) + 2CH_4O(g) \leftrightarrow CaCl_2 \cdot 2CH_4O(s) + 112,4kJ/mol \tag{3.18}$$

$$CaCl_2(s) + 2H_2O(g) \leftrightarrow CaCl_2 \cdot 2H_2O(s) + 124,4kJ/mol \tag{3.19}$$

Praktische Untersuchungen in dieser Arbeit werden den Einfluss des Sorbates auf die Reaktion behandeln. Dabei wird ersichtlich, dass der Wärmemengenverlust aufgrund des Einsatzes von Methanol als Sorbat eine untergeordnetere Rolle spielt. Die Wahl des Salzhydrates sowie die konstruktive Umsetzung des Versuchaufbaus nehmen deutlich mehr Einfluss auf den Prozessablauf. (siehe Kapitel 4).

3.4 Sorptionsisothermen

Werden heterogene Gleichgewichte vom Gesichtspunkt des Gibbschen Phasengesetzes betrachtet, wird jede Phase als homogenes Gebilde getrennt beurteilt. In Wirklichkeit bildet sich an der Phasengrenze eine Grenzschicht aus, die nicht identisch mit der Zusammensetzung des Inneren beider Phasen ist. Die Ausbildung der Grenzschicht an einer festen Phase geschieht durch Adsorption. Das Gleichgewicht, welches durch Temperatur, Druck, Konzentration und sorbierte Menge charakterisiert wird, stellt sich nach einer gewissen Zeit ein.

Sorptionsisothermen beschreiben den zeitunabhängigen Gleichgewichtszustand der Sorption eines Stoffes bei konstanter Temperatur. Sie stellen die gebundene Stoffmenge des Sorbats in Abhängigkeit von jener in der Umgebung befindlichen Stoffmenge dar. Grafisch ist die Isotherme eine Kurve, die die sorbierte Stoffmenge über den Partialdruck des Sorbats in der Umgebung darstellt. Die Abhängigkeit der sorbierten Menge von der Temperatur bei konstantem Druck wird Sorptionsisobare genannt.

Der Kurvenverlauf einer Sorptionsisotherme kann laut IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) in sechs Typen klassifiziert werden, welche in Abbildung 3.7 aufgeführt sind.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

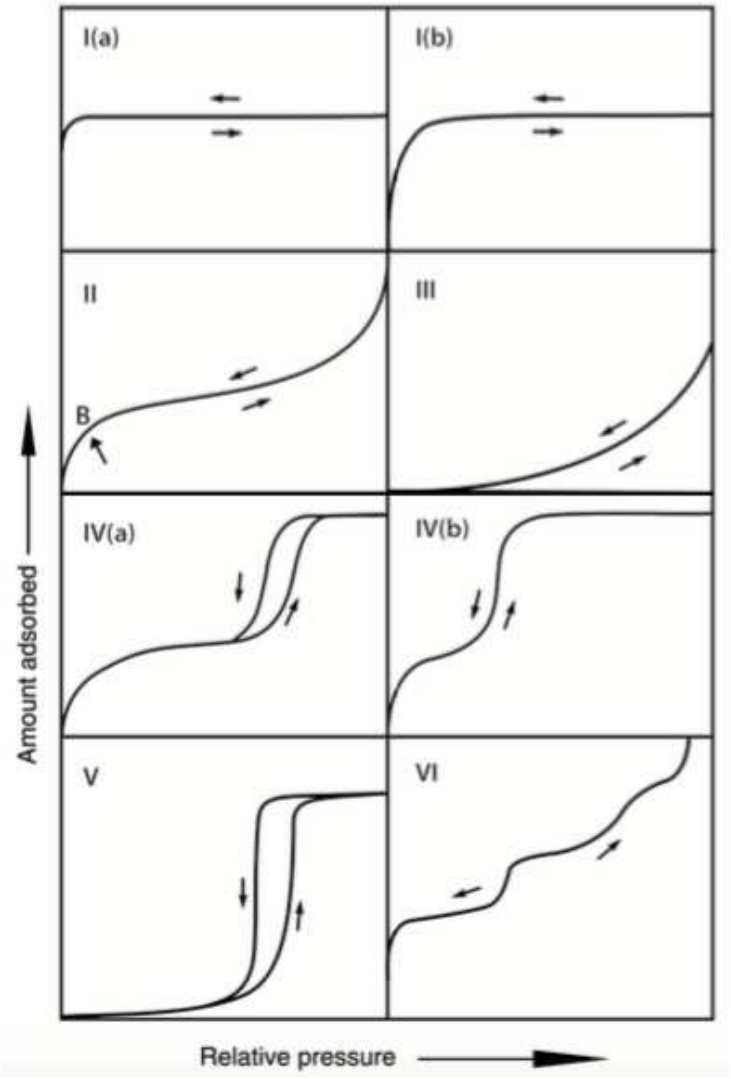


Abbildung 3.7: Klassifizierung der Haupttypen von Adsorptionsisothermen laut IUPAC; Typ I: monomolekulare Schicht, asymptotische Annäherung an Grenzwert (Sättigung), (a) Beladungsverlauf weitgehend unabhängig vom Partialdruck (b) Beladung abhängig vom Partialdruck; Typ II: teils mehrschichtige Adsorption, keine Sättigung; Typ III: mehrschichtige Adsorption, keine Sättigung; Typ IV: teils mehrschichtige Adsorption mit Einlagerung in Kapillaren mit Sättigung, (a) mit Hystereseschleife beim Ad- bzw. Desorbieren (b) keine Hysterese; Typ V: mehrschichtige Adsorption mit Sättigung und Hystereseschleife; Typ VI: stufenweise Adsorption [35, 49]

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

Sorptionsisothermen der Reinstoffe werden aus Messdaten mit einer Regressionsanalyse erstellt. Um diese Sorptionsisothermen mathematisch beschreiben zu können, werden Modelle auf Grundlage von Ansätzen gebildet. Die somit empirisch gestalteten Sorptionsisothermen gelten je nach Ansatz für einen bestimmten Bereich. Sie stellen den Gleichgewichtszustand dar und unterscheiden oft nicht explizit zwischen Adsorptions- oder Absorptionsprozessen. [35, 49]

In Zusammenhang mit Salzhydraten beschreibt eine Sorptionsisotherme den ersten Kontakt des Sorbats durch adsorptives Anhaften an der Oberfläche abhängig von der vorhandenen Sorbatmenge in der Umgebung. Dieser Prozess kann unabhängig davon, von welchen Hydratzustand das Salzhydrat ausgeht oder einnimmt, dargestellt werden. Betrachtet wird der Übergang des Ausgangszustandes m zum finalen Hydratzustand n.

3.4.1 Mathematische Modelle

Für die mathematische Beschreibung sind eine Vielzahl von Ansätzen bekannt, die den realen Sorptionsprozess je nach Anwendung mehr oder weniger genau beschreiben. Es existieren mittlerweile unzählige Ansätze, die oft nur ein bestimmtes Sorptionssystem zu beschreiben versuchen. Nachfolgend werden die meist angewandten Ansätze zur Modellierung von Sorptionsisothermen erläutert. [50]

Die einfachste Beschreibung von Sorption erfolgt in einer linearen Beziehung. Die Beladung wird über den Partialdruck des Sorbats dargestellt. Diese linearen Isothermen vereinfachen Berechnungen stark, und werden deshalb für Betrachtungen mit geringer Genauigkeit angewendet. Sie sind vor allem für den Bereich niedriger Konzentrationen anzuwenden, wo eine Beladung nahezu linear zum vorliegenden Partialdruck erfolgt (Henry-Bereich). Die Beziehung ergibt sich zu:

$$X_i = \frac{p_i}{H_i} \tag{3.20}$$

Dabei ist:

- X_i Beladung des Sorbens (-)
- H_i Henry Koeffizient (Pa)
- p_i Partialdruck des Sorbats (Pa)

Der Henry Koeffizient beschreibt das Löslichkeitsverhalten von Gasen. Ist dieser für einen Stoff bekannt, kann somit zur ersten Näherung die Beladung bei vorgegebenen Partialdruck bestimmt werden. [35]

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

Die weiteren Modelle orientieren sich möglichst an realen Bedingungen. Es wird üblicherweise die Beladung X_i bzw. der Bedeckungsgrad Θ_i über das in der Umgebung vorhandene Sorbat dargestellt. Diese Sorbatkonzentration wird durch den Quotient des Partialdruck des Sorbats p_i und des vorliegenden Sättigungsdrucks p_i^s beschrieben. Der Bedeckungsgrad ergibt sich aus dem Quotient von Beladung X_i und maximal möglicher Sättigungsbeladung X_i^s.

$$\varphi_i = \frac{p_i}{p_i^s} \tag{3.21}$$

$$\Theta_i = \frac{X_i}{X_i^s} \tag{3.22}$$

Dabei ist:

φ_i	Sorbatkonzentration (-)
p_i^s	Sättigungspartialdruck (Pa)
Θ_i	Bedeckungsgrad (0...1) (-)
X_i^s	Sättigungsbeladung (-)

Langmuir Beziehung

Mit der Langmuir-Gleichung können insbesondere Isothermen nach IUPAC Typ I beschrieben werden. Das Modell beruht auf folgenden Annahmen:

- An der Oberfläche bildet sich höchstens eine Monolage an sorbierten Teilchen aus. Die Beladung wird mit einem Bedeckungsgrad von 0 (keine Beladung) bis 1 (volle Ausbildung der Monolage) angegeben.
- Alle verfügbaren Plätze weisen die selbe Sorptionsenthalpie auf, welche nicht von der Beladung abhängt.
- Zwischen den sorbierten Teilchen kommt es zu keinen Wechselwirkungen. Die Wahrscheinlichkeit der Sorption hängt auch nicht davon ab, ob der benachbarte Platz frei ist oder nicht.

Unter diesen Voraussetzungen gilt die folgende Beziehung: [35, 51]

$$\Theta_i = \frac{K_L \cdot \varphi_i}{1 + K_L \cdot \varphi_i} \tag{3.23}$$

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Dabei ist:

$K_L(T)$ temperaturabhängiger Adsorptionskoeffizient (Pa^{-1})

Unter Variation des Adsorptionskoeffizienten K_L kann die anfängliche Steigung des Kurvenverlaufes beeinflusst werden. In höheren Bereichen der Sorbatkonzentration φ_i flacht die Kurve ab. (Siehe Abbildung 3.8)

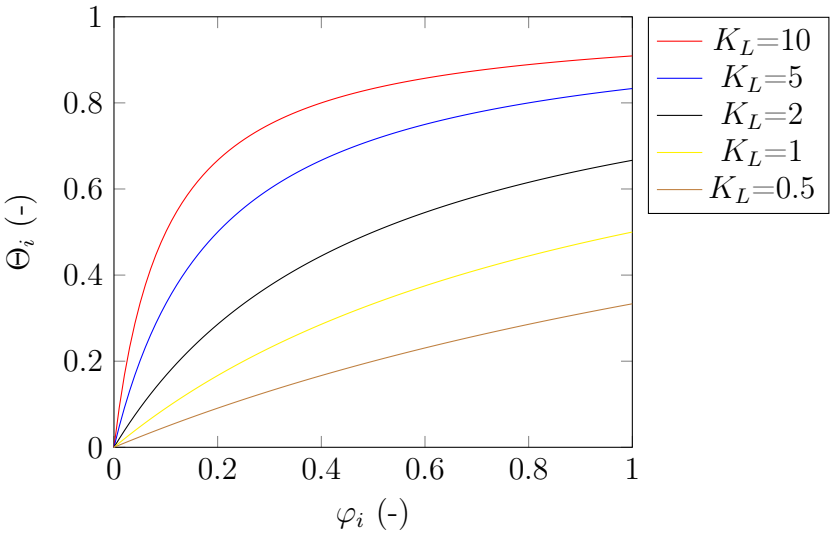


Abbildung 3.8: Langmuir Isothermen mit verschiedenen Adsorptionskoeffizienten K_L

Bunauer, Emmet, Teller (BET) Beziehung

Gegenüber der Langmuir Beziehung wird bei diesem Ansatz die Tatsache, dass die erste adsorbierte Schicht auch als Basis für weitere Adsorption dienen kann, berücksichtigt. In der Regel kommt es dabei zur Physisorption. Im Kurvenverlauf der Isotherme zeigt sich dies durch einen weiteren Anstieg bei hohen Druck und die Kurve konvergiert nicht in Richtung einer Sättigung.

Wie auch bei der Langmuir Beziehung geht man von gleichwertigen Sorptionsplätzen aus, die Sorptionsenthalpie ist für jedes Teilchen in der ersten Schicht gleich. Auf dieser Schicht entstehen weitere Plätze und es bauen sich Säulen adsorbierter Teilchen auf, die untereinander nicht in Wechselwirkung stehen. Die Adsorptionsenthalpien in höheren Schichten werden mit jener der Verdampfungsenthalpie angenommen. [35, 52, 53]

Durch diese Annahme der Schichtenbildung ist die gesamte zur Verfügung stehende Oberfläche S abhängig von der Anzahl der sich ausgebildeten Schichten. Sie ist die Summe

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

der freien Oberfläche S_0, der mit einer Schicht bedeckten Oberfläche S_1, der mit zwei Schichten bedeckten Oberfläche S_2, u.s.w. ($S = S_0 + S_1 + S_2 + ...$). Eine monomolekulare Schicht hat dabei die Dicke d und kann ein maximales Volumen von $V_{max} = d \cdot S_i$ erreichen. Das Modell der BET-Isotherme wird dabei als Verhältnis des adsorbierten Volumens zum maximalen Volumen einer monomolekularen Schicht über die Sorbatkonzentration φ_i angegeben und ergibt sich zu:

$$\frac{V}{V_{max}} = \frac{K_{BET} \cdot \varphi_i}{(1 - \varphi_i)(1 - \varphi_i + K_{BET} \cdot \varphi_i)} \tag{3.24}$$

Dabei ist:

$K_{BET}(T)$	temperaturabhängiger Adsorptionskoeffizient (-)
V	adsorbiertes Sorbatvolumen (ml)
V_{max}	maximal mögliches adsorbiertes Sorbatvolumen (ml)

Die BET-Isotherme kann Isothermen des IUPAC Typ II und Typ III darstellen. Bei steigender Sorbatkonzentration ist kein Sättigungswert zu erkennen. Die Variation des Adsorptionskoeffizenten K_{BET} verändert die Isotherme maßgebend im Bereich niedriger Sorbatkonzentrationen. (siehe Abbildung 3.9)

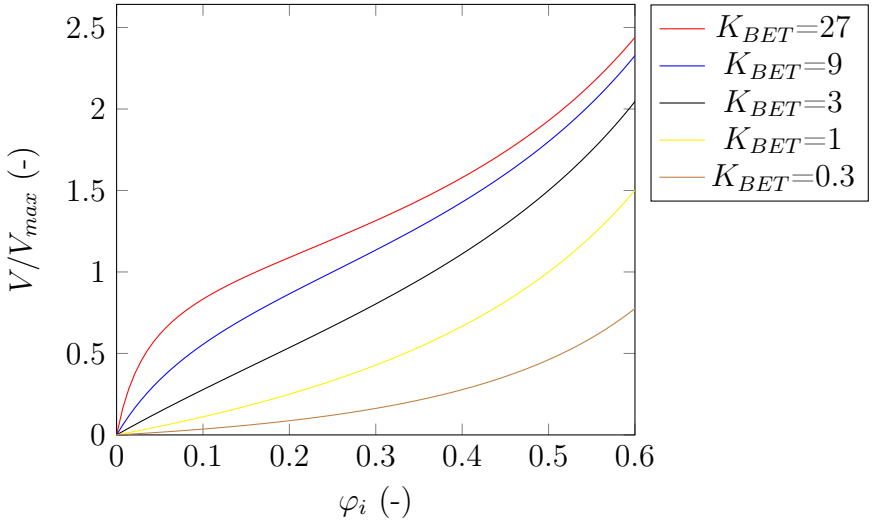


Abbildung 3.9: BET-Isothermen mit verschiedenen Adsorptionskoeffizienten K_{BET}

Freundlich Beziehung

Bei Systemen mit starken Enthalpieänderungen nimmt die Adsorptionsenthalpie oftmals mit steigendem Bedeckungsgrad ab. Eine Verschiedenartigkeit der vorhandenen

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

Sorptionsplätze oder Wechselwirkungen zwischen den sorbierten Teilchen können der Grund für dieses Verhalten sein. Dieser Effekt wird im Freundlich Ansatz durch eine logarithmische Abnahme der Sorptionsenthalpie berücksichtigt. Die empirische Beziehung ergibt sich zu: [51, 52]

$$X_i = K_F \cdot \varphi_i^{n_f} \tag{3.25}$$

Dabei ist:

K_F Freundlich Koeffizient (-)

n_f Freundlich Exponent (0...1) (-)

Durch die beiden änderbaren Parameter K_F und n_f kann der Ansatz im niedrigen und mittleren Sorbatkonzentrationsbereich angepasst werden. Für den Exponent n_f gilt $0 < n_f < 1$. Der Freundlich Koeffizient K_F ist lediglich ein Faktor, mit dem die Kurve und somit die Werte der Beladung skaliert werden können. (siehe Abbildung 3.10)

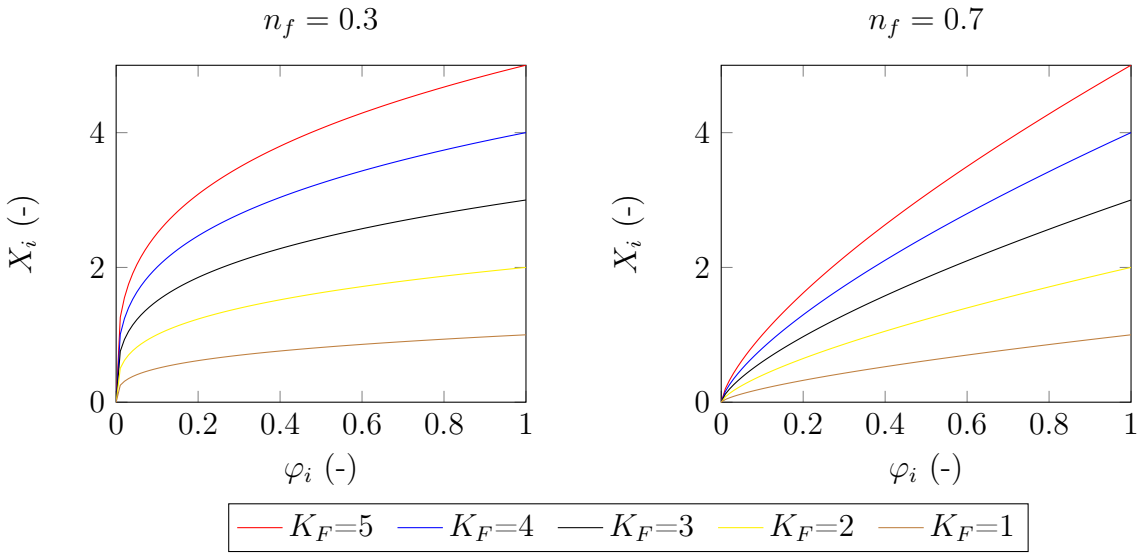


Abbildung 3.10: Freundlich-Isothermen mit verschiedenen Freundlich Koeffizienten K_F bei Freundlich Exponenten von $n_f = 0.3$ (links) und $n_f = 0.7$ (rechts)

Weitere bekannte Ansätze

Die *Temkin Isotherme* berücksichtigt Adsorber-Sorbat Interaktionen. Sehr niedrige und sehr hohe Konzentrationswerte werden ignoriert und es wird die Annahme getroffen, dass die Sorptionsenthalpie bei fortlaufender Bedeckung linear (statt logarithmisch) abnimmt. [50, 52]

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

$$X_i = \frac{RT}{b} ln(A_T \varphi_i) \tag{3.26}$$

Dabei ist:

b	Temkin Konstante (mol J^{-1})
A_T	Gleichgewichtskonstante (L g^{-1})

Die *Dubinin–Radushkevich Isotherme* wird gewöhnlich zur Beschreibung des Sorptionsprozesses durch eine Gaußische Energieverteilung auf einer heterogenen Oberfläche verwendet. Sie ist nur für einen mittleren Bereich der Sorbatkonzentration passend, da sie ein unrealistisches asymptotisches Verhalten entwickelt und bei niedrigen Drücken nicht der linearen Henry Beziehung entspricht.

Das Modell beruht auf einer semiemprischen Gleichung, welche Adsorption von Gasen und Dämpfen auf mikroporösen Strukturen beschreibt. Es wird von einer Mehrschichtbeladung und porenfüllendem Verhalten ausgegangen.

Der Ansatz wurde ursprünglich zur Unterscheidung von Physi- und Chemisorption von Metallionen angewandt. [35, 50]

$$\Theta_i = e^{-K_{DR} \cdot \epsilon^2} \tag{3.27}$$

mit:

$$\epsilon = RT \cdot ln\left(1 + \frac{1}{\varphi_i}\right) \tag{3.28}$$

Dabei ist:

K_{DR}	Dubinin-Radushkevich Konstante (mol^2 J^{-2})
ϵ	Isothermen Beiwert (J mol^{-1})

Die *Toth Isotherme* ist ein empirisches Modell, welches den Fehler zwischen experimentellen Daten und berechneten Werten im Randbereich der Sorbatkonzentrationen besser darstellt. Sie wird zur Beschreibung von heterogenen und mehrschichtigen Adsorptionssystemen angewandt.

Die Toth-Isotherme baut auf der Langmuir-Gleichung auf und fügt zwei Parameter hinzu. Die Langmuir Gleichung (3.23) kann umgeformt angeschrieben werden als:

$$\Theta_i = \frac{\varphi_i}{\frac{1}{K_L} + \varphi_i} \tag{3.29}$$

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

und um die zwei Parameter α_{To} und C_{To} erweitert werden:

$$\Theta_i^{C_{To}} = \frac{\alpha_{To} \cdot \varphi_i^{C_{To}}}{\frac{1}{K_L} + \varphi_i^{C_{To}}} \tag{3.30}$$

Dabei ist α_{To} ein Faktor, um den Bedeckungsgrad zu beeinflussen und C_{To} berücksichtigt die Mehrschichtigkeit. Bei $C_{To} = 1$ wird von einer Monolage ausgegangen und bei steigendem Wert wird das System als heterogen angesehen. [50, 52]

3.4.2 Modellanwendung

Sind Salzhydrate einer sorbathaltigen Umgebung (z.B. Wasser als Sorbat in feuchter Luft oder Wasserdampf) ausgesetzt, werden Sorbatmoleküle an der Oberfläche durch Adsorption gebunden. In dieser Grenzschicht stellt sich je nach Umgebungsbedingungen ein Gleichgewicht ein.

In Bedjanian [54] wurde das Adsorptionsverhalten des Salzhydrats Magnesiumchlorid Hexahydrat ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) bestimmt und eine experimentelle Sorptionsisotherme erstellt (siehe Abbildung 3.11). Dabei wurde die Beladung in mmol/m^2 in Abhängigkeit des Wasserpartialdrucks in Pa dargestellt.

Um den Kurvenverlauf durch ein Modell abzubilden, eignet sich der Freundlich Ansatz. Dieser wird dimensionsbehaftet angeschrieben, wobei der Parameter K_F in seiner Dimension angepasst werden muss. Die Sorbatkonzentration φ_{H_2O} wird durch den Partialdruck p_{H_2O} dargestellt. Die ermittelte Freundlich Isotherme wird mit den angegebenen Parametern in Abbildung 3.11 als rot gestrichelte Linie über die Messpunkte gelegt.

Ähnliche Versuche wurden von Lehmann [45] mit einem Komposit aus Calciumchlorid $CaCl_2$ und Zeolith $CA - X$ dargestellt. Die hochporöse Zeolithstruktur trägt zu einem erhöhten adsorptiven Verhalten bei. Im Isothermenverlauf ist eine Schichtenbildung erkennbar, da die Kurve zu keiner Sättigung konvergiert (siehe Abbildung 3.12). Lehmann gibt den Verlauf der Massenbeladung in g/g über den Partialdruck des Wassers an. Wird dieser im Verhältnis zum temperaturabhängigen Sättigungsdruck gestellt, ergibt sich die relative Feuchte, welche, da Wasser das Sorbat darstellt, die Sorbatkonzentration φ_{H_2O} ist.

Der Kurvenverlauf lässt sich durch eine BET-Isotherme darstellen. Um die massenbezogene (statt volumsbezogene) Beladung passend zu den gemessenen

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

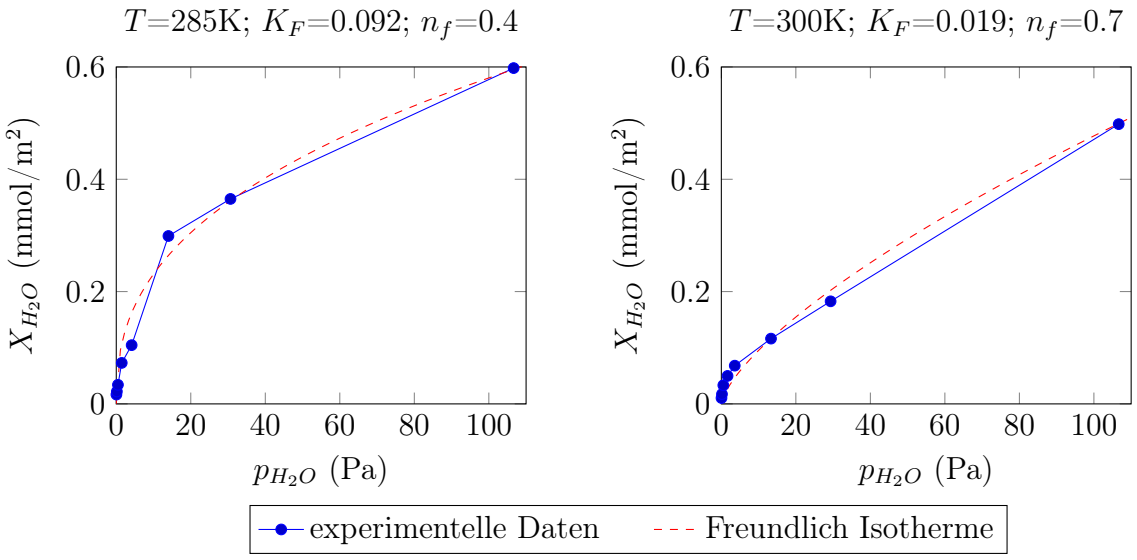


Abbildung 3.11: Von $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ adsorbiertes Wasser je Wasserpartialdruck. Auf die experimentellen Daten nach Bedjanian [54] wird das Freundlich Modell mit den dargestellten Parametern K_F und n_f angewandt und als Isothermenverlauf (rot gestrichelt) je Temperatur dargestellt.

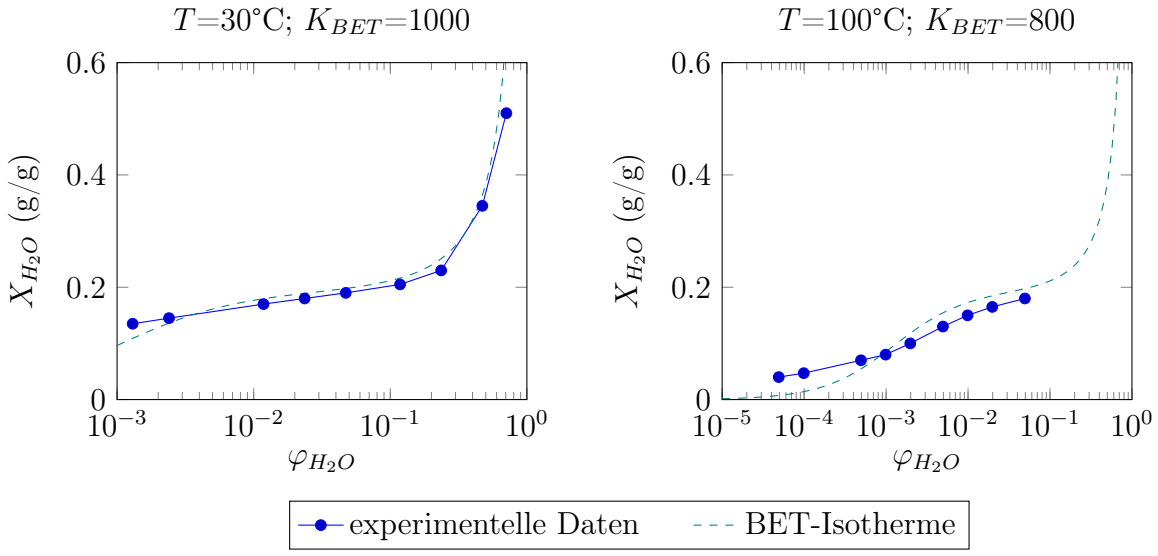


Abbildung 3.12: Vom Komposit $CaCl_2/CA-X$ adsorbiertes Wasser je relativer Feuchte φ_{H_2O}. Die experimentellen Daten nach Lehmann [45] werden einer BET-Isotherme mit dem dargestellten Parameter K_{BET} gegenübergestellt. Die Beladung steigt mit hoher Feuchte, was gut bei den experimentellen Daten bei T =30°C sichtbar ist.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

Zahlenwerten darzustellen wird ein linearer Faktor der Gleichung hinzugefügt. Die Isothermen sind türkis gestrichelt in Abbildung 3.12) dargestellt.

Ähnliche Versuche wurden von Gordeeva [72] mit Lithiumbromid $LiBr$ auf einer porösen Kohlenstoffstruktur durchgeführt. Die Beladung steigt ebenfalls überproportional mit der relativen Feuchte in der Umgebung. Der Kurvenverlauf dieser Versuche kann ebenfalls mit einem BET-Modell abgebildet werden und weist ähnliche Charakteristiken wie Calciumchlorid auf. Liegt ausschließlich Wasser in dampfförmiger Form in der Umgebung vor (φ_{H_2O}=1), konvergiert die Beladung gegen unendlich $X(\varphi_{H_2O} = 1) \rightarrow \infty$.

Im realen Fall kann davon ausgegangen werden, dass Salzhydrate mit steigender Sorbatkonzentration in der Umgebung eine sehr hohe Adsorptionsfähigkeit aufweisen. Die anfänglich durch Van der Waals Kräfte gehaltenen Sorbatmoleküle diffundieren durch die großen Poren weiter ins Innere und werden schließlich absorbiert. Parallel dazu läuft die Adsorption von Molekülen an der Oberfläche weiter ab. [45, 54, 72]

Werden Salzhydrate als Wärmespeicher verwendet, liegt das Sorbat in hoher Konzentration vor. Ist das Sorbat in ausreichender Menge in einem evakuieren Behälter gelagert, kommt es in gesättigter dampfförmiger (φ_i=1) und zusätzlich flüssiger Form vor. Das Sorpitonsgleichgewicht bei einem Adsorptionsvorgang liegt dabei auf der Seite einer hohen Beladung, was direkt die Absorption begünstigt.

In den Modellen wird der gesättigte Bereich nicht mehr mit realen Bedingungen vergleichbar dargestellt. Liegt das Sorbat ausreichend und gesättigt vor, gibt es von Seiten der Gleichgewichtsbetrachtung keinen limitierenden Faktor. In diesem Fall muss keine weitere prozessbedingte Betrachtung der stoffspezifischen Sorptionsisotherme erfolgen.

3.5 Dissoziationsprozesse

Dissoziation bedeutet in der Chemie die angeregte oder selbstständige Teilung von chemischen Verbindungen in zwei oder mehr Moleküle, Atome oder Ionen. Für die thermochemische Wärmespeicherung sind Verbindungen notwendig, die sich unter Wärmezugabe teilen (dissoziieren), exotherm reagieren und reversibel ablaufen können. Dissoziationsprozesse spielen in der Entwicklung thermochemischer Wärmespeicherung eine große Rolle und kommen in kleinen Speichereinheiten bis hin zu großen Saisonalwärmespeicher in der Gebäudetechnik zum Einsatz. Die bekanntesten Vertreter sind Hydride, Hydroxide und Carbonate.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

3.5.1 Hydride

Viele Metalle reagieren mit Wasserstoff zu Hydriden unter hoher Wärmefreigabe. Typische Metalle können Magnesium und Titan sein. Bekannt sind diese Prozesse vor allem auch für ihre Möglichkeit Wasserstoff zu speichern. Dieser kann durch die Aufnahme im Metallgitter auf geringem Volumen gespeichert werden. Da jedoch mit der Speicherung eine exotherme Reaktion einhergeht, ist diese Art der Wasserstoffspeicherung hinsichtlich ihrer Energieeffizienz umstritten.

Wasserstoffspeicher werden bezüglich ihrer Arbeitstemperatur üblicherweise in Hochtemperatur- (300-400°C) und Niedrigtemperaturspeicher (bis 100°C) eingeteilt. Um den Verlust der Wärme durch die exotherme Wasserstoffbeladung sowie die Energiezufuhr für die endotherme Wasserstoffentladung gering zu halten, ist eine Kombination mit Wärmespeichern sinnvoll. [55]

Für Wärmespeicheranwendungen werden häufig Legierungen mit Bestandteilen aus Nickel, Eisen, Calcium, Lanthan, usw. verwendet, um Gleichgewichtstemperatur und -druck für den Anwendungsfall anzupassen. [56] Wärmespeicher basierend auf Metallhydriden und die ständige Entwicklung passender Legierungen sind aktuelles Thema der Forschung. [57–62]

Für mobile Anwendungen in einem geschlossenen System eignen sich Hydride kaum, da Wasserstoff separat gespeichert werden muss, was die Systemkomplexität und Masse erhöht. Es stellt sich außerdem die Frage, in welchem Druck- und Temperaturzustand Wasserstoff gespeichert werden kann, um die Reaktion für den Anwendungsfall wirtschaftlich ablaufen zu lassen. Andererseits könnte dieses System in Fahrzeugen mit Brennstoffzelle eingesetzt werden, da Wasserstoff schon vorhanden ist und je nach benötigtem Druck gedrosselt entnommen werden kann. [62]

Aktuelle Anwendungen finden sich eher in der Gebäudetechnik um Tag/Nachtschwankungen von Wärmeenergie, oder in Kombination mit einer Brennstoffzelle, von elektrischer Energie auszugleichen. [63]

Beachtet man die gravimetrische Energiedichte, sind Metallhydride ihren gegenübergestellten Metallhydroxiden oder metallbasierenden Carbonaten überlegen. Dies zeigt sich am Beispiel Calcium (Tabelle 3.4).

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

Tabelle 3.4: Calcium bzw. Calciumoxid und dessen Energiedichte [56, 64]

Metall(oxid)	Reaktant	Produkt	Reaktionsenthalpie H_r	Energiedichte
Ca	H_2	CaH_2	181 kJ/mol	4,51 MJ/kg$_{Ca}$
CaO	H_2O	$Ca(OH)_2$	112 kJ/mol	2 MJ/kg$_{CaO}$
CaO	CO_2	$CaCO_3$	167 kJ/mol	2,98 MJ/kg$_{CaO}$

3.5.2 Hydroxide

Reagieren Metalloxide mit Wasser wird thermische Energie frei. Diese reversible Reaktion kann für Wärmespeicheranwendungen genutzt werden. Vorteilhaft ist, dass Wasser als Reaktionspartner hoch verfügbar ist und einfach in flüssiger Form gespeichert werden kann. Es lassen sich geschlossene aber auch offene Systeme leicht realisieren, wenn die Reaktionspartner nicht giftig sind und der Umgebungsdruck der Anwendung genügt. Beispiele sind die Reaktionen Magnesiumoxid/Wasser und Calciumoxid/Wasser (Reaktionen 3.31 und 3.32).

$$MgO + H_2O \leftrightarrow Mg(OH)_2 + \Delta H_r \tag{3.31}$$

ΔH_r = -81,02kJ/mol
T_G = 300°C

$$CaO + H_2O \leftrightarrow Ca(OH)_2 + \Delta H_r \tag{3.32}$$

ΔH_r = -104kJ/mol
T_G = 420 bis 450°C

Dabei ist ΔH_r die molare Reaktionsenthalpie und T_G die Gleichgewichtstemperatur bei 1 bar. [65].

Diese Umgebungsbedingungen kann man auch im Abgasstrang eines Fahrzeuges mit Verbrennungskraftmaschine vorfinden, weshalb bei einer Implementierung eines Wärmespeichers in einen Fahrzeugabgasstrang ein offenes System möglich wäre. Wasser ist dampfförmiges Verbrennungsprodukt und deshalb im Abgas vorhanden. Daher könnte das System so ausgelegt werden, dass nur ein Reaktionspartner (Metalloxid) mitgeführt werden muss.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

3.5.3 Carbonate

Die Reaktionsabläufe sind ähnlich zu den Hydroxiden. Metalloxide reagieren mit Kohlendioxid und formen Carbonate. Üblicherweise liegen Reaktionstemperaturen im höheren Bereich (T>723K). Zu erwähnen ist, dass neben dem Einsatz als Wärmespeicher, Carbonatreaktionen an Bedeutung in der Kohlendioxidbindung und -speicherung gewinnen. [66, 67]

Beispiele für Carbonatbildung sind, wie schon bei der Hydroxidbildung, die Reaktionen mit Magnesiumoxid und Calciumoxid. (Reaktionen 3.33 und 3.34). Die Gleichgewichtstemperaturen und die molare Reaktionsenthalpie bei 1 bar fallen im Vergleich zu den Hydroxidreaktionen höher aus.

$$MgO + CO_2 \leftrightarrow MgCO_3 + \Delta H_r \tag{3.33}$$

ΔH_r = -118,3kJ/mol
T_G = 500 bis 600°C

$$CaO + CO_2 \leftrightarrow CaCO_3 + \Delta H_r \tag{3.34}$$

ΔH_r = -167kJ/mol
T_G = 850 bis 950°C

Eine Implementierung als offenes System in den Abgasstrang wäre ebenfalls denkbar. Kohlendioxid als Hauptverbrennungsprodukt und deshalb im Abgas gut verfügbar, könnte den zweiten Reaktionspartner darstellen. Jedoch ist es fraglich, ob hohe Temperaturen deutlich über 500°C, welche zur Rückreaktion benötigt werden, häufig im Abgasstrang erreicht werden.

Die Integration eines offenen Wärmespeichersystems auf Basis eines Metalloxids bietet aufgrund der zwei verfügbaren Hauptverbrennungsprodukte, Wasser und Kohlendioxid, demnach zwei mögliche Reaktionsabläufe, nämlich Hydroxid- und Carbonatreaktionen. In der Regel wird sich die Reaktion durchsetzen, die eine höhere Enthalpiefreigabe verspricht. Dies ist generell wünschenswert, jedoch steigt somit auch die Energiemenge, und im Allgemeinen auch die Temperatur, die für eine Rückreaktion benötigt wird.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

3.6 Absorptionswärmespeicherung im Fahrzeugbau

Das Institut für Fahrzeugantriebe und Automobiltechnik der TU Wien hat sich durch vorangegangene wissenschaftliche Arbeiten zur thermochemischen Wärmespeicherung basierend auf Absorptionsprozessen für die Motorkühlmittelerwärmung einen Kompetenzbereich aufgebaut. Die Idee der thermochemischen Wärmespeicherung im Fahrzeug ist jedoch nicht neu. So hat beispielsweise Azpiazu [68, 69] schon 1992 einen Wärmespeicher entwickelt, welcher das Kühlmittel und in weiterer Folge damit die Ansaugluft eines Verbrennungsmotors vorwärmt. Dieses System basiert auf der Reaktion von Calciumoxid mit Wasser, also ein Dissoziationsprozess.

In Azpiazu [68, 69] wird heißes Kühlmittel zur Ansaugluftvorwärmung verwendet. Die Besonderheit dieses Projektes stellt die Aufheizung des Kühlmittels dar. Dazu wird die Reaktion Calciumoxid/Calciumhydroxid ($CaO/Ca(OH)_2$) angewandt, welche Wärme aus dem Abgasstrom speichert.

Seine Versuche zeigten, dass die Dehydratisierung von Calciumhydroxid erreicht werden konnte und dass die Temperatur während der Hydratisierung ausreichend groß war. Aufgrund der Ausbildung von Carbonaten ($CaCO_3$) ist nur eine limitierte Anzahl von bis zu 20 Zyklen möglich. Danach müsste eine Dehydrierung bei 1000°C erfolgen um die vollständige Reversibilität des Systems wiederherzustellen. Außerdem konnte Azpiazu eine Schadstoffminimierung im Kaltstart nachweisen. Eine Reduktion von Kohlenmonoxid- und Kohlenwasserstoffemissionen, jedoch eine leichte Erhöhung der Stickoxide, wurde festgestellt.

Im Unterschied zu Azpiazu kommen in dieser Arbeit Salzhydrate als thermochemische Wärmespeicher zum Einsatz. Das System wird grundlegender betrachtet; eine Vorwärmung der Ansaugluft ist nicht vorgesehen. Das heiße Kühlmittel soll Wärme direkt an den Motorblock und dessen Komponenten übertragen.

Auf den folgenden Seiten werden der Absorptionsprozess sowie die vorangegangene Forschung und deren Erkenntnisse, die als Ausgangspunkt für diese Arbeit gelten, beschrieben.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

3.6.1 Absorptionsprozess zur Kühlmittelvorwärmung

Um Motorkühlmittel zum Laden und Entladen des thermochemischen Wärmespeichers zu verwenden, eignen sich Reaktionen in einem Temperaturbereich von 100°C. In diesem Bereich bieten Sorptionsprozesse auf Basis von heterogener Verdampfung die größte Energiedichte. Die Phasenänderung während der Reaktion in den gasförmigen Zustand ist dabei auf einen Reaktanten begrenzt. [70]

Für die Anwendung wurde die Absorption von Wassermolekülen in das Kristallgitter von Salzhydraten gewählt. Salzhydrat wird als Absorber und das Hydratwasser als Sorbat bezeichnet. Der nachfolgende Prozessablauf wird am Beispiel von Calciumchlorid als Absorber dargestellt. Calciumchlorid hat sich als eines der bestgeeigneten Salzhydrate aufgrund von seiner nicht giftigen Wirkung und Prozessreversibilität gezeigt. Bei einem Hydratsprung von 1 auf 2 ($CaCl_2 \cdot H_2O + H_2O \rightarrow CaCl_2 \cdot 2H_2O$) hat es eine theoretische Energiedichte von 472kJ/kg. Für Anwendungen im Automobilbereich eignet sich auch ein Betrieb mit Alkohol (z.B. Ethanol) statt Wasser als Sorbat, um ein Gefrieren des Sorbats bei geringen Außentemperaturen zu verhindern.

Der Lade- und Entladevorgang des Wärmespeichersystems integriert in den Kühlmittelkreislauf einer Verbrennungskraftmaschine wird in Abbildung 3.13 anhand eines Prozessdiagramms beschrieben. Im Diagramm sind die Phasenlinien der Reaktanten dargestellt, die Aufschluss über den Dampfdruck abhängig von der Temperatur geben. Der Prozess läuft in einer evakuierten Umgebung ab.

Wärmefreisetzung

Salzhydrat (1) und flüssiges Sorbat (2) werden bei Umgebungstemperatur T_U getrennt gelagert. Wird das Sorbat mit dem Salzhydrat in Verbindung gebracht, gleichen sich die unterschiedlichen Drücke aneinander an p_{Sum}. Durch das erhöhte Volumen (Zusammenschluss des Sorbatreservoirs mit der Kammer des Salzhydrats) und den Druckabfall verdampft das Sorbat, was wiederum zu einem Temperaturabfall und Wärmeentzug der Umgebung führt (3). Das dampfförmige Sorbat wird vom Salzhydrat absorbiert und die Temperatur steigt aufgrund der Reaktion zu T_{Abs} (4). Wärme wird freigegeben.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

Wärmespeicherung

Wird die Betriebstemperatur der Verbrennungskraftmaschine erreicht T_{VKM} (5), desorbiert Sorbat aus dem Salzhydrat. Das gasförmige Sorbat (7) sammelt sich an einem Kühler (Umgebungstemperatur) im Sorbatreservoir und kühlt ab (2). Die Verbindung zwischen Sorbatreservoir und Salzhydrat wird getrennt. Das Salzhydrat wird so lange auf hoher Temperatur T_{VKM} (6) gehalten, bis der Verbrennungsmotor abgeschaltet wird und abkühlt (1). Es wird ausschließlich die Wärme der Absorptionsenhalpie gespeichert.

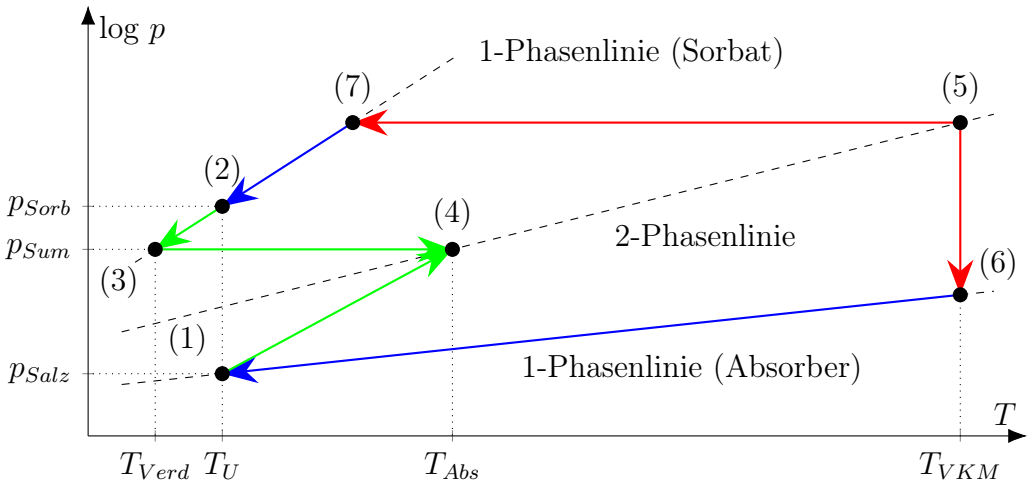


Abbildung 3.13: Prozessdiagramm Heterogenverdampfung: Salzhydrat und Sorbat werden bei Umgebungstemperatur T_U bei unterschiedlichen Drücken p_{Sorb} und p_{Salz} gelagert. Verdampft das Sorbat, ist im Bereich der Verdampfung die Verdampfungstemperatur T_{Verd} messbar. T_{Abs} stellt die Temperatur dar, die bei Reaktion von Salzhydrat und Sorbat an der Stelle der Reaktion unter dem Druck p_{Sum} entsteht. Bei hoher Temperatur T_{VKM} kann die Reaktion rückgängig gemacht werden. [36]

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

3.6.2 Absorber und Trägermaterial

An den Absorber und seine Struktur werden hohe Anforderungen gestellt. Zusätzlich zu der hohen Absorptionskapazität, welche eine stoffliche Eigenschaft ist, sind zwei weitere konstruktive Anforderungen zu erfüllen: eine hohe Permeabilität zum Durchdringen des Sorbatdampfes ins Innere des Absorbers sowie eine hohe Wärmeleitung vom Inneren an die Oberfläche. Wird das Absorbermaterial statt einer Schüttung im Reaktor auf einem Trägermaterial aufgebracht, erhöht sich die Oberfläche und ein besserer Stoffaustausch kann gewährleistet werden. Das Trägermaterial hält das Absorbat in Form und fördert die Dampfdiffusion. Solche Kompositverbindungen kommen in chemischen Wärmespeichertechnologien immer mehr zum Einsatz. [71, 72] Dieses Absorber-Träger-Komposit bringt in Verbindung mit einer flächigen Anbringung an der Reaktorwand folgende Vorteile:

- Erhöhte Absorption vom Sorbat aufgrund besserer Diffusionsmögichkeit.
- Reduzierung der absorptionsbedingten Volumenänderung und somit höhere Zyklenstabilität.
- Fixierung des Absorbers in der Trägerstruktur.
- Erhöhung der Wärmeleitung

Ein geeignetes Trägermaterial muss dabei chemisch resistent zum Absorber und Sorbat, sowie im angestrebten Temperatur- und Druckbereich stabil sein. Die Struktur und Oberflächenbeschaffenheit haben dabei Auswirkungen auf die Bindungsmöglichkeit des Absorbers am Träger. Des Weiteren sind Wärmeleitfähigkeit sowie Dichte entscheidend, die zur gesamten Energie- und Leistungsdichte beitragen.

Salzkristalle weisen an Glaswolle eine gute Haftung auf. Der Durchmesser einer Faser aus Glaswolle beträgt 5 bis 24µm und bietet aufgrund der kleinen Größe einen flexiblen Einsatzbereich. Die Fasern haben jedoch eine vergleichsweise geringe thermische Leitfähigkeit von 1 bis 1,3W/mK was für die Wärmeübertragung einen Nachteil darstellen könnte. Diese Eigenschaft wird im Vergleich zu Kupferwolle mit hoher Leitfähigkeit ab Kapitel 4.2.6 erläutert.

Der Vorteil des Einsatzes eines Trägermaterials lässt sich am Temperaturanstieg über die Zeit von einer Absorptionsreaktion darstellen. Im Vergleich zu einer Schüttung von purem Kalziumchlorid wurde durch den Einsatz von Glaswolle als Trägermaterial ein schneller und höherer Temperaturanstieg gemessen (siehe Abbildung 3.14).

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

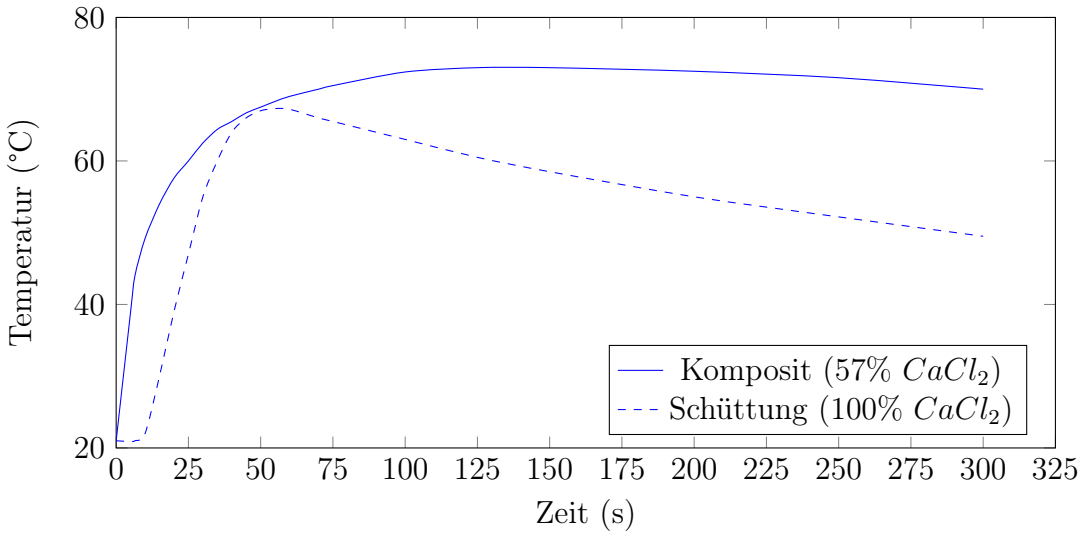


Abbildung 3.14: Komposit und Schüttung von $CaCl_2$ im Vergleich: Der Temperaturanstieg der Reaktion mit Komposit (bestehend aus einem gravimetrischen Anteil von 57% $CaCl_2$) verläuft anfänglich steiler und erreicht ein höheres Maximum verglichen mit dem Temperaturanstieg der Schüttung. [23]

3.6.3 Wärmespeicher Prototyp zur Kühlmittelvorwärmung

In [23, 73] wird die Entwicklung eines Wärmespeicher Prototypen für den Einsatz in Kraftfahrzeugen beschrieben. Der Prototyp besteht im Wesentlichen aus einem Reaktor mit Calciumchlorid als Absorber im oberen Bereich und Methanol als Sorbat, welches im Reservoir im unteren Bereich gelagert ist. Beide Bereiche sind durch ein Ventil verbunden. Der gesamte Aufbau ist evakuiert und der Systemdruck entspricht dem Dampfdruck des Sorbats bzw. des Absorbers. Dieser befindet sich je nach Betriebszustand in einem Bereich von etwa 10 bis 100mbar. Um die Oberfläche des Absorbers groß zu halten und gleichzeitig den benötigten Bauraum zu reduzieren, wurden 420g Calciumchlorid mit Glaswolle, welches als Trägermaterial fungiert, zu einem Komposit verbunden. Dieses Komposit wurde an der Reaktorwand, sowie auf sieben Trägerstäben im Reaktorinneren aufgebracht. Um die Wärme auf das Kühlmittel zu übertragen, wird dieses zunächst durch die Trägerstäbe und anschließend spiralförmig durch den Reaktoraußenmantel geleitet. Abbildung 3.15 stellt den Wärmespeicher Prototyp mit Stoffströmen schematisch dar. Die grau schattierten Bereiche sind das Komposit. Im Versuchsbetrieb wird in der Desorptionsphase das Sorbat mit einem zweiten Kühlkreislauf

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

gekühlt und kondensiert. Dies soll im Fahrzeugeinsatz durch eine andere Wärmesenke (beispielsweise Umgebungsluft) erfolgen.

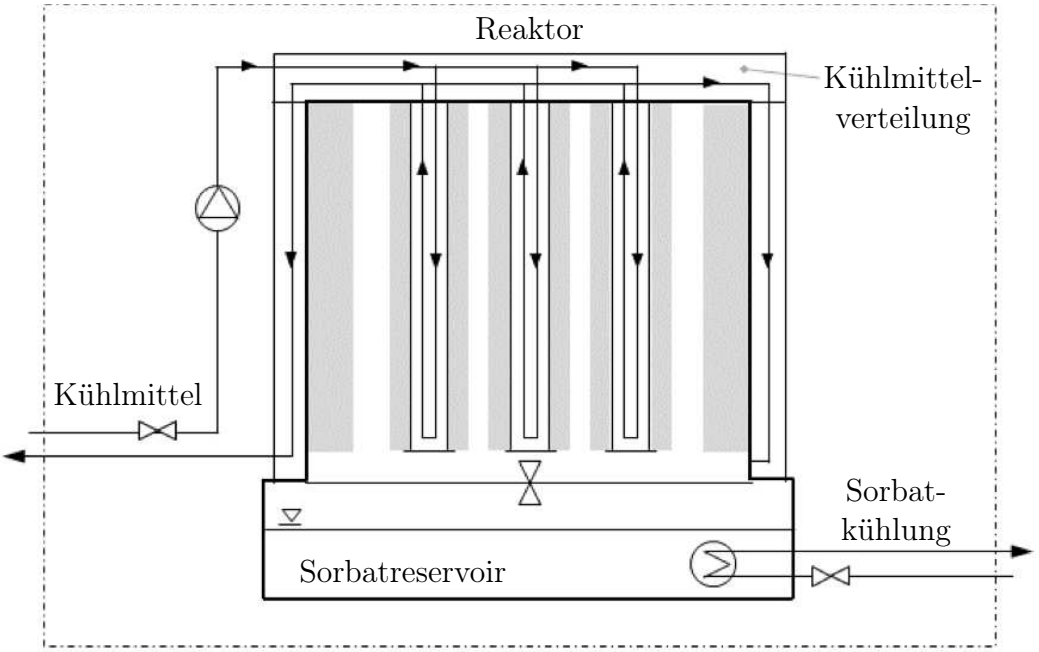


Abbildung 3.15: Schematischer Aufbau des Wärmespeicher Prototyps [73]

Der konstruktive Aufbau ist durch das CAD Modell des Wärmespeicher Prototyps ohne Reaktanten in Abbildung 3.16 ersichtlich. Um die Masse gering zu halten, ist der vakuumdichte Bereich aus Aluminium und die Kühlmittelführung (3 im Bild) aus Kunststoff gefertigt. Die Trägerstäbe verfügen wie auch die Reaktorinnenwand über Wärmeleitfinnen, um den Wärmeübergang groß zu halten. Wird das Komposit eingebracht, umschließt es die Wärmeleitfinnen. Der mit Komposit befüllte obere Bereich des Reaktors ist in Abbildung 3.17 dargestellt. [23]

Anschließend wurden Tests zur Bestimmung der massenbezogenen Energiespeicherdichte durchgeführt. Der Vorteil des Verbundes von Salzhydrat mit einem Trägermaterial zu einem Komposit konnte bestätigt werden. Die Energiespeicherdichte konnte im Vergleich zu einer Salzhydratschüttung um den Faktor 2,5 erhöht werden. Dies ergibt sich vor allem aufgrund der deutlich höheren reaktiven Oberfläche des Komposites gegenüber einer Schüttung.

Insgesamt beläuft sich die Systemmasse des Wärmespeicher Prototyp auf 22kg und die speicherbare Wärmeenergiemenge beträgt 88kJ. Daraus ergibt sich eine spezifische Energiedichte von 4kJ/kg bezogen auf die Systemmasse.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

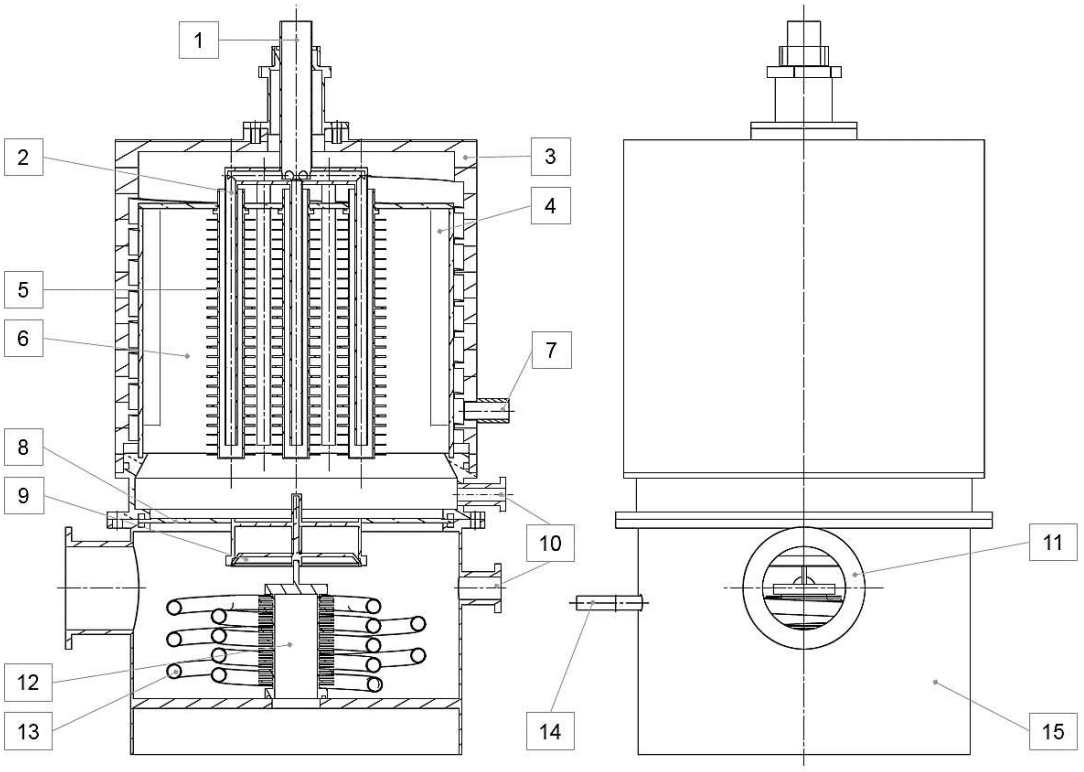


Abbildung 3.16: Wärmespeicher Prototyp mit: 1) Vorlauf Kühlmittel, 2) Kühlmittelführung innen, 3) Kühlmittelführung außen, 4) Kupferfinnen, 5) Trägerstäbe, 6) Reaktorbereich, 7) Rücklauf Kühlmittel, 8) Trennplatte, 9) Kegelventil 80mm, 10) Anschluss p,T Messung und Pumpe, 11) Schauglas, 12) Balg Ventilbetätigung, 13) Kondensator, 14) Vor- und Rücklauf Kondensator, 15) Sorbatreservoir; adaptiert von [23, 73]

Abbildung 3.17: Komposit im Reaktor, links: ohne Trägerstäbe, rechts: mit vollständig eingebauten Trägerstäben. [73]

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

4 Entwicklung eines modularen Wärmespeichersystems

In diesem Kapitel wird die Entwicklung eines modularen Wärmespeichersystems zur Kühlmittelvorwärmung eines Verbrennungsmotors, basierend auf Absorptionsprozessen, behandelt. Bereits durchgeführte Untersuchungen am Institut für Fahrzeugantriebe und Automobiltechnik der TU Wien (siehe Kapitel 3.6) stellen in diesem Bereich die Ausgangslage dar.

4.1 Ziele und Methodik

Ziele

Ausgehend von der spezifischen Energiedichte des Prototypenspeicher stellt sich die Frage, ob diese deutlich erhöht werden kann. Zunächst scheint das Potential der Absorber in Verbindung mit Trägermatialien zu einem Komposit nicht ausgeschöpft. Komposite versprechen Probleme wie zu dichte Oberflächenbeschaffenheit, Strukturänderung im zyklischen Betrieb, niedrige thermische Leitfähigkeit und niedrige Energie- und Leistungsfreigabe zu verbessern [74]. Eine gemeinsame Untersuchung von Trägermaterialien und Absorber scheint sinnvoll.

Des Weiteren könnte eine konstruktive Änderung des Systems zur Verringerung der spezifischen Systemmasse führen. Der Wärmespeicher Prototyp stellt ein zentrales System dar, welches einen dezidierten Platzbedarf aufweist. Durch eine Änderung der Systemausführung in modulare Einheiten kann der Bauraum im Fahrzeug gezielt genutzt werden. Außerdem kann Wärmespeicherung und Wärmefreisetzung direkt an Wärmequellen bzw. -senken erfolgen.

Im Folgenden soll geklärt werden, wie weit sich dadurch die spezifische Energie- und Leistungsdichte des Systems erhöhen lässt.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Methodik

Der methodische Ansatz soll dabei sowohl intrinsische[1] als auch technische Faktoren des Wärmespeichersystems betrachten. Die intrinsische Reaktionskinetik bezieht sich auf die Eigenschaften der Reaktanten bzw. des Wärmespeichermaterials. Die technische Reaktionskinetik wird durch konstruktive Parameter, also die Reaktor- und Komponentenauslegung um einen optimalen Prozessablauf zu gewährleisten, bestimmt.

Dazu werden zwei Ansätze zur Weiterentwicklung verfolgt. Einerseits wird eine nochmalige Untersuchung von fünf potentiellen Salzhydraten als Wärmespeicherung in Kombination mit zwei Trägermaterialien durchgeführt. Dadurch wird die Reaktionskinetik der Salzhydrate und der sich mit Trägermaterialien ergebenden Komposite dargestellt.

Eine Modularisierung des Systems erfolgt durch die Entwicklung von Wärmespeichereinheiten in Patronenform. Auf Basis der untersuchten Salzhydrate und Trägermaterialien werden Patronen konstruiert, welche eine kleine Baugröße sowie möglichst leichte und materialarme Bauart aufweisen.

Anschließend wird ein Zuleitungssystem für das Sorbat, sowie ein Wärmetauscher, der die Wärme ins Motorkühlmittel überträgt, entwickelt. Diese Bauteile stellen zusammen das Patronenmodul dar. Dieses wird in weiterer Folge auf seine Zuverlässigkeit bei verschiedenen Temperaturen, bei Undichtheit, bei erhöhter Lade- und Entladezyklenzahl und bei verschiedenen Desorptionsbedingungen getestet.

Die Grundanforderungen an das System bleiben dabei erhalten:

- Es soll sich um ein geschlossenes System, auf Basis von Sorptionsprozessen, handeln. Je nach Sorbat liegt der Systemdruck im Bereich von 20mbar (Wasser) und 120mbar (Methanol) bei 20°C Umgebungstemperatur.
- Das System soll die Wärme des Motorkühlmittel speichern und an dieses wieder abgeben. Eine maximale Betriebstemperatur von 100°C wird festgelegt.
- Das System soll bei Minusgraden einsatzbereit sein.

[1] latein, intrinsecus: innerlich

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

4.2 Absorber und Trägermaterial

Durch die Betrachtung verschiedener Salzhydrate als Wärmespeichermaterialien fällt das Augenmerk auf die intrinsische Reaktionskinetik. Eine Voruntersuchung der Salzhydrate fand bereits zur Entwicklung des Wärmespeicher Prototypen statt. Nun soll in Kombination mit Trägermaterialien die Reaktionskinetik erneut untersucht werden. Vor allem Salzhydrate, welche aufgrund Sorptionsausdehnung, also Volumensvergrößerung bei Reaktion, nicht in Frage kamen, könnten in Verbindung mit Trägermaterial geringerer Ausdehnung unterlegen sein.

Folgende Anforderungen sind an den Absorber gestellt:

- Die Desorptionstemperatur des Wärmespeichermaterials muss zur Kühlmitteltemperatur des Verbrennungsmotors passen. Heißes Kühlmittel muss fähig sein, den Wärmespeicher zu desorbieren.
- Eine hohe Reaktionsenthalpie bei niedrigem molaren Volumen soll angestrebt werden.
- Gute Zyklenfestigkeit ist erforderlich.
- Das Salzhydrat darf nicht toxisch, brennbar oder korrosiv sein.
- Die Schmelztemperatur des Salzhydrat muss oberhalb der maximalen Betriebstemperatur liegen.
- Das Salzhydrat muss gut verfügbar sein und niedrige Anschaffungskosten haben.

Für Wärmespeicheranwendungen basierend auf Absorption werden in der Literatur häufig Salze wie Aluminiumsulfat $Al_2(SO_4)_3$, Calciumchlorid $CaCl_2$, Kaliumcarbonat K_2CO_3 Kupfersulfat $CuSO_4$, Lithiumbromid $LiBr$, Lithiumchlorid $LiCl$, Magnesiumchlorid $MgCl_2$, Magnesiumsulfat $MgSO_4$, Natriumsulfid Na_2S bzw. Strontiumbromid $SrBr_2$ genannt. Besonders Calciumchlorid $CaCl_2$ und Lithiumbromid $LiBr$ sind häufig vertreten und stellen bewährte Salzhydrate für den Anwendungsfall dar. [42, 74, 75]

Die in dieser Arbeit untersuchten Wärmespeichermaterialien beschränken sich auf fünf Salzhydrate: Calciumchlorid $CaCl_2$, Magnesiumsulfat $MgSO_4$, Aluminiumsulfat $Al_2(SO_4)_3$, Lithiumbromid $LiBr$ und Magnesiumchlorid $MgCl_2$. Sie werden in Folge erläutert.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

4.2.1 Calciumchlorid

Calciumchlorid ist ein weißes, geruchloses und wasserlösliches Salz, welches Salzhydrate unter Wärmefreigabe ausbildet. Es kann ein Hydrat mit bis zu 6 Anteilen Wasser gebildet werden. [76]

Für den angestrebten Temperaturbereich in einem evakuierten System würde der Übergang von Dihydrat zu Monohydrat in Frage kommen. Dies geht aus dem pT-Diagramm in Abbildung 4.1 hervor.

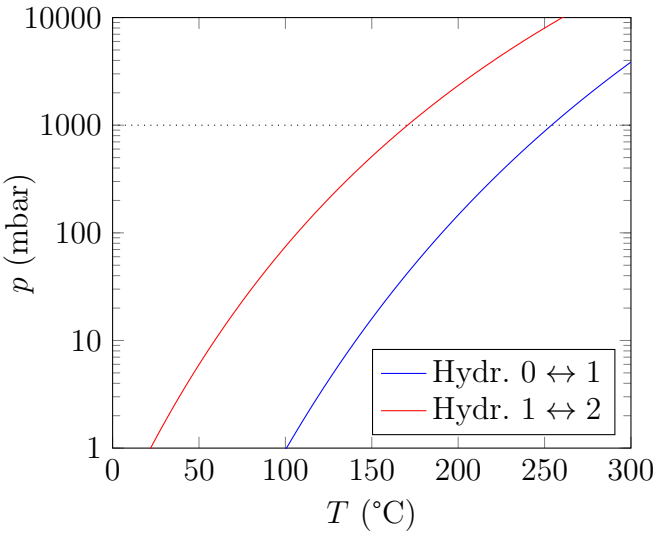


Abbildung 4.1: pT-Diagramm von $CaCl_2$ Dihydrat zu Anhydrat, Reaktionsdaten aus [42]

Die Hydratisierungsgeschwindigkeit zwischen den metastabilen Formen des Tetrahydrats und dem Dihydrat ist sehr gering. Da es mehrere Angaben zu den Übergangstemperaturen gibt, wird dieser Übergang nicht im pT-Diagramm dargestellt. [42, 73, 76]

Die angestrebte Reaktion gibt Wärme laut Gleichung 4.1 frei. [42]

$$CaCl_2 \cdot H_2O(s) + H_2O(g) \leftrightarrow CaCl_2 \cdot 2H_2O(s) + 50,6kJ/mol_{CaCl_2} \tag{4.1}$$

In Moldena [76] wurden Dehydrierungsvorgänge bei einem Druck von 100mbar unternommen und ein Hydratsprung von $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ auf $CaCl_2 \cdot H_2O$ wurde bei 175°C festgestellt. Dies stimmt mit den Werten aus dem pT-Diagramm überein (Abbildung 4.1).

Die Zyklenstabilität von Calciumchlorid scheint ausreichend zu sein. Keine nennenswerten Veränderungen der Sorption- und Desorptionseigenschaften von $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ konnten laut [76] und [77] festgestellt werden.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

4.2.2 Magnesiumsulfat

Magnesiumsulfat ist ein farbloses, geruchloses, stark hygroskopisch und gut lösliches Salz. Es kann bis zu sieben Hydratstufen (bis zum Heptahydrat) ausbilden, wobei für den angestrebten Temperaturbereich in einem evakuierten System der Übergang von Heptahydrat zum Hexahydrat interessant ist.

Im Bereich von Hexahydrat bis Monohydrat bildet Magnesiumsulfat einen amorphen Zustand aus. Dabei kommt es in thermogravimentrischen Analysen zu Massenverluste ohne Stufensprünge, weshalb keine genauen Übergangstemperaturen bestimmt werden können. Liegen nur noch 0,2 Anteile Wasser pro Anteil Magnesiumsulfat vor, kommt es zu einer Rekristallisierung. Das Anhydrat kann erst ab Temperaturen über 329°C erreicht werden. [42, 78]

Die Reaktion von Heptahydrat zum Hexahydrat gibt eine Reaktionsenthalpie laut Gleichung 4.2 frei. [42]

$$MgSO_4 \cdot 6H_2O(s) + H_2O(g) \leftrightarrow MgSO_4 \cdot 7H_2O(s) + 59,6kJ/mol_{MgSO_4} \tag{4.2}$$

In Abbildung 4.2 wird der Übergang von Heptahydrat zum Hexahydrat dargestellt.

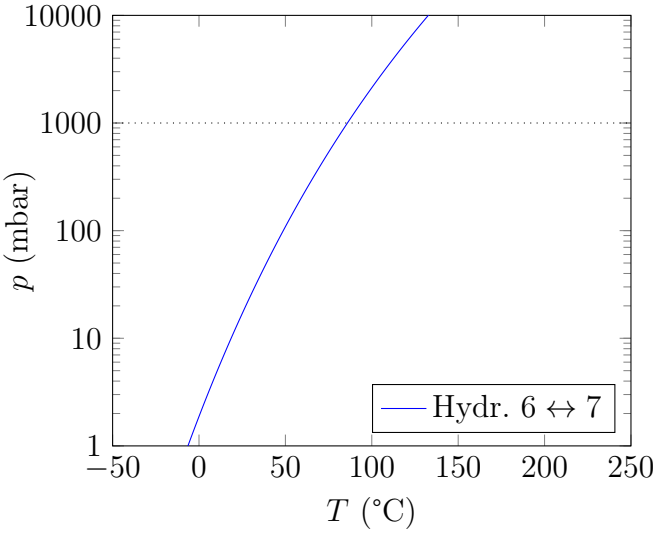


Abbildung 4.2: pT-Diagramm von $MgSO_4$ Heptahydrat zu Hexahydrat, Reaktionsdaten aus [42]

Bei genauer Betrachtung des pT-Diagramms ist ersichtlich, dass eine Temperaturdifferenz von 20°C zu 100°C bei sehr geringen Druckwerten zu keinem

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

Hydratstufensprung führt. In einem evakuierten System ergibt sich der Druck aus dem Partialdruck des Sorbats, welcher bei Wasser bei Umgebungstemperatur (20°C) bei 23,4mbar liegt. Durchgeführte Versuche zeigen, dass bei so geringem Druck dieser Hydratsprung kaum zu realisieren ist.

Ein weiteres Problem stellt die Beständigkeit von Magnesiumsulfat dar. Während der Dehydratation kann es im Temperaturbereich zwischen 48°C bis 52°C zum Schmelzen des Salzhydrates kommen. Dieser Effekt tritt bei hohen Heizraten auf, wenn die Dehydratation aufgrund von großen Magnesiumsulfat Anhäufungen langsam verläuft. Schmelzen ist unerwünscht, da es die Porösität verringert.

Magnesiumhydrat hat eine gute Zyklenstabilität, ist jedoch nur für langsame Hydratisierungsraten geeignet. [78]

4.2.3 Aluminiumsulfat

Aluminiumsulfat ist ein weißes, wasserlösliches, nicht brennbares und hygroskopisches Salz. Aluminiumsulfat wird als Flockungsmittel für Wasserreinigung und als Additiv für Papierproduktion verwendet. Es bildet eine große Zahl verschiedener Hydrate aus, wobei bei atmosphärischem Druck die Hydrate $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ und $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ am häufigsten vorkommen. Für die große Zahl an Hydraten existieren wenige und widersprüchliche Reaktionsdaten, weshalb auf die Erstellung eines pT-Diagramms verzichtet wird. Bei der Reaktion zu Hexahydrat wird Wärme laut Reaktionsgleichung 4.3 frei. [43]

$$Al_2(SO_4)_3(s) + 6H_2O(g) \leftrightarrow Al_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O(s) + 102,3kJ/mol_{Al_2(SO_4)_3} \tag{4.3}$$

Vollständiges Anhydrat von Aluminiumsulfat kann laut [79] in Versuchen erst ab 545°C erreicht werden. Jedoch kann sich ein annähernder Anhydratzustand von 0,4-Hydrat bereits bei einer Temperatur von 155°C formen.

Die Hydratation und Dehydration von Aluminiumsulfat 0,4-Hydrat zu Dihydrat unter einer relativen Feuchte von 30% und 20°C für über 16 Stunden führt zu einer Wasseraufnahme von 1,6 Mol pro Mol Aluminiumsulfat. Bei zyklischen Untersuchungen wurde festgestellt, dass nicht das volle Potential der gespeicherten Wärme genutzt werden konnte. Ein Trägermaterial mit hoher spezifischer Oberfläche könnte die Hydratationsgeschwindigkeit erhöhen. Andernfalls scheint die Wärmeabgabe sehr langsam zu erfolgen. [79]

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

4.2.4 Lithiumbromid

Lithiumbromid ist ein farbloses, stark hygroskopisches Salz. Trockenes Lithiumbromid nimmt Wasser aus der Umgebung bis zur flüssigen Lösungsbildung auf. Es wird in Klimaanlagen als Absorptionsmittel in Form einer 50-60%igen Lösung verwendet. Weitere Anwendungen sind Dehydratation von organischen Verbindungen, Katalsatoren, experimentelle Batterien sowie pharmazeutische Mittel. [80]

Bekannte Hydratstufen von Lithiumbromid sind, neben dem Anhydrat, Monohydrat, Dihydrat, Trihydrat und Pentahydrat. Der Übergang von Di- zu Trihydrat erfordert bei atmosphärischem Druck Temperaturen unter 2,9°C, weshalb nur die zwei Übergänge von Anhydrat zu Monohydrat bzw. von Monohydrat zu Dihydrat für die Wärmespeicheranwendung interessant sind. [81]

Sie setzen eine Reaktionswärme laut folgenden Gleichungen (4.4 und 4.5)frei: [43]

$$LiBr(s) + H_2O(g) \leftrightarrow LiBr \cdot H_2O(s) + 69,5kJ/mol_{LiBr} \tag{4.4}$$

$$LiBr \cdot H_2O(s) + H_2O(g) \leftrightarrow LiBr \cdot 2H_2O(s) + 56,7kJ/mol_{LiBr} \tag{4.5}$$

In Abbildung 4.3 werden die beiden Reaktionen abhängig von Temperatur und Druck dargestellt.

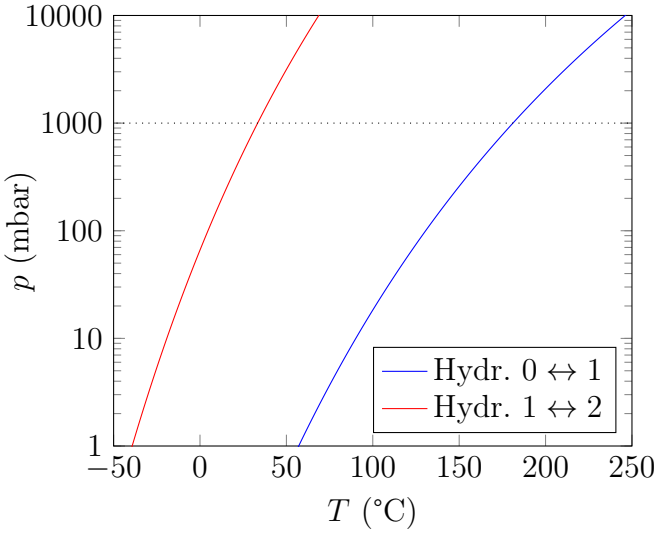


Abbildung 4.3: pT-Diagramm von $LiBr$ Dihydrat zu Anhydrat, Reaktionsdaten aus [43]

Bei Betrachtung des pT-Diagramms von Lithiumbromid (Abbildung 4.3) ist

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

festzustellen, dass in dem für den Wärmespeicher charakteristischem Temperaturbereich von 20°C bis 100°C ein Hydratsprung von Di- auf Monohydrat nur bei atmosphärischem Druck erfolgen kann. In einem evakuiertem System wird dieser Sprung nicht erreicht werden können. Dafür scheint der Sprung von Monohydrat auf Anhydrat umsetzbar.

4.2.5 Magnesiumchlorid

Magnesiumchlorid formt farblose, hexagonale Kristalle, welche leicht wasserlöslich sind. Es hat einen breiten industriellen Anwendungsbereich, wie zum Beispiel als Bindemittel, Futterzusatz in der Tierhaltung, Enteisungsmittel und Wärmespeichermaterial.

Magnesiumchlorid kann bis zu einem Dodecahydrat (12 Teile Wasser) vorkommen. Für die Wärmespeicheranwendungen sind jedoch Hydrate ab Hexahydrat oder niedriger interessant, da das Hexahydrat erst unterhalb einer Temperatur von -3,4°C (1bar) in ein Octahydrat überführt werden kann. Das Anhydrat kann erst bei einer Temperatur von 319,1°C(1bar) entstehen. Sogar bei einem Druck von 1mbar ist eine Formung des Anhydrats erst ab 147,7°C möglich. Deshalb ist die Überführung ins Anhydrat ebenfalls keine relevante Reaktion. [18, 82, 83]

In weiterer Folge sind zwei Reaktionen von Bedeutung: [42]

$$MgCl_2 \cdot 2H_2O(s) + 2H_2O(g) \leftrightarrow MgCl_2 \cdot 4H_2O(s) + 67,8kJ/mol_{MgCl_2} \tag{4.6}$$

$$MgCl_2 \cdot 4H_2O(s) + 2H_2O(g) \leftrightarrow MgCl_2 \cdot 6H_2O(s) + 58,2kJ/mol_{MgCl_2} \tag{4.7}$$

In Abbildung 4.4 werden die beiden Reaktionen abhängig von Temperatur und Druck dargestellt.

In einem evakuierten System scheint der Sprung von Hexa- auf Tetrahydrat in einem Temperaturbereich von 20°C bis 100°C gut zu erreichen. Der Sprung zum Dihydrat ist nicht möglich, denn dazu müsste der Druck unter 15mbar fallen. Da der Wasserpartialdruck bei 20°C höher liegt, kann dieser Übergang nicht stattfinden. Ein Sprung von Hexa- auf Tetrahydrat wird in den folgenden Versuchen angestrebt.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

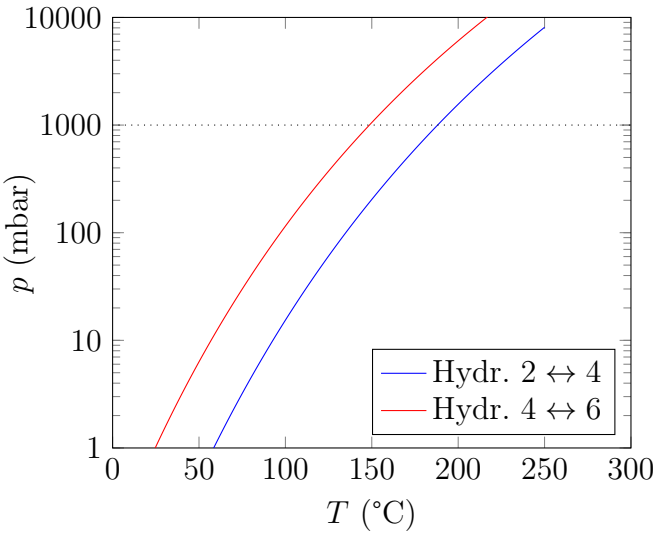


Abbildung 4.4: pT-Diagramm von $MgCl_2$ Hexahydrat zu Dihydrat, Reaktionsdaten aus [42]

4.2.6 Trägermaterial

Trägermaterialien werden benötigt, um die Oberfläche zu vergrößern und das Salzhydrat in Position zu halten. Sie müssen den vorgegebenen Drücken und Temperaturen im Anwendungsbereich standhalten und dürfen keine chemischen Reaktionen mit den vorhandenen Reaktanten (Absorber und Sorbat) eingehen. Die Oberfläche des Trägermaterials beeinflusst den Sorbatdampftransport und die Bindung zwischen Salzhydrat und Trägermaterial. Des weiteren sind thermische Leitfähigkeit und Dichte des Trägermaterials ein Auswahlkriterium.

Trägermaterialien werden entweder mit Salzhydrat imprägniert oder beschichtet. Bei der Imprägnierung muss das Trägermaterial porös sein, um eine wässrige Lösung des Salzhydrats aufzusaugen. Nach der Trocknung formen sich Salzhydratanlagerungen im Poreninneren. Zu beachten ist dabei, dass Poren sehr leicht dazu neigen, von Salzhydrat gänzlich verschlossen zu werden und somit auch kein Sorbatdampftransport zum Inneren der Poren möglich ist. Träger mit diesen Eigenschaften sind beispielsweise poröse Glasfilter oder expandierter Graphit.

Wird das Trägermaterial beschichtet, muss dieses nicht zwingend poröse Strukturen aufweisen. Nicht-poröse Materialien wie Glaswolle oder Kupferwolle können mit einer wässrigen Salzhydratlösung beschichtet werden. Salzhydratablagerungen bilden sich dann an deren Oberfläche, wobei eine raue Oberfläche das Anhaften begünstigt. Durch die

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

wollenähnliche Struktur einzelner Fäden entsteht eine sehr große Oberfläche, die bei Bedeckung mit Salzhydrat für Sorbatdampf gut zugänglich ist.

In stationären thermischen Energiespeichersystemen werden Trägermaterialien hauptsächlich zum Verbessern der thermischen Leitfähigkeit des Wärmespeichermaterials eingesetzt. Dabei werden geometrische Formen aus Metallen (z.B.: Kupfer), Metalleinlagerungen, ausgerichtete beziehungsweise zufällig verteilte Kohlenstofffasern oder expandierter Graphit mit dem Wärmespeichermaterial in Verbindung gebracht. Diese Methoden ermöglichen einen raschen und gleichmäßigen Wärmetransport. [84, 85]

Da für die hier benötigte Anwendung das Trägermaterial neben der Oberflächenvergrößerung auch das Salzhydrat in Form halten muss werden für nähere Betrachtungen Glaswolle sowie Kupferwolle ausgewählt (siehe Abbildung 4.5). Beide sind inerte und nicht poröse Materialien. Glaswolle hat sich bereits als Trägermaterial bewährt, jedoch ist die Wärmeleitfähigkeit mit 0,1W/mK relativ gering. Kupferwolle bietet eine Wärmeleitfähigkeit von 400W/mK. Zu berücksichtigen ist jedoch, dass es sich hierbei um den Wärmeleitwert im Material handelt. Der Übergang zur Reaktorwand und weiter zum Kühlmittel stellt die eigentliche Schwierigkeit dar. Ein gutes Anhaften an der Reaktorwand ist eine wichtige Voraussetzung.

Abbildung 4.5: Trägermaterialien, links: Kupferwolle, rechts: Glaswolle

4.2.7 Präparation der Komposite und des Reaktors

Verschiedene Reaktorfüll- und Kompositherstellungsmethoden wurden erprobt. Um einen guten Wärmeübergang des Komposits an die Reaktorinnenwand zu erhalten, eignete sich zunächst die Beschichtung der Reaktorinnenwand mit Salzhydrat. Im ersten Schritt wird eine gesättigte Salzhydratlösung in den Reaktor gefüllt und durch ständiges Rotieren

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

mit gleichzeitigem Erwärmen wird das Salzhydrat an der Reaktorinnenwand verteilt und aufgebracht. Die Erwärmung erfolgt so lange, bis der Wasseranteil verdampft ist und eine trockene Schicht an Salzhydrat an der Reaktorinnenwand angelagert ist.

Anschließend wird eine gesättigte Salzhydratlösung mit Trägermaterial vermengt. Dieses nasse Komposit wird in den Reaktor eingebracht und ebenfalls unter Rotation bis zur Trocknung erwärmt. Salzhydrat aus dem Komposit verbindet sich mit dem Salzhydrat an der Reaktorinnenwand, was zu einem verbesserten Wärmetransport führt.

Um das Salzhydrat einmalig weitestgehend von einer großen Menge Hydratwasser zu befreien, wird der Reaktor im Ofen auf eine Temperatur von 180°C, welche deutlich über der maximalen Temperatur (100°C) des Motorkühlmittels liegt, erhitzt. Von den ausgewählten Salzhydraten erreicht dabei Lithiumbromid den Anhydratzustand.

4.2.8 Versuchsaufbau

Komposite mit den fünf genannten Salzhydraten wurden in einen Testreaktor integriert, welcher selbst eine thermische Masse darstellte und durch die Reaktion erwärmt wurde. Die Reaktortemperatur wurde über die Zeit gemessen und damit die Entladeleistungen der Salzhydrate ermittelt. Wärmeverluste wurden durch Isolierung so gering wie möglich gehalten und für die Leistungsberechnung vernachlässigt.

Der Reaktor hat einen Außendurchmesser von 60mm und eine Länge von 90mm. Er kann an einen Vakuumflansch DN40 laut der Norm DIN 28403 „Kleinflansch-Verbindungen“ angeschlossen werden. Diese Flanschverbindungen können schnell geöffnet und geschlossen werden, um eine Probenänderung vorzunehmen.

Sorbatbehälter und Reaktor können mit je einem Ventil getrennt werden. Eine Vakuumpumpe evakuiert das System. Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 4.6 dargestellt.

Da die Leistung- und Energiefreisetzung über die thermische Masse des Reaktors ermittelt wurde, können die Ergebnisse der Salzhydrate nur untereinander verglichen werden und bieten keinen direkten Rückschluss auf den theoretischen Reaktionsablauf.

Als Sorbat wird zunächst Wasser gewählt. Der Reaktor wird vor jedem Versuch im Ofen desorbiert. Da die Desorption nicht unter Vakuum erfolgt, wird eine erhöhte Temperatur von 135°C, im Vergleich zur maximalen Kühlmitteltemperatur, gewählt. Der Reaktor wird dabei für mehrere Stunden im Ofen belassen, bis keine Massenabnahme mehr erfolgt. Dadurch ist sichergestellt, dass den Salzkristallen ausreichend Zeit zur Verfügung steht

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

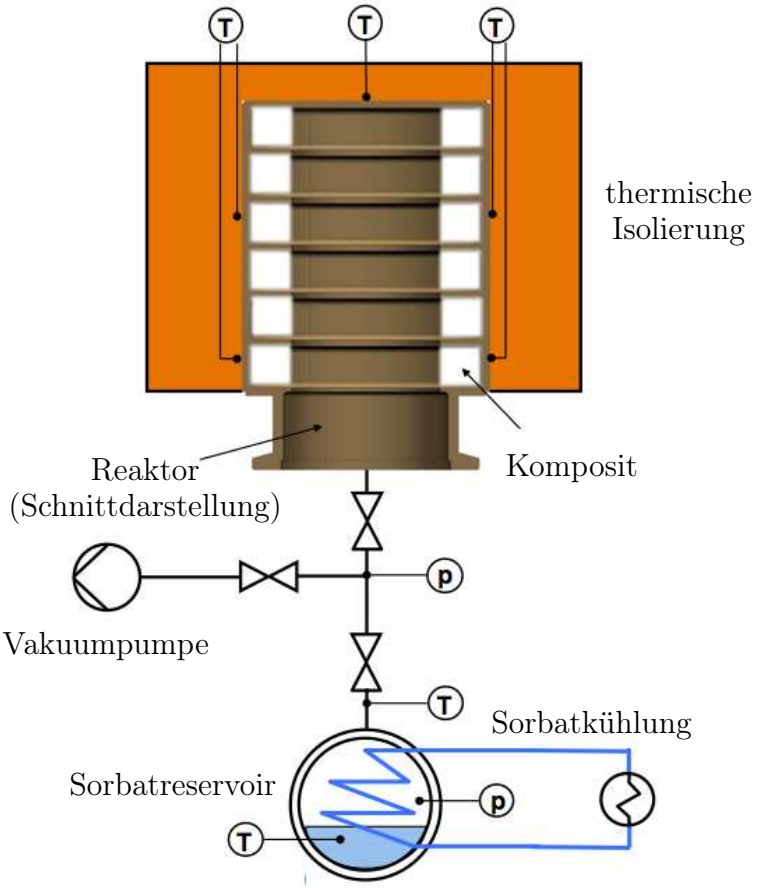


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus: Die Temperaturzunahme des Reaktors wird gemessen. Um einen Wärmeverlust zu verhindern, ist der Reaktor isoliert. Sorbatbehälter, Reaktor und Vakuumpumpe können mit Ventilen verbunden oder getrennt werden.

um in eine niedrigere Hydratstufe zu wechseln. Dieser Desorptionsvorgang stellt die Ausgangsbasis für einen Vergleich dar. Spätere Versuche werden mit einer Desorption unter Vakuum, sowie mit Methanol als Sorbat, durchgeführt.

Die Versuchsdauer, in der das Komposit das Sorbat absorbiert, ist mit exakt 5 Minuten begrenzt. Die Energiefreigabe ist somit die freigegebene Energie in dieser Zeit.

4.2.9 Untersuchte Trägermaterialien

Die Eignung der Trägermaterialien (Glaswolle und Kupferwolle) wird untersucht. Die Testvorbereitungen verlaufen wie in Kapitel 4.2.8 beschrieben, jedoch wird nur Calciumchlorid (gewählt als stellvertretendes Salzhydrat) als Absorber eingesetzt.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Nach der vorbereitenden Desorption kann es einen Ausgangshydratzustand m von 1 (Monohydrat) aufweisen. Das Sorbat ist Wasser.

Gegenüber dem erprobten Komposit aus Calciumchlorid und Glaswolle (siehe Kapitel 3.6) zeigt sich, dass Calciumchlorid mit Kupferwolle als Komposit nicht im selben Ausmaß geeignet ist. Die Aufnahmefähigkeit des Salzhydrates von Kupfer ist geringer als die der Glaswolle. Es kann weniger Salzhydrat im Reaktor implementiert werden, was zu einer insgesamt niedrigeren Energiefreigabe führt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.1 dargestellt.

Tabelle 4.1: Testergebnisse der Absorption von Glaswolle und Kupferwolle

Trägermaterial	Spitzenleistung (W)	Energiefreigabe (J)	Masse $CaCl_2$ (g)
Glaswolle	45	3631	32
Kupferwolle	30	3195	18

Die implementierte Masse von Calciumchlorid stellt die trockene Masse dar. Obwohl Kupferwolle deutlich weniger Calciumchlorid binden konnte, wurde trotzdem eine nicht allzu geringe Energiefreigabe erzielt. Bezogen auf die Masse von Calciumchlorid ist die spezifische Energie- und Leistungsfreigabe sogar höher. In Zusammenhang mit der Systemmasse spielt die Menge von Calciumchlorid jedoch keine entscheidende Rolle, weshalb für den Vergleich die absoluten Energie und Leistungswerte entscheidend sind.

Die erhoffte Verbesserung der Wärmeleitung kommt durch die geringe Aufnahmefähigkeit kaum zur Geltung, was sich in der Spitzenleistung zeigt. Kupferwolle lag wie auch Glaswolle lediglich an der Reaktorinnenwand auf.

Des Weiteren wurde beobachtet, dass Kupferwolle das Salzhydrat nicht gut binden kann, was schon bei der Kompositerstellung aufgefallen ist. Die Salzhydratlösung musste zusätzlich noch mit einer Spritze injiziert werden, um die Beladung der Kupferwolle zu erhöhen. Während den Versuchesabläufen wurde festgestellt, dass Salzhydrat sich an der Kupferwolle nicht halten kann und dieses aus der Kupferwolle ausgewaschen wird. Glaswolle wurde somit als Trägermaterial gewählt.

4.2.10 Salzhydrate

Die fünf vorgestellten Salzhydrate wurden im Komposit mit Glaswolle im Folgenden untersucht. Als Sorbat wurde Wasser eingesetzt. Die Vorbereitung und der Testablauf liefen wie in Kapitel 4.2.8 beschrieben. Der Ausgangshydratzustand ist jener, der sich laut

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

der pT-Diagramme in Kapitel 4.2 bei der beschriebenen vorbereitenden Desorption von über 135°C einstellt. Calciumchlorid und Lithiumbromid liegen zu Beginn im Monohydrat, Magnesiumchlorid im Tetrahydrat und Magnesiumchlorid im Hexahydrat vor. Wie in Kapitel 4.2.3 beschrieben, lässt sich der Ausgangszustand von Aluminiumsulfat nicht eindeutig bestimmen, kann aber in einem Bereich von Monohydrat angenommen werden. Tabelle 4.2 zeigt die Testergebnisse durchgeführter Versuche.

Tabelle 4.2: Testergebnisse der Absorption der fünf Salzhydrate

Salz	Spitzenleistung (W)	Energiefreigabe (J)	Masse Salz (g)
$LiBr$	42	3520	43
$Al_2(SO_4)_3$	-	-	22
$MgCl_2$	42	3841	25
$MgSO_4$	8	555	16
$CaCl_2$	45	3631	32

Aluminiumsulfat zeigte keine messbare Wärmefreisetzung. Dieses Ergebnis deckt sich mit der laut Kapitel 4.2.3 beschriebenen Reaktionskinetik für Aluminiumsulfat. Ein sehr langsamer Reaktionsablauf war auch hier ersichtlich. Dies konnte trotz Einsatz des Trägermaterials nicht verbessert werden. Es wird daher nicht für weitere Tests herangezogen.

Magnesiumsulfat blieb in der Energiefreigabe und Spitzenleistung ebenfalls deutlich zurück. Es konnte zwar eine Temperaturänderung gemessen werden, die daraus resultierende Spitzenleistung sowie Energiefreigabe blieb aber aufgrund der langsamen Hydratation, wie auch in Kapitel 4.2.2 beschrieben, gering.

Lithiumbromid, Magnesiumchlorid und Calciumchlorid zeigten sehr ähnliche Spitzenleistungen und Energiefreigaben. Sie werden für weitere Tests in Betracht gezogen.

4.2.11 Sorbat

In Hinblick auf Tieftemperaturbeständigkeit wird Methanol als Sorbat eingesetzt. Bei Temperaturen unter 0°C ist somit ein Betrieb weiter möglich.

Für die folgenden Tests wird der Reaktor nicht wie bisher bis zum Anhydrat desorbiert sondern durch 100°C heißes Kühlmittel, welches aus einem 1:1 Gemisch aus Wasser und Glykol besteht. Der Reaktor bleibt während den Tests durchgehend angeschlossen, was eine Desorption im evakuierten Zustand ermöglicht. Die Desorption wird 30 Minuten lang

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

durchgeführt. Alle Salzhydratkomposite werden somit mit der selben Temperatur und mit gleichen Randbedingungen desorbiert.

Die Versuche wurden mit Methanol und Wasser als Vergleich durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.3 zu sehen.

Tabelle 4.3: Testergebnisse der Absorption bei unterschiedlichem Sorbat (Wasser, Methanol) und mögliche Hydratstufenänderung ($m \rightarrow n$)

Salz	Sorbat	Spitzenleistg. (W)	Energiefrg. (J)	m Salz (g)	$m \rightarrow n$	Δ Hydrat
$LiBr$	H_2O	40	3480	33,5	$1 \rightarrow 2$	0,5
$LiBr$	CH_4O	30	3490	33,5	$1 \rightarrow 2$	0,6
$MgCl_2$	H_2O	40	3077	27	$4 \rightarrow 6$	0,4
$MgCl_2$	CH_4O	45	2152	27	$4 \rightarrow 6$	0,6
$CaCl_2$	H_2O	20	2420	31,5	$1 \rightarrow 2$	0,5
$CaCl_2$	CH_4O	25	2721	31,5	$1 \rightarrow 2$	0,5

Durch Wiegen des Reaktors vor und nach dem Versuch lässt sich über die Molmasse die Differenz der Hydratstufe des Salzhydrates bestimmen. Diese ist, wie in Kapitel 3.3.3 erläutert, somit ein Mittelwert aller in Salzkristalle eingelagerten Sorbatmoleküle und muss deshalb keine ganze Zahl darstellen. Eine Zahl mit Nachkommastellen lässt darauf schließen, das nicht alle Salzkristalle ein Sorbatmolekül aufnehmen und somit manche nicht an der Reaktion teilhaben konnten. Dies kann auch bedeuten, dass trotz maximaler Oberfläche noch unzugängliche Salzkristalle vorhanden sind.

In Tabelle 4.3 ist zusätzlich der theoretische Ausgangshydratzustand m, welcher nach der vorbereitenden Desorption erreicht werden kann, und der maximal möglich erreichbare Hydratzustand n angegeben.

Bei Lithiumbromid sowie bei Calciumchlorid ist, wie in Kapitel 4.2 beschrieben, ein Sprung von Mono- auf Dihydrat, also ein Teil Sorbat je Kristall, und bei Magnesiumchlorid von Tetra- auf Hexahydrat, zwei Teile Sorbat je Kristall, möglich.

Lithiumbromid und Calciumchlorid können dem Versuch nach, bezogen auf den möglichen Hydratstufensprung von 1 im Vergleich zu einem Hydratstufensprung von 2 bei Magnesiumchlorid, eine höhere Umwandlungsrate (Δ Hydrat) erzielen. Wird das Sorbat Methanol betrachtet, liegt der Umsatz der Absorption bei Lithiumbromid mit 0,6 von 1 als möglichen Hydratstufensprung am Höchsten.

Wird die Energiefreigabe betrachtet, hat unabhängig vom gewählten Sorbat

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Lithiumbromid gefolgt von Magnesiumchlorid die höchsten Werte aufzuweisen. Calciumchlorid liegt mit der Energiefreigabe und Spitzenleistung hinter den beiden anderen Salzhydraten. Die Spitzenleistung von Magnesiumchlorid ist am höchsten, jedoch wird in diesen Versuchen der Fokus auf die tatsächliche Energiefreigabe gelegt, da sich Leistungen durch konstruktive Faktoren, wie z.B. Wärmeleitung, stark beeinflussen lassen.

Beim Vergleich der Tabellen 4.2 und 4.3 zeigt sich, dass Calciumchlorid mit Wasser als Sorbat in den dargestellten Versuchen eine unterschiedliche Energie- und Leistungsfreigabe aufweist. Dies ist auf Änderung der Desorptionsbedingungen, bei sonst gleichbleibenden Versuchsablauf, zurückzuführen. Es ist anzunehmen, dass die Desorption, welche zwar unter Vakuum abläuft, jedoch nur über eine Zeitdauer von 30 Minuten durchgeführt wird, für Calciumchlorid zu kurz anhält, um eine möglichst große Anzahl von Salzkristallen in einen niedrigen Hydratzustand zu überführen. Eine mehrstündige Desorption im Ofen scheint für Calciumchlorid besser geeignet zu sein, ist aber nicht für spätere Anwendungen im Fahrzeug anzustreben.

Insgesamt stellt Lithiumbromid in der Energiefreigabe die beste Wahl dar und wird in Verbindung mit Glaswolle als Komposit für das Wärmespeichersystem ausgewählt.

Die Vergleiche zwischen Wasser und Methanol als Sorbat zeigen hauptsächlich bei Magnesiumchlorid deutliche Abweichungen. Methanol kann laut den Versuchen als Sorbat für Anwendungen mit Lithiumbromid verwendet werden und wird aufgrund seiner Tieftemperaturtauglichkeit für das Wärmespeichersystem ausgewählt.

4.3 Wärmespeicherpatrone

Die Wärmespeicherpatrone dient zur stofflichen Trennung der Reaktion zur Umgebung. Sie beschreibt die Systemgrenzen in der die thermochemische Reaktion des Salzhydrates mit dem Sorbat abläuft und stellt in diesem Sinne einen Reaktor dar.

Für thermochemische Wärmespeicherprozesse können im Allgemeinen zwei Reaktortypen unterschieden werden:

- integrierte Reaktoren
- separate Reaktoren

In integrierten Reaktoren findet die Lagerung und die Reaktion des Wärmespeichermaterials im selben Raum statt. Dies vereinfacht die Bauweise des Reaktors, und minimiert den gesamten Platzbedarf. Bei separaten Reaktoren ist

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

die Reaktionskammer getrennt von dem Raum, in dem das Wärmespeichermaterial aufbewahrt wird. Dadurch kann die thermische Leistung der Reaktorkammer unabhängig von der Wärmespeichermenge ausgelegt werden. Wird dieser als Durchflussreaktor ausgeführt, ist ein kontinuierlicher Betrieb möglich. Nachteilig ist der dabei einhergehende Transport des Wärmespeichermaterials, wofür zusätzliche mechanische Komponenten benötigt werden. [86]

Um eine hohe Reaktionsrate zu erzielen, muss ein großflächiger Kontakt des Wärmespeichermaterials mit dem Reaktionspartner vorangetrieben werden. Stationäre Gas-Feststoff Wärmespeicherreaktoren werden mit bewegenden Reaktanden ausgeführt. Dies bedeutet, dass mechanische Arbeit aufgewendet wird, um die Reaktanden bestmöglich zu vermischen bzw. deren Oberfläche zu erhöhen. Dies kann durch Rühren bzw. Schütteln oder durch ein fluidisiertes Reaktorbett erreicht werden. Als Nachteil gilt, neben der komplexen Konstruktion, der zusätzliche Energieverbrauch um die Reaktanden in Bewegung zu halten. Außerdem kommt es bei andauernder Bewegung des Wärmespeichermaterial zu Reibung und Verschließ, was die Lebensdauer beeinträchtigen kann. [4]

Da es sich bei der Wärmespeicherpatrone um eine kleine Einheit handelt, die einfach aufgebaut und platzsparend sein soll, ist sie als integrierter Reaktor ohne bewegliches Wärmespeichermaterial ausgeführt. Das Wärmespeichermaterial, also das Komposit aus Salzhydrat und Trägermaterial ist direkt eingebracht und die Reaktion findet an der selben Stelle statt. Das Sorbat wird in die Reaktionskammer zugeführt. Um trotz fixierender Einbringung einen großflächigen Kontakt des Wärmespeichermaterials mit dem Reaktionspartner zu gewährleisten, wird, wie schon erläutert, durch das Trägermaterial eine große Oberfläche geschaffen.

Die Wärmespeicherpatrone genügt folgenden Anforderungen:

- Die Patrone ist leicht, um thermische Masse gering zu halten. Der Fokus liegt dabei auf der Wanddicke im Bereich des Komposits, um Wärme optimal nach Außen zu übertragen.
- Gute Wärmeleitfähigkeit des Werkstoffes ist erforderlich.
- Die Wärme muss durch konstruktive Maßnahmen möglichst verlustfrei aus dem Komposit an die Patroneninnenwand übertragen werden, damit anschließend die Wärmeabgabe der Patrone möglich ist. Dies wird durch innenliegende Wärmeleitfinnen ermöglicht.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Im Ganzen bilden mehrere, im Bauraum des Fahrzeuges flexibel platzierte Wärmespeicherpatronen in Kombination mit einem Sorbatsystem, welches den zweiten Reaktand bereitstellt, das Wärmespeichersystem. (siehe auch Kapitel 4.4).

4.3.1 Patronen aus Kupfer

Für das Wärmespeichersystem werden Patronen aus dünnwandigem Kupfer (0,5mm) gefertigt, um einen hohen Wärmeübergang zu gewährleisten und die thermische Masse so gering wie möglich zu halten. Die Wandstärke von 0,5mm reicht laut Festigkeitsberechnungen der zylindrischen Form mit zweifacher Sicherheit aus, um Einknicken bei Vakuum zu verhindern. Das wirksame Volumen[2] der Patrone ergibt sich aus einem Durchmesser von 50mm und einer Länge von 90mm. An den Zylinder anschließend folgt ein Flansch aus Messing der Größe DN50 laut Norm DIN 28403. Der Flansch macht in etwa die Hälfte der Masse der Patrone aus. Er ist daher verhältnismäßig schwer und stellt eine große thermische Masse dar. Er wird jedoch benötigt um eine Zerlegbarkeit des Systems für Versuchsabläufe zu ermöglichen. In einem späteren serienmäßigen Einsatz im Fahrzeug kann dieser durch eine feste Verbindung ersetzt werden, was zu einer Steigerung der Nettoenergie- und Nettoleistungsfreigabe führen kann.

An der Innenseite der Patrone werden Wärmeleitfinnen aus Kupfer angebracht. Sie fördern den Wärmeübergang und stützen das Komposit.

Die Teile der Patrone werden hartgelötet, um eine Aufweichung der Verbindungen bei Betriebstemperatur zu verhindern und Vakuumdichtheit zu gewährleisten. Durch den Lötvorgang wird das Kupfer auf 600°C erhitzt, was zwar eine Schwächung des Gefüges zur Folge hat, jedoch die konstruktive Festigkeit noch immer gegeben ist.

Um die Dichtheit sicherstellen zu können, erfolgt der Lötvorgang in mehreren Schritten. Da lokale Lötstellen aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit des Kupfers nicht möglich sind, werden die Einzelteile durch Schablonen in Position gehalten.

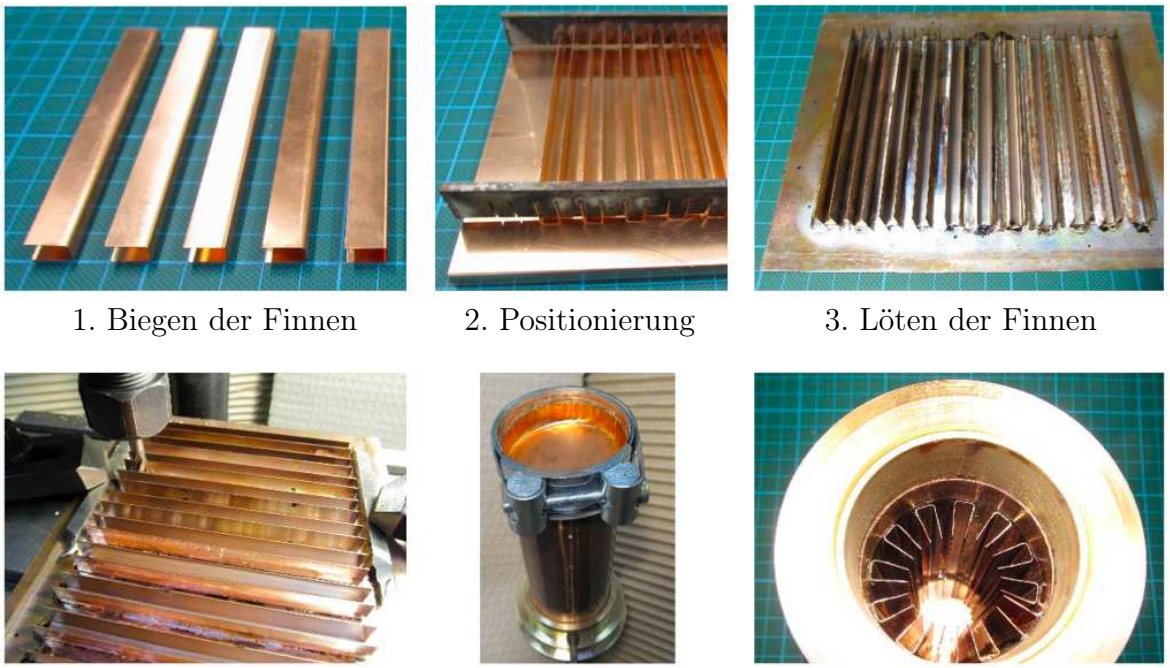
Die Arbeitsschritte sind in Abbildung 4.7 dargestellt. Die fertige Patrone wiegt mit Flansch 450g.

4.3.2 3D gedruckte Patronen aus Aluminium-Silizium-Legierung

Zu Versuchszwecken wurden zwei Patronen aus einer Aluminium-Silizium-Legierung 3D gedruckt (siehe Abbildung 4.8). Es handelt sich dabei um einen Sintervorgang

[2]Das Volumen in dem das Komposit innen angebracht ist. Dazu zählt nicht der Bereich des Flansches.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN



1. Biegen der Finnen 2. Positionierung 3. Löten der Finnen

4. Entfernung von Restzinn 5. Löten des Mantels 6. Bereit zur Kompositbefüllung

Abbildung 4.7: Fertigungsschritte einer Wärmespeicherpatrone aus Kupfer

aus Aluminium-Silizium-Granulat. Die Wanddicke der Patronen konnte aus fertigungstechnischen Gründen nicht kleiner als 1mm sein. Die generell raue Oberfläche musste im Bereich des Flansches nachbearbeitet werden. Als Vorteil ist zu nennen, dass die Patrone aus einem Stück gefertigt werden kann und dadurch vakuumdicht ist. Es sind keine Lötverbindungen vorhanden, die undicht werden könnten. Zudem hat die Patrone aufgrund der niedrigen Dichte der Aluminium-Silizium-Legierung eine Masse von nur 105g. Die Wärmeleitfähigkeit ist jedoch geringer als die der Kupferpatrone.

Die Befüllung der Patronen erfolgt wie jene des Reaktors und ist in Kapitel 4.2.7 beschrieben. In die Patrone wird ein Komposit aus Glaswolle und Lithiumbromid eingebracht. Unter Vakuum und im angestrebten Temperaturbereich ist bei der Absorption eine Hydratstufenänderung ($m \rightarrow n$) von Monohydrat auf Dihydrat möglich.

Die Patronen werden nach der Präparation zuerst im Ofen auf eine Temperatur von 170°C so lange erhitzt, bis keine Massenabnahme mehr erfolgt. Damit werden sie in einen einmaligen Anhydratzustand gebracht, um Wasserfreiheit zu garantieren. Für die darauffolgenden Versuche wird die Desorption wieder unter Vakuum bei 100°C durchgeführt. Die erste Absorption direkt nach der Erhitzung auf 170°C wird nicht zu den Versuchen gezählt.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

Abbildung 4.8: 3D gedruckte Patrone, links: Außenansicht, rechts: innenliegende Finnen

4.3.3 Charakteristische Patronenleistung

Nach der Präparation beider Patronentypen werden Leistungstests durchgeführt. Der Testaufbau mit den erforderlichen Komponenten, wie Sorbatbehälter und Messelektronik, erfolgt nach dem Prinzip aus Abbildung 4.6. Die Patrone nimmt dabei den Platz des Reaktors ein und wird mit einem definierten Volumen an 1:1 Glycol-Wasser-Mischung umgeben. Dieses Kühlmittel stellt die thermische Masse dar, die durch die Patrone aufzuwärmen ist. Über die Stoffwerte und die gemessene Temperatur pro Zeit kann die freigegebene Energie bestimmt werden. Durch anschließende Integration ergibt sich die Leistungsabgabe der Patrone pro Zeit. Dies stellt die Nettoleistung dar, also die wirkliche Leistung die in das Kühlmedium übertragen werden kann.

Trotz der dickeren Wandstärke und niedrigeren Leitfähigkeit war kein deutlicher Unterschied in der Leistungsabgabe beider Patronen zu erkennen. Abbildung 4.9 zeigt einen repräsentativen Versuch, der die Leistungsfreigabe einer Patrone (Kupfer oder 3D gedruckt) charakterisiert.

Es ist eine hohe Leistungsfreigabe zu Beginn der Absorptionsreaktion zu sehen, welche vor allem in den ersten 30 bis 60 Sekunden ihren Höhepunkt erreicht. Danach ist eine stetige Abnahme der Patronenleistung zu beobachten. Diese Charakteristik ist für den Einsatz beim Kaltstart eines Verbrennungsmotors vorteilhaft, da in den ersten Sekunden nach dem Motorstart das Kühlmittel noch nicht durch die Verbrennungswärme erwärmt

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

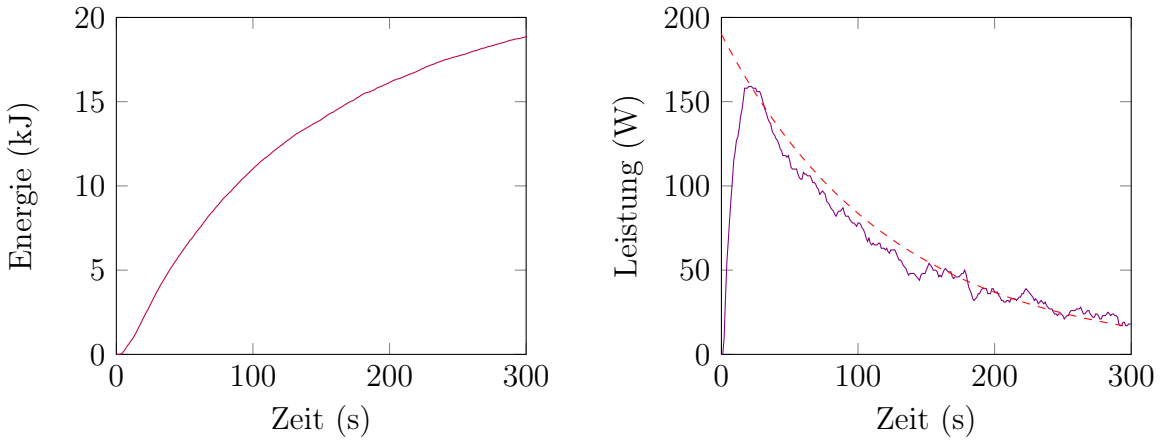


Abbildung 4.9: Charakteristische Energie- (links) und Leistungsabgabe (rechts) einer Patrone. Rot strichliert ist ein negativer exponentieller Verlauf dargestellt, welcher der umgekehrten Lagergren Gleichung (Gl. 3.4) entspricht.

wird. Die Energie, die in der Versuchszeit von 5 Minuten freigegeben wird beläuft sich auf 19kJ. Dieser Wert ist somit die thermische Energiemenge, die eine Patrone speichern, beziehungsweise abgeben, kann.

Da die Leistungskurve versuchsbedingt in ihrer Höhe und Breite je Testlauf schwankt und die freigegebene Energie jedoch weitgehend gleich bleibt, ist die Spitzenleistung nicht als Vergleich geeignet. Es wird die durchschnittliche Leistung über 60s angegeben, welche laut Abbildung 4.9 125W(60s) beträgt. Das bedeutet, dass die Patrone über 60 Sekunden eine thermische Nettoleistung von 125W liefern kann.

Der Verlauf der Leistungskurve (Abbildung 4.9 rechts) kann mit der Lagergren Gleichung für Sorptionsprozesse verglichen werden (Gleichung 3.4). Im engen Sinne ergibt sich die abgegebene Wärmemenge und somit die entstandene Leistung direkt aus der Anzahl der absorbierten Sorbatmoleküle. Dies erklärt den exponentiell abnehmenden Verlauf der Leistungsabgabe der Patrone. Die Leistungsabgabe wird der rot strichlierten Kurve, welche die umgekehrte Lagergren Gleichung (Anzahl der freien Sorbatmoleküle; $n_{frei} = e^{-k_a t}$) ausdrückt, gegenübergestellt. Da der Geschwindigkeitskoeffizient k_a über den Ansatz von Arrhenius für diese Reaktion nicht eindeutig bestimmt werden kann, wird die Kurve ohne Dimension, also als exponentiell abnehmender Verlauf ($y = e^{-x}$), dargestellt.

Würde eine Abweichung zu diesem kurvenförmigen Verlauf auftreten, gäbe dies Aufschluss darüber, dass der Reaktionsverlauf ungleichmäßig erfolgt. In diesem

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

Fall scheint eine gleichmäßige Absorption des Sorbats und somit ein gleichmäßiger Reaktionsverlauf gegeben.

Auskunft über das verspätete Eintreten der Leistungsfreigabe im Vergleich zur umgekehrten Lagergren Gleichung kann, aufgrund des nicht bekannten Geschwindigkeitskoeffizienten k_a, nur bedingt getroffen werden. Das Maximum der Leistung wird nach ca. 10s erreicht. Da es sich um die Nettoleistung handelt, wird das verzögerte Eintreten der Leistungsabgabe Wärmeleitungseffekten zugeschrieben. Die Reaktionswärme, die innerhalb der Patrone frei wird, gelangt durch Wärmeleitungswiderstände des Komposits, der Reaktorwand und der Glycol-Wasser-Mischung verzögert nach außen. Trotzdem kann die Leistungsbereitstellung der Patrone als durchaus gut angesehen werden.

Wärmefreisetzungen aus vergleichbaren thermochemischen Prozessen weisen einen ähnlichen Verlauf auf. Reaktoren von Gas-Feststoffreaktionen werden so ausgelegt, dass eine hohe Leistung zu Beginn möglich ist und in eine gleichmäßige exponentiell abnehmende Kurve übergeht. Die Schwierigkeit, die es gilt zu überwinden, stellt ein schnelles Ansprechverhalten sowie kein allzu abrupter Leistungsabfall im fortgeschrittenen Zeitbereich dar. [87, 88] In diesem Zusammenhang weist die Patrone sehr gute Eigenschaften der Leistungsfreigabe auf.

4.4 Sorbatsystem

Um Patronen im Fahrzeug bestmöglich einsetzen zu können, muss ein System zur Bereitstellung des Sorbats (Methanol) entwickelt werden. Das Sorbat kann entweder zentral gespeichert werden und durch Leitungen zu den Patronen geliefert werden, oder jede Patrone verfügt über einen eigenen Sorbatbehälter. Der Ansatz der zentralen Sorbatverteilung benötigt weniger Bauteile, jedoch, abhängig von der Position der Patronen, lange Leitungen. Diese können Sorbatflusswiderstände hervorrufen, was die Leistung des Systems negativ beeinträchtigen würde. Dezentrale Sorbatbehälter erhöhen die Ausfallsicherheit des gesamten Systems, sind flexibler, benötigen aber mehr Bauteile. Dies umfasst zusätzlich jeweils eigene Trennventile zwischen Patrone und Sorbatbehälter sowie deren Ansteuerelektronik.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

4.4.1 Zentrale Sorbatversorgung durch Leitungen

Zunächst werden experimentell und rechnerisch Leitungsverluste für verschiedene Querschnitte und horizontale bzw. vertikale Lagen der Sorbatleitungen ermittelt. Dies gibt Aufschluss über den sinnvoll einsetzbaren Leitungsquerschnitt sowie dessen Einbaulage. Ein möglichst kleiner Querschnitt ist konstruktiv zu bevorzugen, um Komplikationen im Bauraum gering zu halten.

Experimentelle Bestimmung der Leistungsminderung

Der experimentelle Testaufbau um Leitungsauswirkungen zu bestimmen, erfolgt wie in Kapitel 4.3 und ist an den Aufbau aus Abbildung 4.6 angelehnt. Zwischen Patrone und Methanolbehälter wird die zu testende Rohrkonfiguration eingebaut, wobei das Trennventil direkt am Methanolbehälter angebracht ist. Wird es geöffnet, startet die Reaktion. Es werden Auswirkungen auf die Patronenleistung gemessen. Die Konfigurationen sind Durchmesser von 4mm, 8mm 16mm und 40mm in horizontaler wie in vertikaler Lage, bei einer Rohrlänge von 0,5m. Die Rohre bestehen aus Edelstahl.

In Abbildung 4.10 sind die Ergebnisse der Untersuchung dargestellt. Die maximal erreichbare Leistung entspricht der Patronenleistung bei direktem Anschluss der Patrone an den Methanolbehälter und beträgt 125W(60s).

Betrachtet man zunächst Rohrdurchmesser unter 16mm ist ersichtlich, dass mit niedrigerem Durchmesser die Leistung abnimmt. Der geringere Durchmesser sorgt für höhere Flusswiderstände und die Patrone wird erst verzögert nach Öffnen des Trennventils mit Methanol versorgt. Ebenso scheint die horizontale Anordnung schlechter geeignet zu sein. Dies ist auf Rohrbögen zurückzuführen, welche nötig sind, um die Leitung horizontal auszurichten, jedoch den Leitungswiderstand des Systems erhöhen.

Bei einem Rohrdurchmesser von 40mm nimmt die Leistung ebenfalls ab. Zwischen horizontaler und vertikaler Ausrichtung ist kaum ein Unterschied zu sehen. Leitungswiderstände sind bei diesem Rohrdurchmesser demnach vernachlässigbar.

Ein möglicher Grund der Leistungsabnahme bei diesem Rohrdurchmesser ergibt sich aus der Methanoldampfausbreitung. Das große Rohrvolumen muss nach Öffnen des Trennventils mit Methanoldampf gefüllt werden, was sich in einer Verzögerung beim Erreichen des Sorbats in der Patrone bemerkbar macht. Dieses Volumen kann in der Systembetrachtung nicht vernachlässigt werden, da es nicht wie die Rohre eines geringeren Durchmessers nur einen Bruchteil des Volumens des Methanolbehälters

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

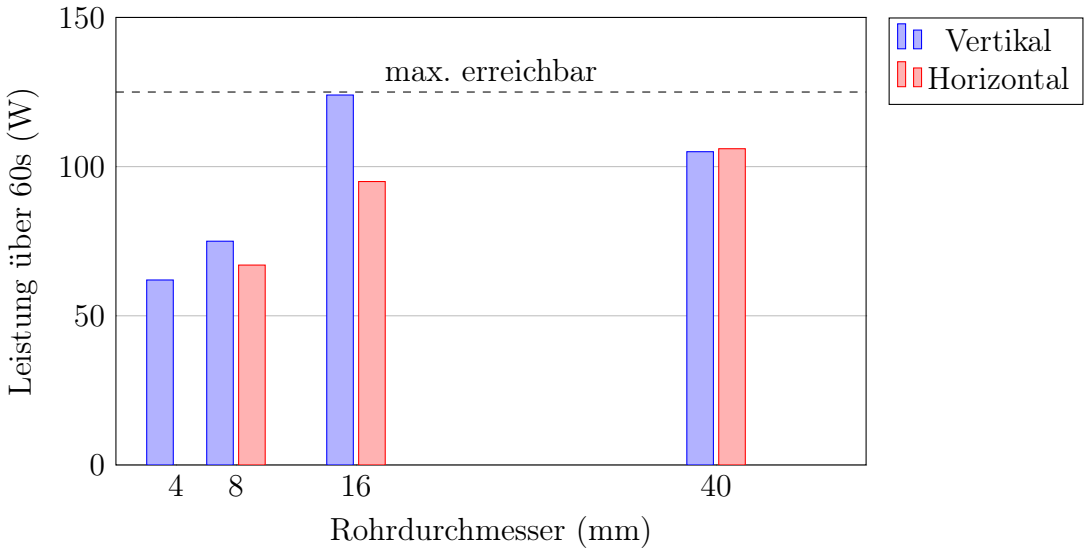


Abbildung 4.10: Entladeleistung einer Patrone über eine Dauer von 60s, abhängig von Ausrichtung und Rohrdurchmesser des Sorbatverteilungssystems (keine Messung von: 4mm, Horizontal)

darstellt. Wäre der Methanolbehälter folglich größer dimensioniert und würde die Übergangsschicht zwischen flüssigem und dampfförmigen Methanol demnach ebenfalls größer sein, könnten die Leistungseinbußen wieder ausgeglichen werden. Die Bereitstellung von mehr Methanoldampf und somit eine schnellere Füllung des Rohrvolumens wäre möglich. Mit größerem Rohrdurchmesser nimmt somit die Leistung stetig ab.

Zu erwähnen ist weiters, dass das Rohr mit großem Durchmesser eine große thermische Masse darstellt. Deren Wärmebedarf kann ebenfalls einen gewissen negativen Einfluss auf die Leistung haben. Die mögliche Wärmeleitung wird allerdings niedrig eingeschätzt, da die geringe Aufliegefläche der Flanschverbindung und die dazwischenliegende Kunststoffdichtung den Wärmeübergang reduzieren.

Insgesamt lässt sich erkennen, dass eine geradlinige Verbindung ohne Rohrbögen bei einem Durchmesser von 16mm am besten geeignet ist. Die Leistung der Patrone wird in diesem Fall am geringsten beeinflusst.

Flussanalyse

Im Folgenden wurde eine Flussanalyse zur Bestimmung des Druckverlusts abhängig von Leitungsdurchmesser und Zeit erstellt. Dies stellt zusätzlich zu den Messergebnissen einen zeitlichen Einfluss auf das Leitungssystem dar.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Der Massenstrom der Sorbatdampfströmung ergibt sich aus der Sorbatverdampfung und wird begrenzt durch die Verdampfungsoberfläche, Leitungsgeometrie, Reibungsfaktor, Wandrauhigkeit, Temperatur, Druck und Druckverlust entlang der Leitung.

Generell sind reale Strömungen instationär, denn die Strömungsgeschwindigkeit hängt von Ort und Zeit ab ($v = f(x, y, z, t)$). Der Rechenaufwand kann jedoch deutlich verringert werden wenn die Zeitabhängigkeit ausreichend gering ist. Um das zu erreichen, wird das Modell für einen ausreichend kurzen Zeitraum betrachtet, in welchem zeitabhängige Parameter keinen großen Änderungen unterlegen sind. Es handelt sich um eine quasi-statische Analyse.

Des weiteren wird der Massenstrom als inkompressibel angenommen, da die in einem Bereich eingegrenzten möglichen Temperatur- und Druckänderungen die Fluiddichte nicht merkbar beeinflussen. Da die Mach Zahl $Ma \leq 0,3$ ist, können kompressible Effekte vernachlässigt werden, wie beschrieben in [89].

Verdampfungsstromdichte

Der Verdampfungsprozess wird durch das Öffnen des Trennventils gestartet. Der Druckunterschied zwischen Methanolreservoir und Wärmespeicherpatrone führt zur Verdampfung. Die Verdampfungsstromdichte, also die Verdampfung der Moleküle aus der Flüssigphase bestimmt im Versuchsaufbau den maximal möglichen Massenstrom durch die Sorbatleitung.

Die Maxwell-Boltzmann Verteilung (Gleichung 4.8) beschreibt den wahrscheinlichen Durchtritt von Molekülen durch die Trennschicht[3] als Massenstrom pro Fläche und Zeit. Dabei kann es sich um Verdampfung und Kondensation handeln.

$$j = p_s(T_s)\sqrt{\frac{m}{2\pi k T_s}} \tag{4.8}$$

Dabei ist:

- j Diffusionsstromdichte (kg m^{-2} s^{-1})
- p_s Sättigungsdampfdruck (Pa)
- m Masse (kg)
- k Boltzmann Konstante (J/K)
- T_s Temperatur des Fluids bei Sättigungsdampfdruck (K)

[3] Als Trennschicht wird die Oberfläche des flüssigen Methanols im Methanolreservoir, also der Übergang von flüssig zu dampfförmig, bezeichnet.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Wird eine Bilanz für ein System im Gleichgewicht aufgestellt, dann muss die Diffusionsstromdichte aus der flüssigen Phase (j^L) der Diffusionsstromdichte der dampfförmige Phase (j^V) entsprechen. Verdampfung aus der Flüssigkeit und Kondensation aus dem Dampf stehen im Gleichgewicht. Die Differenz wäre demnach null (Gleichung 4.9).

$$j^{LV} = j^L - j^V = 0 \tag{4.9}$$

Es wird nun angenommen, dass die Maxwell-Boltzmann Verteilung auch bei quasi-statischen Zuständen, also bei nahe Gleichgewichtsbedingungen, anwendbar ist. Durch Einführung der Trennschichttemperaturen der flüssigen Phase (T_I^L), der Trennschichttemperatur der dampfförmigen Phase (T_I^V) und des Drucks der dampfförmigen Phase (p^V) wird die Hertz Beziehung hergeleitet (Gleichung 4.10). [90]

$$j^{LV} = p_s(T_I^L)\sqrt{\frac{m}{2\pi k T_I^L}} - p^V\sqrt{\frac{m}{2\pi k T_I^V}} \tag{4.10}$$

Die Netto-Diffusionsstromdichte j^{LV} ist, angewendet auf den Versuchsaufbau, die Massenstromdichte des verdampften Methanols. Sie kann aus dieser Beziehung mit dem gemessenen Druck der dampfförmigen Phase (p^V) sowie der gemessenen Temperaturen und des Sättigungsdampfdrucks ermittelt werden. Bezogen auf die Oberfläche (A) der flüssigen Methanolphase erhält man den Massenstrom. Die Dampfdichten und Sättigungsdrücke werden aus [91] entnommen.

$$\dot{m} = j^{LV} \cdot A \tag{4.11}$$

Diesen zeitabhängigen Massenstrom kann man für jeden Rohrdurchmesser ermitteln. Multipliziert mit der Versuchszeit ($t_{Versuch} = 300s$) erhält man die verdampfte Masse an Methanol.

$$m = \dot{m} \cdot t_{Versuch} \tag{4.12}$$

Diese Masse muss der absorbierten Methanolmasse in der Patrone entsprechen. Durch wiegen der Patrone vor und nach dem Versuch kann die absorbierte Methanolmasse festgestellt und mit der verdampften Masse je Konfiguration verglichen werden (Tabelle 4.4 und 4.5).

Die berechneten absorbierten Massen stimmen nicht exakt mit den gemessenen absorbierten Massen überein, kommen ihnen aber sehr nahe. Die Differenzen können aus

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

Tabelle 4.4: Vergleich der gemessenen Masse absorbierten Methanols mit der berechneten Masse verdampften Methanols (vertikale Ausrichtung)

Durchm. (mm)	gemessene absorbierte Masse (g)	berechnete verdampfte Masse (g)
4	11,1	12,7
8	11,0	12,5
16	19,2	20,7
40	16,4	17,1

Tabelle 4.5: Vergleich der gemessenen Masse absorbierten Methanols mit der berechneten Masse verdampften Methanols (horizontale Ausrichtung)

Durchm. (mm)	gemessene absorbierte Masse (g)	berechnete verdampfte Masse (g)
8	12,5	13,6
16	21	21,4
40	15,6	16,1

den oben genannten Vereinfachungen der quasi-statischen Herangehensweise resultieren oder durch eventuelle Messungenauigkeiten entstanden sein. Das Modell entspricht den Anforderungen und kann zur weiteren Analyse herangezogen werden.

Für ein Verständnis der Strömung wird der Massenstrom in seiner zeitlichen Abhängigkeit analysiert. Er kann grafisch je Rohrdurchmesser dargestellt werden (siehe Abbildung 4.11). Betrachtet werden die ersten 20 Sekunden, in denen sich die Strömung ausbildet. Nach dem Erreichen eines konstanten Wertes, kann man davon ausgehen, dass der Massenstrom bis zum Ende des Versuchs gleich bleibt.

Des Weiteren kann abhängig vom Rohrdurchmesser und Massenstrom die Reynoldszahl ermittelt werden. Sie enthält die Information, ob eine turbulente oder laminare Strömung vorliegt (siehe Gleichung 4.13 sowie Abbildung 4.12). Bei Rohrströmungen mit einer Reynoldszahl unter $Re = 2300$ wird davon ausgegangen, dass eine laminare Strömung vorherrscht.

$$Re = \frac{\rho v d}{\mu} \tag{4.13}$$

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

Dabei ist:

- ρ Dichte des Fluids (kg m^{-3})
- v Geschwindigkeit an der Stromlinie (m s^{-1})
- d Rohrdurchmesser (m)
- μ Dynamische Viskosität (kg m^{-1} s^{-1})

Der Zusammenhang zwischen kinetischer und potentieller Energie sowie Druckenergie kann mit der Bernoulli Gleichung charakterisiert werden (siehe Gleichung 4.14). Diese besagt, dass die spezifische Energie der Fluidelemente entlang einer Stromlinie konstant bleibt.

$$\frac{v^2}{2} + gz + \frac{p}{\rho} = const. \tag{4.14}$$

Dabei ist:

- v Geschwindigkeit an der Stromlinie (m s^{-1})
- g Erdbeschleunigung (m s^{-2})
- z Höhenunterschied (m)
- p Druck (Pa)
- ρ Dichte des Fluids (kg m^{-3})

Durch Anwenden der Bernoulli Gleichung (4.14) werden aus den Massenströmen Druckverluste dargestellt, welche die Strömungswiderstände in den Rohren repräsentieren (siehe Abbildung 4.13). Dabei wurden keine Rohrwiderstände aufgrund von Rohrbögen sowie Ein- und Austrittswiderstände betrachtet. Eine Berechnung der Druckverluste mit Einbeziehung dieser Rohrwiderstände ist in [92] erläutert.

Betrachtet man den konstanten Bereich (bei 20 Sekunden) zeigen die Ergebnisse, wie auch schon die experimentellen Versuche, dass ab einem Rohrdurchmesser von 16mm Druckverluste konstant niedrig bleiben. Massenströme sind in dieser Folge dabei weitgehend gleich.

Im zeitabhängigen Bereich (0 bis 20 Sekunden) benötigen Strömungen bei kleinerem Rohrdurchmesser eine längere Zeit, um einen konstanten Wert auszubilden. Trotzdem kann der Massenstrom, der sich in großen Rohrdurchmesser ab 16mm etabliert, in Rohren unter einem Durchmesser von 16mm nicht erreicht werden.

Wie bereits erwähnt, gilt eine Rohrströmung als laminar, solange sie eine Reynoldszahl unter 2300 aufweist. Danach beginnt der Übergangsbereich und abhängig von der Rohrlänge folgt bei höheren Reynoldszahlen eine turbulente Strömung. Eine turbulente

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Strömung liegt bei einem Rohrdurchmesser von 4mm in den ersten 10s, bei 8mm in den ersten 3s und bei 16mm nur in der erste Sekunde vor. Die Strömung befindet sich somit bei höheren Durchmessern länger im laminaren Bereich. Laminare Strömungen weisen eine geringere Wandreibung auf und tragen somit zur Verringerung des Druckverlustes bei.

Die Position die Patronen im Bauraum einnehmen ist offen gehalten. Daher wurde auch kein spezifisches Leitungssystem entwickelt, sondern nur Rohrteile untersucht. Für weitere Anwendungen in der Versuchsanlage und hinsichtlich Implementierung am Motorenprüfstand scheint ein dezentraler Ansatz sinnvoller. Dieser ist zwar aufwändiger aufgrund des hohen Teilebedarf (z.B.: Trennventile und Sorbatbehälter), jedoch stellt die hohe Flexibilität einen entscheidenden Vorteil für Versuchsanwendungen dar.

Der zentrale Ansatz könnte dann interessant werden, wenn klare Positionen der Patronen und des Sorbatbehälters im Bauraum bekannt sind, und die Leitungen demnach ausgelegt werden können. So lassen sich Teile wie Regelventile oder mehrere Sorbatbehälter einsparen. Dies würde in einer Serienfertigung, wo nachträgliche Flexibilität nicht vorgesehen ist, möglich sein.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

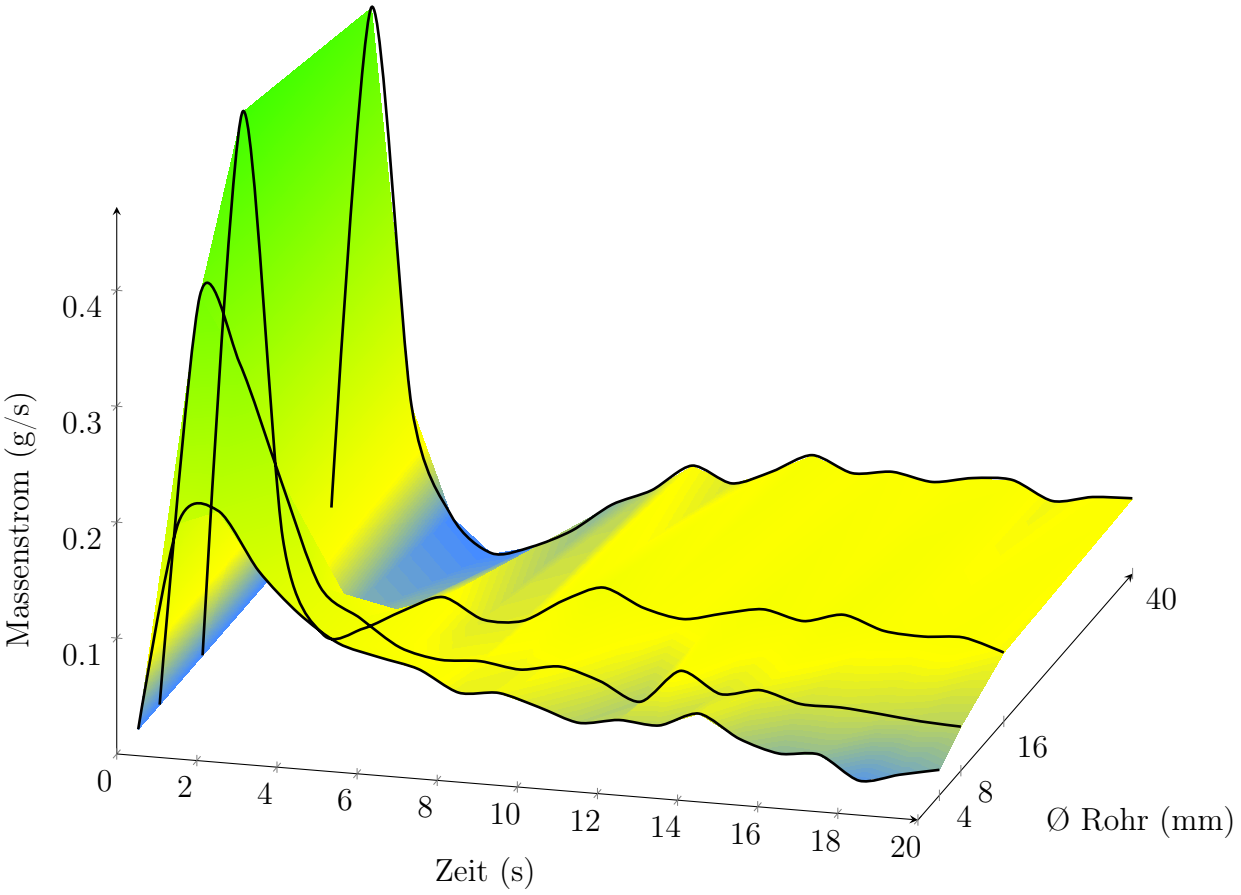


Abbildung 4.11: Ermittelter Massenstrom abhängig von Zeit und Rohrdurchmesser des Sorbatverteilungssystems in vertikaler Ausrichtung. Das Trennventil wird bei 0 Sekunden geöffnet. Der Massenstrom ist jener, der sich an der Oberfläche des flüssigen Methanols, also an der Trennschicht, im Zuge der Verdampfung ergibt.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

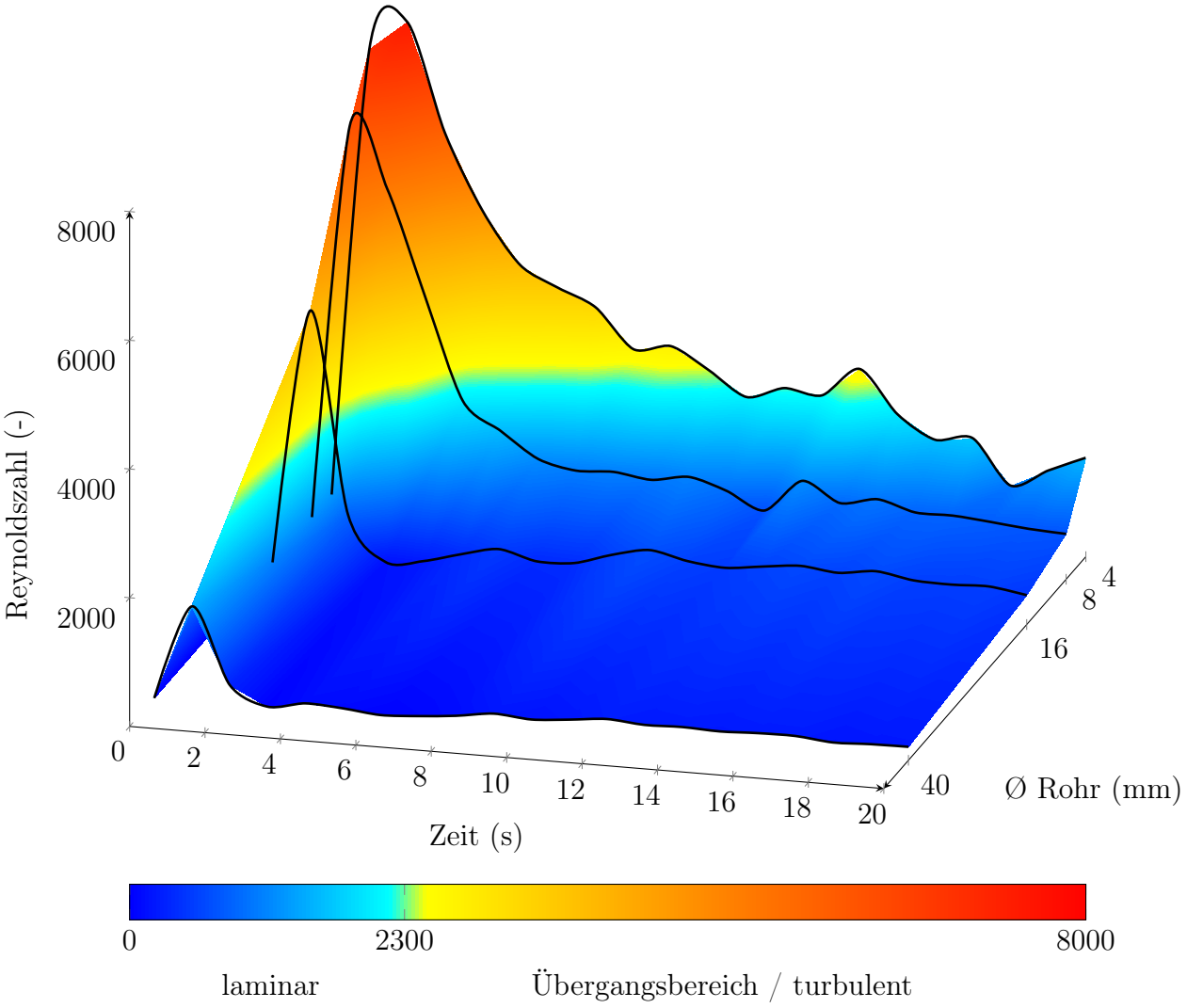


Abbildung 4.12: Reynoldszahl abhängig von Zeit und Rohrdurchmesser des Sorbatverteilungssystems in vertikaler Ausrichtung (Achse des Rohrdurchmessers ist gespiegelt). Die Reynoldszahl ergibt sich aus der idealisierten Annahme, dass der Massenstrom an der Trennschicht (Oberfläche des flüssigen Methanols, Abbildung 4.11) auch für das Rohr gilt. Die Reynoldszahl liegt am Rohranfang vor.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

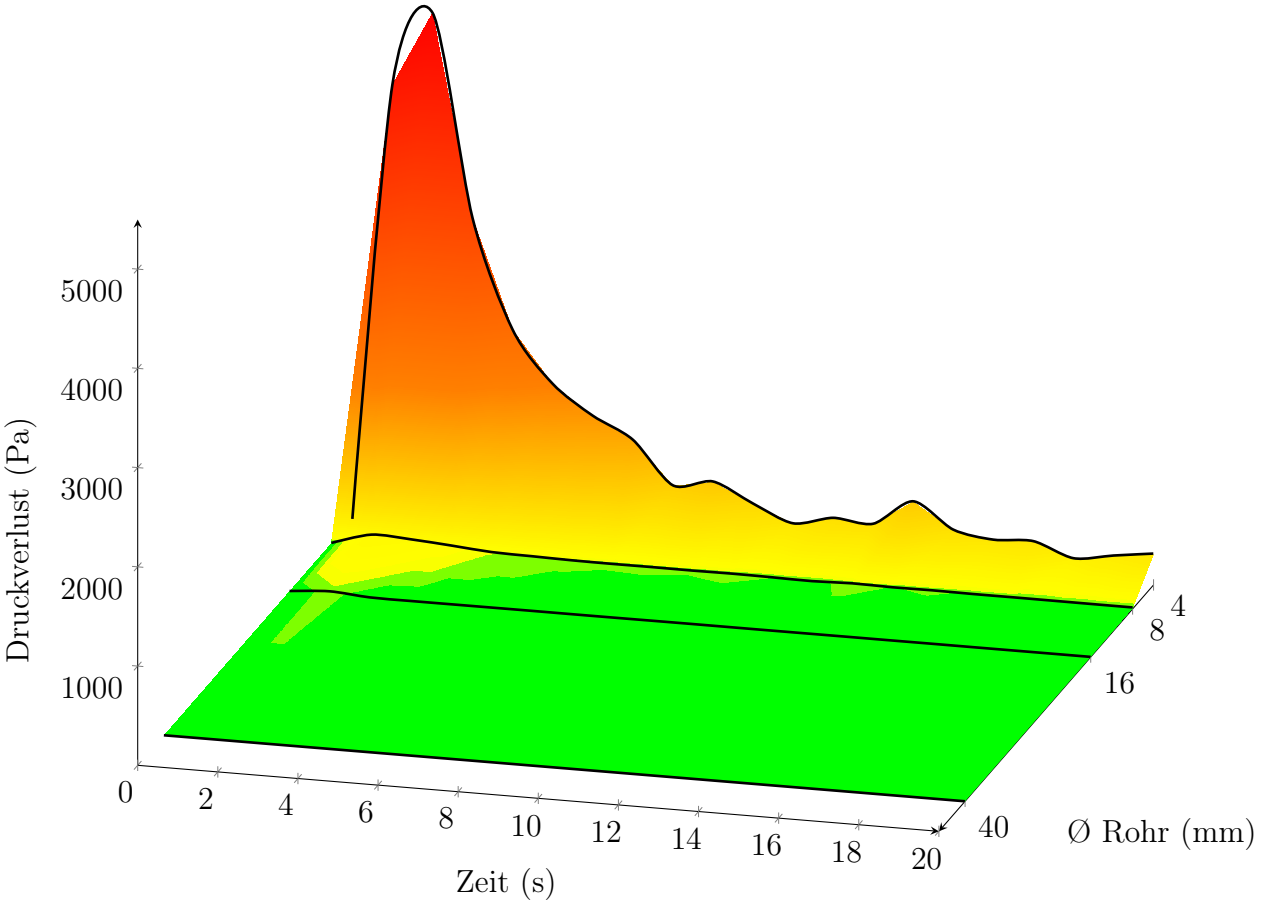


Abbildung 4.13: Druckverlust abhängig von Zeit und Rohrdurchmesser des Sorbatverteilungssystems in vertikaler Ausrichtung (Achse des Rohrdurchmessers ist gespiegelt). Die Anwendung der Bernoulli Gleichung stützt sich auf den ermittelten Massenstrom der Trennschicht aus Abbildung 4.11.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

4.4.2 Integrierte Sorbatversorgung

Um einer hohen Flexibilität gerecht zu werden, wurde ein Sorbatreservoir mit integriertem Ventil entwickelt. Das Sorbatreservoir soll direkt an den Flansch der Patrone (Nenndurchmesser DN50) angeschlossen werden können. Eine besondere Herausforderung ist dabei die Implementierung eines Trennventils, welches zur Steuerung des Reaktionsstarts benötigt wird. Da das System vakuumdicht ausgeführt werden muss, stellt jede Durchführung in den Behälter oder jede Verbindung mit dem Behälter ein Risiko von Undichtheit dar. Um eine Durchführung zu vermeiden, wird das Ventil elektromagnetisch angesteuert. Eine Feder schließt das Ventil, während zur Öffnung eine elektromagnetische Spule das Ventil über den Metallkern in die geöffnete Position zieht.

Insgesamt gibt es mit der Verbindung zur Patrone und einer Verbindung zur Vakuumpumpe zwei Öffnungen. Die Verbindung zur Vakuumpumpe erweist sich im Versuchsbetrieb als wichtig, um das System nach Veränderungen evakuieren zu können. Außerdem wird Methanol durch diese Öffnung eingefüllt. Im Serienzustand soll diese Verbindung durch eine einmalig verschließbare Öffnung ersetzt werden, da bei vollständiger Vakuumdichtheit und einmaligem Zusammenbau keine weitere Evakuierung nötig ist. Eine Schnittdarstellung des Sorbatreservoirs ist in Abbildung 4.14 dargestellt.

Das Sorbatreservor kann mit 60ml Methanol befüllt werden. Davon wird ungefähr die Hälfte vom Salzhydrat absorbiert. Der Sorbatüberschuss dient als Absicherung, falls Sorbat an Wänden oder Rillen, die sich beispielsweise bei der Flanschverbindung ergeben, kondensiert. Die Öffnung zwischen Patrone und Sorbatreservoir hat einen Durchmesser von 16mm, um Strömungswiderstände klein zu halten.

Je größer die Öffnung des Trennventils gewählt wird, umso größer muss die Zugkraft der elektromagnetischen Spule sein. Der Ventilsitz wird durch die Feder und die Druckdifferenz zwischen Sorbatreservoir und Patrone angepresst. Angenommen wird ein maximaler Druckunterschied von $\Delta p = 150\text{mbar}$. Dies entspricht bei einem Ventildurchmesser von 16mm eine Druckkraft von $F_F = 3\text{N}$. Die elektromagnetische Spule muss also mindestens eine Kraft von $F_S \geq 3\text{N}$ zuzüglich der Federkraft aufbringen können.

4.4.3 Wärmetauscher

Um die Wärme von der Patrone zum Kühlmittel zu transportieren, wurde ein Wärmetauscher entwickelt. Dieser ist für Versuche am Motorenprüfstand ausgelegt und kann direkt in das Kühlsystem integriert werden. Ein Wärmetauscher fasst eine Patrone.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

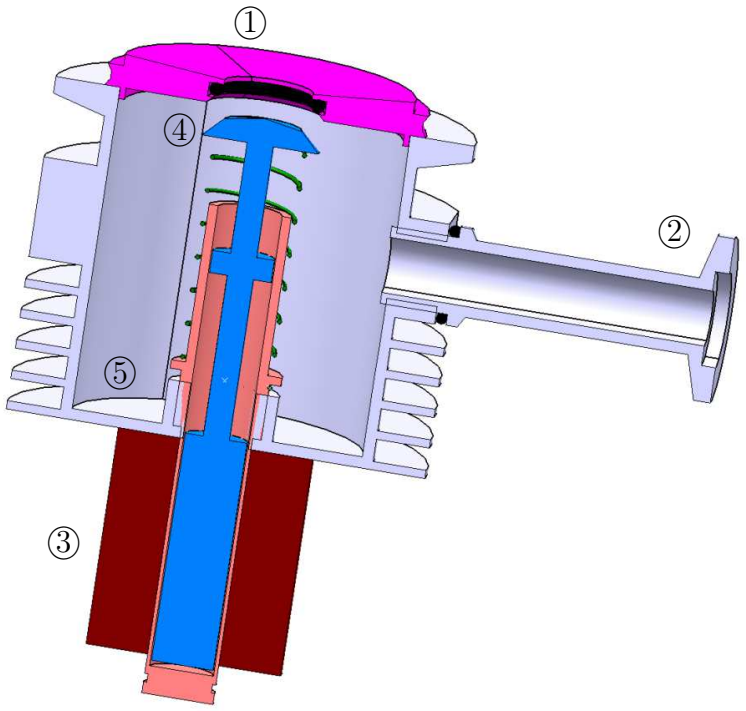


Abbildung 4.14: Schnittdarstellung des Sorbatreservoirs mit integrietem Trennventil; 1 Anschluss DN50 für Patrone, 2 Anschluss für Vakuumpumpe, 3 elektromagnetische Spule, 4 Trennventil, 5 Innenraum des Sorbatbehälters

Das System ist modular erweiterbar und es können mehrere Wärmetauscher in Serie oder parallel geschaltet werden, wenn mehrere Patronen integriert werden sollen.

Der Wärmetauscher besteht aus Kunststoff und wurde aus einem flüssigen Harz 3D-gedruckt. Der Werkstoff muss den Drücken und Temperaturen, die im Motorkühlmittel herrschen, standhalten. Dabei wird von einer Temperatur bis zu 100°C und einem Druck von bis zu 2bar ausgegangen (siehe Abbildung 4.15).

Das innere des Wärmetauschers ist mit Strömungsleitfinnen ausgestattet. Das Kühlmittel soll wendelförmig um die Patrone geleitet werden, um großen Wärmeaustausch zu garantieren.

Patrone (inkl. Komposit), Sorbatreservoir mit Trennventil und Wärmetauscher ergeben zusammen das Patronenmodul (siehe Abbildung 4.16), welches mit der 3D gedruckten Aluminium-Silizium Patrone - als leichteste Ausführung - und allen Anbauteilen 1kg wiegt.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

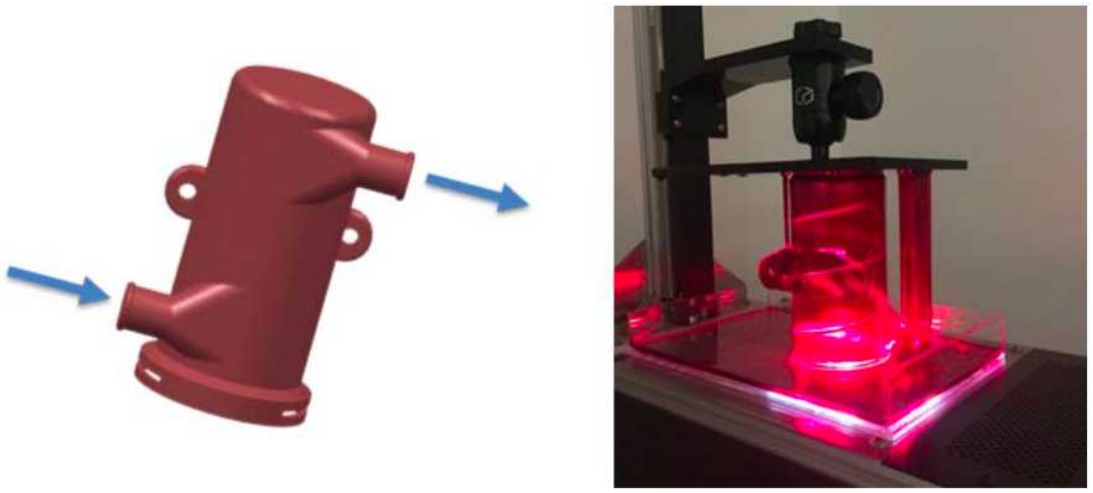


Abbildung 4.15: Wärmetauscher, links: Schematische Darstellung, rechts: 3D-Druck

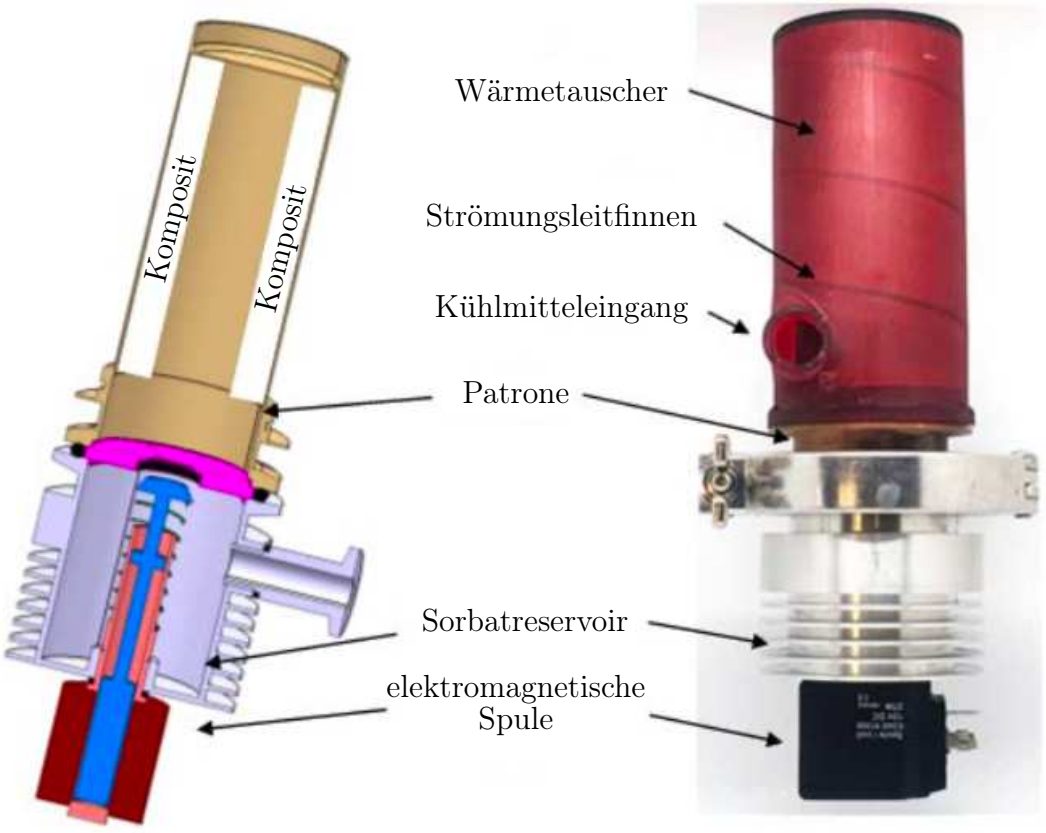


Abbildung 4.16: Zusammenbau von Patrone, Sorbatreservoir und Wärmetauscher (Patronenmodul), links: schematische Schnittdarstellung ohne Wärmetauscher, rechts: Zusammenbau mit Wärmetauscher

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

4.5 Versuche

Das entwickelte und gefertigte Patronenmodul wurde auf seine Praxistauglichkeit getestet. Die folgenden Versuche finden im Labormaßstab statt und konzentrieren sich auf einzelne Eigenschaften des Patronenmoduls. Tests am Motorenprüfstand sind noch nicht vorgesehen. Die Versuche umfassen:

- Eine zyklische Ent- und Beladung des Wärmespeichers. Dabei werden Aussagen zur Zyklenbeständigkeit und deren Einflussfaktoren getroffen.
- Tests bei wechselnder Umgebungstemperatur. Sie beeinflusst die Leistungs- und Energieabgabe des Patronenmoduls.
- Eine Desorptionsanalyse. Dabei wird die Temperatur des Kühlmittels, welches zum Laden des Wärmespeichers dient, sowie die Temperatur des Sorbatbehälters variiert und der Einfluss auf das Laden des Wärmespeichers festgehalten.

4.5.1 Zyklische Ent- und Beladung

Das Patronenmodul wurde Versuchszyklen unterzogen, bei denen Absorption und Desorption fortlaufend durchgeführt wurden. Um die Aufnahme von Methanol in der Patrone festzustellen, wurde die Patrone nach jeder Absorption gewogen. Die Patrone wurde von einer definierten Menge Kühlmittel umschlossen. Durch die eingebrachte Wärmemenge ins Kühlmittel lässt sich die Leistungs- und Energiefreigabe ermitteln. Zur Desorption wurde das Kühlmittel auf 100°C erwärmt und für 30 Minuten auf dieser Temperatur gehalten.

Der Wärmetauscher, welcher nur zur Integration in einen Kühlmittelstrom dient, kam in diesen Versuchen nicht zum Einsatz. Die Leistungsfreigabe und Massenänderung der Patrone wird in Abbildung 4.17 dargestellt.

Bei Betrachtung der Massendifferenz (siehe Abbildung 4.17 rechts) ist ersichtlich, dass die Masse der Patrone zunimmt. Dies bedeutet, dass Methanol nicht vollständig desorbiert werden kann. Dafür gibt es mehrere Möglichkeiten:

- Die Desorptionstemperatur ist zu gering. In diesem Fall bleibt der Handlungsspielraum begrenzt, da die maximale Kühlmitteltemperatur nicht erhöht werden kann.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

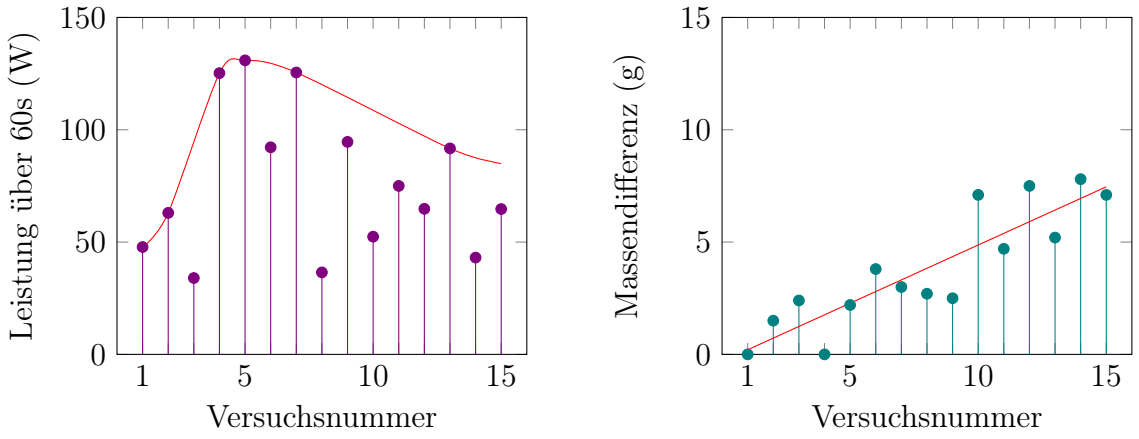


Abbildung 4.17: Leistungsfreigabe und Massendifferenz der Patrone verglichen zum 1. Versuch. Die maximale Leistung wird erst ab dem 4. Versuch erreicht. Mit Zunahme der Zyklen fällt die Leistung leicht ab und die Masse der Patrone nimmt zu.

- Die Desorptionszeit ist zu gering. Dieser Fall ist möglich, kann aber weitgehend ausgeschlossen werden, da sich schon bei Versuchen zur Leistungsbestimmung der Patrone (Kapitel 4.3) herausgestellt hat, dass eine Desorptionszeit von 30 Minuten ausreichend ist.

- Methanol lagert sich zu tief im Absorber ein und hat keine Möglichkeit auszudiffundieren. Eine Änderung der Oberfläche des Komposits lässt darauf schließen, dass Poren und Kanäle sich gerade in den ersten Absorptionszyklen ändern und arrangieren. Dadurch könnten Zugangskanäle zu eingelagerten Methanolmolekülen verlegt worden sein.

- Wasserdampf aus der Umgebung wird bei offenem Patronenmodul von Komposit absorbiert. Dadurch sind freie Plätze belegt, an denen sich kein Methanol mehr anlagern kann. Die Patrone nimmt somit an Masse zu. Nach dem Abwiegen der Patrone wurde das Patronenmodul so schnell wie möglich zusammengebaut, um diesen Einfluss gering zu halten.

Für Serienanwendungen wird das Patronenmodul für den Anwendungszeitraum geschlossen bleiben. Das bedeutet, dass kein Wasserdampf aus der Umgebung absorbiert wird und etwaige Verschmutzungen verhindert werden. Es ist also davon auszugehen, dass das Problem der Massenzunahme und somit der nur teilweisen Desorption der

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

Methanolmoleküle in seriennahen Bedingungen entschärft wird.

Die Leistung der Patrone erreicht erst beim 4. Versuch die Nennleistung von 125W(60s) (siehe Abbildung 4.17 links). Anzunehmen ist, dass sich die Poren und Kanäle - wie zuvor erwähnt - erst ausrichten und anschließend für maximale Leistung sorgen. Bei Fortführung der Versuche kommt es, einhergehend mit der Massenzunahme der Patrone, zu einem Leistungsabfall. Blockierte Plätze durch nicht desorbierbares Methanol stehen nicht mehr zur Verfügung, was die Leistung einschränkt.

Entgegen dem Trend weisen einige Versuche (z.B. Versuch 3 und Versuch 8) eine besonders geringe Reaktorleistung auf. Genauere Untersuchungen zeigten, dass bei diesen Versuchen Luft in das Patronenmodul eingedrungen war. Ausgehend von dieser Tatsache wird im Folgenden das Problem der Undichtheit und des Eindringen von Luft in den evakuierten Bereich genauer betrachtet.

Nichtkondensierbare Gase

Ein kleiner Anteil von trockener Luft oder anderen nichtkonsensierbaren Gasen im System kann die Leistung der Patrone drastisch minimieren. Ist ein nichtkondensierbares Gas vorhanden, reichert es sich als Gasschicht an der Oberfläche des Absorbers an und behindert den Absorptionsprozess. Der Sorbatdampf muss durch die Gasschicht durchdiffundieren, um die reaktive Oberfläche des Absorbers zu erreichen. Dieser Diffusionsprozess ist deutlich langsamer als der Absorptionsprozess und führt demnach zu einer niedrigeren Leistungsbereitstellung der Patrone. [93, 94]

Die Stoffmenge von trockener Luft kann nur in einem Gleichgewichtszustand ermittelt werden. Während der Absorptions- oder Desorptionsphase sind aufgrund der Druckschwankungen keine klaren Aussagen zu treffen. Es wird angenommen, dass die Stoffmenge der trockenenen Luft im System während den Versuchen konstant bleibt und somit vor den Versuchen ermittelt werden kann.

Dringt Luft in das System ein, ist davon auszugehen, dass es sich um feuchte Luft handelt. Der feuchte Anteil der Luft (Wasserdampf) vereint mit dem Methanol stellt kein Problem dar, da es sich um ein kondensierbares Dampfgemisch handelt. Bei Lufteindringung ist zwar ein Gemisch aus Wasserdampf, Luft, und Methanoldampf vorhanden, jedoch wird zur Vereinfachung der Berechnungen angenommen, dass das Gemisch nur aus trockener Luft und Methanoldampf vorliegt. Der berechnete Wasserdampfanteil war nicht größer als $10^{-7} \mathrm{mol}_{\mathrm{Wasser}}$ / $\mathrm{mol}_{\mathrm{Gemisch}}$ was zu einer weiteren Begründung der Annahme führt.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

Temperaturen vom flüssigen Methanol und vom Dampf-Luft-Gemisch sowie der Absolutdruck im Sorbatreservoir wurden für die Berechnung zurande gezogen. Der Sättigungsdampfdruck des Methanoldampfes wurde abhängig von der Temperatur aus thermodynamischen Tabellen entnommen. [91]

Der Partialdruck der trockenen Luft ergibt sich aus:

$$p_L = p - p_D \tag{4.15}$$

Dabei ist:

p_L Partialdruck der trockenen Luft im System (Pa)
p Druck im System (Pa)
p_D Partialdruck des Dampfes (Pa)

Gase und Dämpfe können bei sehr niedrigen Drücken als ideale Gase angenommen werden. Dies bietet die Möglichkeit, die Idealgasgleichung anzuwenden, um die Stoffmenge von trockener Luft direkt aus dem gemessenen Druck bestimmen zu können.

$$p_L \cdot \Delta V = n_L \cdot R \cdot T_m \tag{4.16}$$

Dabei ist:

ΔV Volumen, welches von Dampf-Luft-Gemisch eingenommen wird (m^3)
n_L Stoffmenge Luft (mol)
R universale Gaskonstante (8,314 J K^{-1} mol^{-1})
T_m Temperatur des Dampf-Luft-Gemisches (K)

Die Berechnung wurde auf alle Versuche angewendet um die Luftmenge, die sich bei den Versuchen im System befand, bestimmen zu können. Eine Gegenüberstellung mit der Patronenleistung über 60s ist in Abbildung 4.18 dargestellt.

Demnach ist erkennbar, dass bereits bei einer Menge von wenigen zehntel Millimol Luft die Leistung der Patrone entschieden verringert ist. Dies passt zusammen mit der erwähnten Theorie, dass nichtkondensierbare Gase den Absorptionsprozess verhindern und somit die Reaktion verlangsamen.

Die Leistungsminimierung über die Stoffmenge von Luft im System wurde bei gleichbleibenden Ausgangsbedingungen folglich genauer untersucht. Versuche mit verschiedenen Luftanteilen, aber bei gleich desorbierter Patrone wurden durchgeführt. Die Masse der Patrone vor den Versuchen wurde gleich gehalten und somit kein eingelagertes Methanol berücksichtigt. Dabei wurden Absorptionsversuche über 300s durchgeführt und

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

die freigegebene Energie im Versuchszeitraum sowie die Leistung über die ersten 60s bestimmt. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.19 dargestellt.

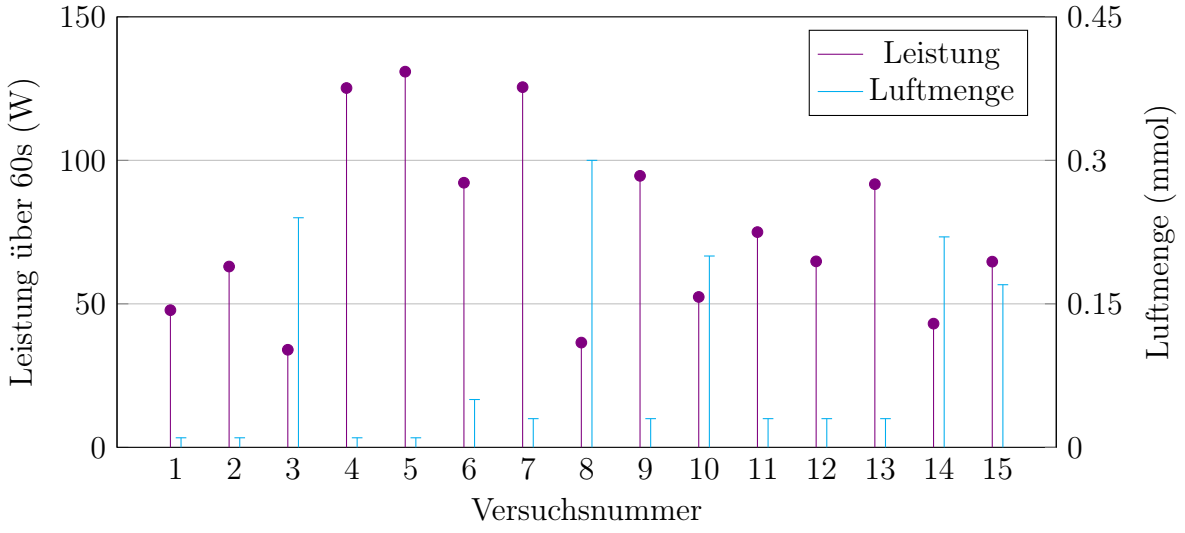


Abbildung 4.18: Energiefreigabe und Anteil von trockener Luft im System. Bei Versuchen mit erhöhter Luftmenge im System nimmt die Leistung ab.

Der Molenbruch in Abbildung 4.19 ergibt sich aus der maximal möglich eindringbaren Luft und der Luft, die tatsächlich im System vorliegt. Ist das System vollständig mit Luft geflutet, passen 41,45mmol Luft hinein. Schon bei niedrigen molaren Anteilen eingedrungener Luft (niedriger einstelliger Prozentbereich) ist eine Leistungsminimierung zu erkennen. Der Trend scheint linear zu sein, wobei ab einem molaren Anteil Luft von ca. 1,5mol% von einem völligen Versagen gesprochen werden kann. Sowohl die Leistung als auch die Energie der Patrone geht ab diesem Luftanteil gegen Null. Das System ist demnach hoch sensibel gegen Undichtheit und eingedrungener Luft.

4.5.2 Temperaturtests

Um eine Aussage über die Leistungsfähigkeit des Patronenmoduls bei wechselnden Umgebungsbedingungen zu machen wurden Versuche in einer Klimakammer durchgeführt. Der Versuchsablauf bleibt, wie schon in Kapitel 4.5.1, gleich. Die Temperaturen wurden von einem kalten Bereich von -10°C bis zu einer warmen Umgebung von 30°C angesetzt. In Abbildung 4.20 rechts wird die Leistung über die Temperatur dargestellt.

Mit fallender Temperatur sinkt auch die Leistung des Patronenmoduls. So können bei -10°C nur 65W(60s), also etwa die Hälfte der Nennleistung von 125W(60s)

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

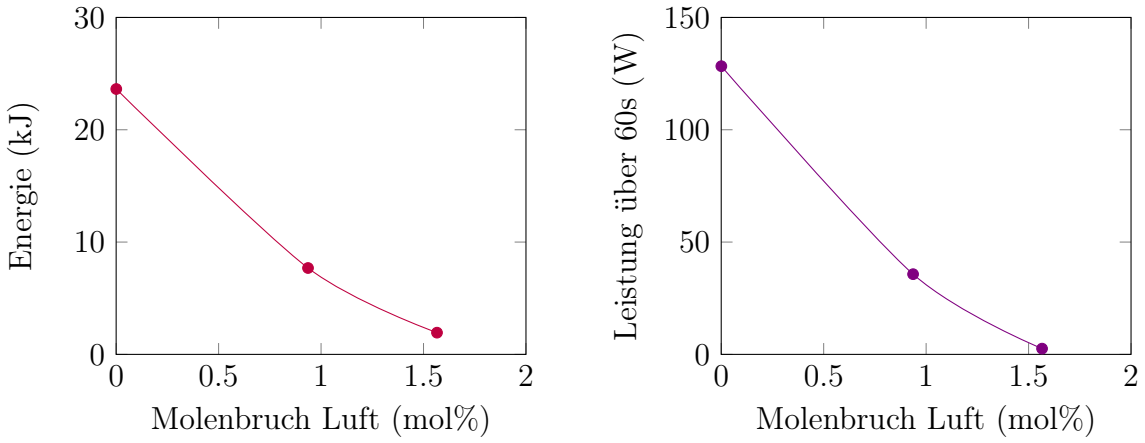


Abbildung 4.19: Energie- und Leistungsfreigabe (60s) über den Molenbruch der Luftmenge im System. Schon ab einem molaren Anteil von 1,5% der theoretisch möglichen Luftmenge im Volumen des Patronenmoduls bei 1bar ist keine Energie- und Leistungsfreigabe möglich.

erreicht werden. Steigt hingegen die Temperatur, ist auch eine hohe Leistungsabgabe zu verzeichnen. So wird bei einer Umgebungstemperatur 30°C ein Spitzenwert von 160W(60s) erreicht.

Ein Zusammenhang kann dabei mit dem Dampfdruck von Methanol hergestellt werden. Der Dampfdruck sinkt bei tieferen Temperaturen erheblich (siehe Abbildung 4.20 links). Demnach sinkt auch die Druckdifferenz zwischen Sorbatbehälter und Patrone, welche als treibende Kraft dient und weitgehend dem Methanoldampfdruck entspricht.

Da der Dampfdruck mit Umgebungstemperatur steigt, kann die Annahme getroffen werden, dass sich die Patronenleistung ebenfalls mit steigender Umgebungstemperatur verbessert. Dies stimmt und ist auch im Prozessdiagramm (Abbildung 4.21) ersichtlich. Bei erhöhtem Systemdruck p_{sum} steigt auch die Absorptionstemperatur T_{Abs}, welche bei der Wärmefreigabe direkt messbar ist. Ein Problem stellt in diesem Fall jedoch die Desorption dieses Systems dar. Bei hohen Umgebungstemperaturen, welche direkt auf den Sorbatbehälter wirken, werden für die Rückreaktion höhere Desorptionstemperaturen benötigt, sofern der Sorbatbehälter nicht gekühlt wird, wie im Folgenden näher erläutert.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

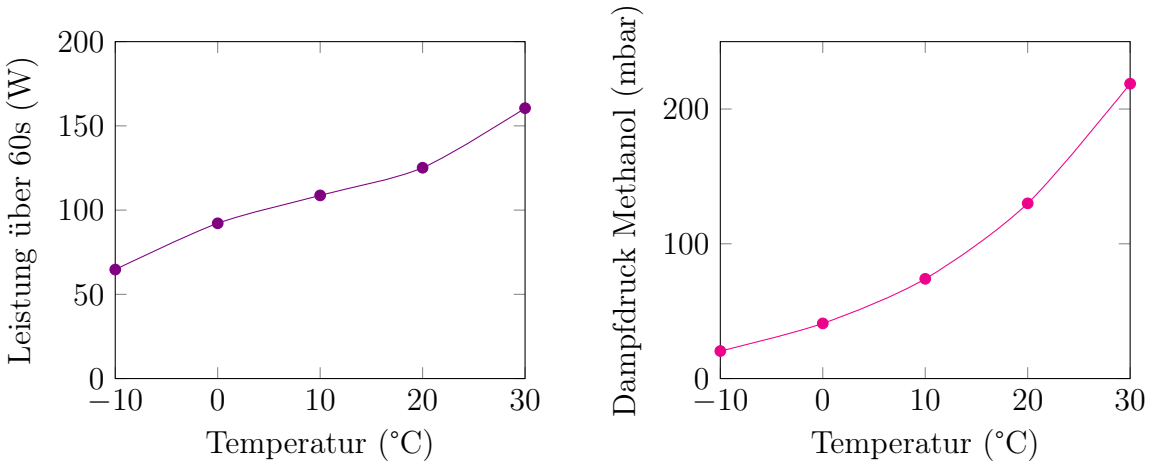


Abbildung 4.20: Patronenleistung (60s) (links) und Dampfdruck von Methanol (rechts) abhängig von der Umgebungstemperatur. Beide Werte steigen mit steigender Temperatur.

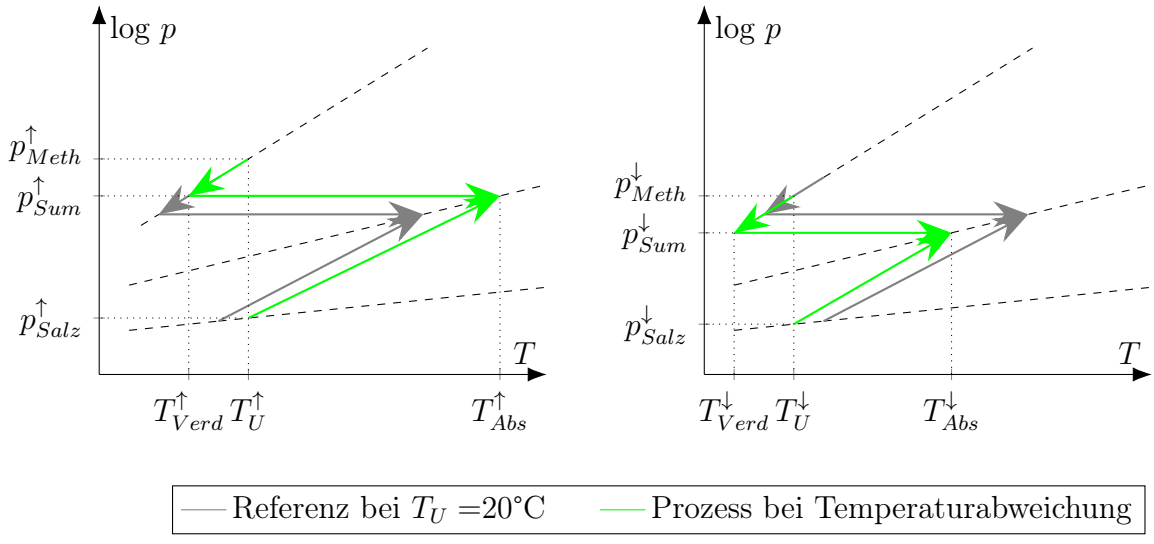


Abbildung 4.21: Entladung des Wärmespeichers (Absorption) im Prozessdiagramm (siehe auch Abbildung 3.13). Beim Ändern der Umgebungstemperatur T_U ändert sich auch der Dampfdruck von Methanol p_{Meth} und somit die Absorptionstemperatur T_{Abs}. links: hohe Umgebungstemperatur $T^{\uparrow}_{U}$, rechts: niedrige Umgebungstemperatur $T^{\downarrow}_{U}$

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

4.5.3 Desorptionsanalyse

Um Aussagen über das Desorptionsverhalten im zusammengebauten Zustand treffen zu können, werden Wärmespeicherbeladungen, also Desorptionen, untersucht. Die Kühlmitteltemperatur T_{VKM} (entspricht der Desorptionstemperatur), sowie die Temperatur des Sorbatbehälters, welche die Umgebungstemperatur T_U des Systems darstellt, werden dabei variiert. Ein Zyklus aus Absorptions- und Desorptionsphase wird je Variation mehrmals durchgeführt. Die Absorptionsphase dauert, wie schon bei vorherigen Tests, 5 Minuten (300s) und die Desoptionsphase 30 Minuten lang. Die Desorptionsphase beinhaltet das Aufheizen des Kühlmittels, wobei der Zielwert der Kühlmitteltemperatur erst nach den ersten 10 Minuten erreicht wird.

Die Masse der Patrone wird nach jeder Phase gemessen. Der Unterschied der Masse nach dem Zyklus entspricht dem restlichen Methanol, welches nicht desorbiert werden kann. Zur vollständigen Desorption darf demnach die Masse der Patrone nach dem Versuchszyklus nicht gestiegen sein.

Der Reversibilitätsgrad eines Zyklus ist der Quotient aus der desorbierten Methanolmasse $m_{m,des}$ und der absorbierten Methanolmasse $m_{m,abs}$ (siehe Gleichung 4.17).

$$rev = \frac{m_{m,des}}{m_{m,abs}} \tag{4.17}$$

In den ersten Versuchen wurde die Kühlmitteltemperatur T_{VKM} variiert und das Methanolreservoir konstant auf $T_U = 18°C$ gekühlt. In weiteren Versuchen blieb die Kühlmitteltemperatur konstant auf $T_{VKM} = 100°C$ und die Temperatur des Methanolreservoirs T_U wurde verändert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.6 ersichtlich.

Tabelle 4.6: Ergebnisse der Desorptionsanalyse

Zyklus	T_{VKM} (°C)	T_U (°C)	ΔT (°C)	rev (-)
1	105	18	87	1
2	98	18	80	0,8
3	100	14	86	1
4	100	22	78	0,8

Die Temperaturdifferenz ΔT ergibt sich aus: $\Delta T = T_U - T_{VKM}$. Da die Kühlmitteltemperatur direkt auf die Patrone wirkt, ist zu sehen, dass bei den Versuchen mit großen Temperaturdifferenzen $\Delta T \geq 86°C$ die Desorption vollständig abläuft

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

und die selbe Menge von absorbierten Methanol desorbiert wurde ($rev = 1$). Fällt die Temperaturdifferenz ΔT nur wenige Grade ab, führt dies zu Einbußen in der Wärmespeicherbeladung, wie am Reversibilitätsgrad unter 1 erkennbar ist.

Im Prozessdiagramm betrachtet (Abbildung 4.22) liegt zwischen der Umgebungstemperatur T_U und der Kühlmitteltemperatur T_{VKM} die Kondensationstemperatur T_{Kon}, bei welcher Methanol von der gasförmigen zur flüssigen Phase wechselt.

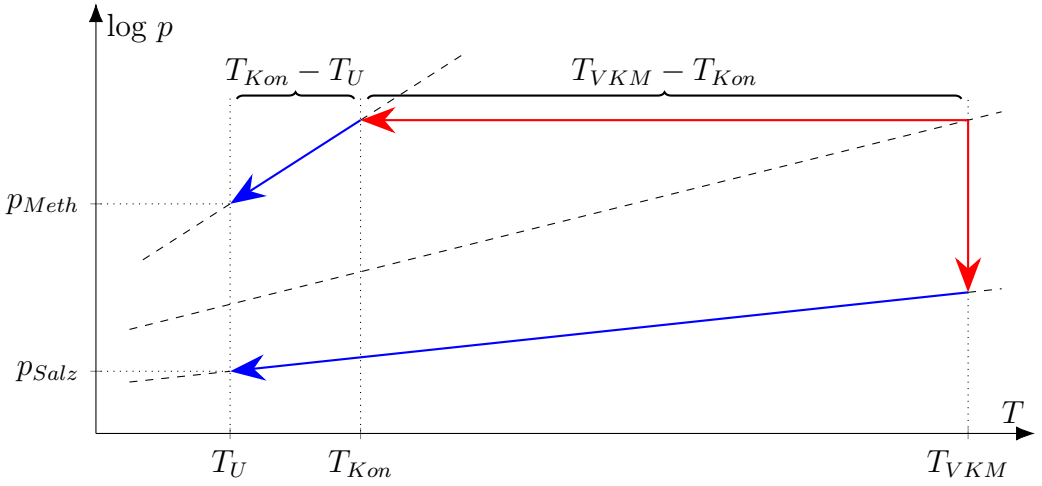


Abbildung 4.22: Beladung des Wärmespeichers (Desorption) im Prozessdiagramm (siehe auch Abbildung 3.13). Ein zu geringer Abstand zwischen der Kühlmitteltemperatur T_{VKM} und der Umgebungstemperatur T_U führt zu einer unvollständigen Desorption.

Es ist zu erkennen, dass die Differenz zwischen Kondensationstemperatur T_{Kon} und Kühlmitteltemperatur T_{VKM} zur Desorption des Sorbats aus dem Absorber führt. Dabei muss die Kühlmitteltemperatur auf jeden Fall über der für die Reaktion und Hydratstufe spezifischen Gleichgewichtstemperatur liegen. (siehe auch Kapitel 3.3.2)

Von ebenso großer Bedeutung scheint eine große Differenz zwischen Umgebungstemperatur und Kondensationstemperatur ($T_{Kon} - T_U$) zu sein. Sie führt einerseits dazu, dass größere Mengen an Wärme in kürzerer Zeit an die Umgebung abgeführt werden können und die Kondensation damit begünstigt wird. Des Weiteren wird durch die Umgebungstemperatur der Dampfdruck des Sorbats p_{Meth} bestimmt. Ein niedriger Dampfdruck erhöht den Druckunterschied zum beladenen Absorber, was den Desorptionsvorgang vorantreibt.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

Beim Betrachten des Prozessdiagramms wird klar, dass wenn die Kühlmitteltemperatur T_{VKM} niedriger ist, auch die Kondensationstemperatur T_{Kon} in Folge des somit geringeren Drucks, sinkt. Um die Wärme nun in ausreichender Menge und Zeit abführen zu können und den Dampfdruck p_{Meth} zu senken, muss demnach auch die Temperatur des Sorbatbehälters, also die Umgebungstemperatur T_U, reduziert werden.

Die Ergebnisse zeigen, dass eine Desorption in einer Zeitspanne von 30 Minuten (inklusive Aufheizen des Motorkühlmittels) durchführbar ist. Es spielt dabei nicht nur die Temperatur des Kühlmittels eine entscheidende Rolle, sondern auch die des Methanolbehälters. Damit gibt es zwei Parameter, um die Desorption zu beeinflussen. Das Methanolreservoir kann mit Umgebungsluft gekühlt werden. Sollte dies nicht ausreichen könnte die Kühlmitteltemperatur hochgesetzt werden, was aber nur sehr beschränkt möglich ist. Eine andere Option wäre, das Methanolreservoir aktiv zu kühlen, was jedoch den Gesamtwirkungsgrad des Systems beeinflusst.

4.6 Zusammenfassung der Entwicklung und Versuchsdurchführung

Durch die Entwicklung einer modularen Speicherpatrone und des darauf aufbauenden Patronenmoduls, sowie die Wahl des Absorbers Lithiumbromid in einer Kompositverbindung mit Glaswolle, konnte die Energiedichte bezogen auf die Systemmasse deutlich gesteigert werden. Im Ausgangszustand beträgt diese beim zentralen Wärmespeicher Prototyp 4kJ/kg. Im Vergleich dazu konnte das Patronenmodul mit einer Masse von 1kg in der leichtesten Bauweise mit der Aluminiumpatrone eine Energiedichte von 19kJ/kg verzeichnen. Des weiteren kann durch das Patronenmodul eine Leistung von 125W für die ersten 60s bereitgestellt werden.

4.6.1 Entwicklung

Aus den Tests zwischen den fünf vorausgewählten Absorbermaterialien Calciumchlorid, Magnesiumsulfat, Aluminiumsulfat, Lithiumbromid und Magnesiumchlorid und den zwei Trägermaterialien Glaswolle und Kupferwolle geht hervor, dass ein Komposit aus Lithiumbromid und Glaswolle für das Wärmespeichersystem am geeignetsten ist. Aufbauend darauf wurden zwei Patronen, eine aus Kupfer gelötete und eine 3D gedruckte aus einer Aluminium-Silizium Legierung, entwickelt.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Als Sorbatzuführung standen eine direkte je Patrone und eine zentrale mit Zuführleitungen zur Wahl. Nicht zuletzt wegen der hohen Flexibilität, welche vor allem für praktische Testanwendungen von Vorteil ist, wurde eine direkte Sorbatzuführung gewählt. Ein Sorbatbehälter pro Patrone, getrennt durch ein elektromagnetisch gesteuertes Ventil, ergibt das Patronenmodul.

4.6.2 Versuchsdurchführung

Das Patronenmodul wurde auf dessen zyklische Betriebsfähigkeit getestet. Eine anfängliche Leistungssteigerung nach vier Zyklen, gefolgt von einem leichten Leistungsrückgang, welcher sich einpendelte, wurden festgestellt. Feuchte aus der Umgebung, welche durch häufiges Auseinandernehmen und Zusammenbauen des Systems in das Patronenmodul gelangen hätte können, kann der Grund für den Leistungsrückgang sein.

Weitere Untersuchungen zeigten, dass das Patronenmodul auch bei nur leichtem Eindringen von Umgebungsluft während dem Betrieb stark an Leistung verliert. So ist schon ab einem molaren Anteil Luft von ca. 1,5mol% im Vergleich zur maximal möglicher Luftfüllung keine Funktion des Patronenmoduls mehr möglich.

Die Umgebungstemperatur zeigt ebenfalls einen Einfluss auf die Leistungsabgabe. Untersucht wurde ein Temperaturbereich zwischen -10°C und 30°C. Eine niedrige Temperatur führt zu einem niedrigen Dampfdruck des Sorbats. Da der Druck eine treibende Kraft der Absorption darstellt, sinkt dabei das Absorptionsvermögen des Salzhydrats. Folglich konnte bei einer Umgebungstemperatur von 30°C eine Steigerung der Leistungsfreigabe verzeichnet werden.

Hinsichtlich Speicherbeladung (Desorption des Absorbers) zeigte sich, dass nicht nur eine niedrige Temperatur des Sorbatreservoirs bedeutend, sondern auch der Temperaturunterschied zwischen der Temperatur des Sorbatreservoirs und jener der Wärmequelle, mit dem die Patrone beladen wird, ausschlaggebend ist. Dieser muss ausreichend groß sein, um eine vollständige Desorption zu ermöglichen.

Mit den Versuchen wurde somit das Potential und die Rahmenbedingungen des entwickelten Wärmespeichersystems dargestellt.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

5 Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit befasst sich mit der Entwicklung eines thermochemischen Wärmespeichersystems zur Effizienzsteigerung und Emissionsreduktion eines Verbrennungsmotors. Neben sensibler und latenter Wärmespeicherung bietet thermochemische Wärmespeicherung die höchsten gravimetrischen wie volumetrischen Speicherdichten sowie einen theoretisch verlustfreien Speicherprozess.

5.1 Thermochemische Wärmespeicherung in Fahrzeugen mit Verbrennungsmotor

Das Wärmespeichersystem speichert Verlustwärme aus vorangegangenen Betriebszyklen und ermöglicht weiters eine Motorvorwärmung während der Warmlaufphase. Durch schnelleres Erreichen der Betriebstemperatur werden Verbrauch und Emissionen beim Motorkaltstart reduziert.

Für das Wärmespeichersystem wurde ein passender Wärmespeicherprozess festgelegt. Die zwei Kenngrößen zur Wahl des thermochemischen Wärmespeicherprozesses sind die Einsatztemperatur und der Einsatzdruck. Letzterer lässt sich nur bei der Wahl eines geschlossenen Systems beeinflussen. Beide Größen bestimmen den Gleichgewichtszustand einer thermochemischen Reaktion und entscheiden somit über Be- und Entladecharakteristiken. Sind Druck und Temperatur vorgegeben, muss ein passender Wärmespeicherprozess gewählt werden.

Als Grundlage der Wärmespeicherentwicklung wurden Salzhydratreaktionen, welche auf Absorptionsbasis beruhen, ausgewählt. Sie bieten hohe Speicherdichten und zeichnen sich durch Gleichgewichtstemperaturen, welche um den Bereich der Kühlmitteltemperatur (100°C) liegen, aus. Lithiumbromid wird in weiterer Folge als erster Reaktionspartner (Absorber) festgelegt. Der zweite Reaktionspartner (Sorbat) ist Methanol. Dieses wurde wegen seines Gefrierpunktes unter 0°C gewählt, um eine Einsatzbereitschaft bei tiefen

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Temperaturen zu gewährleisten.

Das System richtet sich dabei an die Anforderungen für einen Einsatz in Fahrzeugen mit Verbrennungsmotor. Es ist in modulare Einheiten aufgebaut, welche unabhängig voneinander agieren können und zur einfachen Skalierung des Systems beitragen. Eine Einheit, das sogenannte Patronenmodul, kann durch geringen Platzaufwand flexibel im Bauraum untergebracht werden. Es kann eine Wärmemenge von 19kJ speichern und diese mit einer Leistung von 125W, in den ersten 60s, abgeben. Die Masse des Patronenmoduls mit allen Anbauteilen beträgt 1kg, wodurch sich eine spezifische Kapazität von 19kJ/kg ergibt.

Das System ist so gefertigt, dass es in den Kühlmittelkreislauf eines Verbrennungsmotors direkt eingebunden werden kann. Aufbauend darauf können Untersuchungen am Motorenprüfstand und sogar in realen Fahrzeuganwendungen durchgeführt werden. Je nach Motorgröße und verfügbaren Bauraum ist dabei die Anzahl der Patronenmodule zu wählen. Um beispielsweise die Wärmefreigabe des Wärmespeicher Prototypen, welcher die Ausgangsbasis der gegenständlichen Arbeit darstellt, zu erreichen sind fünf Stück erforderlich. Implementiert werden sie direkt im Kühlmittelkreislauf, wobei eine motornahe Platzierung am Kühlmitteleingang für ein schnelles Aufwärmverhalten sinnvoll ist.

Um die Energie- und Leistungsfreigabe bestmöglich auszuschöpfen ist außerdem eine entsprechende Betriebsstrategie entscheidend. Durch die unabhängige Ansteuerung der Verbindungsventile zwischen Sorbatbehälter und Patrone, kann die Wärmefreigabe jederzeit initiiert werden. So kann Wärme schon vor dem Motorstart zur Verfügung gestellt werden. In Verbindung mit einer elektrischen Kühlmittelpumpe kann sogar das gesamte Kühlmittel unabhängig vom Motorstart vorgewärmt werden.

Eine Gesamtsystembetrachtung des Fahrzeuges ist in weiterer Folge möglich. Der Mehrverbrauch an Kraftstoff der sich im laufenden Betrieb durch das Zusatzgewicht des Wärmespeichersystems ergibt muss der Verbrauchs- und Emissionsreduktion im Kaltstart gegenübergestellt werden. Dies hängt vor allem von dem Betriebsablauf des Fahrzeuges ab. Bei vielen Kaltstartvorgängen und kurzen Fahrten könnte ein Wärmespeichersystem einen Vorteil schaffen.

Für serienmäßige Anwendungen kann Gewicht und Volumen des Systems reduziert, und somit die spezifische Energiespeicherdichte weiter erhöht werden. So können beispielsweise schwere Flanschverbindungen durch feste Löt- oder Schweißverbindungen, da eine Zerlegung nicht mehr erforderlich ist, ersetzt werden. Statt Anschlüsse zum Füllen

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

oder Evakuieren können folglich Einmalverschlüsse eingesetzt werden. Diese Maßnahmen verschaffen dem Wärmespeichersystem in einer Gesamtsystembetrachtung des Fahrzeuges einen weiteren Vorteil.

5.2 Weitere Anwendungsmöglichkeiten

Abgesehen vom Einsatz in Fahrzeugen mit Verbrennungsmotor sind thermochemische Energiespeicher auch für alternative Antriebsarten von Interesse. Ein Anwendungsbereich könnte der Einsatz in elektrischen Wasserstofffahrzeugen sein. Brennstoffzellen können bei niedrigen Temperaturen nicht ohne Weiteres gestartet, sondern müssen vorgewärmt werden. Dabei kommt üblicherweise eine batteriebetriebene elektrische Vorheizeinrichtung zum Einsatz, um die Brennstoffzelle auf eine Betriebstemperatur von ca. 70 bis 80°C aufzuwärmen.

Während dem Betrieb der Brennstoffzelle fällt jedoch Abwärme an, die durch eine Flüssigkeitskühlung abgeführt werden muss. Diese Wärme könnte gespeichert und für den Kaltstart der Brennstoffzelle zur Verfügung gestellt werden. Der Temperaturbereich der Brennstoffzellenkühlung befindet sich unter jenem des Kühlmittels eines Verbrennungsmotors. Passende Salzhydrate, oder sogar Metalle, welche mit Wasserstoff zu Metallhydriden reagieren und Wärme freigeben, müssten daher für den Anwendungsbereich evaluiert werden.

Auch in batterieelektrischen Fahrzeugen, in denen Energie nur in der Batterie mit hohem Eigengewicht gespeichert wird, ist ein gutes Thermomanagement und eine effiziente Nutzung der vorhandenen Wärmequellen unabdingbar. Abwärme steht dabei nicht im hohen Maße zur Verfügung, kann aber aus der Batterieabwärme und auch aus der Abwärme des Elektromotors - wenn auch begrenzt - entnommen und später eingesetzt werden.

Gerade um Wärmespitzen einer Batterie auszugleichen könnte sich ein Wärmespeichersystem anbieten. Kurzzeitig hohe Temperaturen in Batteriezellen könnten ohne aufwendige Flüssigkeitskühlung abgefangen und bei einer niedrigeren Belastung der Batterie, also bei niedrigerer Batterietemperatur, wieder an deren thermische Masse abgegeben werden. Für diese Anwendung müsste ein passendes Salzhydrat als Wärmespeicher sowie dazugehöriges Sorbat gewählt werden, da die Temperaturen deutlich niediger als jene des Kühlmittels eines Verbrennungsmotors sind.

Eine separate Speicherung von Wärme, welche extern beim Batterieladevorgang mit

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

einem Heizelement zugeführt, und bei Bedarf, beispielsweise zur Fahrgastraumbeheizung, abgegeben wird, ist jedoch umstritten. Dabei muss das thermische Energiespeichersystem eine höhere Speicherdichte als die Batterie besitzen. Die Energiedichte von Lithium-Ionen-Akkumulatoren beispielsweise befindet sich nach jahrzehntelanger Entwicklung aktuell bei 260Wh/kg auf Zellebene, was einen Wert von 936kJ/kg entspricht. [95, 96] Das Gesamtsystem einer Traktionsbatterie für Elektrofahrzeuge weist jedoch eine deutlich geringere Kapazität auf. Diese liegen in einem Bereich um 450kJ/kg, was etwa die Hälfte der Zellkapazität ausmacht. [97, 98] Trotzdem bedarf es noch an Forschung und Entwicklung von thermochemischen Wärmespeichersystemen um einen vergleichbaren hohen Systemkapazitätswert wie jener von Lithium-Ionen-Akkumulatoren zu erreichen.

Insgesamt bietet aber der zukünftige Umbruch in der Automobilindustrie und die Entwicklung hin zu emissionsfreien Antrieben eine große Chance für thermochemische Energiespeicher. Durch einen gezielten Einsatz und weitere Forschung könnten sie sich in der Fahrzeugtechnik außerhalb von Nischenanwendungen etablieren.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Literaturverzeichnis

[1] European Comission: A Clean Planet for all. A European strategic long term vision for a prosperous, modern, competitive and climate neutral economy. Version: November 2018. https://ec.europa.eu/clima/sites/clima/files/docs/pages/com_2018_733_en.pdf. Brussels, November 2018 (733). – Forschungsbericht

[2] *2050 long-term strategy.* Version: Januar 2019. https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2050_en

[3] *GHG emissions - Data Viewer (by aggregated sector).* Version: August 2019. https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/data/data-viewers/greenhouse-gases-viewer

[4] Haider, Markus ; Werner, Andreas: An overview of state of the art and research in the fields of sensible, latent and thermo-chemical thermal energy storage. In: *Elektrotechnik und Informationstechnik* 130 (2013), September, Nr. 6, 153–160. http://dx.doi.org/10.1007/s00502-013-0151-3. – DOI 10.1007/s00502–013–0151–3. – ISSN 0932–383X, 1613–7620

[5] Hackl, Benedickt ; Hofmann, Peter: *Restwärmenutzung durch intelligente Speicher und Verteilungssysteme.* Bd. R 549. Institut für Fahrzeugantriebe und Automobiltechnik TU Wien, Forschungseinrichtung für Verbrennungskraftmaschinen e.V. (FVV), 2010

[6] Danis, Louis J.: Engine Valve Cooling. In: *SAE Technical Paper 730055*, SAE International, 1973

[7] Zenklusen, Fernando ; Coenca, Marcio ; Puck, Alexander: Sodium Cooling Efficiency in Hollow Valves for Heavy Duty Engines. In: *SAE Technical Paper 2018-01-0368*, SAE International, 2018

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

[8] Steinberg, Peter ; expert-Verlag GmbH Fachverlag für Wirtschaft und Technik: *Wärmemanagement des Kraftfahrzeugs X: Energiemanagement*. Renningen : Expert-Verlag, 2016 (Haus der Technik - Fachbuchreihe). – ISBN 978–3–8169–3347–2

[9] Lieb, Elliott H. ; Yngvason, Jakob: The physics and mathematics of the second law of thermodynamics. In: *Physics Reports* 310 (1999), März, Nr. 1, 1–96. http://dx.doi.org/10.1016/S0370-1573(98)00082-9. – DOI 10.1016/S0370–1573(98)00082–9. – ISSN 0370–1573

[10] Thess, Andre ; Trieb, Franz ; Wörner, Antje ; Zunft, Stefan: Herausforderung Wärmespeicher. In: *Wiley-VCH Verlag GmbH, Physik Journal* 14 (2015), Nr. 2. https://www.dlr.de/tt/Portaldata/41/Resources/dokumente/veroeffentlichung_alle/Waermespeicher_Physik_Journal_2015.pdf

[11] Liu, Chenzhen ; Rao, Zhonghao: Challenges in various thermal energy storage technologies. In: *Science Bulletin* 62 (2017), Februar, Nr. 4, 231–233. http://dx.doi.org/10.1016/j.scib.2017.01.019. – DOI 10.1016/j.scib.2017.01.019. – ISSN 2095–9273

[12] Winterbone, Desmond E. ; Turan, Ali: General Thermodynamic Relationships: for Single Component Systems or Systems of Constant Composition. Version: Januar 2015. http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-63373-6.00007-1. In: Winterbone, Desmond E. (Hrsg.) ; Turan, Ali (Hrsg.): *Advanced Thermodynamics for Engineers (Second Edition)*. Boston : Butterworth-Heinemann, Januar 2015. – DOI 10.1016/B978–0–444–63373–6.00007–1. – ISBN 978–0–444–63373–6, 141–162

[13] Oertel, Dagmar: Energiespeicher – Stand und Perspektiven / Büro für Technikfolgenabschätzung beim deutschen Bundestag. Berlin, 2008. – Forschungsbericht. – 168 S.

[14] Rummich, Erich: *Energiespeicher*. Renningen, Deutschland : Expert Verlag, 2009. – ISBN 978–3–8169–3297–0

[15] Hofmann, Peter: *Entwicklung eines Kühlmittel-Wärmespeichers für Kraftfahrzeuge und Untersuchung der Auswirkung auf das motorische Betriebsverhalten und den Komfort*, Institut für Verbrennungskraftmaschinen, TU Wien, Dissertation, 1996

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

[16] Erjavec, Jack: *Hybrid, Electric, & Fuel-Cell Vehicles*. 2. Auflage. Cengage Learning, 2012. – ISBN 978–0–8400–2395–7

[17] Cabeza, L. F. ; Martorell, I. ; Miró, L. ; Fernández, A. I. ; Barreneche, C.: Introduction to thermal energy storage (TES) systems. Version: Januar 2015. http://dx.doi.org/10.1533/9781782420965.1. In: Cabeza, Luisa F. (Hrsg.): *Advances in Thermal Energy Storage Systems*. Woodhead Publishing, Januar 2015 (Woodhead Publishing Series in Energy). – DOI 10.1533/9781782420965.1. – ISBN 978–1–78242–088–0, 1–28

[18] Kenisarin, Murat ; Mahkamov, Khamid: Salt hydrates as latent heat storage materials: Thermophysical properties and costs. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 145, Part 3 (2016), Februar, 255–286. http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2015.10.029. – DOI 10.1016/j.solmat.2015.10.029. – ISSN 0927–0248

[19] Brown, Theodore L.: *Chemie: studieren kompakt*. 14., aktualisierte Auflage. Hallbergmoos : Pearson, 2018. – ISBN 978–3–86894–312–2

[20] Glasser, Leslie ; Jenkins, H. Donald B.: The Thermodynamic Solvate Difference Rule: Solvation Parameters and Their Use in Interpretation of the Role of Bound Solvent in Condensed-Phase Solvates. In: *Inorganic Chemistry* 46 (2007), November, Nr. 23, 9768–9778. http://dx.doi.org/10.1021/ic701105p. – DOI 10.1021/ic701105p. – ISSN 0020–1669, 1520–510X

[21] Geller, Wolfgang: *Thermodynamik für Maschinenbauer: Grundlagen für die Praxis*. 5., erg. Aufl. Berlin : Springer Vieweg, 2015 (Springer-Lehrbuch). – ISBN 978–3–662–44960–8 978–3–662–44961–5. – OCLC: 905029827

[22] Sterner, Michael ; Stadler, Ingo: *Energiespeicher - Bedarf, Technologien, Integration*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2014 http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-37380-0. – ISBN 978–3–642–37379–4 978–3–642–37380–0

[23] Jakobi, Michael: *Entwicklung eines thermochemischen Wärmespeichers auf Basis von Salzhydraten zur Verwendung in Kraftfahrzeugen*, Institut für Fahrzeugantriebe und Automobiltechnik, TU Wien, Dissertation, 2015

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

[24] Dornheim, Martin: Thermodynamics of Metal Hydrides: Tailoring Reaction Enthalpies of Hydrogen Storage Materials. Version: November 2011. http://dx.doi.org/10.5772/21662. In: Moreno Pirajn, Juan C. (Hrsg.): *Thermodynamics - Interaction Studies - Solids, Liquids and Gases*. InTech, November 2011. – DOI 10.5772/21662. – ISBN 978–953–307–563–1

[25] Atkins, Peter ; Paula, Julio de: *Physikalische Chemie*. 5. Weinheim : Wiley-VCH, 2013. – ISBN 978–3–527–33247–2

[26] Azizian, Saeid: Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 276 (2004), August, Nr. 1, 47–52. http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2004.03.048. – DOI 10.1016/j.jcis.2004.03.048. – ISSN 0021–9797

[27] Yuh-Shan, Ho: Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. In: *Scientometrics* 59 (2004), Nr. 1, 171–177. http://dx.doi.org/10.1023/B:SCIE.0000013305.99473.cf. – DOI 10.1023/B:SCIE.0000013305.99473.cf. – ISSN 0138–9130

[28] Lagergren, Sten: Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe. In: *Bihang till Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar* 24 (1898), Nr. 4, S. 1–39

[29] Plazinski, Wojciech ; Rudzinski, Wladyslaw ; Plazinska, Anita: Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. In: *Advances in Colloid and Interface Science* 152 (2009), November, Nr. 1, 2–13. http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2009.07.009. – DOI 10.1016/j.cis.2009.07.009. – ISSN 0001–8686

[30] Freni, Angelo ; Dawoud, Belal ; Bonaccorsi, Lucio ; Chmielewski, Stefanie ; Frazzica, Andrea ; Calabrese, Luigi ; Restuccia, Giovanni: *Characterization of Zeolite-Based Coatings for Adsorption Heat Pumps*. Cham : Springer International Publishing, 2015 (SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology). http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-09327-7. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-09327-7. – ISBN 978–3–319–09326–0 978–3–319–09327–7

[31] Barrer, R. M.: *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*. 1. Academic Press, London - New York, 1978

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

[32] Yang, R. T.: *Adsorbents: fundamentals and applications*. Hoboken, N.J : Wiley-Interscience, 2003. – ISBN 978–0–471–29741–3

[33] Kaplan, Ilya G.: *Intermolecular Interactions: Physical Picture, Computational Methods and Model Potentials*. Chichester, UK : John Wiley & Sons, Ltd, 2006. http://dx.doi.org/10.1002/047086334X. http://dx.doi.org/10.1002/047086334X. – ISBN 978–0–470–86334–3 978–0–470–86332–9

[34] Herman, Michael F. ; Currier, Robert P. ; Clegg, Samuel M.: An isotopic mass effect on the intermolecular potential. In: *Chemical Physics Letters* 639 (2015), Oktober, 266–268. http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2015.09.041. – DOI 10.1016/j.cplett.2015.09.041. – ISSN 0009–2614

[35] Schönbucher, Axel: *Thermische Verfahrenstechnik*. Berlin, Heidelberg : Springer, 2002. – ISBN 978–3–642–56308–9

[36] Richter, Margarethe ; Habermann, Eva-Maria ; Siebecke, Eleonore ; Linder, Marc: A systematic screening of salt hydrates as materials for a thermochemical heat transformer. In: *Thermochimica Acta* 659 (2018), Januar, 136–150. http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2017.06.011. – DOI 10.1016/j.tca.2017.06.011. – ISSN 0040–6031

[37] Trausel, Fanny ; Jong, Ard-Jan de ; Cuypers, Ruud: A Review on the Properties of Salt Hydrates for Thermochemical Storage. In: *Energy Procedia* 48 (2014), 447–452. http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2014.02.053. – DOI 10.1016/j.egypro.2014.02.053. – ISSN 18766102

[38] Lefebvre, E. ; Fan, L. ; Gagnière, E. ; Bennici, S. ; Auroux, A. ; Mangin, D.: Lithium bromide crystallization in water applied to an inter-seasonal heat storage process. In: *Chemical Engineering Science* 133 (2015), September, 2–8. http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2015.02.039. – DOI 10.1016/j.ces.2015.02.039. – ISSN 00092509

[39] Duvall, Kristin N. ; Dirksen, James A. ; Ring, Terry A.: Ostwald–Meyers Metastable Region in LiBr Crystallization—Comparison of Measurements with Predictions. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 239 (2001), Juli, Nr. 2, 391–398. http://dx.doi.org/10.1006/jcis.2001.7619. – DOI 10.1006/jcis.2001.7619. – ISSN 0021–9797

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

[40] Dean, John A. (Hrsg.) ; Lange, Norbert A. (Hrsg.): *Lange's handbook of chemistry*. 15. ed. New York, NY : McGraw-Hill, 1999 (McGraw-Hill handbooks). – ISBN 978–0–07–016384–3. – OCLC: 833364385

[41] Abegg, R. ; Auerbach, F. ; Koppel, I.: *Handbuch der anorganischen Chemie*. Bd. 2. S. Hirzel, 1908

[42] Donkers, P. A. J. ; Sögütoglu, L. C. ; Huinink, H. P. ; Fischer, H. R. ; Adan, O. C. G.: A review of salt hydrates for seasonal heat storage in domestic applications. In: *Applied Energy* 199 (2017), August, 45–68. http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.04.080. – DOI 10.1016/j.apenergy.2017.04.080. – ISSN 0306–2619

[43] Glasser, Leslie: Thermodynamics of Inorganic Hydration and of Humidity Control, with an Extensive Database of Salt Hydrate Pairs. In: *Journal of Chemical & Engineering Data* 59 (2014), Februar, Nr. 2, 526–530. http://dx.doi.org/10.1021/je401077x. – DOI 10.1021/je401077x. – ISSN 0021–9568, 1520–5134

[44] Khandkar, A. C. ; Wagner, J. B.: On the thermodynamics of LiBr xH2O(x=0, 12, 1) and electrical conductivity of LiBr xH2O(Al2O3) composites. In: *Solid State Ionics* 20 (1986), Juni, Nr. 4, 267–275. http://dx.doi.org/10.1016/0167-2738(86)90045-7. – DOI 10.1016/0167–2738(86)90045–7. – ISSN 0167–2738

[45] Lehmann, Christoph ; Kolditz, Olaf ; Nagel, Thomas: Modelling sorption equilibria and kinetics in numerical simulations of dynamic sorption experiments in packed beds of salt/zeolite composites for thermochemical energy storage. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 128 (2019), Januar, 1102–1113. http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.09.042. – DOI 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.09.042. – ISSN 0017–9310

[46] Kumar, Navin ; Hirschey, Jason ; LaClair, Tim J. ; Gluesenkamp, Kyle R. ; Graham, Samuel: Review of stability and thermal conductivity enhancements for salt hydrates. In: *Journal of Energy Storage* 24 (2019), August, 100794. http://dx.doi.org/10.1016/j.est.2019.100794. – DOI 10.1016/j.est.2019.100794. – ISSN 2352–152X

[47] Hübel, M.: *Laborpraxis - Trennungsmethoden*. Bd. 3. 6. 2017. – ISBN 978–3–0348–0969–6

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

[48] Carling, R. W. ; Wondolowski, A. T. ; Macmillan, D. C.: Enthalpy of formation of CaCl2*2CH3OH and CaCl2*2C2H5OH by solution calorimetry. In: *The Journal of Chemical Thermodynamics* 14 (1982), Februar, Nr. 2, 125–131. http://dx.doi.org/10.1016/0021-9614(82)90024-6. – DOI 10.1016/0021–9614(82)90024–6. – ISSN 0021–9614

[49] Thommes, Matthias ; Kaneko, Katsumi ; Neimark, Alexander V. ; Olivier, James P. ; Rodriguez-Reinoso, Francisco ; Rouquerol, Jean ; Sing, Kenneth S.: Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). In: *Pure and Applied Chemistry* 87 (2015), Oktober, Nr. 9-10, 1051–1069. http://dx.doi.org/10.1515/pac-2014-1117. – DOI 10.1515/pac–2014–1117. – ISSN 1365–3075, 0033–4545

[50] Ayawei, Nimibofa ; Ebelegi, Augustus N. ; Wankasi, Donbebe: Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. In: *Journal of Chemistry* 2017 (2017), 1–11. http://dx.doi.org/10.1155/2017/3039817. – DOI 10.1155/2017/3039817. – ISSN 2090–9063, 2090–9071

[51] Dada, A. ; Olalekan, A. ; Olatunya, A.: Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn 2+ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. In: *IOSR Journal of Applied Chemistry* 3 (2012), Nr. 1, 38–45. http://dx.doi.org/10.9790/5736-0313845. – DOI 10.9790/5736–0313845. – ISSN 22785736

[52] Kowanga, Keno D. ; Gatebe, Erastus ; Mauti, Godfrey O. ; Mauti, Eliakim M.: Kinetic, sorption isotherms, pseudo-first-order model and pseudo-second-order model studies of Cu(II) and Pb(II) using defatted Moringa oleifera seed powder. In: *The Journal of Phytopharmacology* 5 (2016), Nr. 2, S. 71–78

[53] Brdicka, Rudolf: *Grundlagen der physikalischen Chemie*. 15. Berlin : Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1990. – ISBN 3–326–00099–5

[54] Bedjanian, Yuri ; Loukhovitskaya, Ekaterina: Adsorption of water vapor on MgCl2 6H2O salt surface. In: *Atmospheric Environment* 45 (2011), Mai, Nr. 14, 2373–2378. http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.02.027. – DOI 10.1016/j.atmosenv.2011.02.027. – ISSN 1352–2310

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

[55] Lutz, Michael ; Bhouri, Maha ; Linder, Marc ; Bürger, Inga: Adiabatic magnesium hydride system for hydrogen storage based on thermochemical heat storage: Numerical analysis of the dehydrogenation. In: *Applied Energy* 236 (2019), Februar, 1034–1048. http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.12.038. – DOI 10.1016/j.apenergy.2018.12.038. – ISSN 0306–2619

[56] Nyamsi, Serge N. ; Lototskyy, Mykhaylo ; Tolj, Ivan: Selection of metal hydrides-based thermal energy storage: Energy storage efficiency and density targets. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 43 (2018), Dezember, Nr. 50, 22568–22583. http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.100. – DOI 10.1016/j.ijhydene.2018.10.100. – ISSN 0360–3199

[57] Shafiee, Shahin ; McCay, Mary H.: Different reactor and heat exchanger configurations for metal hydride hydrogen storage systems – A review. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 41 (2016), Juni, Nr. 22, 9462–9470. http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.03.133. – DOI 10.1016/j.ijhydene.2016.03.133. – ISSN 03603199

[58] Reissner, Alexander ; Pawelke, Roland H. ; Hummel, Stefan ; Cabelka, Dusan ; Gerger, Joachim ; Farnes, Jarle ; Vik, Arild ; Wernhus, Ivar ; Svendsen, Tjalve ; Schautz, Max ; Geneste, Xavier: Metal hydride hydrogen and heat storage systems as enabling technology for spacecraft applications. In: *Journal of Alloys and Compounds* 645 (2015), Oktober, S9–S13. http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.130. – DOI 10.1016/j.jallcom.2015.03.130. – ISSN 09258388

[59] Mellouli, S. ; Askri, F. ; Dhaou, H. ; Jemni, A. ; Ben Nasrallah, S.: A novel design of a heat exchanger for a metal-hydrogen reactor. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007), Oktober, Nr. 15, 3501–3507. http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.02.039. – DOI 10.1016/j.ijhydene.2007.02.039. – ISSN 0360–3199

[60] Kölbig, Mila ; Bürger, Inga ; Linder, Marc: Characterization of metal hydrides for thermal applications in vehicles below 0°C. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 44 (2019), Februar, Nr. 10, 4878–4888. http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.116. – DOI 10.1016/j.ijhydene.2018.12.116. – ISSN 0360–3199

[61] Dieterich, Mila ; Pohlmann, Carsten ; Bürger, Inga ; Linder, Marc ;

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

Röntzsch, Lars: Long-term cycle stability of metal hydride-graphite composites. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 40 (2015), Dezember, Nr. 46, 16375–16382. http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.09.013. – DOI 10.1016/j.ijhydene.2015.09.013. – ISSN 0360–3199

[62] Dieterich, Mila ; Bürger, Inga ; Linder, Marc: Open and closed metal hydride system for high thermal power applications: Preheating vehicle components. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (2017), April, Nr. 16, 11469–11481. http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.03.024. – DOI 10.1016/j.ijhydene.2017.03.024. – ISSN 0360–3199

[63] Tange, Manabu ; Maeda, Tetsuhiko ; Nakano, Akihiro ; Ito, Hiroshi ; Kawakami, Yoshiaki ; Masuda, Masao ; Takahashi, Toru: Experimental study of hydrogen storage with reaction heat recovery using metal hydride in a totalized hydrogen energy utilization system. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011), September, Nr. 18, 11767–11776. http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.06.023. – DOI 10.1016/j.ijhydene.2011.06.023. – ISSN 0360–3199

[64] Kuravi, Sarada ; Trahan, Jamie ; Goswami, D. Y. ; Rahman, Muhammad M. ; Stefanakos, Elias K.: Thermal energy storage technologies and systems for concentrating solar power plants. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 39 (2013), August, Nr. 4, 285–319. http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2013.02.001. – DOI 10.1016/j.pecs.2013.02.001. – ISSN 0360–1285

[65] Pardo, P. ; Deydier, A. ; Anxionnaz-Minvielle, Z. ; Rougé, S. ; Cabassud, M. ; Cognet, P.: A review on high temperature thermochemical heat energy storage. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 32 (2014), April, 591–610. http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2013.12.014. – DOI 10.1016/j.rser.2013.12.014. – ISSN 13640321

[66] Martinez, Isabel ; Grasa, Gemma ; Parkkinen, Jarno ; Tynjälä, Tero ; Hyppänen, Timo ; Murillo, Ramon ; Romano, Matteo C.: Review and research needs of Ca-Looping systems modelling for post-combustion CO2 capture applications. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* 50 (2016), Juli, 271–304. http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2016.04.002. – DOI 10.1016/j.ijggc.2016.04.002. – ISSN 1750–5836

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

[67] Stanmore, B. R. ; Gilot, P.: Review—calcination and carbonation of limestone during thermal cycling for CO2 sequestration. In: *Fuel Processing Technology* 86 (2005), November, Nr. 16, 1707–1743. http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2005.01.023. – DOI 10.1016/j.fuproc.2005.01.023. – ISSN 0378–3820

[68] Azpiazu, M.N. ; Morquillas, J.M. ; Vazquez, A.: Evaluation of a Thermal Storage System on Warm-Up Exhaust Emissions. In: *SAE Technical Paper 921459* (1992), November. http://dx.doi.org/10.4271/921459. – DOI 10.4271/921459

[69] Azpiazu, M.N. ; Morquillas, J.M. ; Vazquez, A.: Heat recovery from a thermal energy storage based on the Ca(OH)2/CaO cycle. In: *Applied Thermal Engineering* 23 (2003), April, Nr. 6, 733–741. http://dx.doi.org/10.1016/S1359-4311(03)00015-2. – DOI 10.1016/S1359–4311(03)00015–2. – ISSN 13594311

[70] Rummich, Erich: *Nichtkonventionelle Energienutzung: Eine Einführung in die physikalischen und technischen Grundlagen.* Wien : Springer, 1978. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-7091-8519-328. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-7091-8519-328. – ISBN 978–3–7091–8519–3

[71] Hongois, Stéphanie ; Kuznik, Frédéric ; Stevens, Philippe ; Roux, Jean-Jacques: Development and characterisation of a new MgSO4 zeolite composite for long-term thermal energy storage. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95 (2011), Juli, Nr. 7, 1831–1837. http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2011.01.050. – DOI 10.1016/j.solmat.2011.01.050. – ISSN 09270248

[72] Gordeeva, L.G. ; Restuccia, G. ; Freni, A. ; Aristov, Yu. I.: Water sorption on composites “LiBr in a porous carbon”. In: *Fuel Processing Technology* 79 (2002), S. 225–231

[73] Jakobi, Michael ; Hofmann, Peter: Restwärmenutzung im Fahrzeug durch thermochemische Energiespeicher / Forschungseinrichtung für Verbrennungskraftmaschinen e.V. (FVV). Bad Neuenahr, 2015 (Heft R570). – Forschungsbericht

[74] Scapino, Luca ; Zondag, Herbert A. ; Van Bael, Johan ; Diriken, Jan ; Rindt, Camilo C. M.: Sorption heat storage for long-term low-temperature applications: A review on the advancements at material and prototype scale. In: *Applied Energy* 190

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

(2017), März, 920–948. http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.12.148. – DOI 10.1016/j.apenergy.2016.12.148. – ISSN 0306–2619

[75] Yu, N. ; Wang, R. Z. ; Wang, L. W.: Sorption thermal storage for solar energy. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 39 (2013), Oktober, Nr. 5, 489–514. http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2013.05.004. – DOI 10.1016/j.pecs.2013.05.004. – ISSN 0360–1285

[76] Molenda, Margarethe ; Stengler, Jana ; Linder, Marc ; Wörner, Antje: Reversible hydration behavior of CaCl2 at high H2O partial pressures for thermochemical energy storage. In: *Thermochimica Acta* 560 (2013), Mai, 76–81. http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2013.03.020. – DOI 10.1016/j.tca.2013.03.020. – ISSN 0040–6031

[77] Barreneche, Camila ; Fernández, Ana I. ; Cabeza, Luisa F. ; Cuypers, Ruud: Thermophysical characterization and thermal cycling stability of two TCM: CaCl2 and zeolite. In: *Applied Energy* 137 (2015), Januar, 726–730. http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.09.025. – DOI 10.1016/j.apenergy.2014.09.025. – ISSN 0306–2619

[78] Zondag, Herbert A. ; Essen, Martijn van ; He, Zeming ; Schuitema, Roelof ; Helden, Wim van: Characterisation of MgSO4 for Thermochemical Storage / Energy research Centre of the Netherlands (ECN). Version: 2008. www.kernenergie.nl. Petten, Niederlandeseeger, 2008. – Forschungsbericht

[79] Jabbari-Hichri, Amira ; Bennici, Simona ; Auroux, Aline: Effect of aluminum sulfate addition on the thermal storage performance of mesoporous SBA-15 and MCM-41 materials. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 149 (2016), Mai, 232–241. http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2016.01.033. – DOI 10.1016/j.solmat.2016.01.033. – ISSN 0927–0248

[80] Wietelmann, Ulrich ; Bauer, Richard J.: Lithium and Lithium Compounds. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim, Germany : Wiley-VCH Verlag GmbH, Juni 2000. – ISBN 978–3–527–30673–2

[81] Boryta, Daniel A.: Solubility of lithium bromide in water between -50.deg. and +100.deg. (45 to 70% lithium bromide). In: *Journal of Chemical & Engineering Data*

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

15 (1970), Januar, Nr. 1, 142–144. http://dx.doi.org/10.1021/je60044a030. – DOI 10.1021/je60044a030. – ISSN 0021–9568, 1520–5134

[82] Seeger, Margarete ; Otto, Walter ; Flick, Wilhelm ; Bickelhaupt, Friedrich ; Akkerman, Otto S.: Magnesium Compounds. In: *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim* (2000). https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/14356007.a15_595

[83] Holleman, A.F. ; Wiberg, E. ; Wiberg, N. ; Eagleson, M. ; Brewer, W.: *Inorganic Chemistry*. Academic Press, 2001 https://books.google.de/books?id=Mtth5g59dEIC. – ISBN 978–0–12–352651–9

[84] Pincemin, S. ; Olives, R. ; Py, X. ; Christ, M.: Highly conductive composites made of phase change materials and graphite for thermal storage. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 92 (2008), Juni, Nr. 6, 603–613. http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2007.11.010. – DOI 10.1016/j.solmat.2007.11.010. – ISSN 0927–0248

[85] Kenisarin, M. ; Mahkamov, K. ; Kahwash, F. ; Makhkamova, I.: Enhancing thermal conductivity of paraffin wax 53–57°C using expanded graphite. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 200 (2019), September, 110026. http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2019.110026. – DOI 10.1016/j.solmat.2019.110026. – ISSN 0927–0248

[86] Farcot, Lauren ; Le Pierrès, Nolwenn ; Michel, Benoit ; Fourmigué, Jean-François ; Papillon, Philippe: Numerical investigations of a continuous thermochemical heat storage reactor. In: *Journal of Energy Storage* 20 (2018), Dezember, 109–119. http://dx.doi.org/10.1016/j.est.2018.08.020. – DOI 10.1016/j.est.2018.08.020. – ISSN 2352–152X

[87] Pan, Z. H. ; Zhao, C. Y.: Gas–solid thermochemical heat storage reactors for high-temperature applications. In: *Energy* 130 (2017), Juli, 155–173. http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2017.04.102. – DOI 10.1016/j.energy.2017.04.102. – ISSN 0360–5442

[88] Feng, Penghui ; Liu, Yang ; Ayub, Iqra ; Wu, Zhen ; Yang, Fusheng ; Zhang, Zaoxiao: Optimal design methodology of metal hydride reactors for

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

thermochemical heat storage. In: *Energy Conversion and Management* 174 (2018), Oktober, 239–247. http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2018.08.043. – DOI 10.1016/j.enconman.2018.08.043. – ISSN 0196–8904

[89] McDonough, J.M.: *Lectures in Elementary Fluid Dynamics*. Lexington : Departments of Mechanical Engineering and Mathematics, University of Kentucky, 2009

[90] Persad, Aaron H. ; Ward, Charles A.: Expressions for the Evaporation and Condensation Coefficients in the Hertz-Knudsen Relation. In: *Chemical Reviews* 116 (2016), Juli, Nr. 14, 7727–7767. http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00511. – DOI 10.1021/acs.chemrev.5b00511. – ISSN 0009–2665, 1520–6890

[91] Reuck, K. M.: *International thermodynamic tables of the fluid state: thermodynamic tables project. 12. Methanol / K. M. de Reuck and R. J. B. Craven*. 1. publ. Oxford [u.a.] : Blackwell, 1993. – ISBN 978–0–632–02379–0

[92] Galovic, Jure: *Thermochemical heat storage for motor vehicles – system optimization of heat storage based on salt hydrate*. Institut für Fahrzeugantriebe und Automobiltechnik, TU Wien, 2018 https://resolver.obvsg.at/urn:nbn:at:at-ubtuw:1-111072

[93] Glaznev, I. S. ; Aristov, Yu. I.: Kinetics of water adsorption on loose grains of SWS-1L under isobaric stages of adsorption heat pumps: The effect of residual air. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 51 (2008), Dezember, Nr. 25, 5823–5827. http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2008.04.061. – DOI 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2008.04.061. – ISSN 0017–9310

[94] Frank-Kamenecki, David A.: *Diffusion and heat transfer in chemical kinetics*. 2. New York : Plenum Press, 1969. – ISBN 978–0–691–65309–9

[95] Zhang, Xue-Qiang ; Zhao, Chen-Zi ; Huang, Jia-Qi ; Zhang, Qiang: Recent Advances in Energy Chemical Engineering of Next-Generation Lithium Batteries. In: *Engineering* 4 (2018), Dezember, Nr. 6, 831–847. http://dx.doi.org/10.1016/j.eng.2018.10.008. – DOI 10.1016/j.eng.2018.10.008. – ISSN 2095–8099

[96] Schmuch, Richard ; Wagner, Ralf ; Hörpel, Gerhard ; Placke, Tobias ; Winter, Martin: Performance and cost of materials for lithium-based rechargeable

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

automotive batteries. In: *Nature Energy* 3 (2018), April, Nr. 4, 267–278. http://dx.doi.org/10.1038/s41560-018-0107-2. – DOI 10.1038/s41560–018–0107–2. – ISSN 2058–7546

[97] Borck, Felix von ; Eberleh, Bjoern ; Raiser, Stephen: Lithium-Ionen-Batterie. In: *ATZelektronik* 5 (2010), Juli, Nr. 4, 8–13. http://dx.doi.org/10.1007/BF03224015. – DOI 10.1007/BF03224015. – ISSN 2192–8878

[98] Friess, Benedikt ; Hofbeck, Florian ; Soczka-Guth, Thomas ; Nietfeld, Franz: Herausforderungen in der Batterieentwicklung Grundlagen und Vorschläge zur Kostenoptimierung. In: *ATZelektronik* 12 (2017), Dezember, Nr. 6, 38–43. http://dx.doi.org/10.1007/s35658-017-0090-6. – DOI 10.1007/s35658–017–0090–6. – ISSN 2192–8878

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

Lebenslauf

Person

Name	Dipl.-Ing. Fabian Havlik
Geburtsdatum	8. Jänner 1989
Geburtsort	Wien
Staatsbürgerschaft	Österreich

Ausbildung

Sept. 2003 bis Jun. 2008	Höhere Technische Lehranstalt TGM Wien - Fachrichtung Maschinenbau - Abschluss: Matura
Okt. 2009 bis Jun.2015	Technische Universität Wien - Fachrichtung Verfahrenstechnik - Abschluss: Bachelor und Master

Berufserfahrung (ohne Praktia)

Okt. 2011 bis Sept. 2013	Inst. für Fahrzeugantriebe und Automobiltechnik, TU Wien - Projektmitarbeiter, geringfügig angestellt - Getriebeentwicklung und Antriebsstrangsimulation
Aug. 2015 bis Feb. 2019	Inst. für Fahrzeugantriebe und Automobiltechnik, TU Wien - Doktorrand und Projektassistent - Thermochemische Wärmespeicherung zur Emissions-reduktion in Fahrzeugen mit Verbrennungsmotor
Seit Nov. 2019	Österreichische Vereinigung für das Gas- und Wasserfach - Referent im Bereich Forschung und Greening the Gas - Biogas- und Wasserstofftechnologien im Gasnetz

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN