



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN
Vienna | Austria



Dissertation

Entwicklung von theoretischen und experimentellen Methoden zur Identifikation und Beurteilung von thermochemischen Energiespeichermaterialien

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

Thomas Fellner



unter der Leitung von

Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. **Dr.techn. Andreas Werner**

Institut für Energietechnik und Thermodynamik, E302

Wien, 4. Mai 2023

Begutachtet von

Associate Prof. Dipl.-Ing.

Dr.techn. Peter Weinberger

E163 - Institute of Applied Synthetic
Chemistry

TU Wien

Univ.Prof. Dipl.-Ing.

Dr.techn. Winter Franz

E166 - Institut für Verfahrenstechnik,
Umwelttechnik u. Techn. Biowissenschaften

TU Wien

Diese Arbeit wurde von FFG im Rahmen der folgenden Projekte (Projektkurztitel / Projektnummer: Solidheat / 222869, GreenStorageGrid / 362038, Tes4seT / 845020, Solidheat Basic / 841150, Solidheat Kinetics / 848876) unterstützt.

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

Dissertation

nur mit Bewilligung der Prüfungskommission berechtigt bin.

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

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

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

Neukirchen, Mai 2023

Unterschrift

*Meiner Familie, Eltern und
allen Unterstützern*

Vorwort

*„So eine Arbeit ist eigentlich nie fertig,
man muss sie für fertig erklären,
wenn man nach Zeit und Umständen das Mögliche getan hat.“
(Johann Wolfgang von Goethe)*

Diese Arbeit entstand in den letzten 11 Jahren, mit wechselnden Zeiten des Engagements.

Das letzte Jahrzehnt war geprägt von dem technischen, umweltpolitischen Drang der effizienten Energienutzung, welche überlagert wurde von immens billiger, fossiler Energie und wie wir heute wissen, als Instrument um den Wirtschaftsstandort Europa in eine intensive Abhängigkeit von Drittstaaten zu treiben.

Parallel dazu startete, mit COP 21 in Paris 2015 und FridaysForFuture mit Greta Thunberg, eine intensive Diskussion zum Thema CO₂, welche seit gut 2 Jahren die europäische Industrie und den Finanzsektor zu einem Wettlauf zur Klimaneutralität drängt.

Und leider ist das Thema Energie, seit 24. Februar 2022, wieder für jeden präsent und spürbar. Vielleicht, und das hoffe ich intensiv, ist JETZT, durch die Themen der letzten Jahre, die Zeit reif, um uns tatsächlich für ein energetisch unabhängigeres Europa und eine nachhaltigere Energieversorgung einzusetzen, und damit auch langfristig den Frieden zu sichern.

Danksagung

Ich möchte mich bedanken beim Institut für Energietechnik und Thermodynamik der TU Wien für die vielen lehrreichen Stunden, bei den Kollegen Johannes Widhalm, Georg Urschitz, Martin Hämmerle und Johannes Nagler UND für den Spaß bei der Arbeit.

Danke möchte ich auch bei den Diplomanten sagen! Ohne Gerard Lluveras, Konrad Friedrich, Alya Badawi, Felix Lipp, Daniel Kloimstein, Florian Niederberger, Michael Hammerschmidt, Tom Popov, David Winter und Stephan Pfeiffer wäre die Anzahl und die Vielfalt der Versuche nicht möglich gewesen.

Dankbar bin ich für die unterschiedlichen Projektpartner, die im Zuge der verschiedenen Projekte einen fachlichen und finanziellen Beitrag zu meiner Dissertation geleistet haben.

Ein besonderer Dank gilt meinem Betreuer Andreas Werner in mehrerlei Hinsicht. Für die ausgezeichnete fachliche Unterstützung, die anregenden Diskussionen und die Möglichkeit neue Ideen zu versuchen und neue Projektpartner zu finden. UND für den Mentor in Ihm, das offene Ohr zu jeder Zeit und die unendliche Geduld. DANKE!

Ein herzlicher Dank ergeht auch an meine Eltern für das Fördern und die Unterstützung eine der besten Ausbildungen überhaupt machen zu können, und auch an Opa und die Familie für die zahllosen motivierenden Gespräche!

Wie alles im Leben handelt auch diese Geschichte von Gleichgewichten, in diesem Fall von Thermochemischen. Für das Arrangieren des privaten Gleichgewichtes jedoch, gilt mein aufrichtigstes DANKE an meine liebenswerte Frau Christina. Die letzten Jahre waren geprägt vom Aufbau einer Familie mit kleinen herzerwärmenden Kindern, einem Haus, einem anstrengenden Berufsleben und vom Schreiben an der „Diss“.

Vielen lieben Dank für deine Geduld!

Kurzfassung

Thermochemische Speichersysteme sind immer der Versuch der Nutzbarmachung von „unnutzbarer“ Energie - aber nicht Anergie - in einem entsprechenden System, Prozess oder Anlage.

Hinter der vorliegenden Abhandlung zu thermochemischen Speichern stehen die Schlagworte, die allgegenwärtige Diskussion zur verbesserten Nutzung der Solarenergie, verbesserte industrielle Abwärmenutzung, Speicherung von Prozesswärmern aus im Batchmodus betriebenen Anlagen und zyklischen Produktionsschwankungen, sowie von „power – to(2) – heat“ – Konzepten.

Jede Anwendungsmöglichkeit wird in der Flexibilität bezüglich der verwendbaren Temperaturen sehr stark von der verwendeten Materialpaarung beeinflusst, und meist stellt jedes System seine eigenen hochspezifischen Anforderungen an den Prozess - konstruktiv sowie auch prinzipiell. Diesem Umstand ist es verschuldet, dass die Nutzung von thermochemischen Systemen dermaßen – trotz der Vielfalt der Möglichkeiten – eingeschränkt verwendet wird.

Kapitel 1 handelt von der Einteilung von Speichern, der Nomenklatur und den Speicherprinzipien.

Kapitel 2 behandelt den Stand des Wissens zur thermochemischen Energiespeicherung, die Unterscheidung zur chemischen Wärmepumpe, bereits untersuchte Materialpaarungen. Weiters wird die, in diesen Projekten, entwickelte Methode zur automatisierten Materialpaarungssuche beschrieben. Abschließend werden die bekannten Materialpaarungen einer vergleichenden Energiebilanz unterzogen.

Die intensive Beschäftigung mit dem TCS-System $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ folgt in *Kapitel 3*. Dabei wird einleitend zu Vorkommen, Herstellung und aktueller Verwendung geschrieben, bevor in das Thema Materialcharakterisierung eingestiegen wird. In diesem Abschnitt wurden verschieden Magnesiumqualitäten unter Laborbedingungen (mit Geräten wie TGA, XRD, RFA, etc.) getestet um erste Aussagen zur Reaktionsfähigkeit, Kinetik und Zyklenstabilität zu erhalten.

Im Hauptteil dieser Arbeit, in *Kapitel 4*, werden die verschiedenen Versuchsstände und Reaktorkonzepte, sowie deren Ergebnisse beschrieben und diskutiert. Dabei wird unterschieden einerseits zwischen Reaktionsregimen Wasserdampf / Magnesia und Wasser / Magnesia, und andererseits zwischen drucklosen und drucküberlagerten Versuchen. Dabei werden auch Irrwege beleuchtet und durch die Beschäftigung mit den Reaktoren werden auch die besonderen Anforderungen an großtechnische Anlagen ersichtlich, die diese Materialpaarung für einen stabilen Betrieb erfordert.

Abstract

Thermochemical storage systems are always an attempt to harness "unusable" energy - but not energy - in a corresponding system, process or plant.

Behind this paper on thermochemical storage are the buzzwords, the ubiquitous discussion on improved use of solar energy, improved industrial waste heat utilization, storage of process heat from batch mode operated plants and cyclic production fluctuations, and "power - to(2) - heat" concepts.

The flexibility of each application in terms of usable temperatures is very much influenced by the material system which is used, and in most cases each system places its own highly specific demands on the process in terms of design as well as principle. It is due to this circumstance that the use of thermochemical systems is so limited - despite the variety of possibilities.

Chapter 1 deals with the classification of storage systems, nomenclature and storage principles.

Chapter 2 deals with the state of the art of thermochemical energy storage, the distinction to chemical heat pumps, already investigated material pairings. Furthermore, the method for an automated material-pairing-search developed in these projects is described. Finally, the known material pairings are subjected to a comparative energy balance.

The intensive study of the TCS system $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ follows in *chapter 3*, with an introduction on occurrence, production and current use, before moving on to the topic of material characterization. In this section, different magnesium grades were tested under laboratory conditions (using TGA, XRD, XRF, etc.) in order to obtain initial statements on reactivity, kinetics and cycling stability.

In the main part of this thesis, in *chapter 4*, the different test rigs and reactor concepts as well as their results are described and discussed. A distinction is made between the steam/magnesia and water/magnesia reaction regimes on the one hand, and between pressureless and pressurized experiments on the other. The discussion also highlights some of the mistakes that have been made and, by looking at the reactors, the special requirements for large-scale plants, that this material pairing requires for stable operation, are also made clear.

Inhalt

Problemstellung & Hintergrund	xii
1. Einleitung – allgemeine Energiespeicherung	1
1.1. Einteilung von Energiespeichern nach zugrunde liegenden Energiearten	1
1.2. Einteilung von Energiespeichern nach der Verwendung	2
1.3. Einteilung von Energiespeichern nach Speicherdauer	3
1.4. Einteilung thermische Energiespeicher	5
1.5. Auswahl eines thermischen Energiespeichers und dessen Wirtschaftlichkeitsbetrachtung	8
1.6. Begriffskonvention - Formulierungen in der Energiespeicherung	10
1.7. Thermochemischer Speicherprozess	13
2. Grundlagen - thermochemische Speicher	18
2.1. Stand des Wissens	18
2.2. Mögliche Materialpaarungen	30
2.3. Materialsuche	32
2.4. Speichersysteme / Energiebilanz	39
3. TCS – System MgO/Mg(OH) ₂ - Theoretische Betrachtung	44
3.1. Einleitung, Vorkommen und Herstellung	44
3.2. Warum Magnesiumoxid als TCS?	46
3.3. Welche Ziele werden verfolgt?	47
3.4. Chemisch-physikalische Eigenschaften für TCS	48
4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung	86
4.1. Versuchsstände	86
4.2. Grundlagen- / Vorversuche	87
4.3. Gasphasenreaktor 1	90
4.4. Gasphasenreaktor 2 (Modulbauweise und Thermalölreaktor)	102
4.5. Gasphasenreaktor 3 – Wägereaktor	115
4.6. Flüssigreaktor 1	131
4.7. Druckreaktor	146
4.8. Vorbereitende Kaltversuche	153

4.9.	Druckreaktor Ergebnisdiskussion	158
5.	Zusammenfassung.....	191
5.1.	Theoretische Betrachtung.....	191
5.2.	Optimierung Magnesia.....	192
5.3.	Reaktoren und Versuche	193
5.4.	Erkenntnisse aus den Versuchen	195
6.	Anhang.....	196
6.1.	Stoffdatenberechnung	196
6.2.	Gleichgewichtsplots in Abhängigkeit zur Temperatur	196
6.3.	Gleichgewichtsplots in Abhängigkeit zum Druck	198
6.4.	Energiebilanz der Speichersysteme	200
6.5.	Ergebnisse Druckversuche 30/80/100/150°C	200
6.6.	Vergleich der BET-Oberflächen	202
6.7.	Vergleich der Kristallitgrößen.....	202
7.	Verzeichnisse.....	203
7.1.	Literaturverzeichnis (DIN ISO 690:2013-10).....	203
7.2.	Abbildungsverzeichnis.....	210
7.3.	Tabellenverzeichnis	219
7.4.	Formelverzeichnis	222
8.	CV.....	224

Nomenclature

Δ			
	Δh_R		
	spezifische Reaktionsenthalpie	6	
A			
APS	average particle size	49, 62	
AR	analytic reagent.....	49	
B			
Beladen	<i>Das Beladen des Speichers mit Energie – die temporäre Bindung von Energie im Speicher ,</i>		
C			
Carbonatisierung	<i>ist die Bindung von CO₂</i>		
CHP	chemical heat pump.....	24	
Counts	ist die Intensitätseinheit des XRD-Detectors.....	56	
c_p	isobaren Wärmekapazität.....	18	
E			
Energiedichte.....		31	
Energiedichte [kJ/m³ [kJ/kg]	<i>gravimetrisch oder volumetrisch, stellt das theoretische Potential eines Speichersystems dar</i>		
Entladen	<i>Das Entladen des Speichers – die Freisetzung der gespeicherten Energie</i>		
H			
Hydratation	<i>bezeichnet die Bindung von Wasser durch elektrostatische Kräfte</i>		
Hydratisierung	<i>bezeichnet die Bindung von freiem Wasser zu Hydroxiden</i>		
Hydrrierung	<i>bezeichnet die Bindung von Wasserstoff</i>		
K			
Kalzinierung	<i>bezeichnet die thermische Zersetzung oder Entwässerung von Feststoffen</i>		
K_p	Gleichgewichtskonstante.....	22	
M			
	m		
	Masse.....	5	
MFC.....	mass flow controller		
P			
p	Druck		
P2H	Power-to-Heat		
PXRD	Pulverdiffraktometrie	62	
	Röntgen-Pulverdiffraktometrie	59	
R			
Reaktionsenthalpie [kJ/mol]	<i>ist die Differenz der Bildungsenthalpien und bezogen auf mol</i>		
S			
SAXS	small angle X-ray scattering.....	66	
SEM	scanning electron microscopy	62	
slm	standard liter per minute	124	
Solvatisierung	<i>ist die Bindung von Solvaten (Lösungsmittel)</i>		
Speicherdichte [kJ/m³ [kJ/kg]	<i>gravimetrisch oder volumetrisch, stellt das Potential eines Speichersystems unter Berücksichtigung realer Bedingungen dar</i>		
SSA	specific surface area	48	
STA	Simultane Thermogravimetrische Analyse		
STEM	scanning transmission electron microscopy.....	84	
T			
T	Temperatur		
TCS	thermochemische Speicher		

X	spezifische Phasenübergangsenthalpie	5
XRD	ΔH_B	
Röntgen-Pulverdiffraktometrie	Bildungsenthalpie	18
Δ	ΔH_R	
ΔG_R	Reaktionsenthalpie	19
Freie Reaktionsenthalpie / Gibbs- Energie	ΔS_B	
Δh_s	Bildungsentropie	20
	ΔS_R	
	Reaktionsentropie	20

Problemstellung & Hintergrund

Wie bereits aus der Einleitung ersichtlich, wird das Thema dieser Arbeit im Folgenden auf den Mitteltemperaturbereich eingeschränkt, genauer auf industrielle Abwärmen < 400°C, da in diesem Temperaturbereich eine Verstromung teuer ist und ein hohes ungenutztes Potential vorliegt (Sarah Brückner, 22. Juni 2016, Blömer, Christian Götz und Martin Pehnt, 2019).

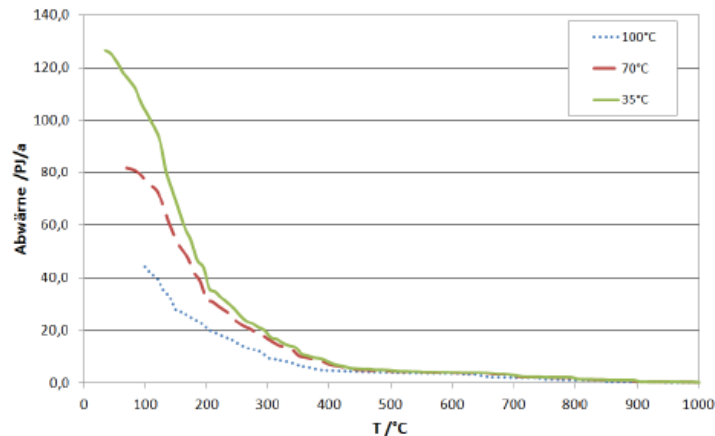


Abbildung 0-1: industrielles Abwärmepotential in Deutschland als Summenkurve bei T in Bezug auf eine Referenztemperatur (Sarah Brückner, 22. Juni 2016)

Zu Beginn des Projektes wurde der Ansatz der wirtschaftlichen Abwärmenutzung durch thermische Energiespeicherung, abseits der für mittlere Temperaturbereiche hochpreisigen Verstromung durch ORC- und andere Kreisprozesse, mit geringem elektrischem Wirkungsgrad, verfolgt.

Der Arbeit liegen 5, von FFG & dem österreichischen Klimafonds geförderte, Projekte (5-6 Dissertationstellen) zu Grunde:

Solidheat (2012 - 2013) – 1-jähriges Sondierungsprojekt Grundlegende Erkenntnisse über thermochemische Energiespeicherung. (FFG-Nummer: 222869)

GreenStorageGrid (2013 - 2016) – 3-jähriges COMET – Projekt zur Erforschung der Speicher in das elektrische Netz. Dabei sollen 3 unterschiedliche thermische Speichertypen untersucht werden: Hochtemperaturspeicher mit sensibler Wärmespeicherung mittels Sand, latente Großwärmespeicher und thermochemische Hochtemperaturspeicher für „Power – to – Heat (P2H) and Heat – to – Power“ Konzepte. (FFG-Nummer: 362038)

Solidheat BASIC (2013 - 2016) – 3-jähriges Grundlagenforschungsprojekt zur Materialsuche und Charakterisierung, (FFG-Nummer: 841150)

Tes4seT (2014 - 2018) – 4-jähriges Leitprojekt für thermische Energiespeicherung, (FFG-Nummer: 845020)

Solidheat KINETICS (2015 - 2018) – 3-jähriges Grundlagenforschungsprojekt zur Materialbewertung und Optimierung. (FFG-Nummer: 848876)

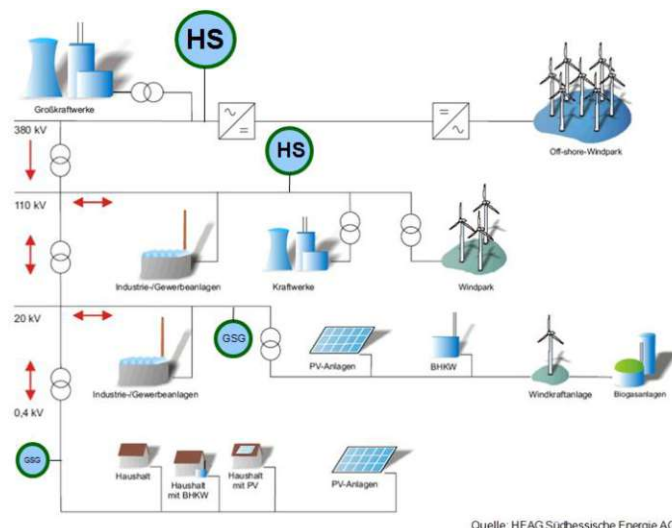


Abbildung 0-2: mögliche Energiespeicherorte in elektrischen Netzen (GSG)

Das Anfangs angedachte Konzept, der einfachen Prozessentwicklung für das $MgO/Mg(OH)_2$ -System, um es für die industrielle Abwärmenutzung zugänglich zu machen, basierte auf einer intensiven Literaturstudie über vorhandene thermochemische Speicheransätze. Im Zuge der qualitativen Einführungsversuche wurde sehr schnell klar, dass die Publikationen der Vergangenheit nur aus einem chemischen Blickwinkel verfasst wurden und sich nicht mit der technischen Umsetzbarkeit beschäftigten. Außerdem waren Versuchsergebnisse, aufgrund fehlender Angaben, nicht reproduzierbar.

Fehlende Aussagen zur thermochemischen Energiespeicherung betreffen:

- i) Einsatzgebiete und Anwendungsbereiche
- ii) Standardisierung der Speicherangaben
- iii) Materialqualität und Vorbehandlung
- iv) (Beschreibung) einer systematischen Materialsuche
- v) Reaktionsmodelle
- vi) Energiebilanzen
- vii) Exergiebetrachtung
- viii) Reaktorentwicklung
- ix) Prozessentwicklung mittels Simulation und Vorversuchen
- x) Pilotanlage

Diese Dissertation wird sich vorwiegend mit einem wissenschaftlichen Überblick über die beschriebenen Punkte befassen, mit dem Schwerpunkt der Materialauswahl und Beprobung dieser. Die folgend erwähnte Dissertation beschäftigte sich, im selben Zeitraum, mit der detaillierten Aufarbeitung möglicher industriell einsetzbaren Reaktoren:

- Die thermochemische Energiespeicherung bezogen auf realitätsnahe Anwendungsfälle (Johannes Widhalm, 2016)

Die ersten beiden Teilarbeiten am IET (Widhalm, Fellner) gliederten sich in die Hauptthemenfelder Reaktor/Prozessentwicklung und Materialsuche.

1. Einleitung – allgemeine Energiespeicherung

Zu Beginn der Arbeit werden einige Definitionen zum Thema Energiespeicher vorgenommen, um das Thema richtig einordnen zu können. Zu Beginn wird auf das Thema Einteilung / Klassifizierung und Verwendung eingegangen, anschließend folgen Begriffsdefinitionen.

1.1. Einteilung von Energiespeichern nach zugrunde liegenden Energiarten

Es gibt mehrere Möglichkeiten der Klassifizierung des komplexen Themas der Energiespeicher, welche im Wesentlichen auf der Einteilung nach den verschiedenen chemisch/physikalischen Prozessen beruhen (siehe Tabelle 1-1 und Abbildung 1-1):

Tabelle 1-1: Klassifizierung von Energiespeichern

Energiespeicherarten					
thermische		chemische		physikalische Kräfte	elektrisch
Temperaturänderung		Elektronenfluss (elektrisch)		kinetische Energie	Ladungsspeicher
sensible Wärmespeicher	reversibel	Batterien	einmalig	Schwungrad	Kondensatoren
Phasenübergang		Akkumulatoren	reversibel	potentielle Energie	
latente Wärmespeicher	reversibel	Reaktionsenthalpie (thermisch)		Pumpspeicherkraftwerk	Feldspeicher
		fossile Energieträger	einmalig	Sorption / intermolekulare Kraft	
		thermochemische	reversibel	Sorptionsspeicher	Spulen
				Salzhydrate	

In Tabelle 1-1 wurde ein eigener Versuch der Klassifizierung unternommen, eine Alternative ist in Abbildung 1-1 nach (Dinçer und Rosen, 2011) zu sehen.

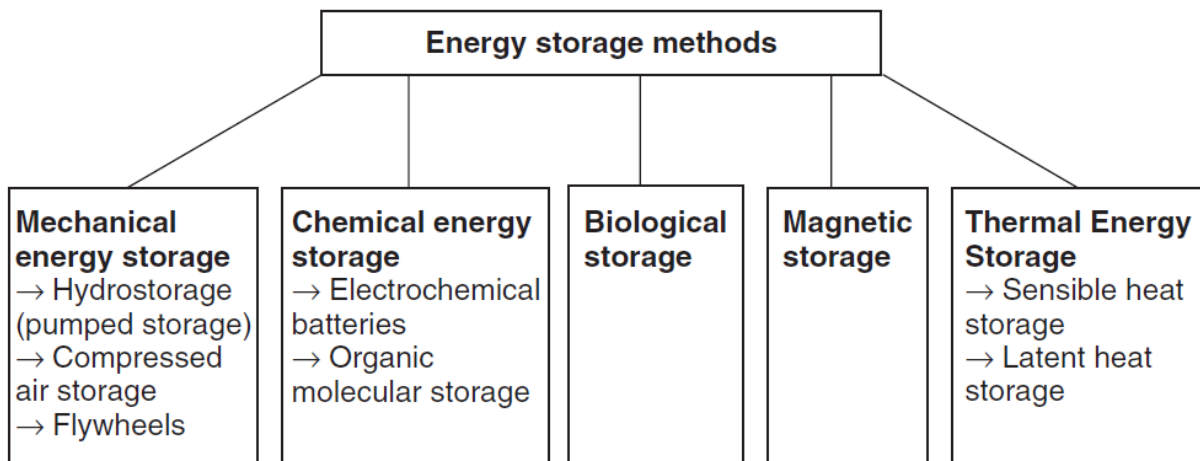


Abbildung 1-1: Klassifizierung nach (Dinçer und Rosen, 2011)

In der vorliegenden Arbeit wird ausschließlich die thermische Energiespeicherung in Form der reversiblen thermochemischen Speicherung (TCS) behandelt werden.

1. Einleitung – allgemeine Energiespeicherung

1.2. Einteilung von Energiespeichern nach der Verwendung

Die Nutzung thermischer Energiespeicher ist prinzipiell für folgende zwei Anwendungen denkbar:

- i) Überbrückung zeitlicher Diskrepanz von Energiebereitstellung und -bedarf
- ii) Überbrückung örtlicher Diskrepanz von Energiebereitstellung und -bedarf
- iii) Oder die Kombination beider.

Laut (Steinmann, 2022) können Energiespeicher auch nach der Verwendung, in stationär (vorwiegend zeitliche Überbrückung) und mobil, (vorwiegend räumliche Überbrückung) eingeteilt werden.

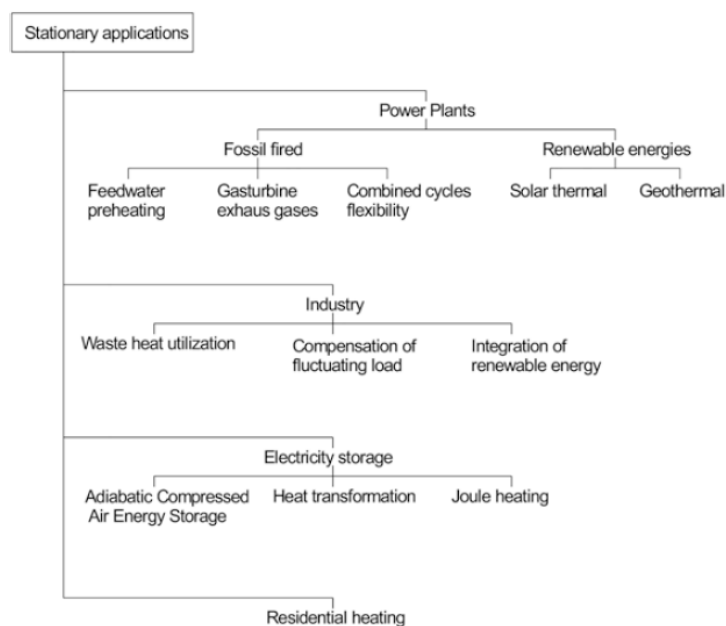


Abbildung 1-2: Stationäre Energiespeicheranwendungen nach (Steinmann, 2022)

Dabei werden weiters die stationäre Anwendung in Stromerzeugung, Industrie, Stromspeicherung und Gebäudeheizung unterteilt (Abbildung 1-2).

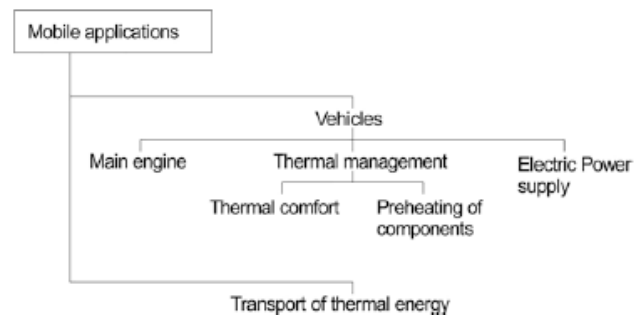


Abbildung 1-3: Mobile Energiespeicheranwendungen nach (Steinmann, 2022)

Die mobilen Anwendungen lassen sich in eine Speicherung im Fahrzeug und einen Transport von gespeicherter Energie von A nach B unterscheiden (Abbildung 1-3).

1. Einleitung – allgemeine Energiespeicherung

Der Fokus der Problemstellung in dieser Arbeit liegt auf einer Nutzung und Verwendung von industrieller Abwärme.

1.3. Einteilung von Energiespeichern nach Speicherdauer

Eine weitere Dimension der Energiespeicherung sind Dauer und Intervalle, bzw. die Anforderung an den Speicher, Energie zu laden bzw. freizugeben. Sterner und Stadler (Sterner und Stadler, 2017) unterscheiden in Kurz- und Langzeitspeicher (siehe Abbildung 1-4). *Thermische Energiespeicher* sind dabei vom Sekundenintervall (z.B.: Regenerative Wärmespeicher, Massespeicher) bis zu Saisonalspeichern (z.B.: Gebäudeheizungen) im industriellen Umfeld zu finden.

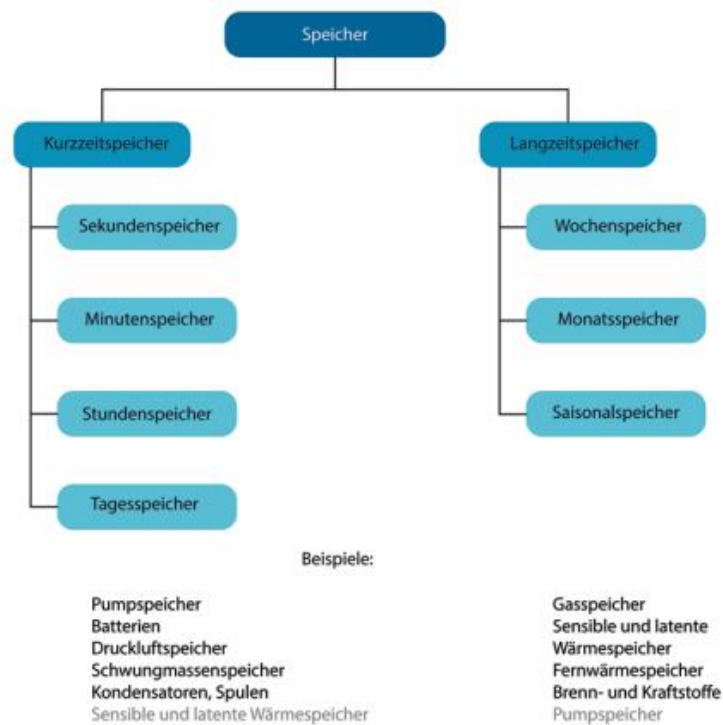


Abbildung 1-4: Klassifizierung nach Speicherdauer nach (Sterner und Stadler, 2017)

Dabei sind aktuell unterschiedliche Entwicklungsstadien der Speichertechnologien zu beobachten, in Abbildung 1-5 werden die Speicherdauer, der aktuell realisierten Projekte, zu deren Speicherkapazität in Bezug gesetzt.

Interessant an der untenstehenden Abbildung ist der fehlende realisierte *Wärmespeicher* für saisonale Speicherung im GWh und TWh – Bereich. Das liegt nicht an dem fehlenden Potential, sondern mehr an der Wirtschaftlichkeit von Großwärmespeichern, welche derzeit durch die bekannten Materialien teuer (in der Investition) sind und nur selten genutzt werden würden (sprich wenige Zyklen pro Jahr) – siehe Abbildung 1-12.

Im Gegensatz zu saisonalen Erdgasspeichern ist die Wertigkeit von Wärme im Vergleich zur Primärenergie gering. Die hohen Investkosten werden durch Speichermaterialkosten mit geringen volumetrischen Speicherdichten verursacht (siehe dazu Abbildung 1-6: Thermochemische Speicher $\sim 0,2 \text{ MWh/m}^3$ vs. Kavernenspeicher Methan $1,1 \text{ MWh/m}^3$).

1. Einleitung – allgemeine Energiespeicherung

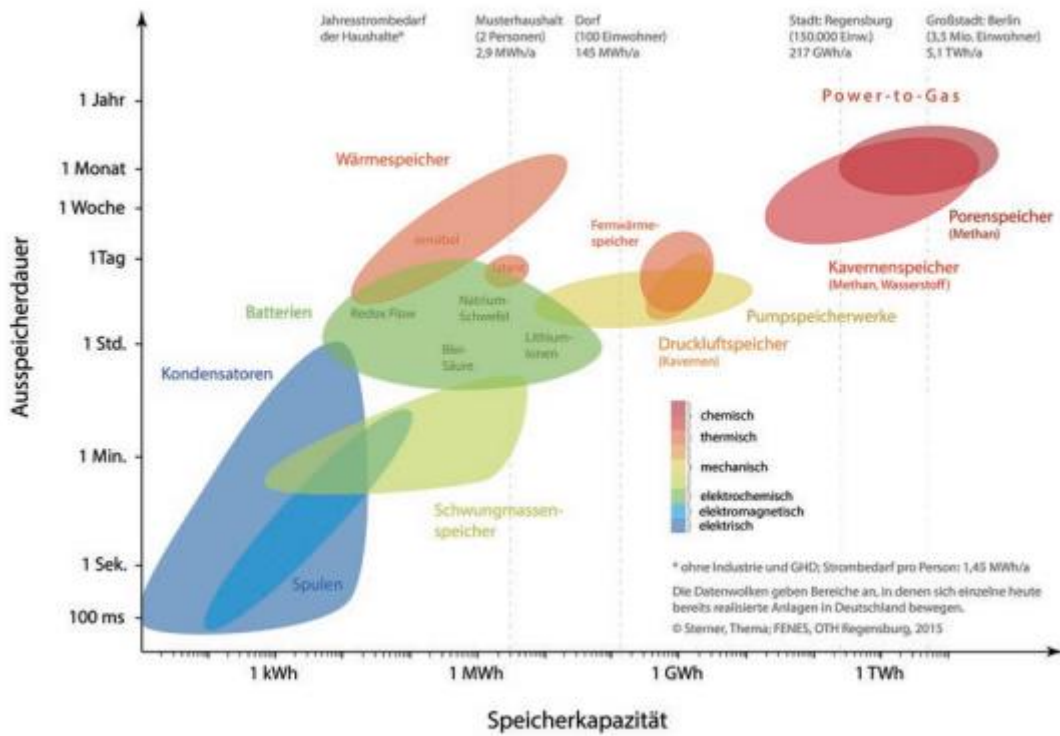


Abbildung 1-5: Speicherarten im Vergleich nach Speicherkapazität und Ausspeicherdauer (Ragone-Diagramm): Die Datenwolken repräsentieren in Deutschland existierende Anlagen im Jahr 2016 (Stern und Stadler, 2017)

Der Wirkungsgrad von thermochemischen Speichern darf hier hinterfragt werden und wird in Kapitel 3 detaillierter betrachtet.

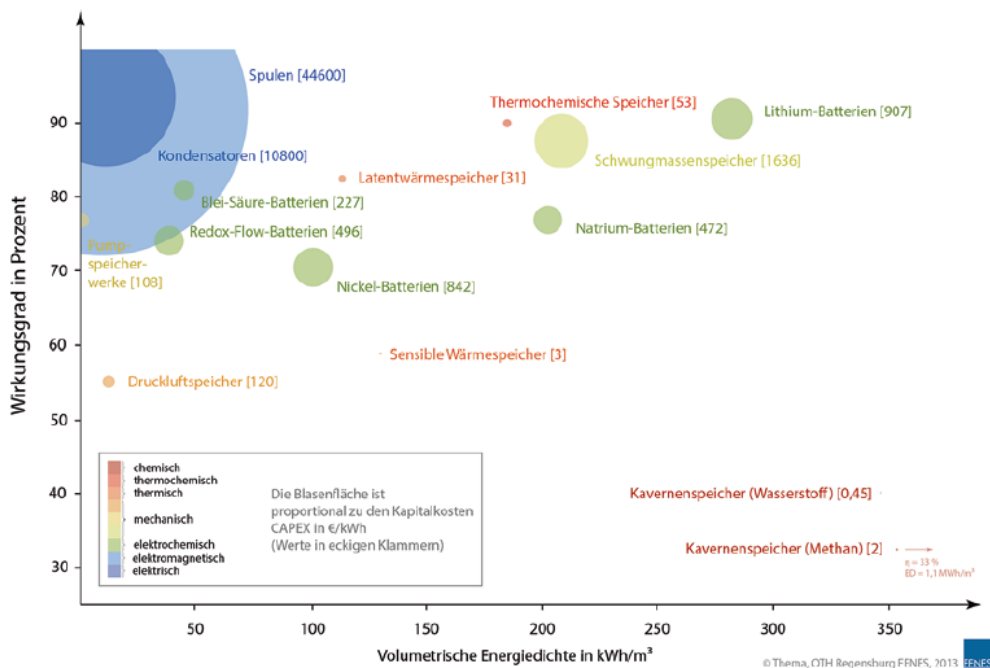


Abbildung 1-6: Wirkungsgrad vs. Energiedichte von Speichertechnologien nach (Stern und Stadler, 2017)

1.4. Einteilung thermische Energiespeicher

Je nach Anwendung, werden unterschiedliche physikalische Speicherkonzepte verfolgt und verwendet (siehe Abbildung 1-7).

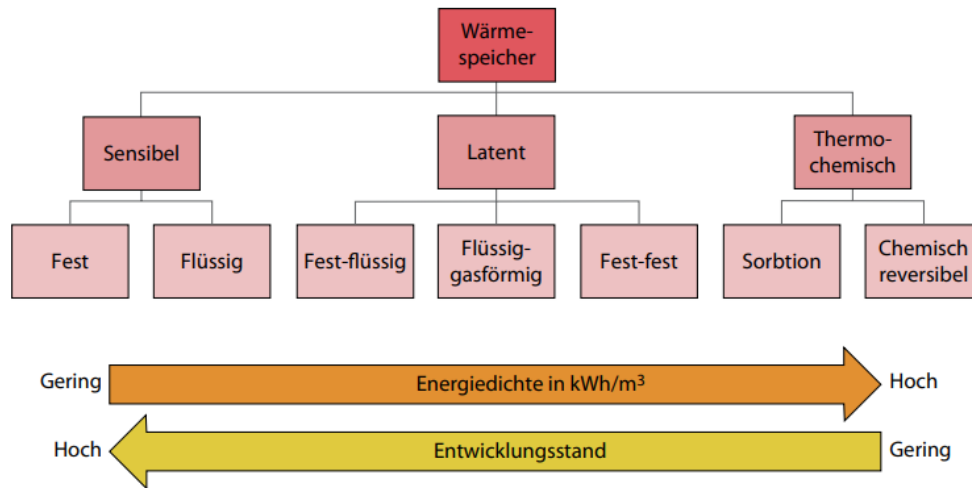


Abbildung 1-7: Zusammenfassung thermische Energiespeicher (Sternner und Stadler, 2014)

Je nach vorwiegender Nutzung eines physikalischen Effektes werden die thermischen Wärmespeicher, wie folgt eingeteilt:

- i) **Sensible Wärmespeicher**, beruhen auf der spezifischen Wärmekapazität des Speichermediums und dem Temperaturunterschied zwischen Speichermedium und Wärmequelle/-senke.

$$Q_{sens} = m * c_p * \Delta t$$

Formel 1-1: Sensible Wärme

Großtechnische Beispiele finden sich in Fernwärme-Heißwasserspeichern.

- ii) **Latente Wärmespeicher**, beruhen vorwiegend auf dem Phasenübergang geeigneter Stoffe und deren Schmelz-, Sublimations- bzw. Verdampfungsenthalpie. Meist werden fest-flüssig Systeme betrachtet, da hier die Volumensänderung noch technisch beherrschbar ist.

$$Q_{lat} = m * \Delta h_s$$

Formel 1-2: latente Wärme

Unter den beforschten Materialien finden sich Salze (Natriumnitrat, ...) oder auch org. PCM¹-Materialien (Paraffine, ...). Eine Klassifizierung findet sich in Abbildung 1-8.

Diese Stoffe lassen sich auch nach Energiespeicherdichte und einsetzbarer Temperatur ordnen (siehe Abbildung 1-9). Dabei kann man feststellen, dass je chemischer Gruppe nur ein eingeschränkter Temperaturbereich möglich ist.

¹ PCM: Phase Change Material

1. Einleitung – allgemeine Energiespeicherung

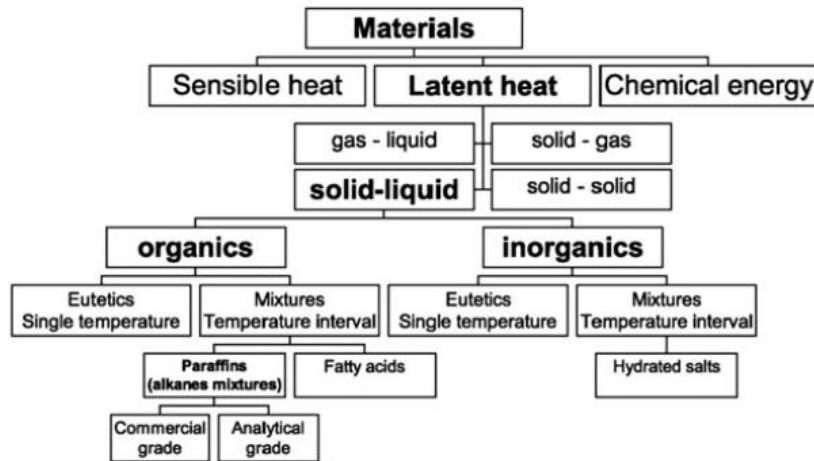


Abbildung 1-8: Klassifizierung von PCM – Substanzen nach (Whiffen und Riffat, 2012)

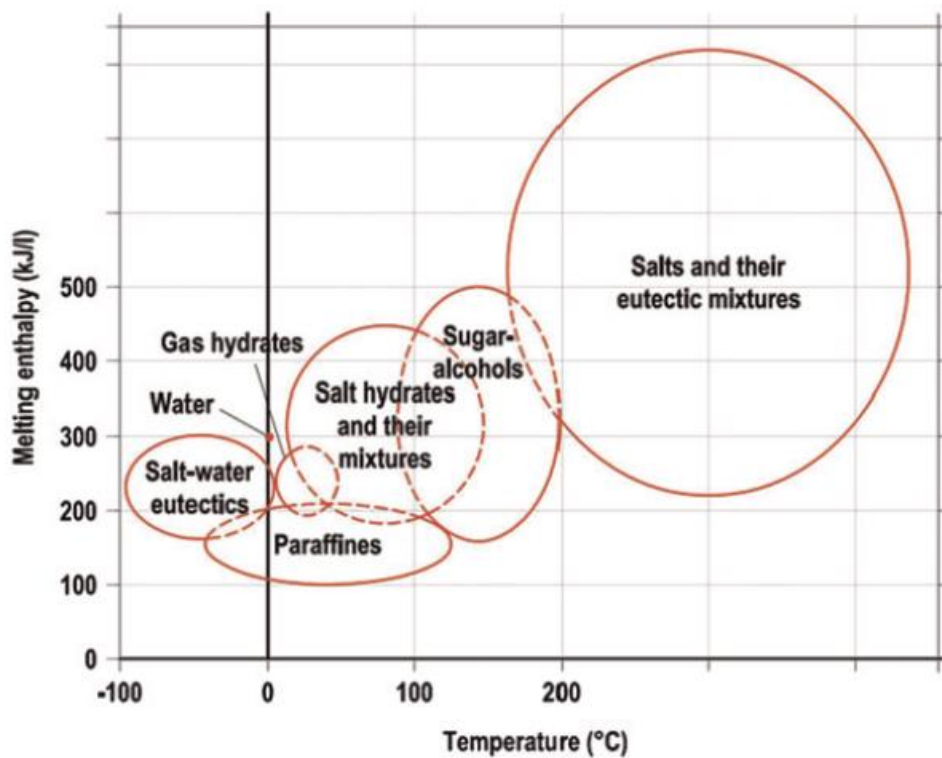


Abbildung 1-9: Einsatzbereich ausgewählter Phasenwechselmaterialien (Whiffen und Riffat, 2012)

- iii) **Thermochemische Wärmespeicher**, basieren auf reversiblen chemischen Reaktionen, unter Zu- bzw. Abfuhr der Reaktionsenthalpie.

$$Q_{chem} = m * \Delta h_R$$

Formel 1-3: Reaktionsenthalpie

In Abbildung 1-10 ist eine Klassifizierung von thermochemischen Speichermaterialien dargestellt. Das Hauptunterscheidungsmerkmal liegt dabei bei Fest-Gas bzw. Gas-Gas Reaktionen. Aus Sicht dieser Arbeit fehlt noch die Fest-Flüssig Reaktion für wasserbasierte Systeme, für Ammoniak und CO₂-Systeme wäre es theoretisch auch denkbar.

1. Einleitung – allgemeine Energiespeicherung

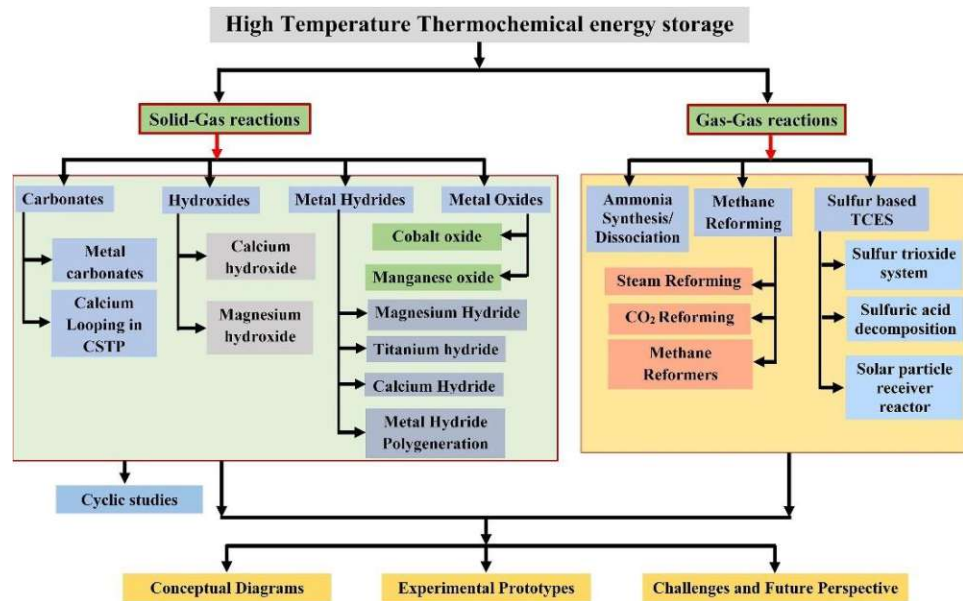


Abbildung 1-10: Klassifizierung thermochemische Energiespeicher (Sunku Prasad et al., 2019)

Zur besseren Verständlichkeit eines thermochemischen Speicherzyklus wird in Abbildung 1-11 (Yan et al., 2020) ein solcher, anhand einer Speichieranwendung in einem solarthermischen Kraftwerk gezeigt. Weiters wird der Speicherkreisprozess mit vier verschiedenen Materialgruppen dargestellt. Als Wärmequelle dient ein thermisches Solarkraftwerk, als Wärmesenke wird eine Dampfturbine betrieben.

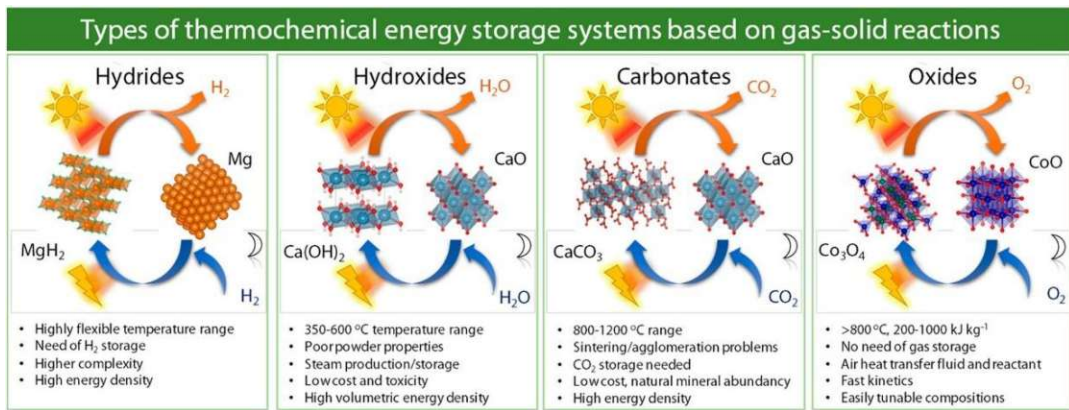


Abbildung 1-11: Zusammenfassung Reaktionsablauf verschiedener thermochemischer Materialgruppen (Yan et al., 2020)

Dabei spielt die Speicherung von solarer Energie für die Auslastung der Turbine und die Stromproduktion bei Nacht eine wesentliche Rolle. Je Materialgruppe werden verschiedene Temperaturbereiche und Herausforderungen genannt. Dabei spielt meist die Speicherung des flüchtigen Reaktanten eine große Rolle, sowie die Reaktionskinetik bei geringen Temperaturen.

Eine realisierte Technologie stellt meist eine Kombination von den oben genannten Effekten dar. **Vor allem bei der latenten bzw. thermochemischen Energiespeicherung ist immer ein Anteil sensibler Speicherung mit vorhanden, welcher auch einen Teil der langfristigen Speicherverluste darstellt.**

1. Einleitung – allgemeine Energiespeicherung

Meist müssen die Speichermedien vorerst, bevor es zum Phasenwechsel oder zur Reaktion kommt, erwärmt werden, und während der Speicherdauer bis zum Entladevorgang kommt es bei der thermochemischen Speicherung auch zur Abkühlung des Stoffes, und somit zu thermischen Verlusten.

1.5. Auswahl eines thermischen Energiespeichers und dessen Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Zur Auswahl eines Speicherkonzeptes für eine Anwendung, sind grundsätzlich folgende Überlegungen zu den nachstehenden Punkten notwendig:

- i) Zyklenanzahl: In welchem Intervall wird der Speicher bewirtschaftet, wie oft wird in einem Zeitbereich be- und entladen? Handelt es sich um kurzzeitige Spitzenglättung (hier sind Speicherverluste sind nachrangig) oder saisonale Energiespeicherung (diese sollte überwiegend verlustfrei sein)?
- ii) Aktivierungszeit: Mit der Zyklenzahl einhergehend, ist die Zeit, welche ein Speichersystem zur Energiebereitstellung in geforderter Leistung braucht. Vor allem thermochemische Systeme benötigen eine Vorlaufzeit, bis die Wärmefreisetzung von Statten gehen kann. Die Einspeicherung ist jedoch meist spontan möglich.
- iii) Aktivierungsenergie: Welche Energie ist für die Vorwärmung notwendig, welche Energiemenge muss vorher verwendet werden, bis zu dem Punkt an dem Energie tatsächlich gespeichert werden kann?
- iv) Temperaturniveau: Welches steht zu Verfügung, und vor allem, welches wird von der Wärmesenke (bzw. des Abnehmers) bei der Entladung benötigt. (siehe Einteilung Temperaturbereiche 1.6.4)
- v) Speicherkapazität: Welche Energiemenge soll gespeichert werden?
 - Häusliche Anwendungen → kWh bis einige MWh
 - Oder industrielle Abwärme → MWh bis TWh

Je größer die angestrebte Speicherkapazität:

- desto aufwendiger können die zur Anwendung kommenden Technologien ausfallen.
- desto höher fällt die Speicherdichte ins Gewicht bzw. die Baugröße

Fazit und Vermutung (unter der Annahme gleicher bzw. niedriger Energiepreise):

- Umso höher die Anforderungen an ein Speichersystem, umso aufwändiger und dadurch auch kostenintensiver werden die Systeme.
- **Vor allem hinsichtlich Langzeitspeicher, wird hier ein Problem deutlich. Langzeit, verlustlose Speicher benötigen, meist hohe Investitionen, für die Rentabilität wäre jedoch eine hohe Zyklenzahl (Kurzzeitspeicher) lohnender.**

1. Einleitung – allgemeine Energiespeicherung

Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Dies wird auch in einer Studie von (Christoph Rathgeber, Eberhard Lävemann und Andreas Hauer, 2015) bestätigt und in Abbildung 1-12 dargestellt. Dabei werden die jährlichen Speicherzyklen gegenüber der spezifischen Speicherkosten pro installierter kWh abgebildet. Diese spezifischen Speicherkosten werden als SCC (Storage Capacity Costs) bezeichnet und stellen die Grenzkosten je installierter kWh an Speicherkapazität dar. Dabei werden in diese Grenzkosten in 3 Fälle unterteilt, in Abhängigkeit des Investitionsanspruches.

Die Amortisationszeit der Investition beträgt in den benannten Fällen folgendes:

- Enthusiast: 20 – 25 Jahre
- Building: 15 – 20 Jahre
- Industry: 4 – 6 Jahre

Weiters werden in (Christoph Rathgeber, Eberhard Lävemann und Andreas Hauer, 2015) zwei Beispiele für je einen Saisonalen- und einen Kurzzeitspeicher berechnet:

- Während ein mobiler Wärmespeicher im industriellen Umfeld mit 240 Speicherzyklen per anno mit einem SCC zwischen 16 and 38 € / kWh_{installiert} betrieben werden kann,
- Müssen die Investitionskosten für einen Saisonspeicher mit 1,6 Zyklen (Beispiel: Warmwasserspeicher in München) im Gebäudebereich kleiner 2,3 € / kWh_{installiert} liegen.

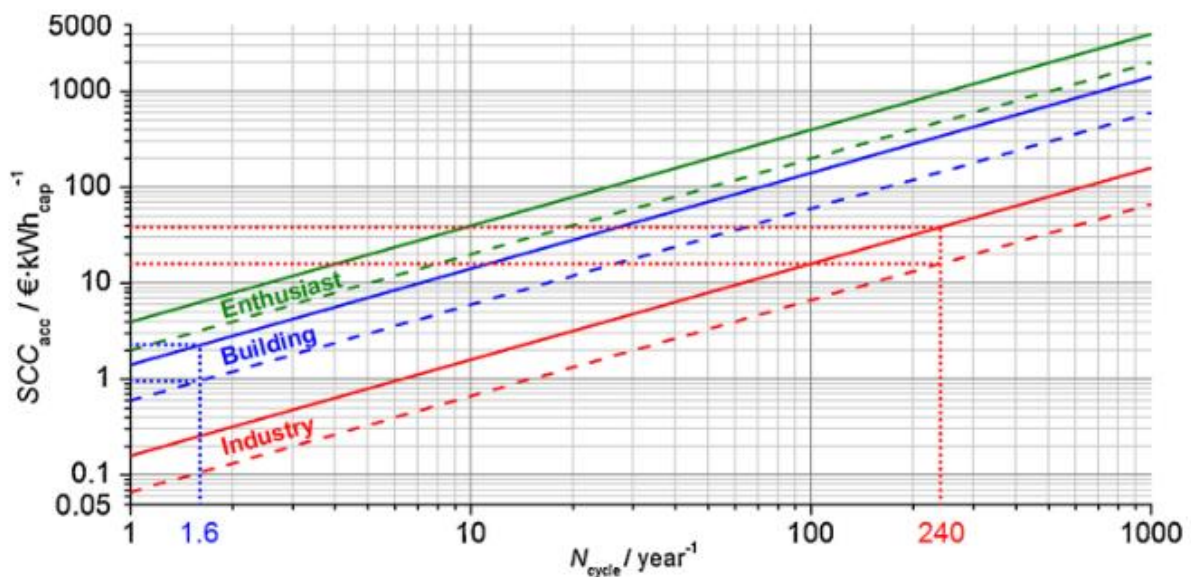


Abbildung 1-12: SCC (storage capacity costs) vs. jährliche Speicherzyklen (Christoph Rathgeber, Eberhard Lävemann und Andreas Hauer, 2015)

1.6. Begriffskonvention - Formulierungen in der Energiespeicherung

Zur klaren Beschreibung sollen zu Beginn, die, in diesem Dokument, verwendeten Begrifflichkeiten definiert und erläutert werden. Dabei handelt es sich um keine allgemeine, einheitliche Nomenklatur, diese ist in der gesichteten Literatur nicht eindeutig und wird somit, ohne den Anspruch auf allgemeine Gültigkeit, hier für die folgenden Abschnitte definiert.

1.6.1 Allgemeine Begriffe der Reaktionspartner

Am Beispiel des Reaktionssystems CaO/CaCO_3 werden die teilnehmenden Moleküle für eine spätere allgemeinere Bezeichnung erläutert:

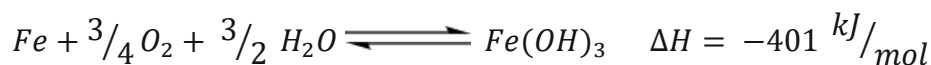


Formel 1-4: Reaktion CaO/CaCO_3

Tabelle 1-2: Nomenklatur der Reaktionspartner

Name	Mögliche Aggregatzustände	Beispiel-Reaktion
Edukt 1	fest, flüssig, gasförmig	CaO
Reaktant 1÷n	gas- bzw. flüssigförmig	CO_2
Produkt 1÷n	fest, flüssig, gasförmig	CaCO_3

Wie bereits aus der Definition ersichtlich, zeichnen sich thermochemische Reaktionen dadurch aus, dass ein Reaktant hinzugegeben wird und dabei Reaktionsenthalpie freigesetzt wird oder aber der Reaktant, unter Zuführung von Energie, abgegeben wird. Dabei sind komplexere Reaktionen mit mehr als einem Edukt, Reaktant oder Produkt denkbar, siehe Formel 1-5:



Formel 1-5: Reaktion $\text{Fe}/\text{Fe}(\text{OH})_3$

1.6.2 Lade-Begriffe

Prinzipiell gibt es zwei Begriffe zum Vorgang der Energiespeicherung (Daniel Lager, 2017):

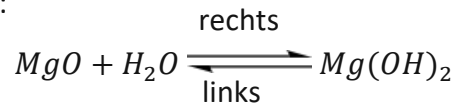
- i) Das **Beladen** des Speichers mit Energie – die **temporäre Bindung von Energie** im Speicher – die Reaktion läuft Richtung **links**.
- ii) Das **Entladen** des Speichers – die **Freisetzung der gespeicherten Energie** - die Reaktion läuft Richtung **rechts**.

1. Einleitung – allgemeine Energiespeicherung

Ad i)

Je nach Speichervorgang wirken diese Begriffe mehr oder weniger plausibel. Vor allem in der Batterietechnik sind diese Begriffe sehr geläufig. Betrachtet man jedoch chemisch/physikalische Prozesse wird klar, dass der Prozess gegenläufig abläuft, denn das **Beladen eines thermochemischen Speichers (TCS)** bedeutet z.B.: die Freisetzung von Wasser und die **Bindung von Reaktionsenthalpie** durch die Reaktion.

Die Reaktion läuft nach links ab, erklärt sich am Beispiel des thermochemischen Systems MgO/Mg(OH)₂ in Formel 1-6:



Formel 1-6: Reaktion MgO/Mg(OH)₂

Ad ii)

Vice versa ist, ist in diesem Beispiel, die **Entladung des thermochemischen Speichers** die Beladung mit Wasser oder anderen Reaktionspartnern.

Solange man sich im Umfeld der thermochemischen Energiespeicher befindet, sollte aus ersichtlichen Gründen nur **vom Laden und Beladen aus der Sicht des Speichers** gesprochen werden.

1.6.3 Speicherkapazitäten

Definition der Begriffe wie sie in dieser Arbeit verwendet werden:

- i) **Reaktionsenthalpie [kJ/mol]:** Verwendung des Begriffes: Erste oberflächliche Vergleiche und Einschätzungen des chemischen Speichersystemes auf Basis der Stöchiometrie. Einfache Nutzung in Stoffdatenbanken da keine zusätzliche Information über die Substanzen notwendig sind liefert schnelle Informationen über die Gleichgewichtsbedingungen.
- ii) **grav./vol. Energiedichte [kJ/m³] / [kJ/kg]:** Verwendung: Detailliertere Betrachtung der aus i) favorisierten Systeme. Somit wird der Fokus auf das theoretische Potential des Systems gelenkt, und der Vergleich des Speicherpaares wird auf Basis der gravimetrischen oder volumetrischen Einheit fokussiert. Als Basis dient eine theoretische Bulkdicke und kann somit das maximale Potential der Anwendung aufzeigen.
- iii) **grav./vol. Speicherdichte [kJ/m³] / [kJ/kg]:** Verwendung: Dritte und detaillierteste Betrachtung der aus i) und ii) folgenden Systeme. Neben den chemischen und physikalischen Eigenschaften werden nun Materialcharakteristiken mitbetrachtet. Somit erfolgt ein Vergleich der Systeme unter realen Bedingungen, dabei werden Eigenschaften durch Herstellung und zyklischer Verwendung berücksichtigt: Porosität (und deren Veränderung nach Temperatur und Zyklus), Schüttdichte, Umsatzrate etc.

1.6.4 Temperaturbereiche

Die Reaktionstemperatur, bei denen thermische Speicher arbeiten, ist höchst unterschiedlich, und richtet sich vorwiegend nach dem Speichermedium und den Betrieb. Je nach Anwendungsfall sind verschiedene Bereiche interessant, deshalb wird in Tabelle 1-3 der Versuch unternommen diese zu klassifizieren.

Tabelle 1-3: Klassifizierung der Temperaturbereiche

#	Bezeichnung	Temperaturbereich	Anwendung
1	Niedrigsttemperatur	30 ÷ 60 °C	solare Gebäudeheizung
2	Niedertemperatur	50 ÷ 150 °C	Gebäudeheizung
3	Mitteltemperatur	150 ÷ 400 °C	industrielle Abwärmenutzung
4	Hochtemperatur	400 ÷ 1000 °C	Elektrizitätsspeicherung, industrielle Batchprozesse

Wie bereits aus der Einleitung ersichtlich, wird im Folgenden auf den Mitteltemperaturbereich eingeschränkt, genauer auf industrielle Abwärmen < 400°C. Um eine Alternative zur teuren Verstromung anbieten zu können und somit eine Verwertung von bisher ungenutztem Potential.

1.6.5 Chemische Gruppen

Hier sollen die, anschließend behandelten, Stoffgruppen zur besseren Übersicht aufgelistet werden. Der Hauptschwerpunkt liegt auf Grund der Fokussierung dieser Arbeit auf industrielle Abwärmenutzung auf den Oxiden und deren Hydroxide und Carbonaten (Tabelle 1-4).

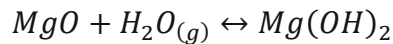
Tabelle 1-4: Klassifizierung der chemischen Speichergruppen

#	Chemische Gruppe	Beispiele
1	Oxide	Metalloxide wie MgO
2	Hydroxide	Metallhydroxide wie Mg(OH) ₂
3	Carbonate	Metallcarbonate wie MgCO ₃
4	Hydride	Metallhydride wie MgH ₂
5	Solvate	Folgende Beispiele:
5a	- Hydrate	MgCl ₂ · H ₂ O
5b	- Ammoniakate	MgCl ₂ · NH ₃
5c	- Methanolate	MgCl ₂ · CH ₃ OH

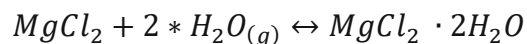
1.6.6 Chemische Prozesse

Die oben genannten chemischen Gruppen werden in verschiedenen Reaktionssystemen betrachtet. Jede der Gruppen hat eine eigene Reaktionsweise bzw. Benennung. Hier die Auflistung der behandelten Reaktionen:

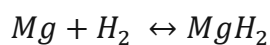
- i) **Hydratisierung** bezeichnet die Bindung von freiem Wasser zu Hydroxiden, und die Freisetzung von Wasser wird als Dehydratisierung bezeichnet.



- ii) De- / **Hydratation** oder De- / Hydratation bezeichnet die Bindung von Wasser durch elektrostatische Kräfte (Dipol und Wasserstoffbrückenbindungen) zu Hydraten

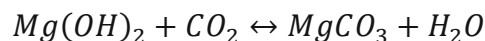
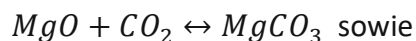


- iii) De- / **Hydrierung** bezeichnet die Bindung von Wasserstoff zur Hydrid



- iv) **Kalzinierung** bezeichnet die thermische Zersetzung oder Entwässerung von Feststoffen und ist gleichbedeutend mit den Umkehrreaktionen von Hydratation, Hydratation, Carbonatisierung.

- v) De- / **Carbonatisierung** ist die Bindung von CO₂ an Feststoffen zu Carbonaten



- vi) **Solvatisierung** ist die Bindung von Solvaten wie NH₃, CH₃OH, H₂O zu Amoniakaten, Methanolate und Hydrate

1.7. Thermochemischer Speicherprozess

1.7.1 Definition

Die thermochemische Wärmespeicherung ist charakterisiert durch eine endotherme chemische Reaktion zum Laden des Speichers (thermische Auftrennung eines Stoffes) und eine exotherme chemische Reaktion zum Entladen des Speichers (Rekombination der Edukte zum Ausgangsprodukt) (siehe Abbildung 1-13). Wichtig hierfür ist ein reversibler Prozess, welcher nicht unbedingt nur zweistufig sein muss. Es wäre auch denkbar über etwaige Zwischenreaktionen (Zwischenprodukte) den Kreislauf zu schließen.

Durch die mögliche getrennt Lagerung der Edukte, ergibt sich die Charakteristik der annähernd, verlustlosen Energiespeicherung über die Zeit.

Im wissenschaftlichen Umfeld werden auch viele physikalischen Prozesse, fälschlicher Weise, der thermochemischen Energiespeicherung zu geordnet, da Hydratations- und Adsorptionsprozesse von ihrem Verhalten bei der Energieaufnahme bzw. -abgabe ähnlich wirken, wie endo- und exotherme Reaktionen. Bei genauerer Betrachtung stellt sich jedoch heraus, dass es sich um intermolekulare Kräfte (wie Van-der-Waals Kräfte und Wasserstoffbrückenbindung) handelt.

1. Einleitung – allgemeine Energiespeicherung

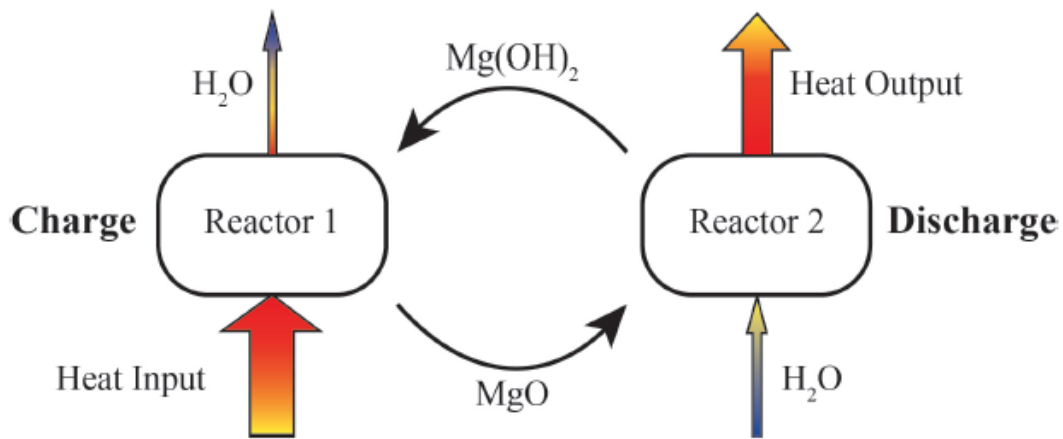


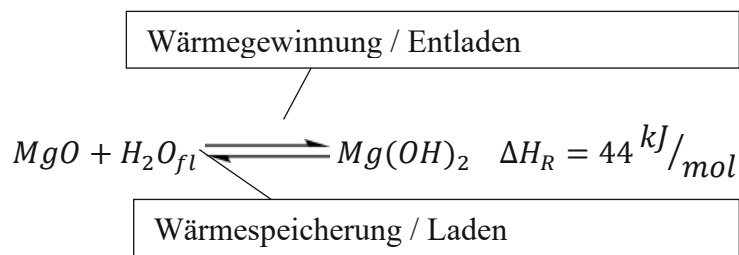
Abbildung 1-13: Schema der Energiespeicherung (Markus Deutsch et al., 2016)

1.7.2 Reaktionsmechanismen

Ein und dieselbe Reaktion können in verschiedenen Regimen ablaufen:

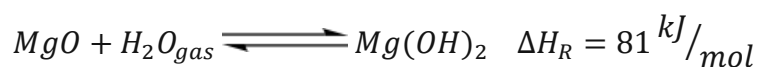
- als Gas-Fest-Reaktion versteht man die Reaktion des Feststoffes mit einem gasförmigen Reaktanten (z.B.: Wasserdampf).
- Ebenso kann die Reaktion auch als Flüssig-Fest-Reaktion ablaufen, wenn der Feststoff mit einer Flüssigkeit reagiert (z.B.: Wasser).

Je nach Reaktion treten verschieden Reaktionsenthalpien auf, und es wird bewusst, dass die thermochemische Energiespeicherung in Form von etwa **Hydrationsreaktionen**, tatsächlich eine Kombination von einer chemischer Reaktion und einer physikalischer Adsorption (Physisorption) ist. (Vergleich: Formel 1-7 und Formel 1-8)



Formel 1-7: Hydrationsreaktion als Flüssig-Fest-Reaktion

Die Differenz der Reaktionsenthalpie der beiden Reaktionen, beruht lediglich auf der Kondensation des Wasserdampfes an der Oberfläche des Kornes und die dabei freigesetzte Kondensationsenthalpie ca. 40 kJ/mol.



Formel 1-8: Hydrationsreaktion als Gasphasen-Reaktion

1. Einleitung – allgemeine Energiespeicherung

Daraus ergibt sich eine **Definitionsfrage**, ob nun diese Wasserdampfkondensation als **Sorptionsspeicher** bzw. Teil der thermochemischen Reaktion gewertet wird oder eben als **Latentwärmespeicher** mit variabler Verdampfungsbedingung (T, p).

1.7.3 Prozessprinzip

In (Fellner, 2012) wird versucht den Prozess der Hydrationsreaktion graphisch darzustellen. Dieser Kreisprozess ist für alle thermochemischen Prozesse charakteristisch.

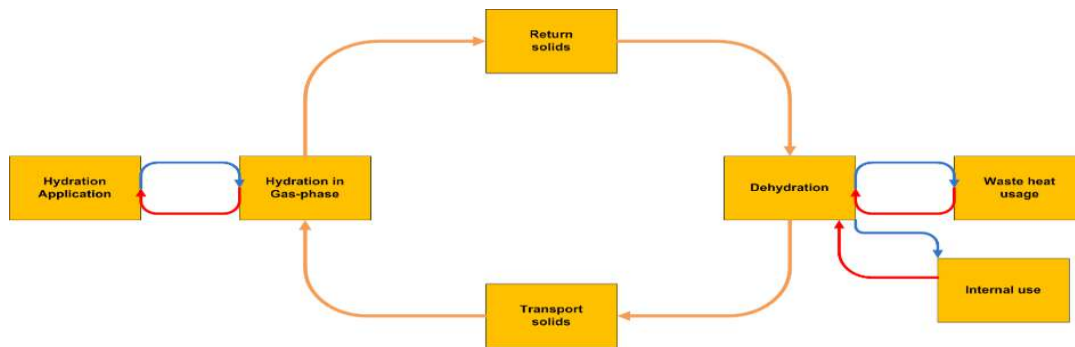


Abbildung 1-14: Darstellung eines Nutzungskreislaufes, dargestellt für eine Hydrationsreaktion (Fellner, 2012)

Wie in Abbildung 1-14 dargestellt, ist der Ablauf eines Speichernutzungsprozesses in drei Abschnitte gegliedert:

- i) **Dehydration:** Beginnend mit dem Beladen (rechts) des Speichermaterials durch eine Wärmequelle in einem Kalzinierungsreaktor,
- ii) **Hydration:** Abschließend mit dem Entladen (links) des Materials durch einen Reaktor, welcher die Energie an eine Wärmesenke abgibt,
- iii) **Transport und Speicherung:** Dazwischen kann je nach Anwendungsfall die Speicherung in einem Silo oder zusätzlich der Transport stattfinden.

Mögliche Anwendungen unterscheiden sich prinzipiell,

- i) in eine stationäre Anwendung:
 - a) das Be- und Entladen erfolgt am selben Ort,
 - b) oder es kann an verschiedenen Orten, mit einem dazwischen liegenden Transport per LKW oder Bahn, geschehen.
- ii) und eine mobile Anwendung.

1.7.3.1 Stationäre Anwendung

Am Beispiel eines saisonal arbeitenden Zementwerkes, soll die theoretische Notwendigkeit eines thermischen Energiespeichers zur Versorgung eines Fernwärmenetzes aus der Abwärme erfolgen.

Ein Zementwerk wird üblicher Weise, zur Hauptbauzeit betrieben, das heißt von Frühjahr bis Herbst, im Winter wird teilweise auf Lager produziert und die Revision erledigt, hier entsteht die Diskrepanz zwischen Erzeugung und Wärmebedarf der Kunden. Für das vorliegende Beispiel ergibt sich der Fall, dass die Wärmeabnahme im existierenden Fernwärmenetz im

1. Einleitung – allgemeine Energiespeicherung

Sommer für die Abwärmenutzung zu gering ist und im Winter – in der Spitzenlastphase – die Abwärmenutzung nicht möglich ist. Deshalb gäbe es hier das theoretische Potential für verlustfreie Energiespeichersysteme mit hoher Energiedichte, und somit die Möglichkeit thermochemische Speicher einzusetzen.

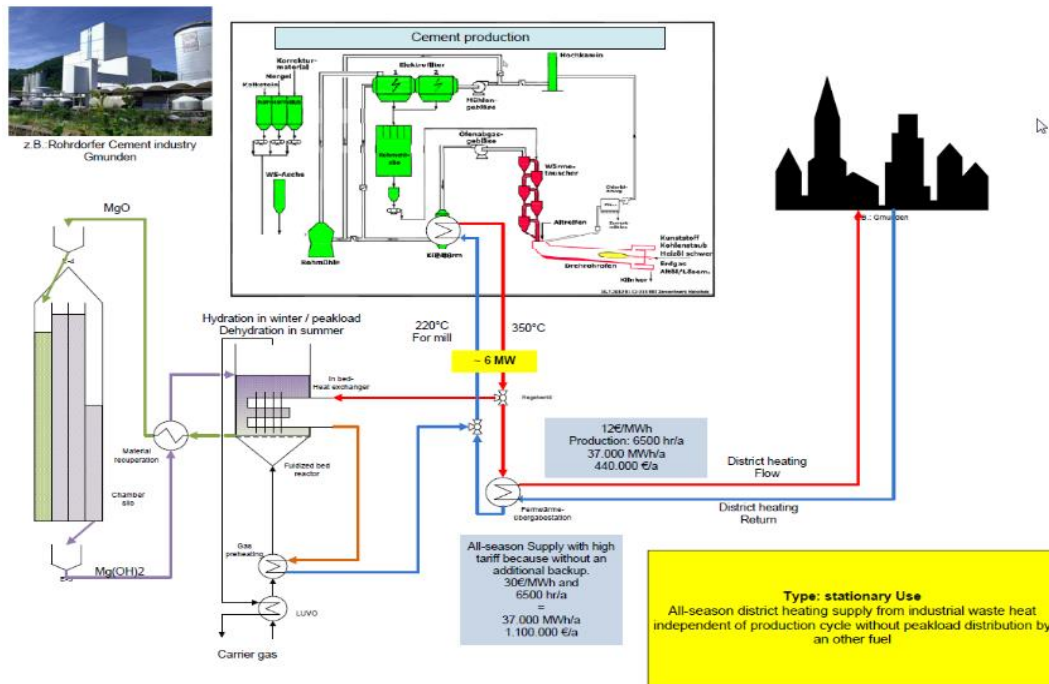


Abbildung 1-15: speicherunterstützte Wärmeauskopplung eines Zementwerkes in ein Fernwärmenetz (Fellner, 9. Oktober 2012)

Die Voraussetzungen für eine solche Anwendung wäre ein Wärmeabnehmer mit existierendem Verteilnetz in wirtschaftlicher Erreichbarkeit (hohe Wärmeabnahme und geringe Distanz).

Dabei lassen sich zwei Szenarien ableiten: Eine Wärmeversorgung ohne Speicherung und somit ohne Versorgung in den Stillstandszeiten, diese wird tendenziell schlechter gutiert, als eine Wärmeversorgung, welche, auch während der Revisionszeit des Werkes, zuverlässig Wärmeenergie bereitstellt. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit einer Speicherung bzw. einer externen Wärmeerzeugung. Im Beispiel aus Abbildung 1-15 werden beide Szenarien dargestellt. Es wird auch deutlich, dass je öfter pro Jahr ein Speicher be- und entladen werden kann, die Wirtschaftlichkeit steigt.

1.7.3.2 stationäre Anwendung mit dazwischen liegendem Transport

Eine weitere Möglichkeit die Abwärme zu nutzen, wäre diese mittels eines transportablen Speichersystems zum Wärmeabnehmer (z.B.: nächste fernwärmeversorgte Stadt) zu liefern, und dort während des gesamten Jahres die Grundlast zu versorgen. Auch hierfür könnten thermochemische Wärmespeicher zum Einsatz kommen, da sie einerseits verlustlos und andererseits sehr einfach transportierbar sind.

1. Einleitung – allgemeine Energiespeicherung

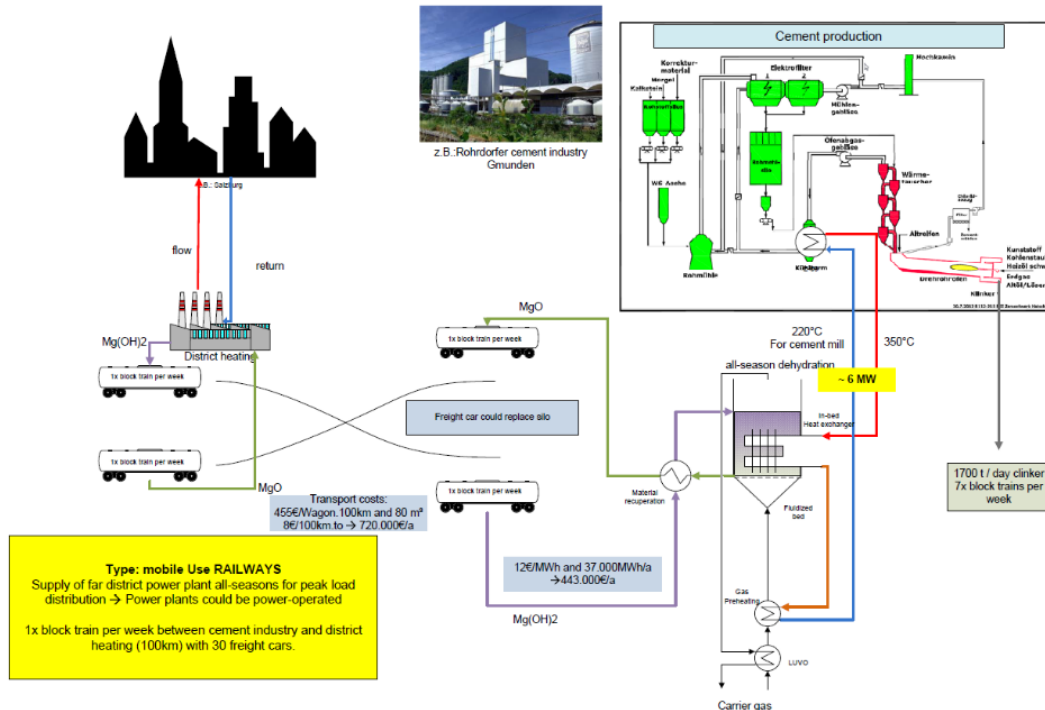


Abbildung 1-16: Wärmeauskopplung für die Verwendung mit zwischengelagertem Transport (Fellner, 9. Oktober 2012)

Als prinzipielle Möglichkeiten könnten LKWs mit Silos vor Ort zum Einsatz kommen, oder weiters wäre es auch denkbar den Transport mittels Ganzzügen zu bewerkstelligen und die Spezialbehälter gleichzeitig auch als Speicher zu verwenden, damit würden Investitionen in den Bau reduziert werden können.

2. Grundlagen - thermochemische Speicher

2.1. Stand des Wissens

Thermochemische Systeme sind immer der Versuch der Nutzbarmachung von technisch „unnutzbarer“ Energie - aber nicht Anergie in Bezug auf die Umgebung - in einem entsprechenden System, Prozess oder Anlage. Dabei kann es sich um Systeme handeln, welche von Kleinanlagen über nationale Stromnetze bis hin zur global vorhandenen Sonnenenergie reichen. Dabei reicht das Spektrum von dauerhaft vorhandener, zur Verfügung stehender Energie mit zu geringem Temperaturniveau, volatil anfallender Energie, produktionsbedingten Überkapazitäten mit **hohem Exergieanteil (z.B.: Überschusselektrizität)** bis hin zur Versorgung mit herkömmlichen thermischen Übertragungstechnologien zu weit entfernten Orten von Energieangebot und -nachfrage.

Hinter der vorliegenden Abhandlung zu thermochemischen Speichern stehen die Anwendungsschlagworte, der allgegenwärtigen Diskussion zur verbesserten Nutzung der Solarenergie, verbesserter industrieller Abwärmenutzung, Speicherung von Prozesswärme aus im Batchmodus betriebenen Anlagen und zyklischen Produktionsschwankungen.

2.1.1 Mathematische Beschreibung - TCS

In diesem Abschnitt wird die Abhängigkeit der Temperatur- und Wasserdampf-Bedingungen für die Reaktion hergeleitet und mündet in einem Arrhenius-Plot zur Darstellung der Gleichgewichtsbedingungen für das Reaktionssystem $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Auf Basis der isobaren Wärmekapazität, folgen die Ableitungen zur Enthalpie, Entropie und Gibbs-Enthalpie und schlussendlich über die Gleichgewichtskonstante folgt die Abhängigkeit zum Partialdruck.

Das Polynom zur **isobaren Wärmekapazität c_p** wurde aus (NIST) entnommen, dieses referenziert auf die Shomate-Gleichung.

$$c_p(T) = A + B * T + C * T^2 + D * T^3 + \frac{E}{T^2}$$

Formel 2-1: Wärmekapazität nach (NIST) – Shomate Equation

Die Koeffizienten für die angegebene Gleichung finden sich in Tabelle 6-1 im Anhang.

Die Wärmekapazität bei konstantem Druck ist wie folgt definiert.

$$c_p = \left(\frac{\delta H}{\delta T} \right)_p$$

Formel 2-2: Definition isobare Wärmekapazität (Kolbe et al., 2019)

Daraus folgt aus der Auflösung nach δH , folgende Gleichung zur Bestimmung der **Bildungsenthalpie ΔH_b** der Stoffe.

2. Grundlagen - thermochemische Speicher

$$\Delta H_B(T) = H_B^0 + \int_{298.15}^T c_p(T) dT$$

Formel 2-3: ΔH_B – Bildungsenthalpie (Kolbe et al., 2019)

Die **Reaktionsenthalpie** ΔH_R kann aus der Summe der Bildungsenthalpien der Produkte abzüglich der Summe der Bildungsenthalpien der Edukte ermittelt werden.

$$\Delta H_R(T) = \sum \Delta H_{B_{Produkte}} - \sum \Delta H_{B_{Edukte}}$$

Formel 2-4: allgemeine Definition ΔH_R - Reaktionsenthalpie

Durch die Temperaturabhängigkeit der Bildungsenthalpien, ergibt sich eine Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpie (siehe Formel 2-5).

$$\Delta H_R(T) = \Delta H_{B_{Mg(OH)_2}}(T) - \Delta H_{B_{MgO}}(T) - \Delta H_{B_{H_2O}}(T)$$

Formel 2-5: ΔH_R – Reaktionsenthalpie MgO/Mg(OH)₂

In Abbildung 2-1 wird schließlich der Verlauf der Reaktionsenthalpien für die Systeme MgO/Mg(OH)₂ und CaO/Ca(OH)₂ dargestellt. Es wird eine Reduktion der Reaktionsenthalpien mit höher werdender Temperatur festgestellt.

Dadurch kann ein **theoretischer positiver Effekt** der thermochemischen Wärmespeicherung abgelesen werden. Während eine Einspeicherung/Beladung (siehe 1.6.2), siehe Pfeil 1, bei 600°C - eine Reaktion nach links - nur ca. 72 kJ/mol als Reaktionsenthalpie benötigt, bei der Entladung bei 100°C (siehe Pfeil 2), ca. 82 kJ/mol als Entladeenergie gewonnen werden können. Detaillierter wird das in Kapitel 2.4.2 beschrieben, siehe dazu Abbildung 2-26.

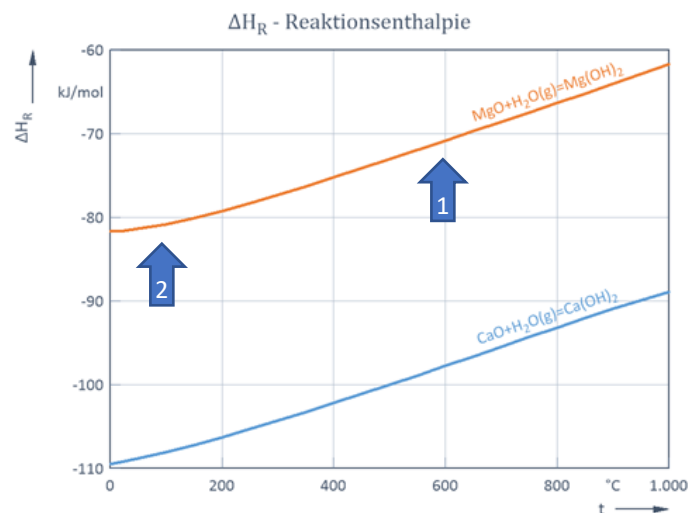


Abbildung 2-1: temperaturabhängige Reaktionsenthalpie

Erklären lässt sich dieser Gewinn von ca. 10 kJ/mol durch den erhöhten Aufwand bei der Erwärmung des Materials auf 600 °C (siehe dazu 2.4 Speichersysteme / Energiebilanz).

2. Grundlagen - thermochemische Speicher

Aus dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik leitet sich für die **Entropie dS** (Formel 2-6) folgendes ab:

$$dS = \frac{dH}{T} = \frac{c_p}{T} dT$$

Formel 2-6: Definition der Entropie dS (Kolbe et al., 2019, Atkins und Paula, 2020)

Daraus ergibt sich ähnlich der Bildungsenthalpie ΔH_B , ein Integral zur **Bildungsentropie ΔS_B** (Formel 2-7) in Bezug zur isobaren Wärmekapazität, welches analytisch gelöst werden kann.

$$\Delta S_B(T) = S_B^0 + \int_{298.15}^T \frac{c_p(T)}{T} dT$$

Formel 2-7: ΔS_B - Bildungsentropie

Analog zu oben kann eine **Reaktionsentropie ΔS_R** aus der Differenz der Summen-Bildungsentropie aus Produkten und Edukten berechnet werden.

$$\Delta S_R(T) = \sum \Delta S_{B_{Produkte}} - \sum \Delta S_{B_{Edukte}}$$

Formel 2-8: allgemeine Definition ΔS_R – Reaktionsentropie

Auch hier ist eine Temperaturabhängigkeit in Abbildung 2-2 erkennbar:

$$\Delta S_R(T) = S_{B_{Mg(OH)_2}}(T) - S_{B_{MgO}}(T) - S_{B_{H_2O}}(T)$$

Formel 2-9: ΔS_R – Reaktionsentropie $MgO/Mg(OH)_2$

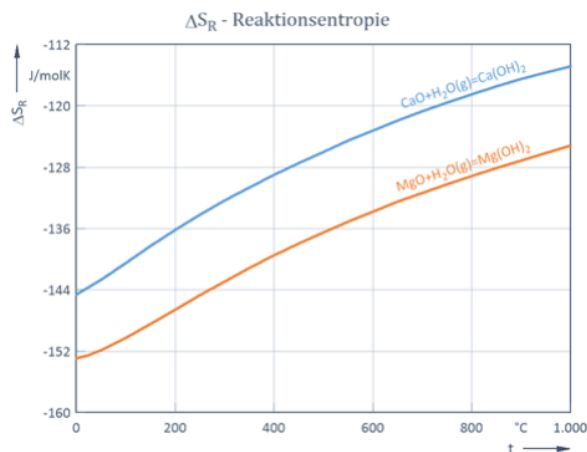


Abbildung 2-2: temperaturabhängige Reaktionsentropie

Die Gleichgewichtsbedingungen erhält man **an dem Punkt, an dem die Gibbs Energie Null ist**, also dann wenn sich die Reaktionsenthalpie und das Produkt aus Entropie und Temperatur aufhebt.

- Bei Temperaturen ungleich der Gleichgewichtstemperatur läuft die Reaktion in die Richtung ab, in der die Gibbs-Energie kleiner ist, also die Reaktion eine Zunahme der Entropie ergibt.
- Eine exergonische Reaktion läuft ab, wenn $\Delta H_R < (\Delta S_R * T) \rightarrow$ oder anders ausgedrückt die Gibbs-Energie $\Delta G_R < 0$ ist.

2. Grundlagen - thermochemische Speicher

Die **Gibbs-Energie (oder freie Reaktionsenthalpie) ΔG_R** (Formel 2-10) ergibt sich, wie beschrieben, aus der Differenz der Reaktionsenthalpie zum Produkt aus Temperatur und Reaktionsentropie:

$$\Delta G_R(T) = \Delta H_R(T) - T * \Delta S_R(T)$$

Formel 2-10: allgemeine Definition ΔG_R - Freie Reaktionsenthalpie / Gibbs-Energie (Kolbe et al., 2019)

Durch das abfallende Produkt aus $(\Delta S_R * T)$ mit steigender Temperatur (dargestellt in Abbildung 2-3), resultiert ein Nullpunktdurchtritt und somit eine Änderung der Reaktionsrichtung bei einer bestimmten Temperatur.

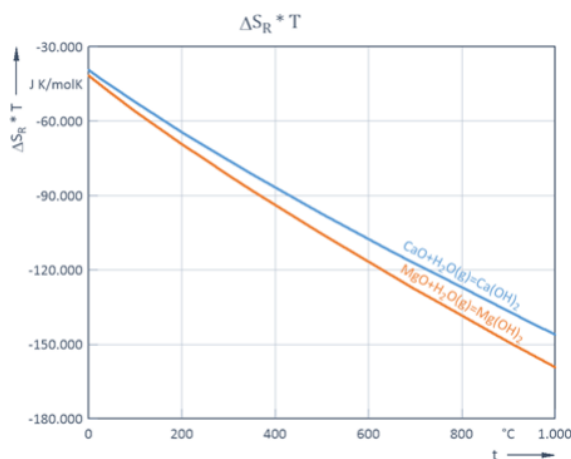


Abbildung 2-3: temperaturabhängige $\Delta S_R * T$

In Abbildung 2-4 ergibt sich somit für das $MgO/Mg(OH)_2$ – System ein Gleichgewichtspunkt bei 265 °C (Pfeil 1) und für das $CaO/Ca(OH)_2$ – System ein Nullpunktdurchtritt bei 518 °C (Pfeil 2).

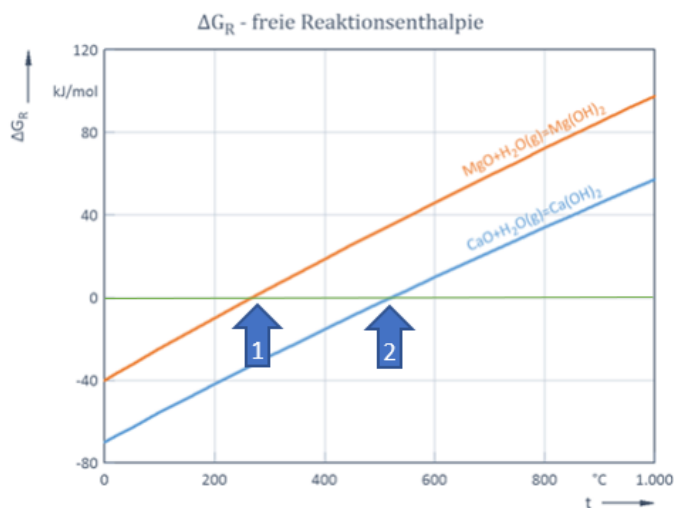


Abbildung 2-4: temperaturabhängige freie Reaktionsenthalpie

Diese Beziehungen gelten **bei Standardbedingungen** somit also bei 1,013 bar Druck.

Für eine Ableitung der Gleichgewichtsbedingungen in Abhängigkeit des Druckes, wird eine Beziehung mit der Gleichgewichtskonstante (Formel 2-11) verwendet.

2. Grundlagen - thermochemische Speicher

Aus

$$\Delta G_R(T) = -R * T * \ln(K_p)$$

Formel 2-11: Gibbs-Energie und K_p (Atkins und Paula, 2020)

folgt

$$K_p = e^{-\frac{\Delta G}{RT}}$$

Formel 2-12: Gleichgewichtskonstante K_p (Atkins und Paula, 2020)

Weiters ergibt sich die **Gleichgewichtskonstante K_p** , durch das Produkt der Partialdrücke der Reaktionsprodukte durch das Produkt der Partialdrücke der Edukte.

$$K_p = \frac{\prod p_{\text{Produkte}}}{\prod p_{\text{Edukte}}}$$

Formel 2-13: Definition Gleichgewichtskonstante K_p (*Chemisches Gleichgewicht (Kinetische Ableitung)*, 2007)

Durch die Vereinfachung, dass die beiden Feststoffe der Reaktion keinen Partialdruck aufgrund des niedrigen (zu vernachlässigenden) Dampfdruckes besitzen, reduziert sich die Gleichung zu Formel 2-14.

$$K_p = \frac{1}{p_{H_2O}}$$

Formel 2-14: Bezug K_p zu Partialdruck H_2O

Umformen ergibt

$$p_{H_2O} = \frac{1}{e^{-\frac{\Delta G_R(T)}{RT}}}$$

Formel 2-15: Bezug ΔG_R zu Partialdruck H_2O

welches anschließend zu einem Arrhenius – Plot (dargestellt in Abbildung 2-5) führt. Dieser Plot zeigt das chemische Gleichgewicht ($\Delta G_R(T) = 0$), in Abhängigkeit vom Umgebungsdruck bzw. Partialdruck von H_2O und der Gleichgewichtstemperatur (x-Achse).

Daraus lässt sich erkennen, dass durch die Änderung des Druckes die Gleichgewichtstemperatur beeinflusst wird, und somit neben der Energiespeicherung auch eine chemische Wärmepumpe angedacht werden kann (siehe 2.1.2.1 Chemische Wärmepumpen).

2. Grundlagen - thermochemische Speicher

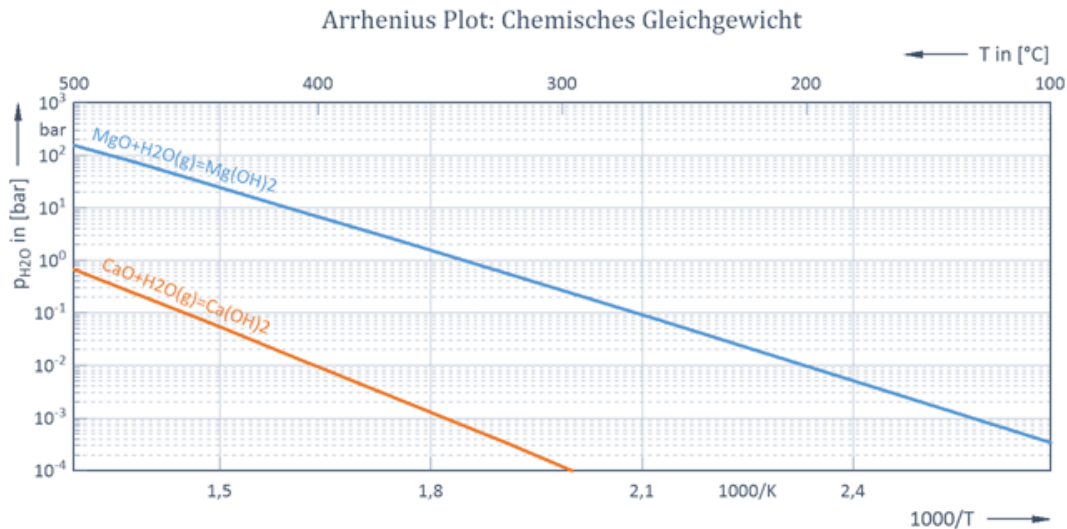


Abbildung 2-5: Betrachtung chemisches Gleichgewicht : Vergleich MgO / CaO bei $\Delta G_R(T) = 0$

2.1.2 Anwendungspotential

Jede Anwendungsmöglichkeit wird in der Flexibilität bezüglich der verwendbaren Temperaturen sehr stark von der verwendeten Materialpaarung beeinflusst, und meist stellt jedes System seine eigenen hochspezifischen Anforderungen an den Prozess, konstruktiv sowie auch prinzipiell. Diesem Umstand ist es verschuldet, dass die Nutzung von thermochemischen Systemen dermaßen – trotz der Vielfalt der Möglichkeiten – eingeschränkt verwendet wird.

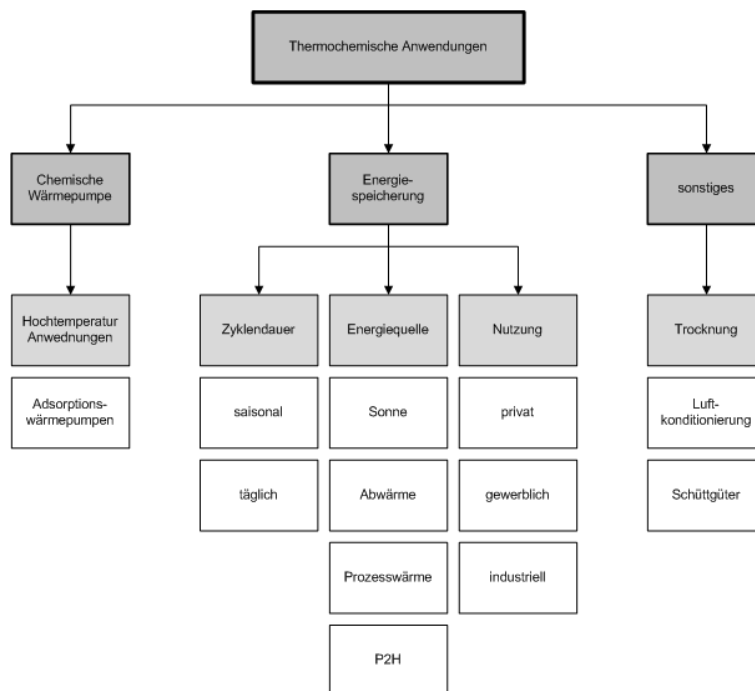


Abbildung 2-6: Anwendungspotential Thermochemie

2. Grundlagen - thermochemische Speicher

Wie in Abbildung 2-6 ersichtlich, können drei mögliche Anwendungsszenarien für thermochemische Reaktionen genannt werden:

- Chemische Wärmepumpe
- Energiespeicherung
- Trocknung

Im Folgenden werden die Anwendungsfelder detaillierter betrachtet:

2.1.2.1 Chemische Wärmepumpen

Aufgrund der Änderung der Reaktionstemperatur in Abhängigkeit vom (Partial-) Druck (siehe Abbildung 2-5 und Abbildung 2-7), besteht die Möglichkeit der Verwendung als chemische Wärmepumpe.

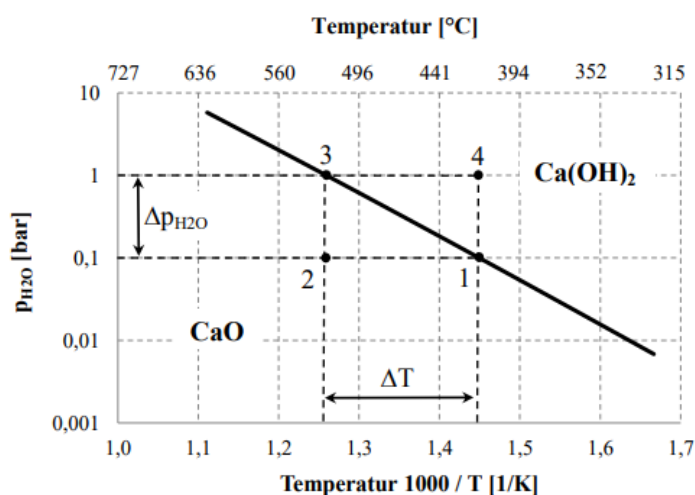


Abbildung 2-7: Arrhenius-Plot für das System CaO – Ca(OH)₂ (Julian Messner, 30. Januar 2020)

Dabei wird mit niedriger Temperatur und geringem Druck die Reaktion in Richtung links ablaufen (siehe Beladen / Punkt 1 in Abbildung 2-7), und dabei der gasförmige Reaktant ausgetrieben. Die Entladung der eingespeicherten Energie wird durch die Erhöhung des Druckes im Reaktionsraum bewerkstelligt, dabei stellt sich ein neuer Arbeitspunkt (Siehe Punkt 3) ein. Durch die Zuführung des gasförmigen Reaktionsmediums wird die Reaktion nun bei einer höheren Temperatur ablaufen.

Ähnliche Darstellungen sind in Abbildung 2-8 (exemplarisch) sowie in Abbildung 2-13 (für das MgO/Mg(OH)₂) zu sehen, dabei werden die Gleichgewichtskurven der heterogenen Reaktion (S/G) und die Siedelinie des Reaktanten (L/G) dargestellt.

Die Gleichgewichtstemperatur des Systems bei einem höheren Druck sowie die Siedelinie liegen ebenfalls höher als zuvor, dadurch ergibt sich, dass eine höhere Endtemperatur als bei der Beladung erzielt werden kann.

Je nach Konfiguration können chemische Wärmepumpen (engl.: CHP²):

² CHP: chemical heat pump

2. Grundlagen - thermochemische Speicher

- mit einem Reaktor und 2 Silo im Batchprozess betrieben werden
- oder aber man verwendet zwei Reaktoren für einen kontinuierlichen Betrieb

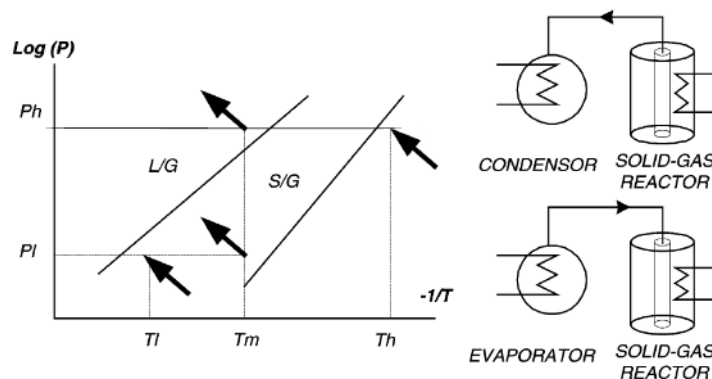


Abbildung 2-8: Prinzip der chemischen Wärmepumpe (Wongsuwan et al., 2001)

Im Vergleich zu kompressorbetriebenen Wärmepumpen weisen CHPs einen wesentlich geringeren COP auf. Laut (Wongsuwan et al., 2001) meist wesentlich geringer als 1. Teils sieht man darin die mangelnde Konkurrenzfähigkeit zu herkömmlichen Verdampfungswärmepumpen, bzw. aber auch die Möglichkeit aus ungenutzter Abwärme nutzbare Wärme mit höherem Temperaturniveau mit geringer Verwendung von hochexergetischen Hilfsenergiequellen, wie Strom oder mechanischen Antrieben aus Verbrennungsmotoren.

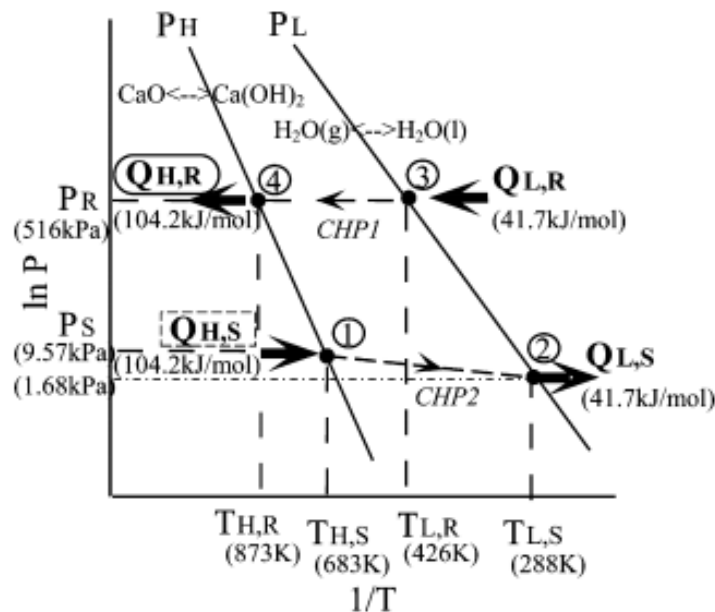


Abbildung 2-9: Prinzip der chemischen Wärmepumpe (Ogura, 2003)

Ad-/Absorptionskältemaschinen gelten ebenso wie die -wärmepumpen als Alternative zu kompressorbetriebenen Wärmepumpen, wenn Prozesswärmern für die Kälteerzeugung genutzt werden wollen.

2. Grundlagen - thermochemische Speicher

Chemische Wärmepumpe am Beispiel von CaO bzw. weitere Erdalkali- und Übergangsmetalloxiden

Am folgenden Beispiel soll das Prinzip der CHP im detailliert betrachtet werden, siehe dazu Abbildung 2-9.

Punkt 1 - Dehydrationsreaktion von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bei 95,7 mbar (9,57 kPa):

Durch die Reduktion des umgebenden Druckes lässt sich die Gleichgewichtstemperatur (siehe Kapitel 2.1.1) des $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ -Systems auf $410\text{ }^\circ\text{C}$ (683 K) reduzieren (siehe Abbildung 2-10).

Punkt 2 – Kondensation des entstehenden Wasserdampfes bei 16,8 mbar (1,68 kPa):

Bei $15\text{ }^\circ\text{C}$ (288 K) kann der anfallende Wasserdampf kondensiert werden, und für den folgenden Hydrationsprozess wiederverwendet werden.

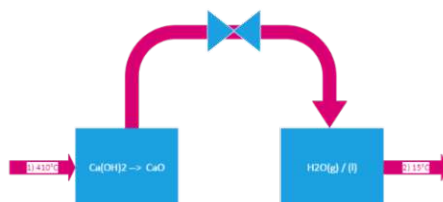


Abbildung 2-10: Dehydration in einem geschlossenen System (in Anlehnung an (Kato et al., 1996))

Punkt 3 – Verdampfung des nötigen Reaktionswassers bei 5,16 bar (516 kPa):

Anschließend wird der Systemdruck auf ~ 5 bar durch das Verdampfen von Wasser erhöht, dabei ist eine Temperatur von $153\text{ }^\circ\text{C}$ (426 K) nötig.

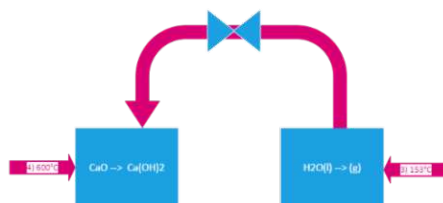


Abbildung 2-11: Hydration in einem geschlossenen System (in Anlehnung an (Kato et al., 1996))

Punkt 4 – Rehydration von CaO und Wasserdampf bei 5,16 bar (516 kPa):

Der entstandene Wasserdampf wird in das gespeicherte Calciumoxid geleitet, und kann dabei bei einem Druck von 5,16 bar eine Gleichgewichtstemperatur von $600\text{ }^\circ\text{C}$ (873 K) erreichen (siehe Abbildung 2-11).

Auf der Basis des oben angeführten Reaktionsmechanismus können theoretische chemische Wärmepumpen für einen weiten Temperaturbereich durch die Wahl einer Erdalkali- bzw. Übergangsmetalloxid / -hydroxid - Kombination bereitgestellt werden. Dazu wurde von (Kato et al., 2009) eine Gleichgewichtsdigramm (Abbildung 2-12) im Sinne eines Arrhenius-Plots erstellt ($1/T$ vs. $\text{Log}(p)$).

2. Grundlagen - thermochemische Speicher

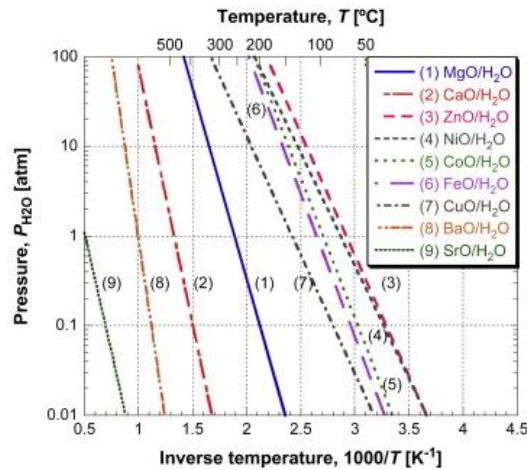


Abbildung 2-12: Gleichgewichts- / Arrhenius-Plot von Erdalkali- / Metalloxiden (Kato et al., 2009)

Dieses Diagramm ist sowohl für die chemische Wärmepumpe als auch für die Energiespeicherung relevant.

2.1.2.2 Thermochemische Energiespeicherung

Im Gegensatz zur chemischen Wärmepumpe, wird bei der Energiespeicherung bewusst die Hin- und Rückreaktion eines thermochemischen Systems zeitlich getrennt. Im Detail wird der Prozess am Beispiel $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ in (Kato et al., 1996) beschrieben.

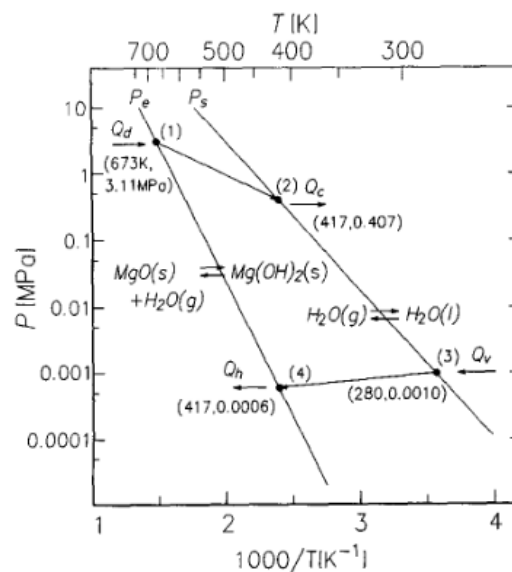


Abbildung 2-13: Gleichgewichtsdiagramm thermochemischer Speicherprozess $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ - System (Kato et al., 1996)

Wie in Abbildung 2-13 beispielhaft gezeigt, wird $\text{Mg}(\text{OH})_2$ bei 400 °C (1), an der Equilibrium-Linie (P_e) kalziniert, und entsprechend dem Dampfdruck bei 144 °C (417 K) und 4,07 bar (2) der entstehende Dampf kondensiert.

Bei der Nutzung der gespeicherten Energie wird in (3) bei 7 °C Wasser verdunstet (bei 0,1 bar) und mit MgO in (4) in Kontakt gebracht bei der Reaktion zu Magnesiumhydroxid wird die Reaktionswärme frei und laut Diagramm eine Temperatur von 144 °C (417 K), entsprechend dem Gleichgewicht, erreicht.

2. Grundlagen - thermochemische Speicher

Mit größerer zeitlicher Trennung der beiden Prozesse (Be- und Entladen), rückt die Bedeutung der weitgehend verlustlosen Energiespeicherung in den Vordergrund. Die hohen prozesstechnischen Anforderungen spielen, im Vergleich zu sensibler und latenter Wärmespeicherung, eine immer mehr untergeordnete Rolle. **Im Gegenzug werden bei jeder Energiespeicherungstechnologie die anteiligen Investitionskosten je gespeicherter Energieeinheit mit größerer Periodendauer immer höher (durch die geringere Verwendung / Volllaststunden), und verschlechtern die Situation der zu speichernden Energie (Prozesswärme) gegenüber dem Einsatz von Primärenergie und führen zur Nichtverwendung von vorhanden Abwärmequellen.**

Die **Hauptmotivationspunkte** für die Entwicklung von thermochemischen Energiespeichern liegen (Steinmann, 2022):

- I. Ausgleich zeitlicher Diskrepanz: zur Speicherung von Sonnenenergie und Prozesswärme für den zeitlichen Versatz,
- II. Ausgleich lokaler Diskrepanz: sowie die Speicherung von lokal nicht nutzbarer Abwärme und dem Transport zu Energieverteilstationen oder –senken.
- III. Ausgleich von elektrischer Diskrepanz: Direkte und indirekte Elektrizitätsspeicher, sei es als Spitzenlastspeicher aus dem Netz oder als Dampfspeicher in Dampfkraftwerken.

Ad I) Speicherung zum Ausgleich zeitlicher Diskrepanz

Einige (sekundäre) Energiequellen stehen entweder nur diskontinuierlich zur Verfügung oder aber der Bedarf der Energiesenke ist nicht konstant, (Siehe dazu (Palenzuela, 2015, Schaub, Worner und Tamme, 2011) am Beispiel von Solarkraftwerken).

Zu diesem Zwecke können neben Regeneratoren (Massespeicher - meist basierend auf einer Kombination von hoher Masse und einer hohen Wärmekapazität) auch chemisch aktive Materialien verwendet werden, um durch die die (höhere) Reaktionsenthalpie, gegenüber der Wärmekapazitätsspeicher, Volumen und Masse des Regenerators zu reduzieren.

Folgende Anwendungen zeigen als Beispiele das Einsatzfeld von Regeneratoren im industriellen Umfeld:

- i) Hochofenprozess – Cowper Regeneratoren
- ii) Lichtbogenöfen - in der Feuerfestindustrie
- iii) Hubbalkenöfen in der Stahlindustrie
- iv) Regenerator der Glasswanne
- v) Regenerative thermische Nachverbrennungen (RTO)

Ad II) Speicherung zum Ausgleich lokaler Diskrepanz

Darüber hinaus werden manche Abwärmen im industriellen Umfeld, aufgrund von örtlichen Gegebenheiten, nicht weiterverwendet. Teils können die anfallenden Energiemengen, angesichts der Ablegenheit der Produktions- und Entsorgungsstandorte, nicht an entsprechende Abnehmer transportiert werden. Aus einer ökonomischen Betrachtung

2. Grundlagen - thermochemische Speicher

ergeben lange Fernwärmezuleitungen oder aber Leitungen für einen geringer Energiebedarf der Abnehmer keinen Sinn (Lävemann und Bayer, 2015).

Als Beispiel seien angeführt

- i) Quellen
 - a) Müllverbrennungen
 - b) Zementwerke
 - c) Metallindustrie
 - d) Etc.
- ii) Senken
 - a) Trocknungsprozesse für Milch, Getreide
 - b) Fernwärmern
 - c) Kleinsiedlungen
 - d) Etc.

Ad III) Speicherung zum Ausgleich von elektrischer Diskrepanz

Vor allem im Elektrizitätswesen kann sich aus den kurzfristigen Verbrauchsspitzen und -täler der Bedarf einer Kurzzeitspeicherung von Wasserdampf in Dampfkraftwerken ergeben. Für die Dampfspeicherung eignen sich Ruthsspeicher oder eben thermochemische Speicher auf einer Materialbasis von Hydroxiden oder Hydraten, welche sich bei entsprechenden Speichertemperatur auswählen lassen.

Die Vorzüge dieser kurzzeitigen Dampfspeicher können wie folgt beschrieben werden: für die schnellere Abdeckung von Last und konstantere Fahrweise des Dampfkessels. Dadurch wäre es möglich die beiden Komponenten Feuerung und Dampfkessel von dem System Dampfturbine mit Generator partiell zu entkoppeln. Diese Entkopplung trägt sowohl zur Flexibilisierung der Dampfkraftwerke als auch zur Schonung der Bauteile bei, (Doerte Laing et al., 2011, Cristina Prieto et al., 2018).

2.1.3 Detailbetrachtung TCS-Kreislauf

Felderhoff (Felderhoff, Urbanczyk und Peil, 2013) stellt den typischen Kreislauf eines thermochemischen Speichermediums anhand des spezifischen $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Systems, in Abbildung 2-14 dar:

- 1.) Startpunkt ist links unten, des kalten entladenen Speicherstoffes $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Stoffmenge 1 mol.
- 2.) Für ein Aufladen des Speichermediums muss es zuvor auf die Zersetzungstemperatur erwärmt werden. Dabei bedarf es 54 kJ/mol aus der Wärmequelle.
- 3.) Die chemische Reaktion läuft oberhalb des Gleichgewichtspunktes ab, dafür müssen 94,6 kJ/mol zugeführt werden.

2. Grundlagen - thermochemische Speicher

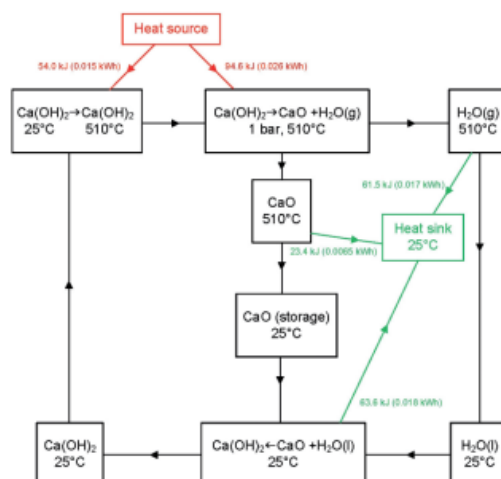


Abbildung 2-14: Kreislauf eines thermochemischen Speicherstoffes, auf Basis 1 mol Ca(OH)_2 (Felderhoff, Urbanczyk und Peil, 2013)

- 4.) Für das Aufladen wurden in Summe 148,5 kJ/mol benötigt, welche nun in 2 Stränge für die Speicherung aufgeteilt werden.
- 5.) **Strang 1** ist das heiße Speicherprodukt CaO mit der Temperatur der Zersetzungsreaktion. Für die Kühlung auf Lagertemperatur müssen 23,4 kJ/mol an die Wärmesenke abgegeben werden.
- 6.) **Strang 2** ist ein heißer Wasserdampfstrom ebenfalls auf dem Temperaturniveau der Zersetzung. Für die Kondensation und ebenso die Kühlung zur Lagerung werden 61,5 kJ/mol abgegeben.
- 7.) Von der aufgewendeten Energie für die Vorwärmung und Zersetzung von 148,5 kJ/mol wurden 84,9 kJ/mol (57 %) zur Herstellung der Lagerfähigkeit bereits durch Kühlung aus dem System abgezogen.
- 8.) Anschließend werden die beiden Speicherprodukte bei Raumtemperatur wieder zusammengeführt, und es werden 63,6 kJ/mol (43 %) freigesetzt, welche zur Wärmenutzung genutzt werden können. Und der Kreislauf kann wieder von Neuem beginnen.

Hinweis: Die Reaktionsenthalpie mit Wasserdampf wäre für die Entladung höher (siehe Abbildung 2-26), jedoch erhöht es den Aufwand der Dampfbereitstellung.

Natürlich kann die Vorwärmung und die Kühlung optimiert werden, es bleibt die Tatsache das der **Energieaufwand für die Beladung/Zersetzung mit 94,6 kJ/mol** nur zu **67 % für die Entladung/Energienutzung** verwendet werden kann. Zur **Energienutzung können aufgrund der unterschiedlichen Temperaturniveaus nur 63,4 kJ/mol** verwendet werden, (siehe Abschnitt 2.4 und ebenso Abbildung 2-22 und Abbildung 2-24).

2.2. Mögliche Materialpaarungen

Aus den genannten Einsatzbeispielen ergibt sich die Notwendigkeit, einer Speichertechnologie mit einer hohen Flexibilität in der Einsatztemperatur. Je nach Gleichgewichtstemperatur kann versucht werden die verwendeten Materialien nach

2. Grundlagen - thermochemische Speicher

Reaktionstypen zu klassifizieren. Ein Versuch wurde von (Kerskes et al., 2011) unternommen, dabei wurden Salzhydrate, Ammoniakate, Metallhydride, Metallhydroxide und Metallcarbonate unterschieden.

In Tabelle 2-1 wurde diese Einteilung übernommen, und mit der Reaktionsenthalpie bei T_{min} erweitert. Anschließend folgt eine Umrechnung der Reaktionsenthalpie bezogen auf massen- und volumsbasierte Größen. Die stoffspezifischen Eigenschaften wurden aus der HSC Chemistry®-Datenbank übernommen. Damit wird es möglich die Enthalpie in eine Energiedichte (gravimetrisch bzw. volumetrisch) zu wandeln. Diese Größen spielen bezüglich der Bewertung für Transport und Lagerung eine relevantere Rolle. **Auffällig ist die bezogen auf die Stoffmenge sehr geringe Reaktionsenthalpie des MgO/Mg(OH)₂-Systems gegenüber des Salzhydraten.** Durch die Betrachtung der Energiedichte wandelt sich dies, sodass im Temperaturbereich von **200-400 °C nur mehr Hydrid-Reaktionen** eine höhere Energiedichte besitzen. Für die Bewertung der Ammoniakate konnten keine verlässlichen Werte gefunden werden, und sind nur der Vollständigkeit halber aufgeführt.

Der Vergleich bleibt trotzdem unvollständig, da Reaktionsumsätze, notwendige Porositäten, Verunreinigungen etc. nicht berücksichtigt werden (diese Berücksichtigung würde in der oben definierten Speicherdichte münden).

Tabelle 2-1: Auswahl thermochemischer Reaktionen nach Reaktionstyp und Temperatur

Reaktions- typ	Reaktion	T-Bereich [°C]	T _{min} [°C]	Q			Q _{rel} im Vergleich zu Mg(OH) ₂		
				MJ/kmol	MJ/kg	MJ/m ³	Stoffmengen- basiert	massen- basiert	volums- basiert
Dehydratisierung von Salzhydraten									
	MgSO ₄ ·7H ₂ O=MgSO ₄ ·H ₂ O + 6H ₂ O	100-150	100	78,467	318	189,504	78%	-58%	-41%
	MgCl ₂ ·6H ₂ O=MgCl ₂ ·H ₂ O + 5H ₂ O	100-130	100	116,360	572	364,786	165%	-24%	14%
	CaCl ₂ ·6H ₂ O=CaCl ₂ ·H ₂ O + 5H ₂ O	150-200	150	68,050	311	181,649	55%	-59%	-43%
	CuSO ₄ ·5H ₂ O=CuSO ₄ ·H ₂ O + 4H ₂ O	120 – 160	120	64,867	260	113,649	48%	-66%	-64%
	CuSO ₄ ·H ₂ O=CuSO ₄ + H ₂ O	210 – 260	210	33,880	191		-23%	-75%	-100%
Deammonierung von Ammoniakaten anorganischer Chloride									
	CaCl ₂ ·8NH ₃ =CaCl ₂ ·4NH ₃ + 4NH ₃ (g)	25 – 100	25						
	CaCl ₂ ·4NH ₃ =CaCl ₂ ·2NH ₃ + 2NH ₃ (g)	40 – 120	40						
	MnCl ₂ ·6NH ₃ =MnCl ₂ ·2NH ₃ + 4NH ₃ (g)	40-160	40						
Thermische Dehydrierung von Metallhydriden									
	MgH ₂ =Mg + H ₂ (g)	200 – 400	200	78,594	2,986	2,059,313	79%	296%	545%
	Mg ₂ NiH ₄ =Mg ₂ Ni + 2H ₂ (g)	150 – 300	150						
Dehydratisierung von Metallhydroxiden									
	Mg(OH) ₂ =MgO + H ₂ O	250 – 350	250	43,961	754	319,401	0%	0%	0%
	Ca(OH) ₂ =CaO + H ₂ O	450 – 550	450	94,658	1,278	570,327	115%	69%	79%
	Ba(OH) ₂ =BaO + H ₂ O	700 – 800	700	171,679	1,002	222,656	291%	33%	-30%
	Ni(OH) ₂ =NiO+H ₂ O	50-200	100	6,780	73	17,836	-85%	-90%	-94%
	Zn(OH) ₂ =ZnO+H ₂ O	50-200	100	8,860	89	29,198	-80%	-88%	-91%
	Co(OH) ₂ =CoO+H ₂ O	50-200	100	21,115	227	63,156	-52%	-70%	-80%
	Fe(OH) ₂ =FeO+H ₂ O	50-200	100	22,913	255	74,993	-48%	-66%	-77%
	Cu(OH) ₂ =CuO+H ₂ O	100-300	150	13,304	136	40,489	-70%	-82%	-87%
	Sr(OH) ₂ =SrO+H ₂ O	1000-2000	1000	215,329	1,770	488,358	390%	135%	53%
Decarboxilierung von Metallcarbonaten									
	ZnCO ₃ =ZnO + CO ₂ (g)	100 – 150	100	68,464	546	124,150	56%	-28%	-61%
	MgCO ₃ =MgO + CO ₂ (g)	350 – 450	350	98,332	1,166	382,378	124%	55%	20%
	CaCO ₃ =CaO + CO ₂ (g)	850 – 950	850	166,583	1,664	614,150	279%	121%	92%

2.3. Materialsuche

Die ständig begleitende Frage nach dem optimalen Speichersystem, beschäftigte das Projekt von Anfang an. Die Methoden der Suche nach geeigneten Stoffpaaren für neuen Speichersystemen entwickelten sich, im Laufe der Projekte, weiter. Dabei wurde zu Beginn, im Zuge einer Sondierung, diverse Literatur im Rahmen einer Bachelorarbeit gesichtet und dokumentiert, anschließend mit HSC Chemistry® nachvollzogen. Daraus entwickelte sich die Notwendigkeit einer Datenbank, und mündete schlussendlich im Versuch einer automatischen Stoffpaarsuche mithilfe der Stoffdatenbank HSC Chemistry® und Matlab®.

2.3.1 Sondierung von bekannten Stoffpaaren

Herangehensweise und Idee

Es wurde versucht die, bis dahin, bekannten Literaturangaben in einer einheitlichen Reihung darzustellen. Dabei wurde eine Darstellung der Gleichgewichtstemperatur gegenüber der Speicherdichte [MJ/kg] gewählt.

Es wurden Hydrate, Hydroxide, Carbonate, Hydride und die Erwärmung von Wasser auf 100°C dargestellt. Die Ergebnisse wurden in (Felix Lipp, 2013) dargestellt und beschrieben.

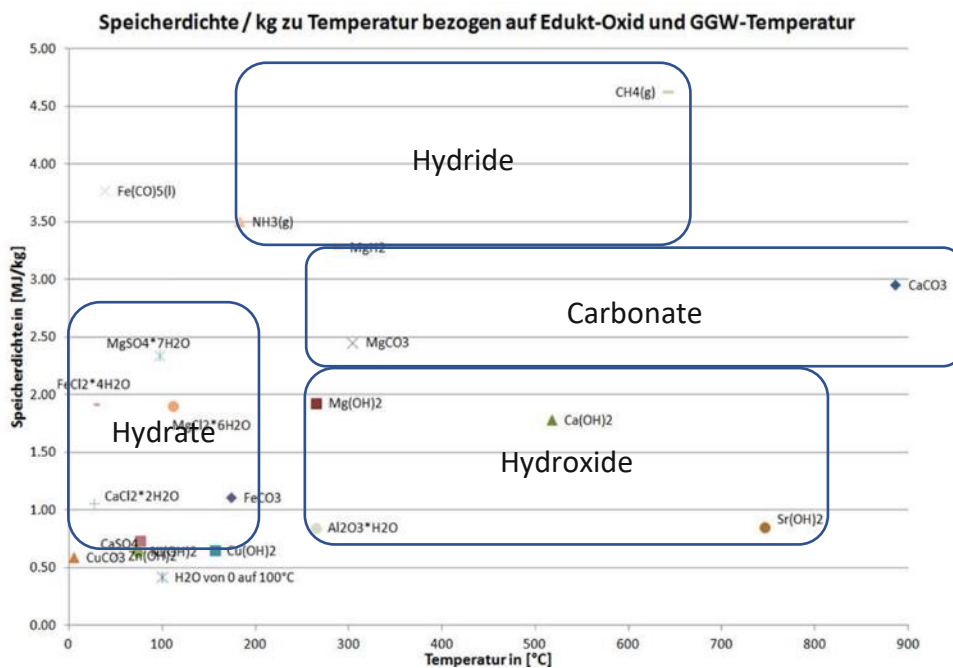


Abbildung 2-15: Vergleich der Speicherkapazitäten (Felix Lipp, 2013)

Wie in Abbildung 2-15 dargestellt, können die Speichersystem nach Art der Bindung bzw. des Reaktionspartner klassifiziert werden. Dabei fällt eine Steigerung der Speicherdichte je kg von Hydroxid- über Carbonat- hin zu Hydridreaktionen auf.

2.3.2 Materialdatenbank

Es entstand die Erkenntnis, dass in der gesichteten Literatur keine systematische Materialsuche an die Untersuchungen voran gegangen war, und weiters keine bekannte

2. Grundlagen - thermochemische Speicher

Datenbank existierte, die zu spezifischen Anwendungen, mit der Definition von Temperatur, Zyklendauer, Leistungsdichte, Druck etc. entsprechende Materialvorschläge machen konnte.

The screenshot displays the 'DTCM - Database for thermochemical materials' interface. At the top, the 'Allgemeine Reaktion' (General Reaction) section shows the reaction: $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg(OH)}_2$ at $T_G = 300 \text{ }^\circ\text{C}$. Below this, a table lists reaction IDs and their corresponding reactants and products.

R_A_ID	Edukt 1	Edukt 2	Produkt 1
1	CaO_1	H2O_1	Ca(OH)2_1
2	Ca(OH)2_1		CaO_1
5	MgO_1	H2O_1	Mg(OH)2_1

The bottom section of the interface shows detailed material properties and reaction parameters for the selected reaction. The 'Allgemeine Reaktion' tab is active, displaying the following data:

Property	Edukt 1	Edukt 2	Produkt 1	Produkt 2	Unit
dH B 0	-1	-242665,181	1	0	[kJ/kg]
dS B 0	-1	185891,229	1	0	[kJ/kgK]
A	47,485	6,78975296	100,055		[kJ/kg]
B	4,648	2,9819665	18,337		[kJ/kg]
C	-10,34	0,306787755	-25,255		[kJ/kg]
D	-0,268	0,08600098	-0,017		[kJ/kg]
Molmasse	40,304	18,0152	58,32		[kg/mol]
Dichte p	3580	0,00080376	2360		[kg/m ³]
Porosität	0,5	0,5	0,5		
Schüttdichte	1790	0,00040188	1180		

Below the material properties, the 'Reaktionsgrößen' (Reaction Parameters) section is visible, showing values for dH_R , dS_R , dG_R_0 , k , $\ln(k)$, T_{GWW} , Speicherdichte , and $\text{Vol. Speicherdichte}$.

Abbildung 2-16: Screenshot der Materialdatenbank

Im Rahmen der Projektarbeit ist somit die Idee einer umfassenden Materialdatenbank entstanden, in welcher sämtliche Reaktionssysteme mit ihren physikalischen Eigenschaften eingetragen werden sollten. Für interessant befundene Reaktionssysteme, werden die Versuchsergebnisse den jeweiligen Eintragungen zu geordnet. Dabei gibt es für jegliche Untersuchungen, Rubriken in denen die Erkenntnisse, die Ergebnisse und die Versuchsdurchführung dokumentiert werden.

Die entstandene Datenbank bedient sich Microsoft® ACCESS® als Speicher und einer Visual Basic Oberfläche, welche einfach um notwendige Rubriken und Karteien erweitert werden kann.

Das Ziel sollte eine, im Zuge der weiteren Forschungen umfassende Sammlung über sämtliche und mögliche thermochemischen Speichermaterialien und ihren Bedingungen sein.

Dafür ist es notwendig Erfahrungen von Recherchen zu Materialpaarungen zu sammeln, und in zusammengefasster Form abrufen zu können.

Schritt 1: aus Basis thermodynamischen Berechnungen, sollen mögliche Reaktionspartner und deren Randbedingungen zu finden und zu dokumentieren sein.

Schritt 2: aus Literatur und eigenen Versuchen die kinetischen Daten zu erfassen, wie schnell funktionieren Be- und Entladungsvorgang und unter welchen systemischen Voraussetzungen.

Schritt 3: Dokumentation der Anforderungen an den Prozess von Seiten der Energiequelle und –senke, an den Betrieb selbst und an die Sicherheitstechnik.

Schritt 4: Kennzahlen über Speicherdichte, Leistungsdichte und Kosten zu definieren.

2.3.3 Matlab & HSC

Aufbauend auf den Vorarbeiten entstand die Idee mittels Algorithmus bekannte Materialdatenbanken wie HSC Chemistry®, FactSage® und ASPEN® über externe Programmschnittstellen (DLL und CAPEOPEN) zu durchforsten und somit aus einer Vielzahl an möglichen Materialpaarungen, physikalisch und technisch sinnvolle reversible Reaktionssysteme zu suchen.

Dabei entwickelte sich im Zuge des Projektantrages „Solidheat Basic / FFG“ folgende Idee zur systematisierten Stoffpaarsuche (siehe Abbildung 2-17).

In 3 Teilschritten sollte ein Katalog an thermochemischen Stoffpaaren entwickelt werden:

- 1.) Automatisierte Durchforstung von einer Stoffdatenbank auf Basis funktionaler Gruppen.
- 2.) Charakterisierung der Suchergebnisse nach Eignung für thermochemische Speicherung, inklusiver Laboranalysen bezüglich Kinetik und Zyklenstabilität
- 3.) Ablage aller Suchergebnisse in einem Katalog / Datenbank, sowohl Positiv- als auch Negativergebnisse sollten inklusiver aller Analysenergebnisse dokumentiert werden

Tabelle 2-2: Ergebnis des Screenings aus HSC Chemistry® (Christian Aumeyr, 14. April 2014)

Reaktionspartner	Funktionale Gruppe	Stoffe
H ₂ O	„OH“ oder „H ₂ O“	597
CO ₂	„CO ₃ “ oder „C ₂ O ₄ “	100
SO ₂	„SO ₃ “ oder „SO ₄ “	175
NH ₃	„NH ₃ “ oder „NH ₄ “	10

Ad 1)

Mittels der Suche nach den funktionalen Gruppen (..OH, ..CO₃, ..SO₄, etc.), konnten eine Vielzahl an theoretisch möglichen Stoffpaaren aus der Datenbank HSC Chemistry® gefunden werden (siehe dazu Tabelle 2-2). Der Nachteil bzw. die Limitierung dieses Systems ist eine Beschränkung auf direkt reversible Prozesse. Aus einer theoretischen Überlegung heraus, müsste es auch möglich sein, Reversibilität über Zwischenschritte zu erreichen.

2. Grundlagen - thermochemische Speicher

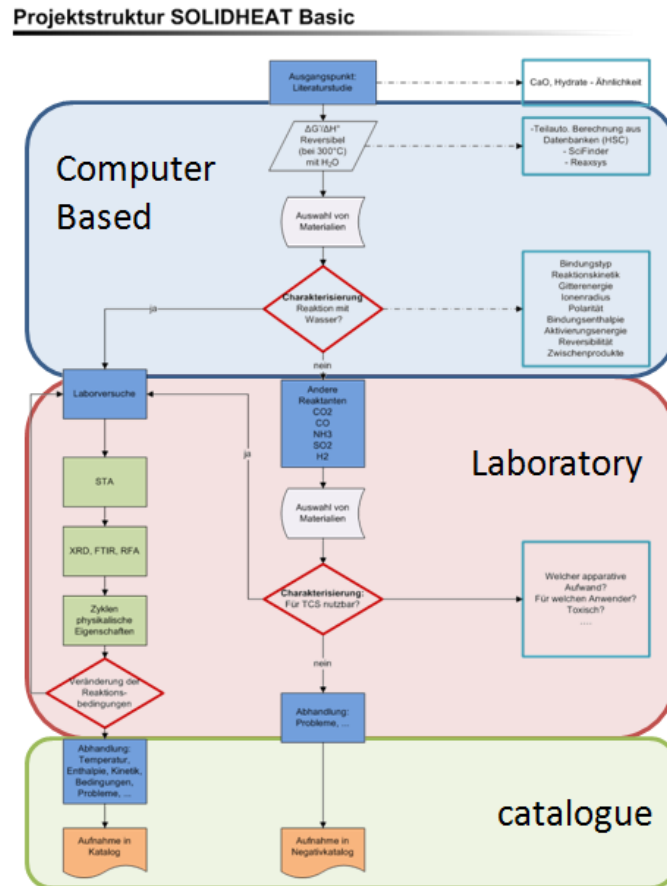


Abbildung 2-17: Ablauf (aus Projektantrag SH Basic)

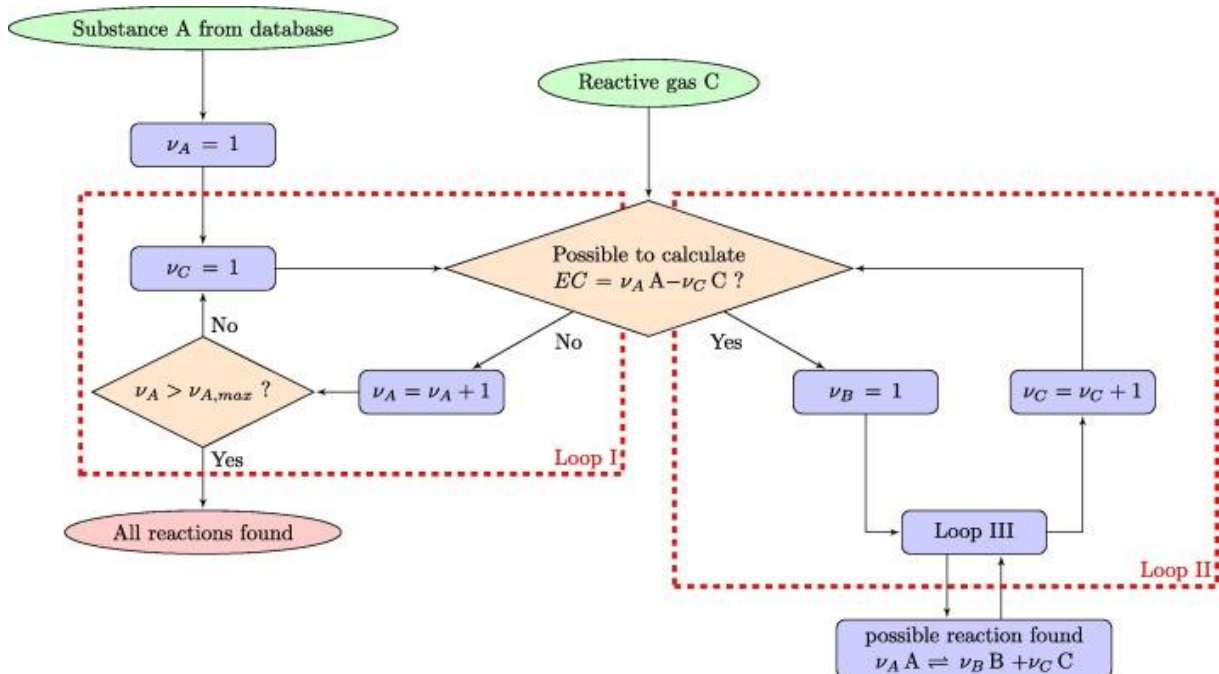


Abbildung 2-18: Ablauf (Markus Deutsch et al., 2016)

Diese Reaktionsnetzwerk-Möglichkeiten können mit der beschriebenen Methode nicht erfasst werden und wurden auch nicht, im Rahmen dieser Dissertation, näher beleuchtet.

2. Grundlagen - thermochemische Speicher

Das Projektteam (Markus Deutsch et al., 2016) entwickelte dazu einen Algorithmus auf Matlab®-Basis, welcher in Abbildung 2-18 dargestellt ist.

Daraus ergab sich folgendes Ergebnis, dargestellt in Abbildung 2-19, mit einer daraus resultierenden Erkenntnis:

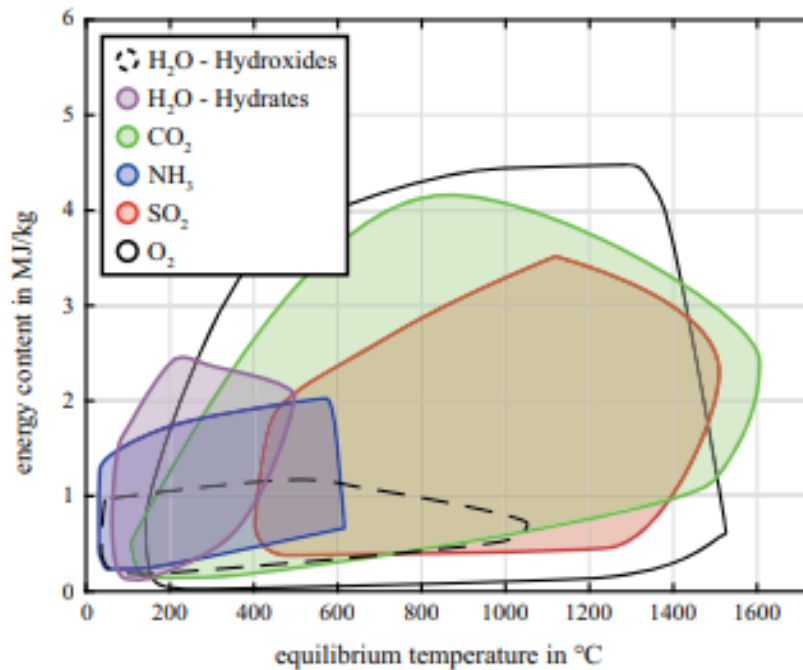


Abbildung 2-19: Ergebniszusammenfassung (Markus Deutsch et al., 2016)

- Die maximale Energiedichte bei einer Gleichgewichtstemperatur von 400 °C ist ca. 3 MJ/kg
- Die maximale Energiedichte von thermochemischen Speicherstoffen liegt bei ca. 4 MJ/kg bei Temperaturen kleiner 1000 °C. Dazu sind Oxid- oder Carbonatreaktionen nötig, (siehe Abbildung 2-20).

2.3.3.1 Detailliertere Betrachtung

Die Ergebnisse von (Markus Deutsch et al., 2016) haben die ursprünglichen möglichen Reaktionen von Tabelle 2-2 reduziert auf die in Tabelle 2-3 ersichtliche Anzahl.

Tabelle 2-3: Ergebnis des Screenings (Markus Deutsch et al., 2016)

REAKTIONSPARTNER	FUNKTIONALE GRUPPE	STOFFE
H ₂ O	„OH“ oder „H ₂ O“	553
CO ₂	„CO ₃ “ oder „C ₂ O ₄ “	40
SO ₂	„SO ₃ “ oder „SO ₄ “	26
NH ₃	„NH ₃ “ oder „NH ₄ “	39
O ₂	„O ₂ “	444

2. Grundlagen - thermochemische Speicher

Bei einer Darstellung aller einzelnen Reaktionen, kann man folgende Bereiche identifizieren (siehe dazu Abbildung 2-20):

- **Bereich 1:** im Rahmen dieser Arbeit gesuchtes thermochemisches Wärmespeichersystem
- **Bereich 2:** Reaktionen mit Wasser zu Hydroxiden und Hydraten
- **Bereich 3:** restliche Reaktionen mit CO₂, SO₂, NH₃, O₂

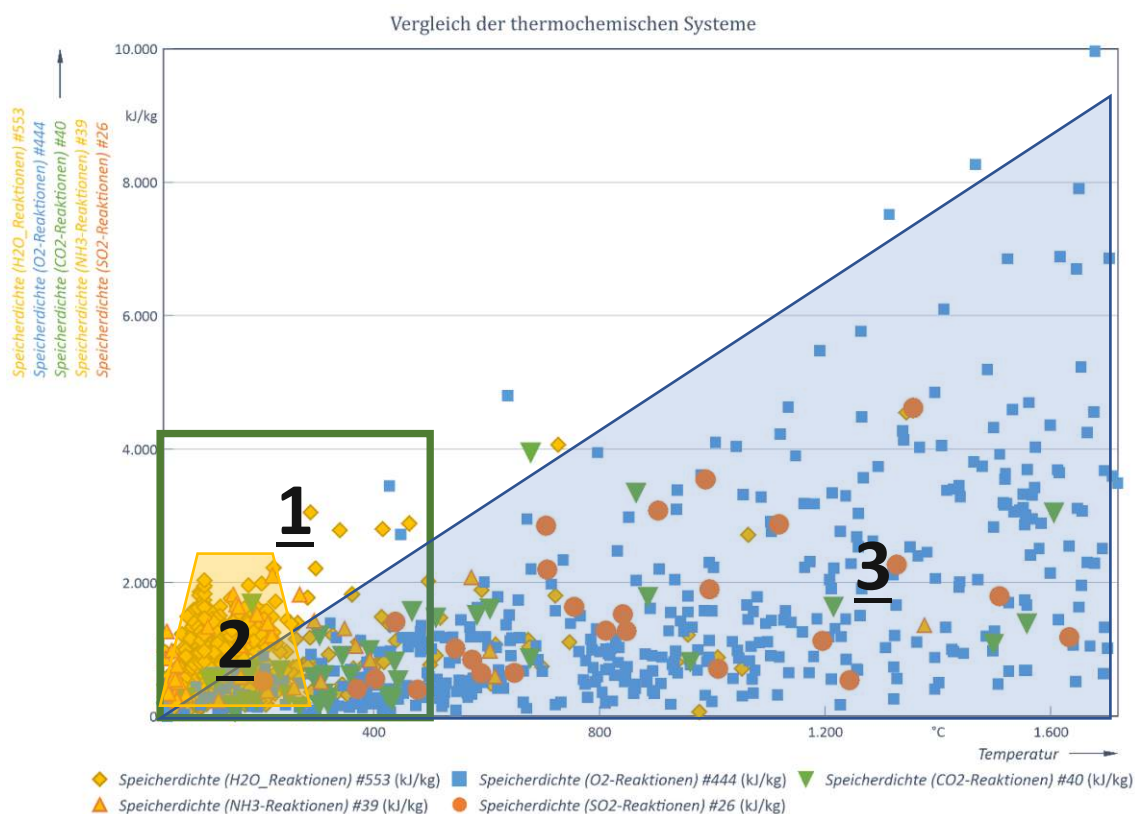


Abbildung 2-20: Reaktionsenthalpie in Abhängigkeit der Gleichgewichtstemperatur (Quelle: (Markus Deutsch et al., 2016), eigene Darstellung)

Dabei fällt eine erhöhte Ansammlung von Hydrationsreaktionen im Bereich 2 auf, welche im Vergleich zu 3 bei geringen Temperaturen bereits erhöhte Reaktionsenthalpien aufweisen, (siehe Abbildung 2-21).

2. Grundlagen - thermochemische Speicher

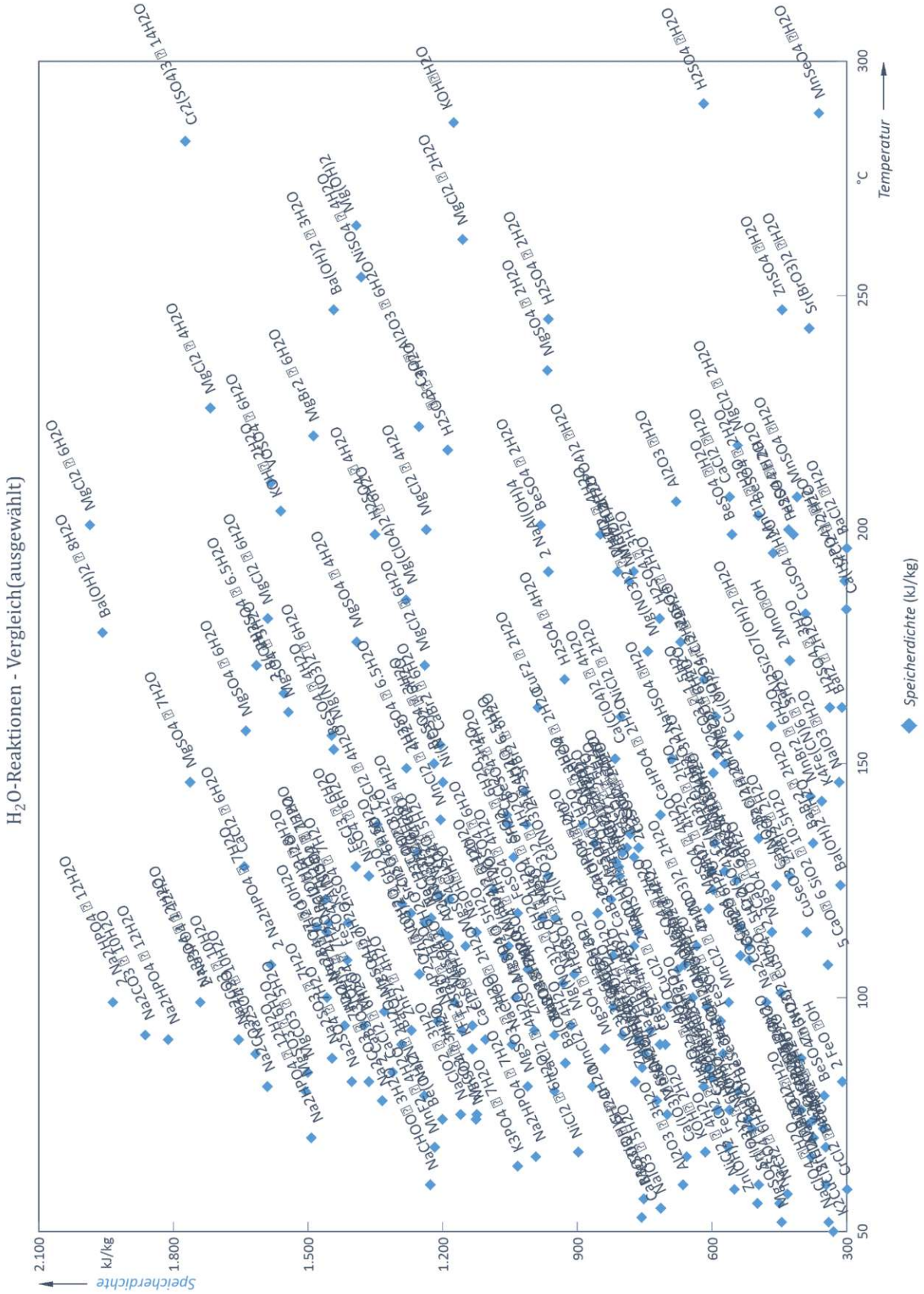


Abbildung 2-21: Reaktionsenthalpie in Abhängigkeit der Gleichgewichtstemperatur → BEREICH 2 (Quelle: (Markus Deutsch et al., 2016), eigene Darstellung)

2.4. Speichersysteme / Energiebilanz

Um ein besseres Verständnis für den Speicherkreislauf zu entwickeln, wurden in Anlehnung an Abbildung 2-22 mehrere Speichersysteme betrachtet und dargestellt.

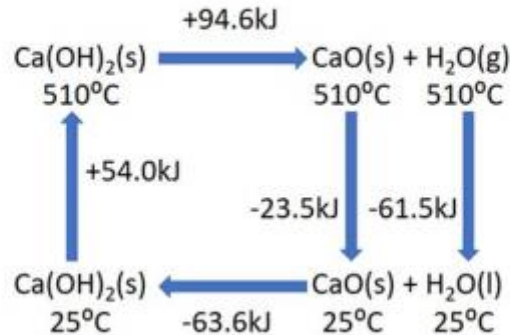
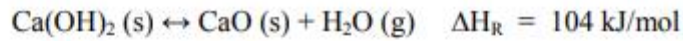


Figure 2. Energy storage/release process in a $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaO}$ system.

Abbildung 2-22: CaO-Kreislauf (Takham und Tippayawong, 2018)

Dabei fällt der nicht zu vernachlässigende Aufwand zum Vorwärmen und Kühlen der Medien zwischen den Zyklen auf. Eine ebenfalls ansprechende Darstellung ist von (Felderhoff, Urbanczyk und Peil, 2013) in Abbildung 2-23 zu sehen.

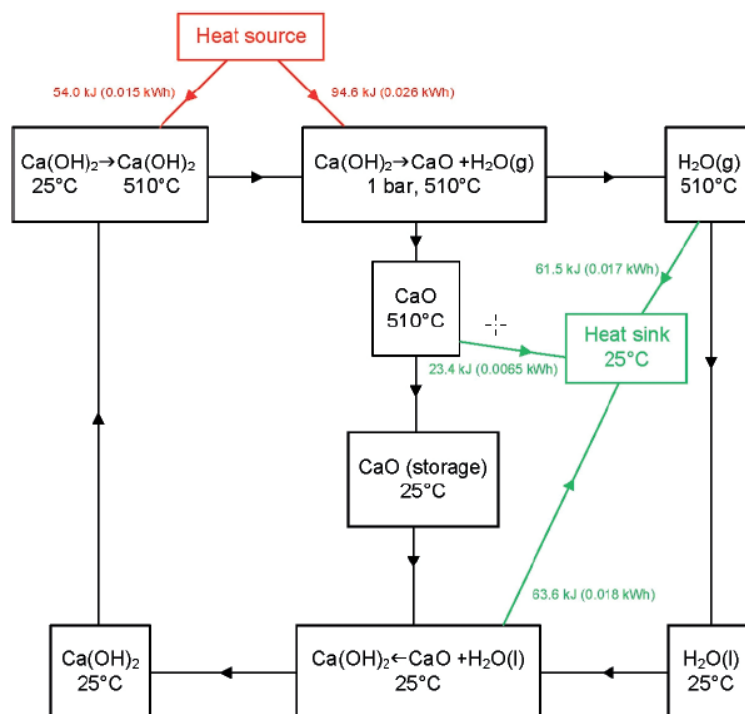


Abbildung 2-23: CaO-Kreislauf II (Felderhoff, Urbanczyk und Peil, 2013)

Dabei ist klar zu sehen, dass Systeme mit einem Phasenwechsel im Produkt (wie bei Wasser) eine deutliche höhere Gesamtkühlenergie als Aufheizenergie aufweisen, welche zu Lasten der Entladeenthalpie geht.

2. Grundlagen - thermochemische Speicher

Die beiden obigen Darstellungen wurden zum Anlass genommen, eine generelle Betrachtung über einen Speicherzyklus von diversen Systemen vorzunehmen und zu vergleichen. Dabei wurde eine ähnliche Darstellung gewählt inkl. Gesamtheiz- und Kühlenergieaufwände dargestellt.

Zum Vergleich der Systeme wurden folgende Rahmenbedingungen gesetzt:

- Temperatur der Entladung bei 80 °C
- Temperatur der Speicherung bei 100 K über der Gleichgewichtstemperatur
- Bei Umgebungsdruck = 1 bar
- Alle Angaben beziehen sich auf kJ/mol
- Stoffdatenbasis: HSC Chemistry®

In Abbildung 2-24 werden zusätzlich Angaben zu den Verhältnissen von Vorwärmung und Reaktionsenthalpie dargestellt. Zur Erklärung wurden die Verhältnisangaben nummeriert:

- 1.) Anteil der Reaktionsenthalpie an der Gesamtenergie für Vorwärmung und Ladevorgang.
- 2.) Anteil der Entladekapazität an der zur Verfügung stehenden Energie nach dem Laden.
- 3.) Verhältnis der Endladekapazität an der Ladereaktionsenthalpie.
- 4.) Bilanzfehler

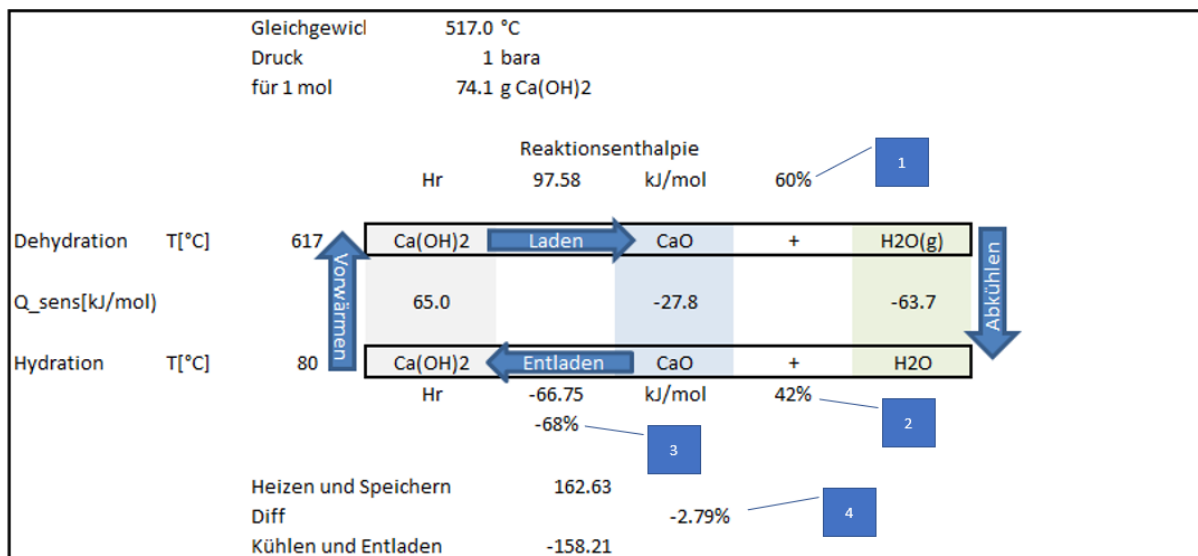


Abbildung 2-24: CaO-Kreislauf III (inkl. Legende)

2.4.1 System CaO/Ca(OH)₂

Während jeweils **oben und unten die Reaktionsenthalpien** der Lade- und Entladereaktion aufgeführt wurden, sind **zwischen den Reaktionsgleichungen die sensiblen Wärmemengen** für Vorwärmung und Abkühlung abgebildet.

Im folgenden soll die Lesart der Graphik erläutert werden:

2. Grundlagen - thermochemische Speicher

Ladevorgang

- i) Beginnend links unten mit der Vorwärmung des Kalkhydrates, werden 65 kJ/mol für die Aufheizung auf die Reaktionstemperatur benötigt.
- ii) Anschließend wird die Zersetzungsreaktion bei 617 °C ablaufen und dabei 97,6 kJ/mol aus der Wärmequelle erfordern.

Lagerung

- iii) Zur Lagerung müssen die entstehenden Substanzen auf Umgebungstemperatur abgekühlt werden. Dabei werden 27,8 kJ/mol an Kühlenergie bei CaO und 63,7 kJ/mol für H₂O frei, davon belaufen sich 22,8 kJ/mol auf die Abkühlung des Wasserdampfes und **40,9 kJ/mol entsprechen der latenten Wärmemenge** der Kondensation bei 100 °C. In Summe wird bei der Kühlung 41 % mehr Energie frei als bei der Vorwärmung nötig ist. Dieser Überschuss resultiert in einer geringeren Entladekapazität.

Entladung des Speichers

- iv) Zur Entladung werden Wasser und Calciumoxid gemischt, wobei 66,8 kJ/mol an eine Wärmesenke freigesetzt werden können, dies entspricht ca. 68 % der für den Ladeprozess eingesetzten Wärmemenge. (Anmerkung: Wasser wird hier flüssig zugesetzt)

In Anhang 6.4 befindet sich die Datengrundlage für die angeführten Kreisläufe.

2.4.2 System MgO/Mg(OH)₂

Dieselbe Vorgehensweise wurde auch für das Speichersystem MgO/Mg(OH)₂ angewandt. In Abbildung 2-25 wird der Kreislauf **mit Kondensation**, des entstehenden Wasserdampfes, gezeigt.

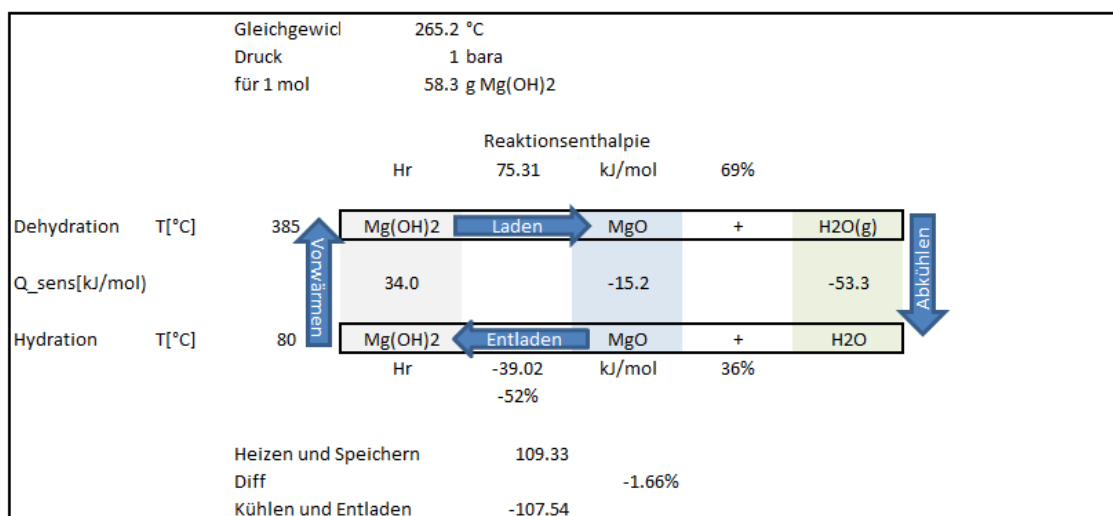


Abbildung 2-25: MgO-Reaktionssystem mit Phasenwechsel

2. Grundlagen - thermochemische Speicher

In Abbildung 2-26 wird zum Vergleich dasselbe Reaktionssystem **ohne Wasserkondensation**, bei 80 °C dargestellt, bei entsprechend geringerem Umgebungsdruck bzw. Partialdruck.

Im Vergleich der beiden Abbildungen, zeigt die Hydrationsreaktion mit Wasserdampf einen höhere Reaktionsenthalpie, und damit eine Verschiebung des oben nötigen Kondensationsenthalpie in die Entladereaktion. Dadurch fällt die Reaktionsenthalpie der Entladung um 7 % höher aus als die des Ladeprozesses, und der Anteil an der gesamten gespeicherten und zur Verfügung stehenden Energie inkl. kühlen, steigt von 36 auf 75 %.

Hier gilt es kritisch zu beachten, dass der Wasserdampf entweder gespeichert oder anderweitig (extern) zur Verfügung gestellt werden muss. Diese Verschiebung der Bilanzgrenze zeigt bei idealen äußeren Prozessbedingungen eine attraktivere Variante der thermochemischen Speicherung auf.

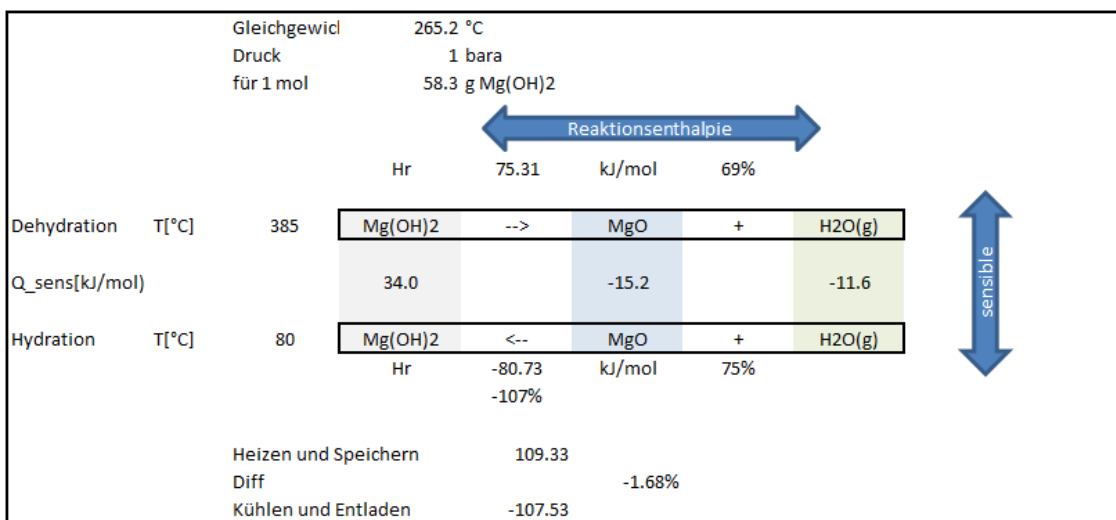


Abbildung 2-26: MgO-Reaktionssystem ohne Phasenwechsel

2.4.3 Vergleich der Systeme

Im Vergleich der oben genannten Systeme mit anderen thermochemischen Reaktion aus der Übergangsmetall- oder Carbonat – Gruppe (siehe Abbildung 2-27) wird **nur bei Kreisläufen mit einem Phasenwechsel** der Edukte (H₂O) **eine Reduktion** der Reaktionsenthalpie vom Lade- zum Entladezyklus sichtbar. Weiters kann man bei allen Systemen einen maximalen Anteil von 60-80 % der Reaktionsenthalpie im Vergleich zur Gesamtenergie für Lade- und Entladezyklus erkennen.

2. Grundlagen - thermochemische Speicher

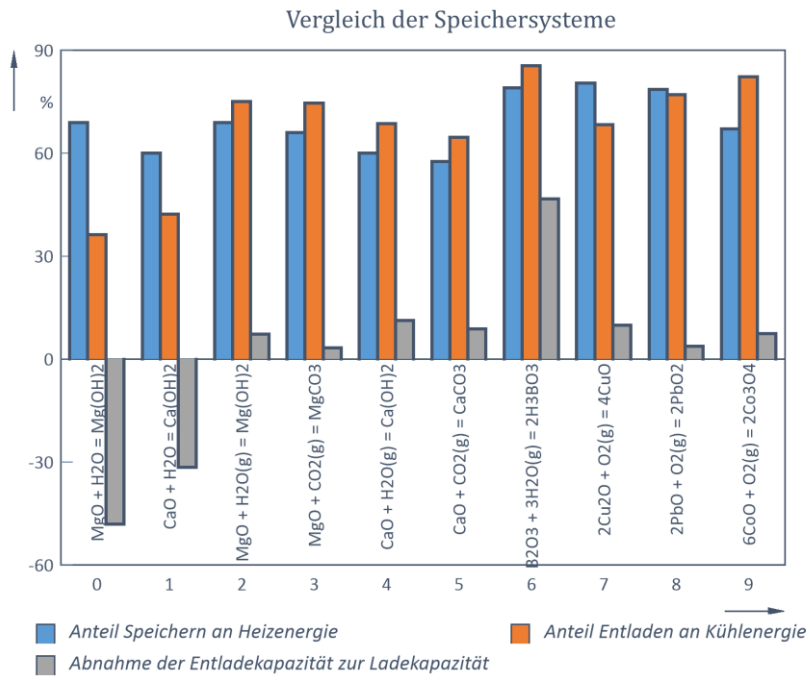


Abbildung 2-27: energetischer Vergleich der Speichersysteme

3. TCS – System MgO/Mg(OH)₂ - Theoretische Betrachtung

Einleitend soll in diesem Kapitel die Herstellung, das Vorkommen und die Namensgebung der Magnesiumverbindungen erläutert werden. Anschließend wird auf die bestehende Literatur zur Hydratation und Dehydratation von Magnesiumoxid eingegangen, im Speziellen auch auf die, bereits behandelte, Verwendung als thermochemischer Speicherstoff. Abschließend wird die Eignung von MgO als Speicherstoff auf Basis von Labor-Experimenten, zur chemischen Analyse, dem thermischen Verhalten und der Zyklenstabilität, diskutiert.

3.1. Einleitung, Vorkommen und Herstellung

Die natürlich vorkommenden und industriell verwendeten Magnesiumminerale als Carbonate, Hydroxide, Oxide und Chloride, werden wie in Tabelle 3-1 zusammengefasst:

Tabelle 3-1: Namensklärung

Namen	Chem. Formel	Andere Namen
Magnesit	MgCO ₃	Magnesiumcarbonat Bitterspat
Magnesia	MgO	Periklas Magnesiumoxid
Brucit	Mg(OH) ₂	Magnesiumhydroxid
Bischofit	MgCl ₂ ·6H ₂ O	Magnesiumchlorid-Hexahydrat

In Tabelle 3-2 wird auf die industriell verwendeten MgO-Modifikationen und deren industrieller Verwendung eingegangen.

Tabelle 3-2: Modifikationen von Magnesia

Modifikationen	Verwendung	Andere Namen
Kauster	Lebensmittelzusatz Dünge- und Futtermittel	Kaustisches, weichgebranntes Magnesia
Sintermagnesia	Feuerfest-Industrie	Totgebrannte Magnesia
Schmelzmagnesia	Feuerfest-Industrie	

Vorkommen

Magnesit ist eine natürlich vorkommende Modifikation von Magnesium und ist identisch mit Magnesiumcarbonat (MgCO₃). Neben Bischofit bildet es die Ausgangsbasis für die Herstellung von Magnesia.

Die weltweiten Magnesit Ressourcen werden auf ca. 13 Mrd. to geschätzt, bei einem jährlichen Verbrauch von 13 – 20 Mio. to.

Wie in Tabelle 3-3 gezeigt, befinden sich die größten Reserven in China, Nordkorea und Russland. Die größte Verwendung findet Magnesia als Feuerfestauskleidung in Form von Sintermagnesia, davon wird das Meiste in Asien verwendet, dies ist Tabelle 3-4 zu erkennen.

3. TCS – System MgO/Mg(OH)₂ - Theoretische Betrachtung

Bischofit wird, ähnlich der Kochsalz-Gewinnung, in einem Lösungsverfahren oder auch fest im Bergbau abgebaut. Weitere Quellen sind untertägige Laugen, in denen Bischofit in gelöster Form vorkommt, oder die Gewinnung aus Meerwasser, (Thomas Drnek, 2018).

Tabelle 3-3: Weltweite Vorkommen von Magnesit (Ian Wilson, 2013) Tabelle 3-4: Verbrauch pro Jahr von Magnesia (Thomas Drnek, 2018)

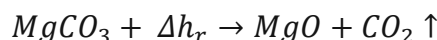
Magnesit - weltweite Ressourcen		
Quelle: Ian Wilson		
	in Mio. t	rel. %
China	3439	26%
Nordkorea	3000	23%
Russland	2745	21%
Slowakei	1240	10%
Brasilien	862	7%
Australien	628	5%
Andere	1086	8%
Total	13000	

Verwendung von Magnesia (Thomas Drnek)							
Region in 1.000t/a	Refractories	Refractories	Industrial	Agricultural	Others	Total	Total
	Sintermagnesia	Schmelzmagnesia	Kauster	Kauster	Kauster	Kauster	
Asien	4200	1400	1800	70	200	2070	7670 59%
Europa	2400	200	480	190	230	900	3500 27%
Nordamerika	400	100	170	80	90	340	840 6%
Südamerika	350	40	40	50	20	110	500 4%
Mittlerer Osten	80	5	85	5	10	100	185 1%
Ozeanien	60	15	70	20	10	100	175 1%
Afrika	30	10	35	5	10	50	90 1%
Total	7520	1770	2680	420	570	3670	12960
	58%	14%	21%	3%	4%	28%	

Herstellung

Wie oben angedeutet, wird in zwei Herstellungsrouten von Magnesia unterschieden. Die erste Route verwendet als Rohstoff **Magnesit** in einem thermischen Verfahren, und die Zweite nutzt **Bischofit** als Ausgangsstoff und einen Fällungsprozess.

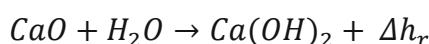
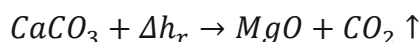
Die **Herstellung aus Magnesit** folgt der einfachen Kalzinierungsgleichung:



Es wird dabei Magnesit erhitzt, ab ca. 1000°C entweicht das CO₂ und Magnesia entsteht. Dieser Prozess erfolgt rein thermochemisch. Die Art und Weise der Kalzinierung entscheidet über das Endprodukt, dabei spielen der Reaktortyp bzw. das Ofenaggregat (Schachtofen, Drehrohrofen oder Etagenofen), die Temperatur und die Dauer eine entscheidende Rolle. Eine Sonderform von Magnesia ist das Schmelzmagnesia, welches im Elektrolichtbogenofen hergestellt wird.

Die **Gewinnung von Magnesia aus Bischofit**, wird als synthetischer Prozessroute bezeichnet und ist entsprechend komplexer. Dabei wird zuerst Brucit aus dem MgCl₂ durch einen nasschemischen Fällungsprozess mit Kalziumhydroxid gewonnen. Für die Gewinnung des Kalkhydrates wird ein Kalkstein-Kalzinierung vorgeschaltet, dabei kann auch Dolomit als Ca-Quelle verwendet werden, (Thomas Drnek, 2018).

Beim Einrühren von Kalkhydrat in das aufbereitete Meerwasser wird Magnesiumhydroxid ausgefällt und das entstehende Kalziumchlorid geht in Lösung. Anschließend wird die sich bildende Magnesiumhydroxid-Suspension eingedickt und filtriert bevor es in einem Etagenofen getrocknet und anschließend kalziniert wird. Es entsteht dabei Magnesia-Kauster, welcher anschließend weiter zur Sinter- oder Schmelzmagnesia verarbeitet werden kann.



3. TCS – System MgO/Mg(OH)₂ - Theoretische Betrachtung

In Abbildung 3-1 wird der synthetische Prozess schematisch abgebildet. In der ersten Zeile wird die Entnahme von Meerwasser (links) und die Kalziumhydroxid-Gewinnung (rechts) beschrieben, (Quelle: www.premierpericlase.com).

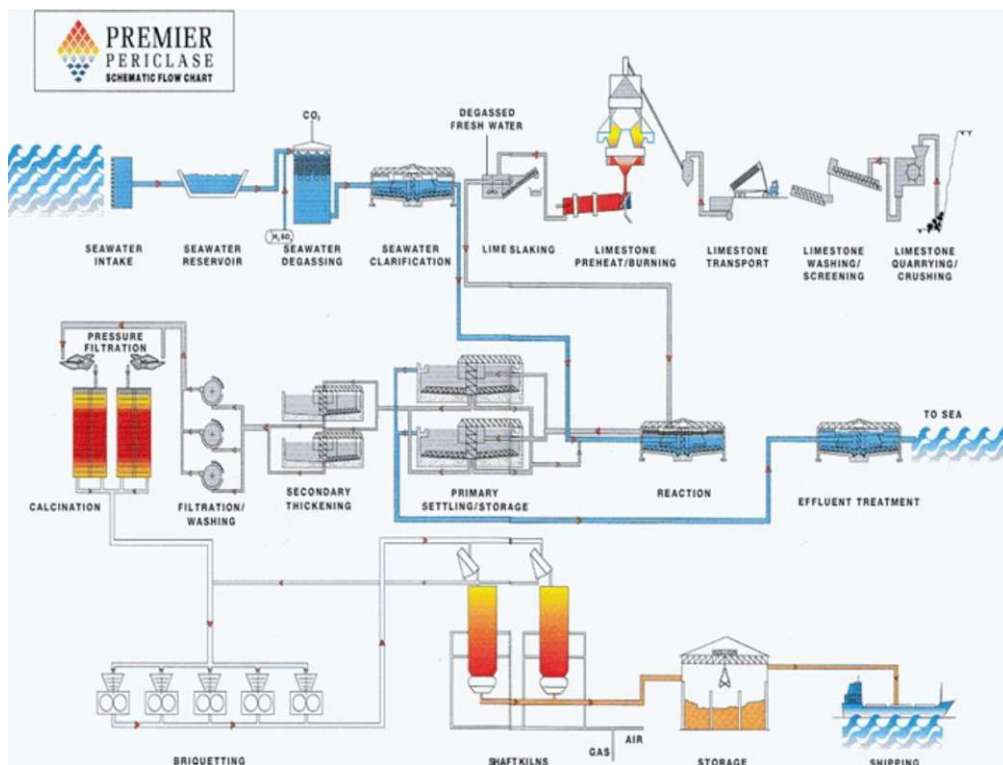
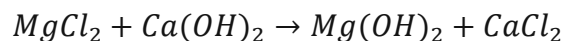
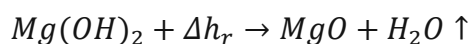


Abbildung 3-1: Synthetischer Prozess zur Gewinnung von Magnesia aus Bischofite (www.premierpericlase.com)

In der 2. Zeile sieht man mittig den Fällungsprozess mit anschließender Sedimentation und Filtration.



Links davon wird die Kalzinierung im Etagenofen dargestellt.



In der 3. Zeile sieht man die Kauster-Brikkettierung, inklusiver anschließender Prozessierung zu Sintermagnesia im Schachtofen.

3.2. Warum Magnesiumoxid als TCS?

Ein reversibler Speicherstoff muss sich vorerst durch zwei Eigenschaften auszeichnen:

1. *Hohe Reaktionsenthalpie pro Volums- bzw. Masseneinheit*
2. *Geringe Gleichgewichtstemperatur.*

Diese beiden Ausprägungen stehen hinter der grundsätzlichen Idee, der Verwendung des MgO-Systems. Für die thermochemische Energiespeicherung ist die relativ hohe Reaktionsenthalpie für eine reversible Reaktion mit 80 kJ/mol bzw. ~ 2 MJ/kg und die niedrige Temperatur zur Dehydratation (Ladung) bei ca. 350-400 °C von Interesse. Als Vergleich die beschriebene Reaktionsenthalpie stellt aber nur ca. 5 % des Heizwertes eines fossilen Brennstoff (Diesel 40 MJ/kg) dar.

Die nötigen Temperaturen für die Dehydratation, sind häufig in der Industrie als Abwärmequellen vorhanden, da hier eine rentable Nutzung, zur Verstromung oder zur Vorwärmung anderer Prozesse, meist nicht mehr gegeben ist, oder aber die Prozesse dermaßen instationär sind, dass keine kontinuierliche Abwärmenutzung betrieben werden kann (z.B.: ein Klinkerkühler im Zementwerk bis 600 °C). Genau in diesem Punkt kann Magnesiumoxid kalziniert werden und in Folge somit Energie gespeichert werden.

Weiters weist Magnesium, wie oben gezeigt, eine hohe weltweite Verfügbarkeit auf, und ist demnach ein kostengünstiges Produkt, das für die Energiespeicherung in hohe Mengen zur Verfügung steht. Ebenso dürfte die Entsorgung bzw. die Wiederaufbereitung dieses anorganischen Stoffes in der Industrie keine Probleme verursachen.

3.3. Welche Ziele werden verfolgt?

Für eine hohe Akzeptanz und eine technisch gute Umsetzbarkeit, werden an einen thermochemischen Speicherstoff folgende Erwartungen gestellt:

1. *Eine schnelle Reaktionskinetik*
 - i) Durch eine *schnellere Reaktion* kann zum Erreichen einer gewünschten Leistung eine *geringere* Masse pro Zeiteinheit genutzt werden. Die Kennzahl wäre ein Leistungsgewicht, ausgedrückt in W/kg. Dadurch können zur Freisetzung der Energieeinheit/Zeit die Apparatevolumina klein ausfallen, und die nötige Energiemenge wird über den Durchsatz bestimmt. Das reduziert den Investitionsaufwand, und eine geringe Aufstellungsfläche erhöht die Möglichkeiten der Anwendung in bestehender Industrie.
2. *Eine vollständige Umsetzung*
 - i) Ein *hoher Umsatz* reduziert den im Kreislauf befindlichen Materialstrom für die Speicherung und Entladung einer Energieeinheit, und begrenzt den Transportaufwand des ohnehin durch die vergleichsweise geringen Reaktionsenthalpien hohen Kreislaufstromes pro Energieeinheit.
3. *Eine hohe Zyklenstabilität*
 - i) Eine *häufige Verwendung* in vielen aufeinander folgenden Zyklen, kann die Kosten für die Gewinnung bzw. Reaktivierung pro Anwendung reduzieren. Dadurch muss ein geeigneter Stoff viele Male nach seiner Gewinnung verwendet werden können, bevor dieser entsorgt wird. Vielmehr noch muss ein Stoff nach erkennbarer Degradation einfach reaktivierbar sein, um eine Entstorgung und eine aufwändige Herstellung zu ersetzen.
 - ii) Durch eine hohe Wiederverwendungsrate ist es andererseits auch möglich, die Stoffe durch eine *aufwendigere Herstellung* zu optimieren und geeignete Ausgangsstoffe (Precursor) mit höheren Preisen zu verwenden.

3.4. Chemisch-physikalische Eigenschaften für TCS³

Für die oben benannten Eigenschaften, müssen folgende Partikel-Charakteristiken genauer beleuchtet werden:

3.4.1 Spezifische Oberfläche / Struktur und Kristallitgrößen

Zu Beginn der Entwicklung lag das Hauptaugenmerk auf der Korngröße und, entsprechend damit einhergehenden, auf der spezifischen Oberfläche. Es wurden Materialien MgO und CaO von bekannten Laborbedarfshändlern beschafft. Im Vergleich der beiden Ausgangsstoffe konnte eine ungleiche Charakteristik festgestellt werden: Während beide Stoffe von der Form und auch im Periodensystem sehr ähneln, reagiert nur CaO mit Wasser heftig zu Calciumhydroxid. Eine Reaktion von MgO **mit Wasser** war weder optisch sichtbar noch nach einer Trocknung des Materials gravimetrisch messbar. Die Reaktion **mit Wasserdampf** war signifikant besser, jedoch noch immer nicht von einer schnellen Reaktion begleitet. Basierend auf den ersten Ergebnissen wurden erste Versuchsstände für gas- und flüssig Phasen Experimente entwickelt (siehe Kapitel 4).

Im Laufe der weiteren Tätigkeiten wurden auch Kalzinierungs- und Dehydrationsversuche mit **Precursoren** wie Mg(OH)₂ und MgCO₃ durchgeführt, dabei wurde eine Beeinflussung der anschließenden Hydrationsversuche festgestellt, teils konnten schnellere Reaktionen beobachtet werden.

In einem nächsten Schritt wurde versucht die Materialcharakteristik systematischer anzugehen. Dabei konnte einerseits ein bekannter österreichischer Feuerfest-Hersteller für die Mitwirkung am Projekt gewonnen werden, weiters wurden einige sogenannte Nanomaterialien von USnano und iolitec, welche eine mittlere Korngröße (d_{50}) von < 50 nm aufwiesen, bestellt.

Während der Industriepartner auf die für die Charakteristik entscheidende Herstellungsrouten hinwies, konnten im Labor erste Analysen hinsichtlich spezifischer Oberfläche, chemischer Zusammensetzung und Rasterelektronenmikroskopaufnahmen durchgeführt werden.

Es wurden 4 Proben aus dem industriellen Herstellungsprozess plus der Nanomaterialien in einer Analysenserie verglichen. Wobei die Proben RHI1, RHI2 und RHI3 aus der jeweiligen Charge einer 100 to MgCO₃-Kalzinierung entstammen und RHI4 aus einer Laborkaustierung von Mg(OH)₂ entsprang.

Zuerst wurden die spezifischen Oberflächen der Ausgangsstoffe verglichen (Tabelle 3-5), wobei im Vergleich der BET-Oberflächen (Brunauer, Emmet und Teller, 1938) die bekannten Literaturwerten (Liu et al., 2007) mit den oben spezifizierten Proben nicht erreicht werden konnten. Die SSA⁴ der vorliegenden Proben war in einem Bereich von 12 ÷ 50 m²/g, wobei bei

³ Die folgenden Analysen wurden im Zuge des Projektes Solidheat Basic unter der Mitwirkung des IAS-TU-Wien (Hr. Aumeyr) durchgeführt.

⁴ SSA: specific surface area

3. TCS – System MgO/Mg(OH)₂ - Theoretische Betrachtung

Liu et al. von Oberflächen bis zu 158 m²/g bei einer Kalzinierungstemperatur von 500 °C berichtet wurde.

Tabelle 3-5: BET-Analysen der verschiedenen Ausgangsmaterialien in (APS⁵ und SSA⁶)

	APS	SSA	MgO
	[nm]	[m ³ /g]	[%]
sigmaaldrich	50	50-80	
US nano	50	20-50	99,95
iolitec	35	>50	99,9
RHI 1		22	>90%
RHI 2		34	>90%
RHI 3		23	>90%
RHI 4		12	>90%
Liu et al 500°C		158	98
Liu et al 600°C		117	98

Neben einem ersten Einblick in die Varianz der Oberflächen, allein durch die unterschiedliche Herstellungshistorie, konnte mit Liu et al. auch eine deutliche Temperaturabhängigkeit der spezifischen Oberfläche gezeigt werden (siehe Abbildung 3-2).

Weiters beschreibt Liu et al. (Abbildung 3-2) eine ähnliche erreichbaren Oberfläche bei 2 MgCO₃-stämmigen Ausgangsprodukten. Dabei werden die Versuche mit einem „natural“, eine natürliche Magnesitquelle aus einem australischen Bergbau, und mit einem synthetischen „basic“-Material in AR⁷-Qualität aus einem Mg-Carbonat/Hydratmischkristall ((4MgCO₃·Mg(OH)₂·4H₂O)) durchgeführt.

calcination temperatur	SSA [m ² /g]	
	natural	basic
0	2,25	34,5
500		158,8
600	104,2	117,7
700	71,1	80,46
800	43,6	49,37
900	32,5	50,9
1000	13,3	40,8

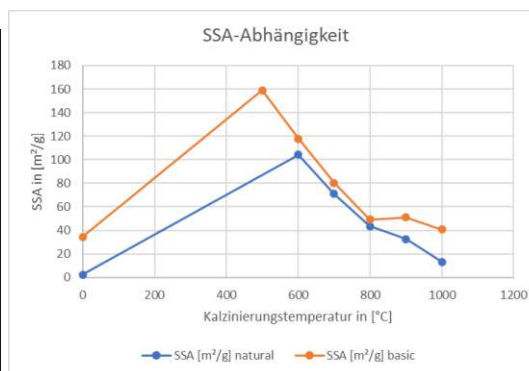


Abbildung 3-2: Spezifische Oberfläche in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur (0°C entspricht dem Ausgangsstoff / natural = 80 % MgO aus Magnesit / basic = 98 % aus AR-grade MgCO₃) (Liu et al., 2007)

Aus dem ersten Vergleich der Materialien und auch angeführter Literatur lässt sich schließen, dass durch eine sehr geringe Brenntemperatur, nur knapp über den Gleichgewichtspunkt, die synthetische Herstellung eines Magnesiumoxides, mit einer ausreichend hohen Oberfläche

⁵ APS: average particle size

⁶ SSA: specific surface area

⁷ AR: Analytical reagent

3. TCS – System MgO/Mg(OH)₂ - Theoretische Betrachtung

für hohe Reaktionsumsätze ermöglicht werden kann. Weiters erscheint die „basic“-Probe ab 800 °C eine stabile Oberfläche aufzuweisen, da die SSA einen konstanten Wert von ~40-50 m²/g erreicht.

Anschließend erfolgte eine detailliertere Analyse der Verteilung der Oberfläche bezogen auf die Porengröße, nach der BJH-Methode (Barrett, Joyner und Halenda, 1951). In Abbildung 3-3 wird dabei eine Analyse der Mesoporen (2 ÷ 50 nm nach IUPAC-Klassifikation (ROUQUEROL, 1994)) gezeigt.

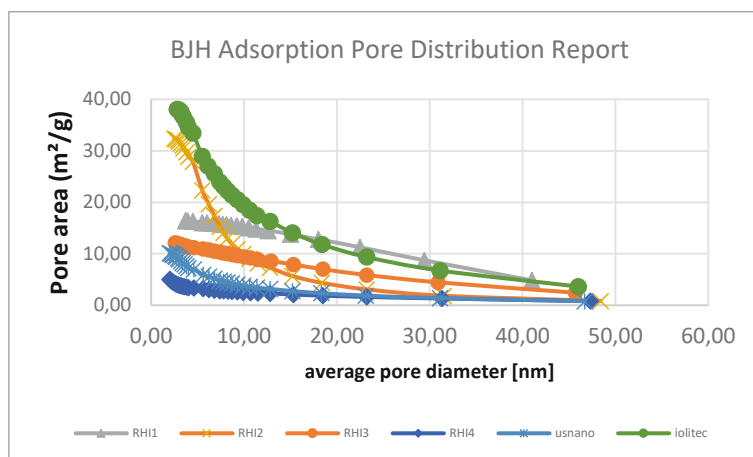


Abbildung 3-3: Porengrößenverteilung nach BJH

Dabei zeigt sich vor allem ein deutlicher Unterschied in dem kleineren Bereich der Mesoporen (< 10 nm). Es ist eine deutlich höhere spezifische Oberfläche bei den Proben aus RH2 und iolitec zu erkennen. In weiterer Folge wurden die Oberflächen-Untersuchungen einer t-plot-Analyse unterzogen und auf deren Verteilung von Mikro- und Mesoporen (external surface) geprüft. Dabei zeigt sich in Abbildung 3-4, dass die weiteren Proben auch keinen höheren Anteil an Mikroporen haben. (Lange et al., 2014)

Jedoch ist auch ersichtlich, dass die Nanomaterialien (Usnano und iolitec) eine etwa doppelt so hohen Mikroporenanteil aufweisen, als die Proben des Feuerfestherstellers.

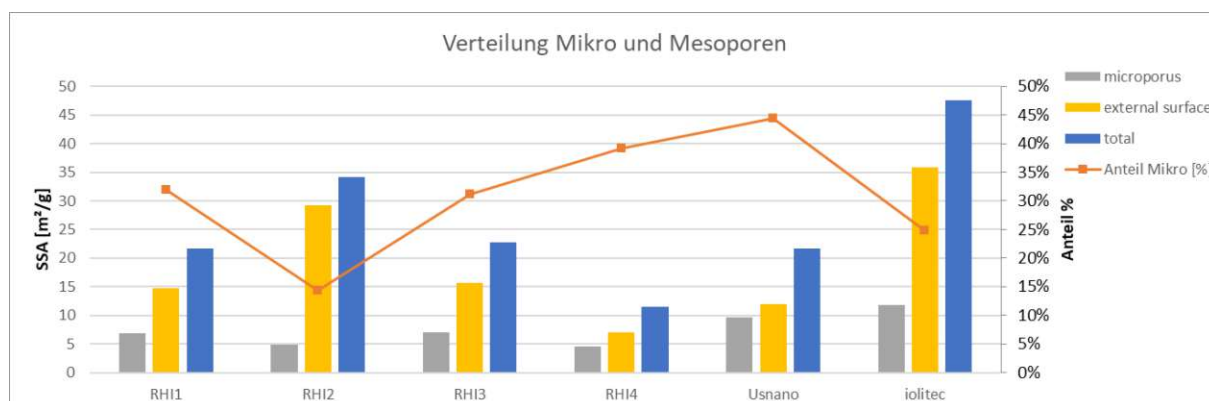


Abbildung 3-4: Vergleich der Mikro- und Mesoporen (t-plot)

Um diese Ergebnisse besser interpretieren zu können, wurden Hydrationsversuche mit 10 g der entsprechenden Magnesiumoxidprobe im Becherglas bei 70 °C durchgeführt. In zwei Versuchsreihen wurden die Materialien bei Vorlage von 40 ml Wasser und bei Vorlage von

3. TCS – System MgO/Mg(OH)₂ - Theoretische Betrachtung

40 ml Wasser mit 10 % Zitronensäure verglichen, nach einer Methode von (Bonar Marbun, 2006).

In Abbildung 3-5 werden die erreichten Maximaltemperaturen dargestellt, und dabei zeigen sich andere Ergebnisse als aus der BET-Analyse erwartbar wären:

- a) **Keine Abhängigkeit von der Gesamtoberfläche**
 - i) Ansonsten müsste RHI2 höhere Maximaltemperaturen entwickeln, und Iolitec höhere Werte als USnano entwickeln.
- b) **Geringe Abhängigkeit von der Mikroporenfläche**
 - i) Obwohl USnano und Iolitec mit einer mikroporösen Oberfläche von ~10 m²/g eine hohe Temperaturerhöhung entwickeln, kann, im Vergleich, auch RHI4 ein hohes dT entfalten. RHI4 besitzt im Vergleich aber die geringste Gesamt- und mikroporöse Oberfläche.
- c) **Kein Einfluss der 10-prozentigen Zitronensäure**
 - i) Die Auswirkungen der Zitronensäure beeinflussen die Maximaltemperatur im Vergleich negativ und die Säure kann die Reaktion auch nicht beschleunigen.

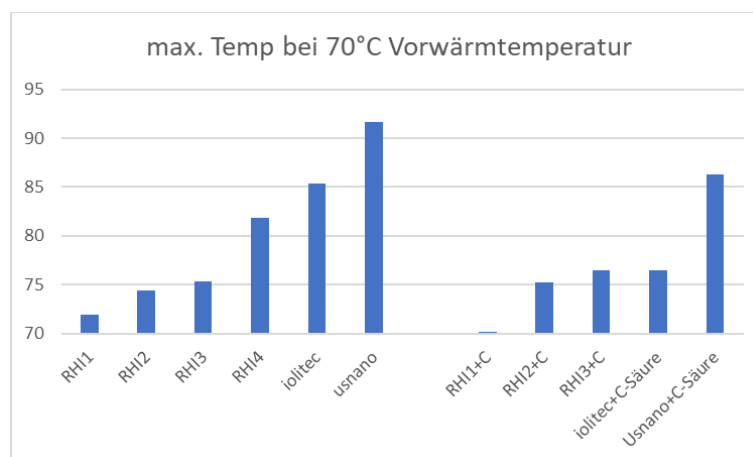


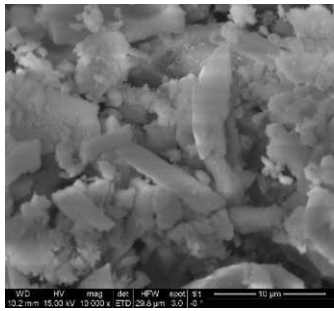
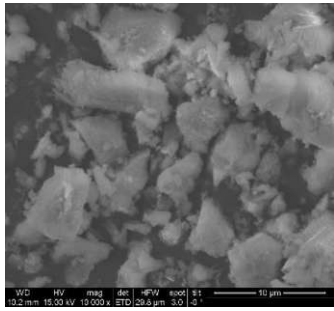
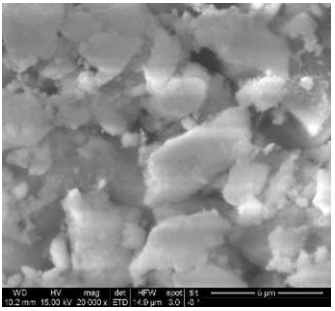
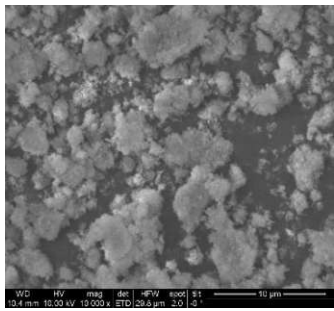
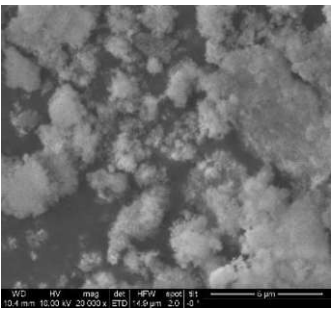
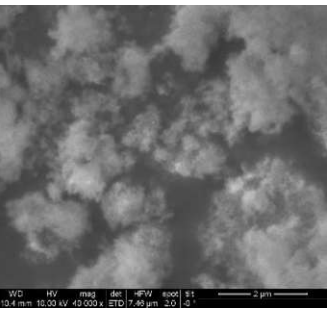
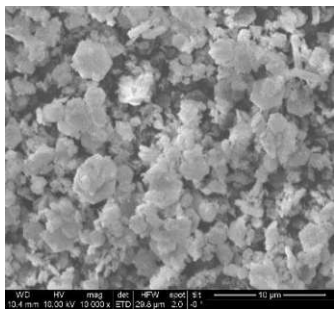
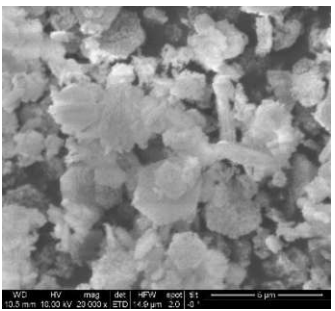
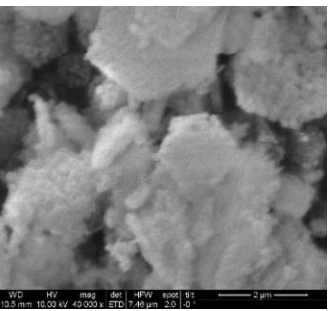
Abbildung 3-5: Maximaltemperaturen nach Hydrationsversuchen im Becherglas bei 40ml Wasser und 10g Edukt

Anschließend folgte eine Untersuchung am Rasterelektronenmikroskop, mithilfe der SEM-Aufnahmen sollten die unterschiedlichen Pulver verglichen werden, und in Relation mit den Aufnahmen von (Liu et al., 2007) gesetzt werden. Es wurden meist 3 Aufnahmen in den Vergrößerungen 10 K, 20 K und 40 K durchgeführt, diese sind in Tabelle 3-6 und Tabelle 3-7 dargestellt. Wie bereits oben beschrieben stammt RHI1-3 aus einer MgCO₃ – Kalzinierung und RHI4 aus einer Kaustierung im Labor von Brucit (Mg(OH)₂). Dieser Unterschied ist auch deutlich in den Bildern zu sehen.

RHI1 und RHI2 wirken auf den Bildern als sehr kompakte Körner, im Gegensatz zu RHI3 welches eher „schneeartig“, mit feinsten Kristallen erscheint. Während in den Magnesitstämmigen Proben, Plättchen ohne erkennbare Form und sehr feine Pulver zu sehen sind, sind in RHI4 deutlich die hexagonalen Brucit-Plättchen des Ausgangsstoffes zusehen. Daraus lässt sich eine geringe Kaustierungstemperatur des Mg(OH)₂ ableiten, da diese hexagonalen Plättchen weitgehend bestehen blieben.

3. TCS – System MgO/Mg(OH)₂ - Theoretische Betrachtung

Tabelle 3-6: SEM – Aufnahmen I

Vergrößerung	10 K	20 K	40 K
RHI1			
RHI2			
RHI3			
RHI4			

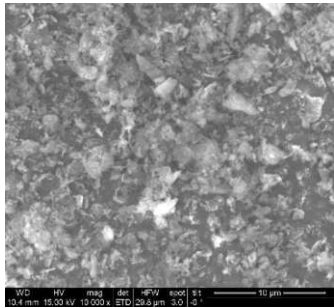
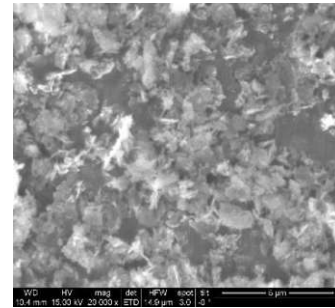
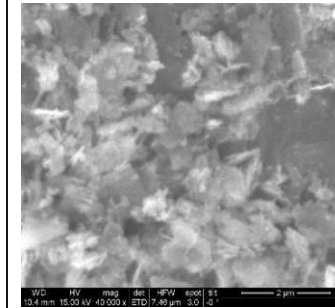

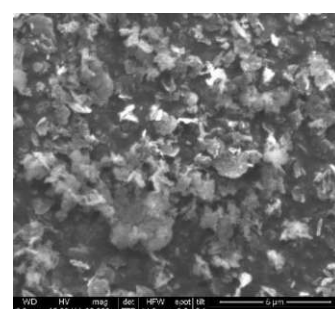
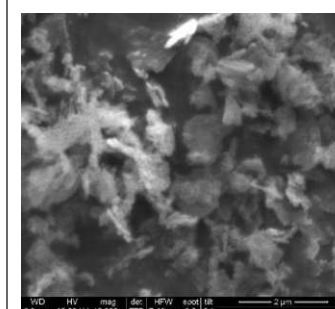
Wenn RHI2 die höchste spezifische Oberfläche besitzt, RHI3 das optisch feinste und somit vergleichbarste Pulver mit den Nanomaterialien darstellt, aber RHI4 am nächsten bei den Becherglasversuchen an die Maximaltemperatur der Nanopulvern kommt. Kann daraus abgeleitet werden, **dass die hexagonale Brucit-stämmige Struktur den größten Einfluss auf die Reaktionsfähigkeit der Magnesia hat.**

Die Aufnahmen von USnano und iolitec in Tabelle 3-7, sind deutlich unterschiedlich zu den RHI-Proben, aber auch hier lassen sich keine regelmäßigen Kristalle beobachten. Am ehesten hat die Probe RHI3 eine Ähnlichkeit mit den Nanopulvern, da diese auf den Bildern sehr

3. TCS – System MgO/Mg(OH)₂ - Theoretische Betrachtung

feinkörnig wirkt. Beide Nanomaterialien weisen eine schwer definierbare Struktur in den Aufnahmen auf, aber im Vergleich zu oben kann man eine „flakes“-artige Erscheinung feststellen.

Tabelle 3-7: SEM – Aufnahmen II

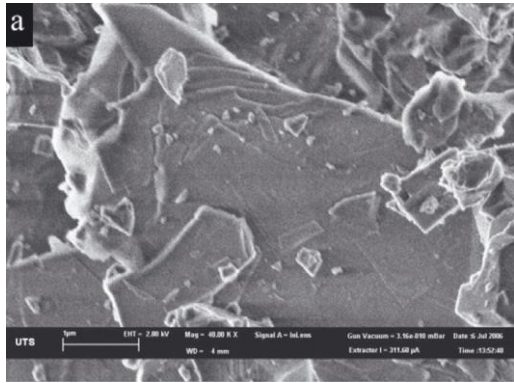
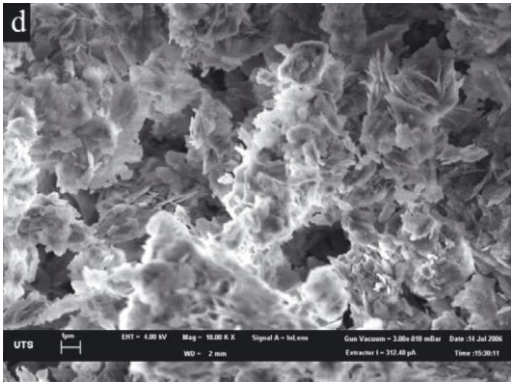

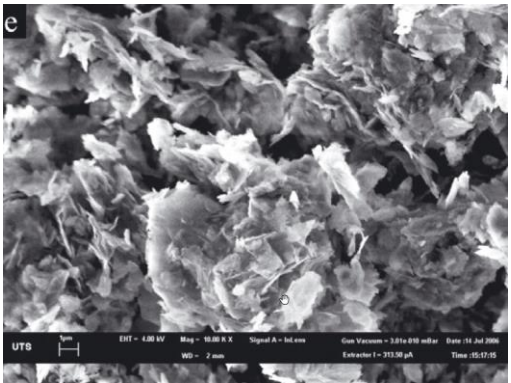
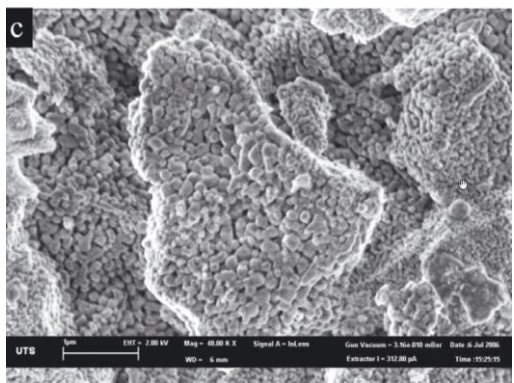
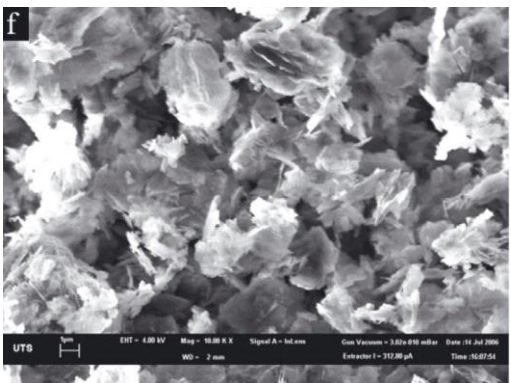
Vergrößerung	10K	20K	40K
Usnano			
Iolitec			

Auch in den Aufnahmen der Tabelle 3-8 von (Liu et al., 2007) kann ein Unterschied in der optischen Erscheinung zwischen dem „natural“ und „basic“ – Edukten festgestellt werden. Im Gegensatz zu den RHI-Proben basieren beide auf einem Magnesiumcarbonat - Ausgangsstoff. In der linken Spalte der Tabelle 3-8 werden die morphologischen Änderungen während dem Kalzinieren des „natural“ Magnesit deutlich. Eine sehr kompakter Kristall erhält durch die beginnende Zersetzung bei 600 °C und die damit verbundene Freisetzung von CO₂ eine leicht poröse Oberfläche, in Abgleich mit Abbildung 3-2, entsteht dabei eine spezifische Oberfläche von 100 m²/g. Bei weiterer Temperaturerhöhung bis 1000 °C wird die Oberfläche hügeliger, die feinsten Poren wachsen zusammen und die spezifische Oberfläche sinkt wieder auf ca. 10 m²/g.

Eine komplett andere Morphologie weist der Magnesium-Reinstoff („basic“) auf, selbst das Ausgangsmaterial ist bereits sehr schuppig bzw. „flakes“-artig. Es besteht eine Ähnlichkeit zu den Nanomaterialien, jedoch sind diese Plättchen um eine Faktor 2-4 größer als in den SEM-Aufnahmen der Tabelle 3-7. Die Probe fällt auch durch die weitgehende unveränderte Oberfläche, während der Kalzinierung von 600 und 1000 °C, auf. Wobei ebenso wie auch die „natural“ Probe die spezifische Oberfläche bei 500 °C (vgl. Abbildung 3-2) bis 158 m²/g wächst und auch wieder auf 40 g/m² bei 1000 °C fällt.

3. TCS – System MgO/Mg(OH)₂ - Theoretische Betrachtung

Tabelle 3-8: SEM - Aufnahme (Liu et al., 2007) – in 40.000 und 10.000-facher Vergrößerung

	Natural magnesit - 40K	Basic MgCO ₃ – 10K
MgCO ₃ -raw		
600°C		
1000°C		

Fazit

Das Erscheinungsbild von MgO kann, wie in den obigen Abbildungen ersichtlich, sehr unterschiedlich sein, und ist stets abhängig vom Ausgangsmaterial und Herstellungsprozess. Aus dem obigen Vergleich sticht nur RHI4 heraus, dass aufgrund der brucit-typischen Hexagonal-Morphologie trotz geringer BET-Oberfläche und trotz großer Kristallite eine auffällige Reaktionsgeschwindigkeit im Becherglasversuch aufweist.

Ansonsten lässt sich aus den abgehaltenen Analysen keine generelle Aussage über das Verhalten der Materialien ableiten. Weder durch BET noch durch die SEM ist eine geeignete Vorhersage über die Reaktionsfähigkeit des Materials ableitbar.

3.4.2 Kinetikbetrachtung in der STA⁸ und XRD⁹

Für eine Abschätzung der Reaktionsraten wurden die oben erwähnten Proben in einer STA bzw. in der XRD, bei unterschiedlichen Bedingungen, mit Wasserdampf beaufschlagt und die Reaktion aufgezeichnet.

STA

Für die Proben RHI 1 & 4, wie in Abbildung 3-6 dargestellt, wurde in der STA jeweils dasselbe Programm durchgeführt:

Schritt 1: Kalzinierung bei 420 °C für 40 min bei einer Aufheizkurve von 10 K/min, Anschließendes abkühlen mit 4 K/min

- Mit Schritt 1 sollte eine bereits erfolgte Hydroxid-Bildung bei der Manipulation vom Werk ins Labor, rückgängig gemacht werden. Dabei fiel auf, dass die später erreichte Endmasse nach der 2. Dehydration geringer war, und somit im 1. Schritt trotz intensiven Kalzinierens reines MgO, ohne Hydroxid und Carbonat, nicht erreicht werden konnte.

Schritt 2: Start der Hydratation mit der Einleitung von Wasserdampf, bei 110 °C mit einer Beladung von 10 g/h

- Mit einer Verzögerung von 20-30 min startete die Massenzunahme aufgrund der einsetzenden Hydrationsreaktion.
- Der Endumsatz konnte bei RHI1 nach 200 min und bei RHI4 nach ca. 140 min erreicht werden.

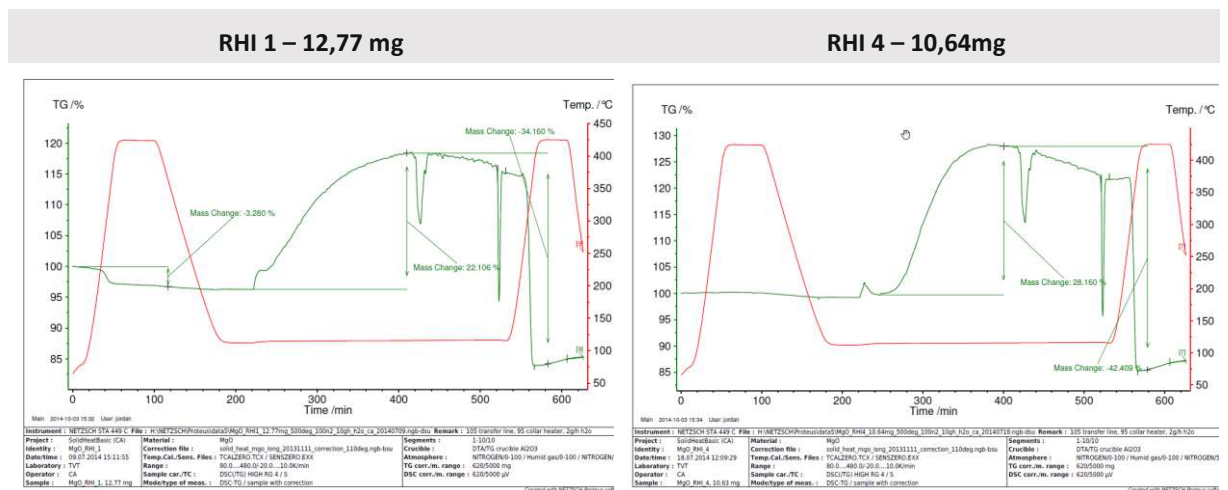


Abbildung 3-6: Verlauf der STA-Kurven für RHI 1 & 4

Schritt 3: Bei der anschließenden Kalzinierung, wiederum bei 420 °C und 40 min, konnte im Gegensatz zu Schritt 1 in beiden Fällen das Magnesiumhydroxid vollständig zu Magnesia umgewandelt werden.

⁸ STA: Simultane Thermogravimetrische Analyse

⁹ XRD: Röntgen-Diffraktometrie

3. TCS – System MgO/Mg(OH)₂ - Theoretische Betrachtung

Aus den Ergebnissen der beiden Experimente lassen sich die Reaktionsumsätze, für die De- und die Hydrationsreaktion, berechnen, diese sind in Tabelle 3-9 aufgelistet. Wie bereits oben beschrieben, startete die Hydratation nicht von reinem MgO aus und somit konnte auch nur der Umsatz des Rest-MgO in der Hydratation reagieren. Bezogen auf die Einwaage und die Masse nach der Hydratation, dabei wird davon ausgegangen dass anschließend 100 % Mg(OH)₂ vorliegt, kann eine Ausgangskonzentration von 68 % MgO bei RHI1 und von 73 % bei RHI4 ausgegangen werden. Aus diesen Teilreaktionen der anschließenden Hydratation wurde die Reaktionsrate abgeleitet.

Tabelle 3-9: Reaktionsraten der STA-Versuche

	Zyklus	Zeit [min]	Masse Start	Masse Ende	Umsatz	Reaktionsrate [1/s]
RHI 1	Hydration	190	93%	118%	68%	5,94E-05
	Dehydration	23	114%	78%	100%	7,04E-04
RHI 4	Hydration	124	100%	128%	73%	9,77E-05
	Dehydration	13,3	120%	82%	100%	1,25E-03

Es bleibt die Frage der verschiedenen Dehydrationsumsätze offen. Bei gleichen Bedingungen konnte bei Dehydratation nach der Hydratation ein höherer Umsatz erreichen. Durch die vorgeschaltete Hydratation konnten entweder chemische oder Kristalleigenschaften aktiviert werden (siehe nachfolgendes Kapitel 3.4.4 und (Gravogl et al., 2018)) , welche eine vollständige Dehydratation begünstigten.

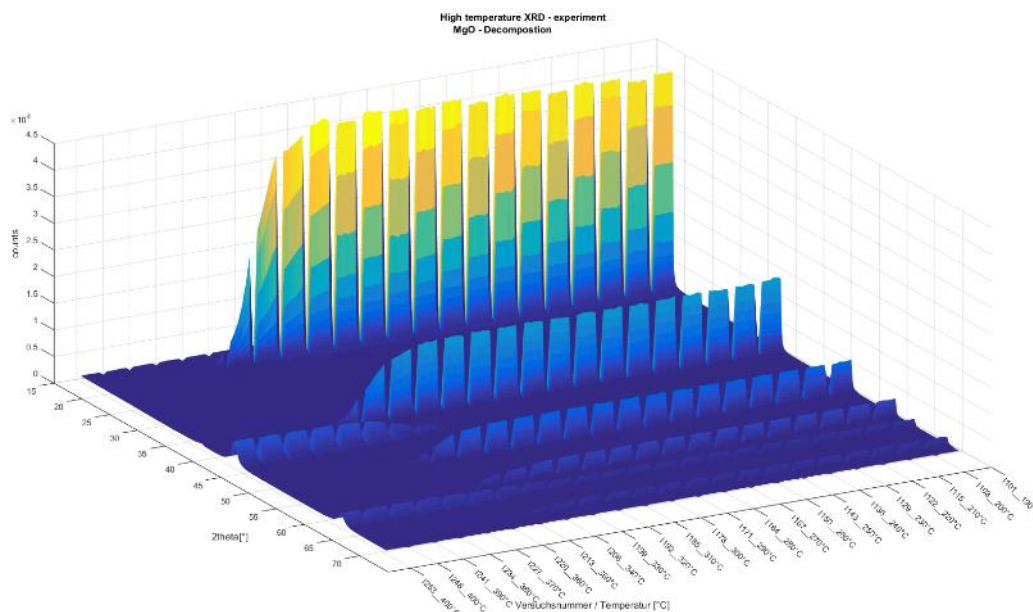


Abbildung 3-7: XRD-Ergebnis 2theta(°) vs. Counts¹⁰ vs Temperatur (°C)

¹⁰ Counts: ist die Intensitätseinheit des XRD-Detectors und zeigt die Photonzahl bei dem entsprechenden Winkel 2θ an. In nachstehenden Quellen wird die Funktionsweise der detaillierter XRD beschrieben: Scott A Speakman (23.2.23); *XRD Basics* (23. Februar 2023)

3. TCS – System MgO/Mg(OH)₂ - Theoretische Betrachtung

XRD

Im Rahmen der Untersuchungen wurde handelsübliches Mg(OH)₂ mit Hilfe der Pulverdiffraktionmetrie (XRD) bei der Dehydratation zeitlich analysiert.

In Abbildung 3-7 ist der Verlauf des Versuches aufgetragen. In X-Richtung sind die Temperatursprünge aufgetragen, in Y-Richtung die Beugungswinkel und in Z-Richtung die Intensität. Dabei ist das Diagramm von rechts aus zu lesen, es wird mit einer Dehydratationstemperatur von 190 °C begonnen, und sukzessive um 10 K erhöht. Bis zu einer Temperatur von 310 °C sind nur die für Mg(OH)₂ charakteristischen Peaks (bei 18, 38, 51, 58 und 68 °2theta) zu erkennen, anschließend fallen diese ab und simultan entstehen die MgO-Peaks bei einem Beugungswinkel von 42,5 und 62 °2theta.

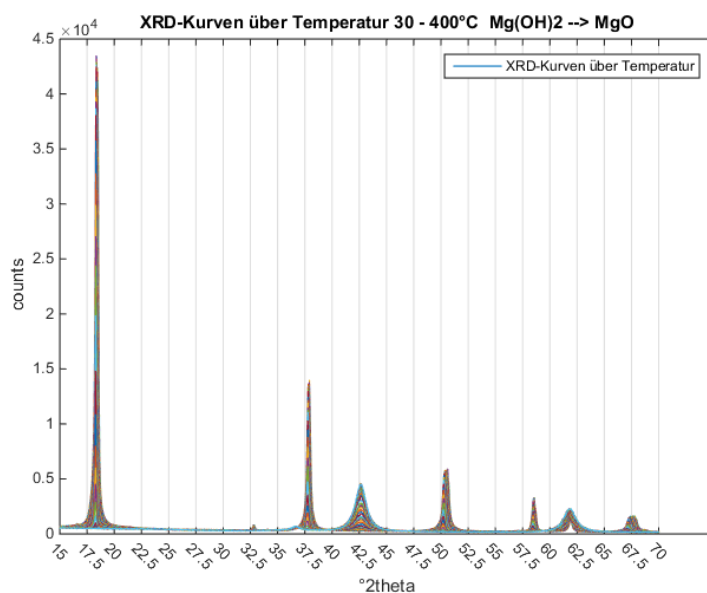


Abbildung 3-8: 2D Darstellung der XRD-Kurven

Kristallitgröße

Eine andere Darstellung der Ergebnisse von Abbildung 3-7 zeigen in Abbildung 3-8 eine deutliche Reduktion der Intensität vom Edukt zum Produkt. Die Brucit-Peaks, bei 18, 38 und 50 °2theta, weisen eine höhere Intensität als die MgO-Peaks, bei 42,5 und 62 °2theta, auf. Dabei lässt sich neben der Höhe der Intensität ebenso ein Unterschied in der Breite der Peaks feststellen. Da die Periklas-Peaks deutlich breiter sind als die Brucit – Peaks, lässt sich feststellen, dass während der Reaktion die entstehenden Kristallite in der Größe erheblich abnehmen.

$$D = \frac{K \lambda}{FWHM(2\theta) \cos(\theta)}$$

Formel 3-1: Scherrer-Gleichung (Scherrer, 1912)

Durch die Abschätzung mithilfe der Scherrer-Gleichung (Scherrer, 1912) (siehe Formel 3-1) kann man von einer ungefähren

3. TCS – System MgO/Mg(OH)₂ - Theoretische Betrachtung

Reduktion der Kristallitgrößen von 80 % ausgehen (siehe Tabelle 3-10). Dabei konnte bei Brucit ein mittlerer Durchmesser von 52 nm geschätzt werden, und bei dem entstehenden Periklas ergibt sich eine Kristallitgröße von 9 nm.

Tabelle 3-10: Berechnung der Kristallitgröße

	K	λ [Å]	λ [nm]	peak position 2θ [°]	peak position 2θ [rad]	FWHM Bsize[°]	FWHM Bsize[rad]	D[nm]
Mg(OH) ₂	0,94	1,54178	0,1542	18,32	0,160	0,16	0,003	52,569
MgO	0,94	1,54178	0,1542	42,63	0,744	1,2	0,021	9,405

Reaktionsverlauf

In der Betrachtung des zeitlichen Verlaufes der Hauptpeaks während des Versuches, ist ein beobachtbarer Beginn der Reaktion bei 310 °C ersichtlich. Ab einer Temperatur von 360 °C ist die Reaktion abgeschlossen, zu diesem Zeitpunkt ist bereits der gesamte Brucit in den vorhergehenden Versuchen verbraucht worden.

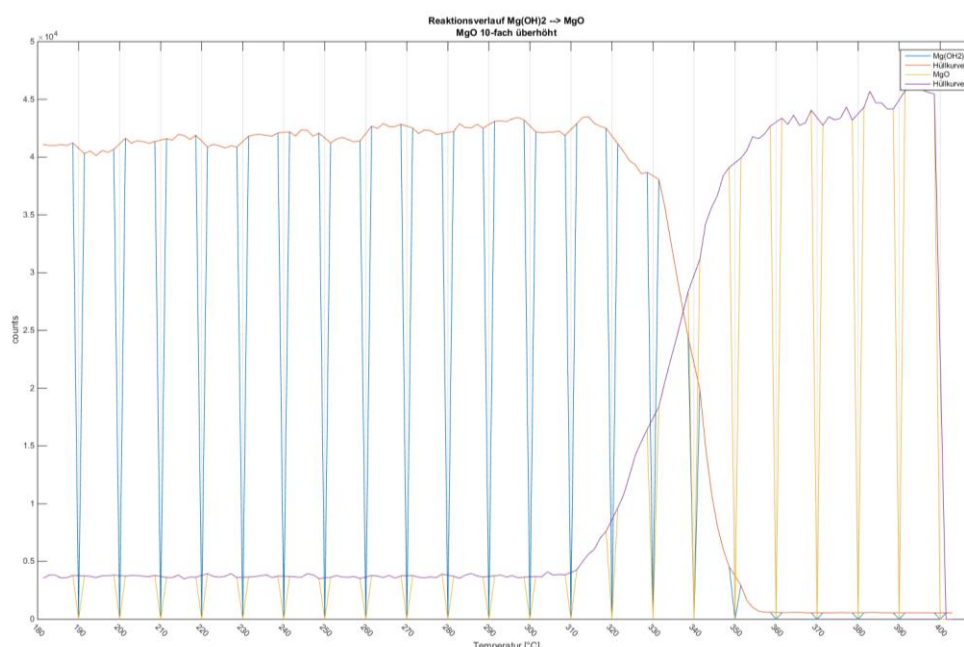


Abbildung 3-9: XRD – Reaktionsverlauf (inkl. Faktor 10 bei MgO)

In Abbildung 3-9 sind die Intensität des Mg(OH)₂ bei einem Beugungswinkel von 18 °2 θ (siehe dazu Abbildung 3-8) und MgO bei 42,5 ° θ , in Bezug auf die Temperaturachse (bzw. dem zeitlichen Verlauf) aufgetragen. Die Intensitätsdaten des MgO, sind zur besseren Darstellung, mit dem Faktor 10 überhöht. Es wird ersichtlich, dass der Reaktionsumsatz pro Zeit von 310 bis 340 °C immer weiter ansteigt. Ab der 2. Hälfte des 340 °C - Abschnittes ist eine Reduktion der Reaktionsrate ersichtlich, welche durch den bereits erfolgten Verbrauch von Brucit in den vorhergehenden Versuchsphasen, und somit durch die geringe Verfügbarkeit zu diesem Zeitpunkt, erklärbar ist.

3. TCS – System MgO/Mg(OH)₂ - Theoretische Betrachtung

Es folgt die Abschätzung der Reaktionsrate r (in Formel 3-2) und weiterführend die Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k aus den PXRD ¹¹-Versuchen. Für die Reaktionsrate wird die Veränderung der Stoffmenge dn in Bezug auf die für diese Änderung benötigte Zeit dt gesetzt.

$$r = \frac{dn}{dt}$$

Formel 3-2: Reaktionsrate r

Durch das Ablesen der Intensitätsänderung je Temperaturstufe nach 6 Durchgängen, ist es möglich einen Verlauf der Reaktionsrate gegenüber der steigenden Temperatur darzustellen. Um die Plausibilität zu erhöhen, wurde eine Berechnung der Reaktionsrate $r_{\text{Mg(OH)}_2}$ aus der Abnahme von Mg(OH)₂ und parallel eine Reaktionsrate r_{MgO} aus der Zunahme von MgO aus der Abbildung 3-9 durchgeführt. Beide Reaktionsratenverläufe werden in Tabelle 3-11 und Tabelle 3-12 aufgelistet.

Tabelle 3-11: Abschätzung der Reaktionsraten $r_{\text{Mg(OH)}_2}$ aus den Mg(OH)₂-Peaks der P-XRD Versuchen für die Dehydratation von Brucit

Umsetzung von Mg(OH) ₂							
Temperatur [°C]	Intensität (P-XRD)					Reaktionsrate [1/s]	Bemerkung
	von [counts]	bis [counts]	von [%]	bis [%]	Δ [%]		
310	4,3	4,25	100%	99%	1%	5,52E-06	Bewertung nach 2 Durchgängen
320	4,2	3,85	98%	90%	8%	3,86E-05	
330	3,8	2,45	88%	57%	31%	1,49E-04	
340	2	0,95	47%	22%	24%	3,48E-04	
350	0,45	0,1	10%	2%	8%	3,86E-05	
Zeit		pro Zyklus	Durchgänge	Total			
		351	6	2106		sek	

Leider ist ab 340°C das vorliegende Material weitgehend, durch die vorhergehenden Temperatursprünge, bereits zu MgO umgesetzt, so dass die Reaktionsrate bereits abzufachen beginnt.

Tabelle 3-12: Abschätzung der Reaktionsraten aus den MgO-Peaks der P-XRD Versuchen für die Dehydratation von Brucit

Umsetzung von MgO						
Temperatur [°C]	Intensität (P-XRD)					Reaktionsrate [1/s]
	von [counts]	bis [counts]	von [%]	bis [%]	Δ [%]	
310	0,04	0,075	9%	18%	-8%	3,91E-05
320	0,09	0,16	21%	38%	-16%	7,82E-05
330	0,18	0,28	42%	66%	-24%	1,12E-04
340	0,31	0,35	73%	82%	-9%	1,34E-04
350	0,4	0,425	94%	100%	-6%	2,79E-05
Zeit		pro Zyklus	Durchgänge	Total		
		351	6	2106		sek

¹¹ PXRD: Röntgen-Pulverdiffraktometrie

3. TCS – System MgO/Mg(OH)₂ - Theoretische Betrachtung

Somit ist die weitere Betrachtung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante auch nur für diese geringen Dehydratationstemperaturen ($\leq 350\text{ °C}$) gültig. Bei noch höheren Temperaturen geht die Reaktionsrate gegen 0, da kein Stoffumsatz mehr möglich ist.

Die Reaktionsrate kann auch durch das Produkt der Geschwindigkeitskonstanten k mit der Konzentration des Stoffes n (Mg(OH)_2) zum Zeitpunkt t erhalten werden (Formel 3-3). Bei der Dehydratation handelt es sich um eine Reaktion 0. Ordnung (Atkins und Paula, 2020), das heißt die Reaktionsgeschwindigkeit ist unabhängig von der Konzentration des Mg(OH)_2 . ($n=0$)

$$r = \frac{dn}{dt} = \frac{d[\text{Mg(OH)}_2]}{dt} = k * [\text{Mg(OH)}_2]^0$$

Formel 3-3: Herleitung der Beziehung Reaktionsrate r zur Geschwindigkeitskonstante k

Die Geschwindigkeitskonstante k ergibt sich aus dem Arrhenius-Ansatz aus Formel 3-4, und beinhaltet neben k , auch die Aktivierungsenergie E_A , die allgemeine Gaskonstante R , die Temperatur T und den präexponentiellen Faktor A . Der Arrhenius-Ansatz basiert auf der Stoßtheorie, welche im präexponentiellen Faktor $A = z * P$ abgebildet ist. Dabei drückt z die Stoßzahl und P den sterischen Faktor aus.

$$k(t) = A * e^{\frac{-E_A}{R*T}}$$

Formel 3-4: Arrhenius-Ansatz (Svante Arrhenius, 1889)

Durch das Logarithmieren des Arrhenius-Ansatzes, und der Darstellung in einem $\ln(k) / 1/T$ – Diagramm, lässt sich die Formel auf eine Geradengleichung im logarithmischen Raum transformieren.

$$\ln(k) = \ln(A) + \frac{-E_A}{R} * \frac{1}{T}$$

$$y(x) = k * x + d$$

Formel 3-5: Logarithmieren des Arrhenius-Ansatz und Geradengleichung

Diese Darstellung ist in Abbildung 3-10 mit den Werten aus Tabelle 3-11 und Tabelle 3-12 dargestellt. In Orange sind die Werte von r_{MgO} und der dazugehörige Regressionsgerade, sowie in Blau die Werte von $r_{\text{Mg(OH)}_2}$ inkl. Curve-fit.

Tabelle 3-13: Arrhenius – Faktoren

	lnA	(-Ea/R)	A	Ea [J/mol]
k_MgO	3,8495	-4302,8	4,70E+01	35775,2
k_Mg(OH)2	35,174	-14586	1,89E+15	121273,8

Der Abfall der Reaktionsrate ab 340 °C lässt sich mit der Methode erklären. Dieses unerwartete Ergebnis kann durch die Abnahme des zur Verfügung stehenden, nicht reagierten Materials, erklärt werden.

Somit kann die Regression lediglich auf die Daten von den Messungen von 310 °C bis 340 °C verwertet werden.

3. TCS – System MgO/Mg(OH)₂ - Theoretische Betrachtung

Aus den Geraden in Abbildung 3-10 ergeben sich folgende Werte für A und E_A für einen Temperaturbereich von 310 bis 340°C (siehe Tabelle 3-13).

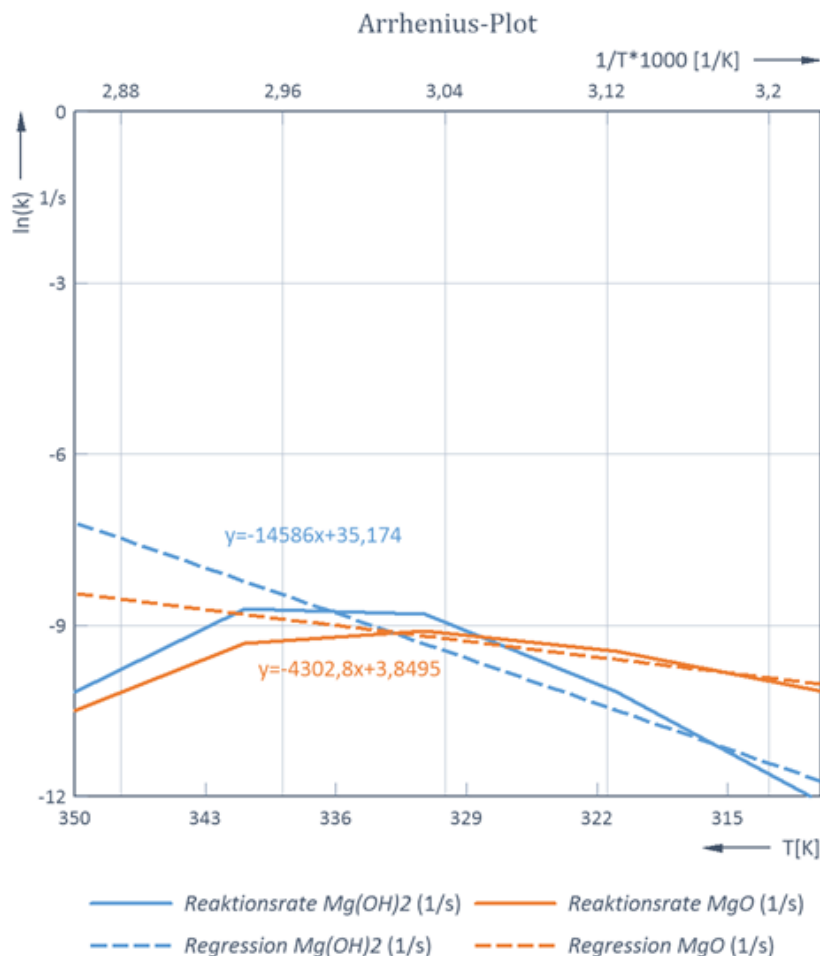


Abbildung 3-10: Arrhenius-Plot der XRD-Versuche

3.4.3 Zyklenstabilität

Grundsätzliches

Die spezifische Oberfläche des Partikels spielt für die Dehydratation bzw. bei der Freisetzung von Wasserdampf durch die thermisch induzierte Desorption eine untergeordnete Rolle, umso mehr kommt dieser bei der Hydratation eine wesentliche Rolle zu. Während die spezifische Oberfläche für die Wirkung der Dehydratation nebensächlich ist, wirkt der Prozess der Desorption hinsichtlich Temperatur entscheidend in die spätere Hydratationseigenschaft mit ein. Bei moderaten Desorptionstemperaturen entstehen poröse Partikeloberflächen und dadurch eine hohe Adsorptionsfähigkeit.

Mit dem Verlauf der Zyklen, sollte dabei ein Augenmerk auf die einstellende Materialänderung gelegt werden, um mehr Informationen über die veränderte Materialcharakteristik zu erhalten.

Versuche

Die Untersuchungen wurden parallel in 2 Methoden durchgeführt, die Zyklenanalysen ergaben sich aus:

1. Methode 1: mit XRD- und SEM-Analyse: Dabei wurde 10 Hydrations- und Dehydrationsversuche in Serie, mittels Muffelofen-Dehydratation und Becherglas-Hydratation, durchgeführt. Wobei nach 1, 5 und 10 Zyklen eine PXRD- und eine SEM-Analysen erstellt wurden
2. Methode 2: mit BET-Analyse: In der zweiten Versuchsreihe wurden im Druckreaktor bei 1 und 4 bar mit einer Wasservorlage von 90 °C Temperaturen Maximaltemperaturen von 120 bis 210 °C erreicht. Dabei wurden nach den 1., 4. und 7. Zyklen die BET-Analysen durchgeführt, (siehe Kapitel 4.9.2).

Methode 1: mit XRD- und SEM-Analyse: Als Ausgangsstoff wurde die Probe von US-nano, mit einer APS von 50nm (siehe Tabelle 3-5), verwendet. Dabei wurde die Dehydratation in einem Muffelofen bei 350 °C über 3 Stunden vorgenommen und die Hydratation erfolgte in einem gerührten Becherglas bei 70 °C eine Stunde lang. Nach den Zyklen 1, 5 und 10 wurde je eine Analyse bezüglich PXRD (Kristallitgröße) und SEM (Oberflächenbeschaffenheit) durchgeführt. Die Resultate in Tabelle 3-14 zeigen, dass während der 10 Zyklen die Kristallitgröße deutlich abnimmt bei simultaner Zunahme der Pulveragglomerate (siehe Tabelle 3-15). In den SEM¹² – Aufnahmen konnte keine Tendenz zu ausgeprägten Kristallitformen erkannt werden. In den späteren Untersuchungen (siehe Kapitel 3.4.4) der Folgeprojekte, konnte bei höherer Hydrationsdauer eine Formierung von hexagonalen Brucit-Plättchen beobachtet werden. Für eine weitere Materialentwicklung muss ein Weg zur Unterbindung dieser Agglomeration gefunden werden, damit die Alterung während der Speichervorgänger als TCS-Material reduziert werden kann.

Tabelle 3-14: Versuch 1: Verlauf der Kristallitgröße im STA-Zyklenversuch

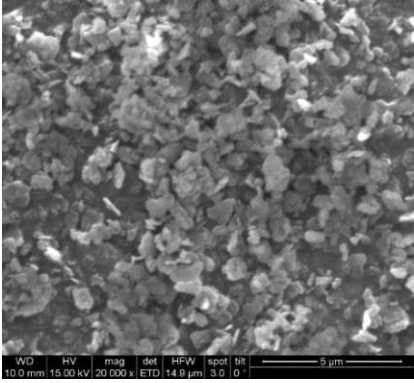
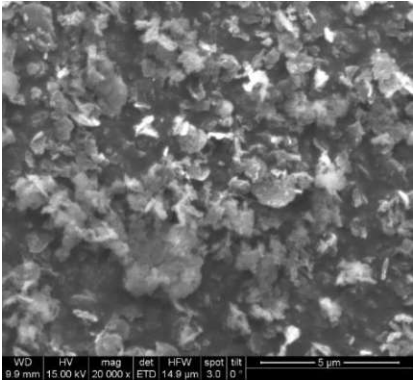
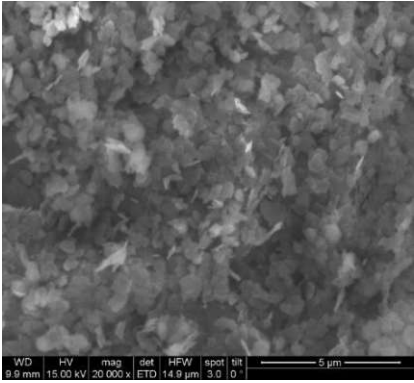
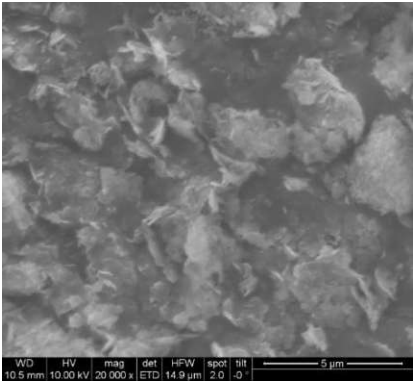
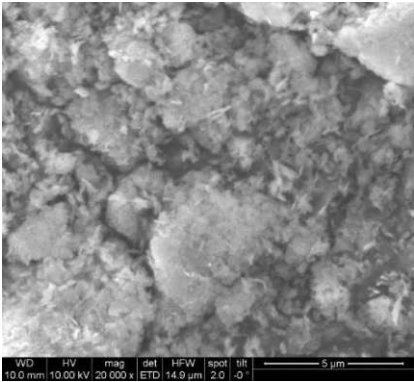
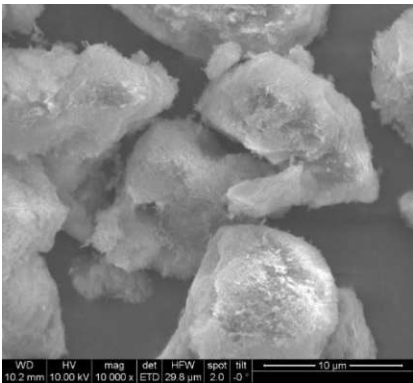
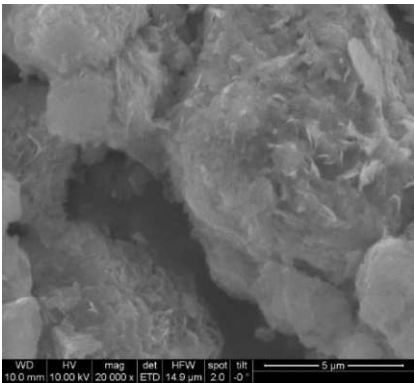
Zyklus	Kristallitgröße [nm]
Mg(OH) ₂ _SM	35
MgO_Z1	31
Mg(OH) ₂ _Z1	28
MgO_Z5	11
Mg(OH) ₂ _Z5	19
MgO_Z10	7
Mg(OH) ₂ _Z10	8

Methode 2 mit BET-Analyse: Im 2. Versuch wurde ebenso wie oben im Muffelofen bei 450 °C das Material kalziniert, und in einem Druckreaktor bei ca. 100 °C bzw. 90 °C Wasservorlage rehydratisiert.

¹² SEM: scanning electron microscopy

3. TCS – System MgO/Mg(OH)₂ - Theoretische Betrachtung

Tabelle 3-15: Versuch 1: SEM- Aufnahmen Zyklusversuch STA

Zyklus / Faktor	MgO	Mg(OH) ₂
Start / 20k / 20k		
Z1 / 20k / 20k		
Z5 / 20k / 20k		
Z10 / 10k / 20k		

3. TCS – System MgO/Mg(OH)₂ - Theoretische Betrachtung

Dabei wurden die Versuche bei 2 unterschiedlichen Druckniveaus (1 und 4 bara) 7-mal wiederholt. In Kapitel 4.9.2 wird weiter unten detailliert auf die Versuche eingegangen.

Auch hier ist eine Alterung sichtbar, da über die Anzahl der Wiederholungen die spezifische Oberfläche deutlich abnimmt.

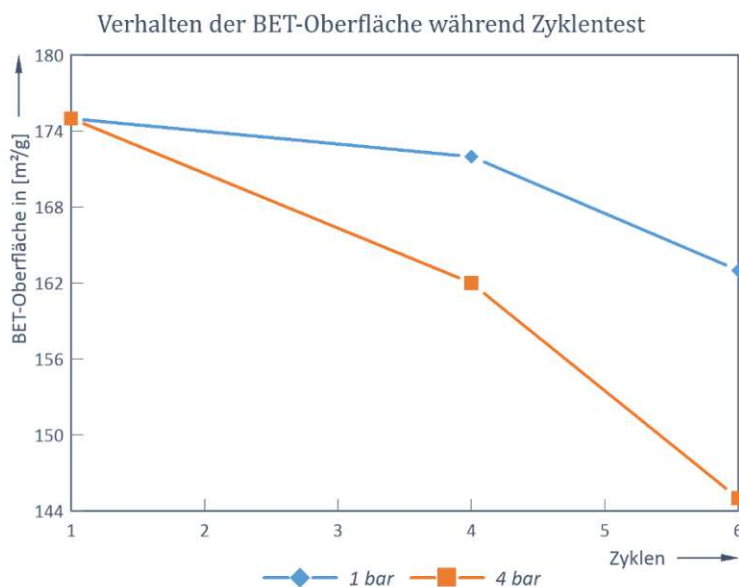


Abbildung 3-11: BET-Analyse der Zyklenversuche

Fazit

Wurde zu Beginn der Arbeit mit möglichst feinkörnigem Material gearbeitet, entwickelte sich langsam ein Verständnis der Einflussfaktoren auf die Reaktionsfähigkeit, ausgelöst durch die Untersuchungen der spezifische Oberfläche, der Reaktionsgeschwindigkeit in XRD und STA sowie abschließend aus den Zyklenversuchen. Es wurde erkannt, dass die Korngröße, nicht die bestimmende Eigenschaft war, viel mehr musste auf die Kristallitform Rücksicht genommen werden. Diese konnte durch die thermische Behandlung, sowie durch die chemische Zusammensetzung beeinflusst werden. In den nachfolgenden Arbeiten (siehe unten) wurden systematisch die Einflussfaktoren untersucht.

3.4.4 Nachfolgende Arbeiten und Vergleich

In diversen Arbeiten von (Liu et al., 2007, Liu et al., 2007, Gravogl et al., 2018, Alexander Bartik, 2018, Müller et al., 2019a) (Pimminger et al., 2016) wurden, bezüglich dem Oberflächenverhalten bei unterschiedlichen Randbedingungen von MgO, weitere Untersuchungen angestellt.

Pimminger

(Pimminger et al., 2016) schreibt von einer höchsten BET-Oberfläche bei 350 m²/g bei 370°C, welche anschließend wieder abnimmt (siehe Tabelle 6-3). Außerdem wird, während der Dehydratation bei 370 °C, eine Zunahme der spezifischen Oberfläche festgestellt, welche bei 500 und 900 °C nicht ersichtlich ist, (siehe Abbildung 3-12).

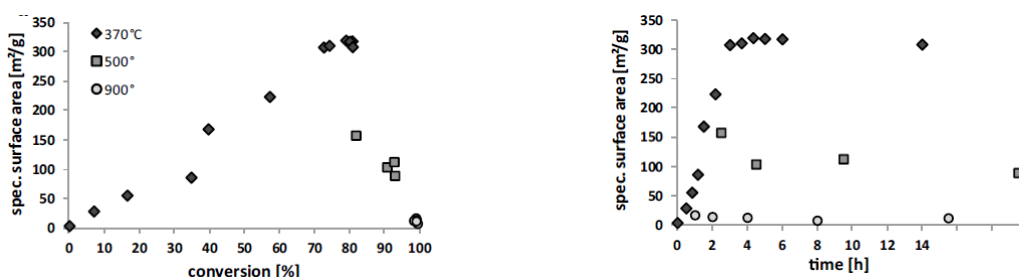


Abbildung 3-12: (Pimminger et al., 2016) spez. Oberfläche während der Dehydratation in Zeit und Umsetzung [%]

In den SEM – Aufnahmen zeigt sich, dass bei einer Dehydratation von 2,5 h und 400 °C die Brucit – Struktur der hexagonalen Plättchen noch erhalten ist, aber die Transformation zum MgO bereits abgeschlossen ist. Diese Wandlung und die geringere Größe der Kristallite geschieht in den Schichten des Brucit in der basalen Ebene, (siehe Abbildung 3-13: links).

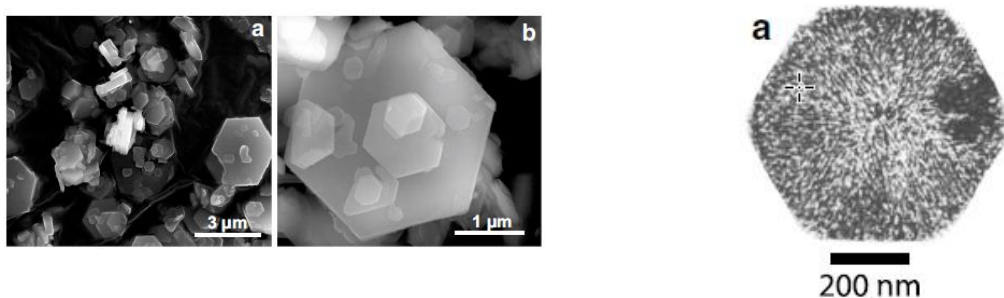


Abbildung 3-13: links: a) SEM unbehandeltes Mg(OH)₂ b) MgO bei 400°C / rechts: TEM- Aufnahme MgO-Körner bei 350°C in einem Brucit-hexagonalen Plättchen. (Pimminger et al., 2016)

In der detaillierten Betrachtung in einer bright-field TEM-Ansicht wird ersichtlich das die etwa 1 µm großen Brucit-Plättchen bei 350 °C etwa 10 nm große MgO-Körner enthalten, welche bei 500 °C wieder größere Kristallite bilden. (siehe Abbildung 3-13: rechts)

3. TCS – System MgO/Mg(OH)₂ - Theoretische Betrachtung

Gravogl

(Gravogl et al., 2018) berichtet über den Vergleich von 3 Precursor- Materialien Brucit, Magnesit und Magnesiumoxalat zur Gewinnung von Magnesia. Dabei wurde nach der MgO-Darstellung ein Zyklenversuch zur Rehydratation in einer in-situ Hydrationszelle der PXRD mit den 3 Stoffen getestet.

In Tabelle 3-16 werden die Gitterparameter der Precursor aus (Gravogl et al., 2018) aufgeführt.

Tabelle 3-16: Gitterparameter der Precursor (Gravogl et al., 2018)

	Mg(OH) ₂	MgCO ₃	MgC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	MgO
Space group	P3m1	R3c	Fddd	Fm3m
a[Å]	3,1486	4,637	5,394	4,2113
b[Å]	3,1486	4,637	12,691	4,2113
c[Å]	4,7713	15,023	15,399	4,2113
α[°]	90	90	90	90
γ[°]	120	120	90	90
v[Å ³]	40,96	279,74	1054,14	74,69

Bei der Darstellung von Magnesia bei 375 °C aus Brucit, zeigt sich wie bereits oben bei (Pimminger et al., 2016) beobachtet, die Erhaltung der Brucit-Plättchen (siehe Abbildung 3-14).

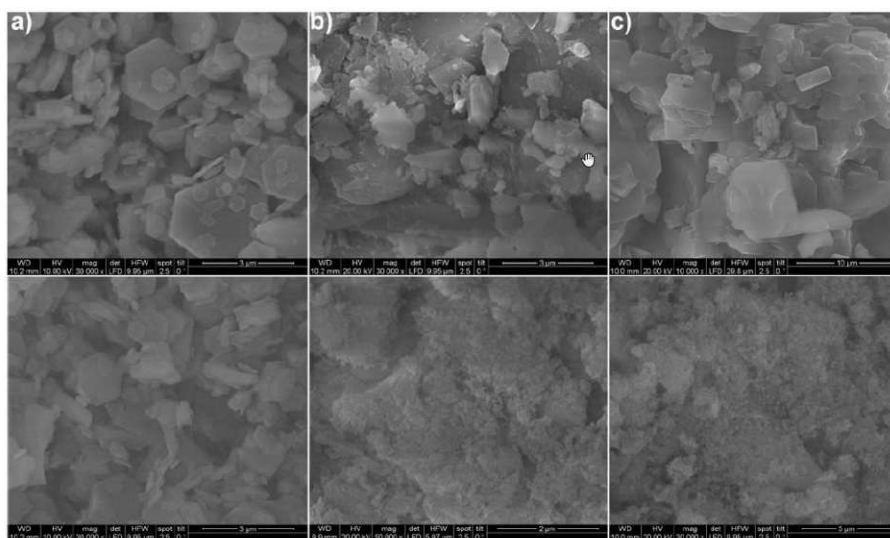


Abbildung 3-14: obere Reihe Precursor a) Mg(OH)₂ b) MgCO₃ c) MgC₂O₄·2H₂O untere Reihe MgO aus den entsprechenden darüberliegenden Precursormaterialien nach der Kalzinierung bei 375°C

Eine Untersuchung der Porosität im SAXS¹³ zeigt bei allen 3 Proben eine deutliche Zunahme dieser während der Kalzinierung. Die anschließende 2-stündige direkte Rehydratation von MgO konnte nur bei Brucit als Precursor gute Umsatzraten erzielen, dabei erfolgte mit einer

¹³ Small-angle X-ray scattering

3. TCS – System MgO/Mg(OH)₂ - Theoretische Betrachtung

Wasserdampfbeladung (1÷3 g/min) bei einem Trägergasstrom von 0,2 l/min N₂ (bei 50°C) (Gravogl et al., 2018), ein Endumsatz von ca. 64 %. Jedoch reduzierte sich dieser Umsatz nach 5 Zyklen auf 14 % der theoretisch möglichen Umsetzung (siehe Abbildung 3-16 - links).

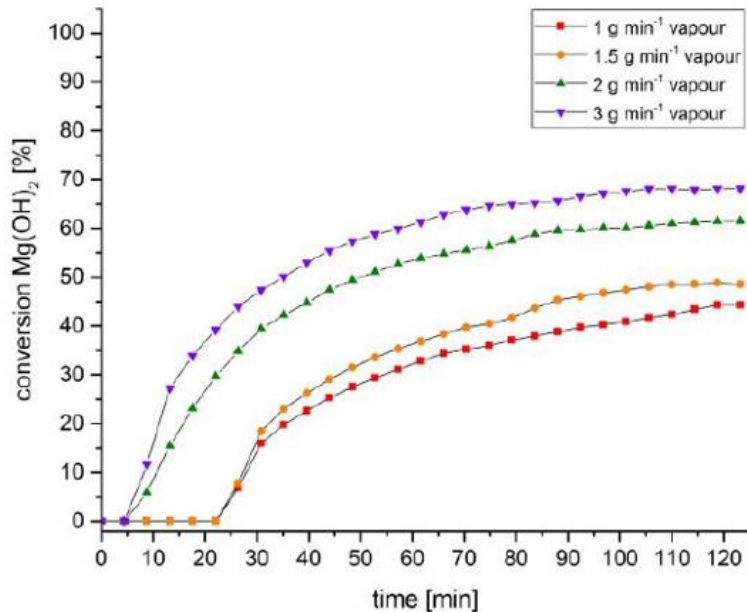


Abbildung 3-15: Umsatzrate in Abhängigkeit des Wasserdampfmassenstroms (Gravogl et al., 2018)

Die Beschreibung der Wasserdampfbeladung muss noch erläutert werden, denn in Abbildung 3-15 wird der Temperatureinfluss nicht behandelt, wenn die Wassermenge erhöht wird. Denn um den erwähnten Wasserdampf in das Trägergas, ohne Kondensation, einmischen zu können (umgerechnet 5000g H₂O / m³ Trägergas bei 1 g/min), muss entweder der Druck abgesenkt werden, oder die Temperatur auf > 200 °C erhöht werden. Mittels einer einfachen Mischungsrechnung (Annahme: verlustlos) werden in der Tabelle 3-17 die resultierenden Mischtemperaturen in Abhängigkeit zum Wasserdampfstrom dargestellt.

Tabelle 3-17: Mischtemperatur in Abhängigkeit zur Wasserbeladung während der XRD-Hydratation (Gravogl et al., 2018)

Berechnung XRD - Hydratation - Gasmischung Stickstoff				
m°_Dampf [g/min]	1	1,5	2	3
T_Dampf [°C]	300			
V°_N2 [l/min]	0,2			
T_N2 [°C]	50			
m°_N2 [g/min]	0,25			
Mischtemperatur [°C]	272	281	285	290

Daraus folgt der Schluss, dass mit erhöhter Wasserdampfmenge auch die Mischtemperatur steigt und somit dass die Umsatzrate in Abbildung 3-15 von der Wasserbeladung und der Rehydratationstemperatur abhängig ist.

3. TCS – System MgO/Mg(OH)₂ - Theoretische Betrachtung

Beim Vergleich der direkten Rehydratation von MgO aus Magnesit, konnte keine nennenswerte Reaktion mit Wasserdampf festgestellt werden. Auch nach einer 24-stündigen Bedampfung wurde nur eine Konversion <10 % festgestellt. Der Precursor Magnesit ließ bei einer Kalzinierung von 600 °C die höchste spezifische Oberfläche von ca. 160 m²/g entstehen.

Dadurch veranlasst, wurde die Methode der indirekten Rehydratation weiter entwickelt. Es wurde vor der eigentlichen Rehydratation in Wasserdampf, ein Zwischenschritt der Hydratation in flüssigem Wasser eingefügt, und dabei konnten 100 % binnen 24 h zu Brucit (Mg(OH)₂) umgesetzt werden.

Bei der anschließenden Dehydratation gemäß oben, bei 375 °C stieg die BET-Oberfläche leicht auf (160 ÷ 180 m²/g) unabhängig ob die Proben bei 550, 600 oder 650 °C vom MgCO₃ kalziniert wurden. Bei der folgenden Rehydratation in Wasserdampf konnte der Umsatz auf 84 % gesteigert werden, und somit der höchste gemessene Werte erzielt werden. Wiederum mit dem Material aus der Kalzinierung bei 600 °C bei einer Dauer von 6h. Nach 5 Zyklen konnte eine Abnahme der Konversion von 84 auf 57 % festgestellt werden (siehe Abbildung 3-16: Mitte).

Abschließend wurde noch Mg-Oxalat als Precursor verwendet und mit den beiden vorhergehenden Stoffen verglichen. Dabei wurden ebenso wie bei Magnesit, das Mg-Oxalat bei 600 °C in einem Muffelofen 6 h zu MgO kalziniert. Zur Rehydratation wurden 2 Routen versucht: die direkte Bedampfung des MgO in der XRD, sowie die indirekte Methode über die Bildung von Brucit in flüssigem Wasser bei 24 h Rastzeit, und anschließender Dehydratation bei 375°C (wie bereits bei den Magnesit-Versuchen beschrieben). Während bei der direkten Methode Umsatzgrade von 68 % erreicht wurden konnte bei der indirekten Methode im ersten Zyklus eine Umsatz von 100 % in 2 h erreicht werden. Während der Zyklenreihe wurde ein starker Abfall der Umsetzung festgestellt, nach dem 5. Zyklus konnten nur mehr ca. 50 % Konversion erreicht werden, (siehe Abbildung 3-16: rechts).

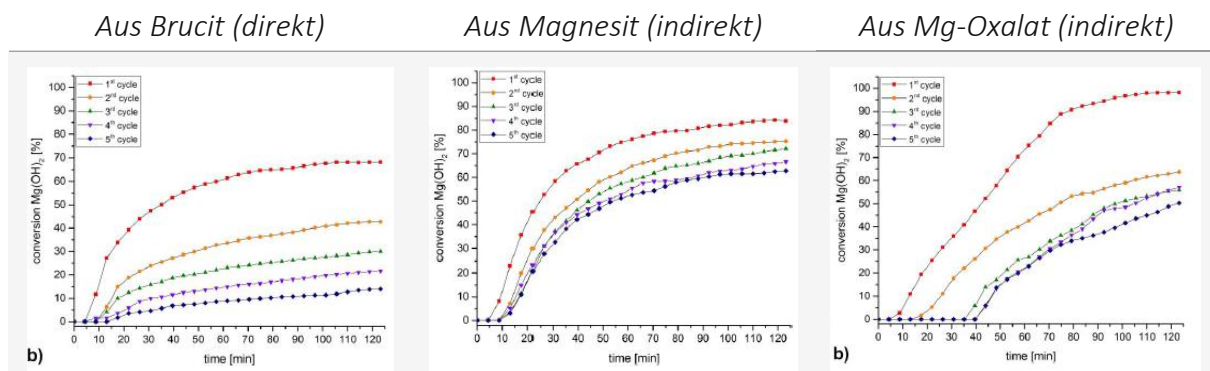


Abbildung 3-16: Vergleich der Zyklenstabilität in Abhängigkeit der Precursor (Gravogl et al., 2018)

Anschließend an den Vergleich wurde der Zyklenversuch für brucit- und magnesitstämmiges Magnesia erweitert, wobei nach 5 und 10 Zyklen jeweils eine Regenerationshydratation über 24 h in flüssigem Wasser durchgeführt wurde (siehe Abbildung 3-17).

3. TCS – System MgO/Mg(OH)₂ - Theoretische Betrachtung

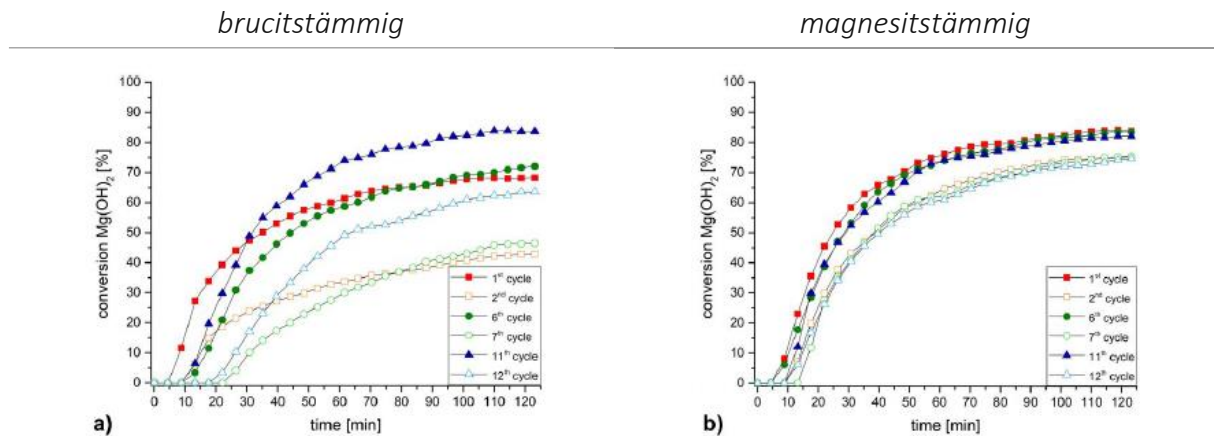


Abbildung 3-17: erweiterter Zyklusversuch für brucit- und magnesitstämmiges Magnesia (Gravogl et al., 2018)

Charakteristisch für beide Versuchsreihen, war eine eindeutig erkennbare Regeneration nach dem 5. und 10. Zyklus, es stieg der Umsatzgrad deutlich. Während die Konversion mit steigenden Zyklen bei den Mg(OH)₂ basierten Versuchen von 70 auf 85 % zunahm, wurde bei den MgCO₃ basierten Versuchen eine gleichbleibend hohe Umsetzung bei etwa 80 % beobachtet.

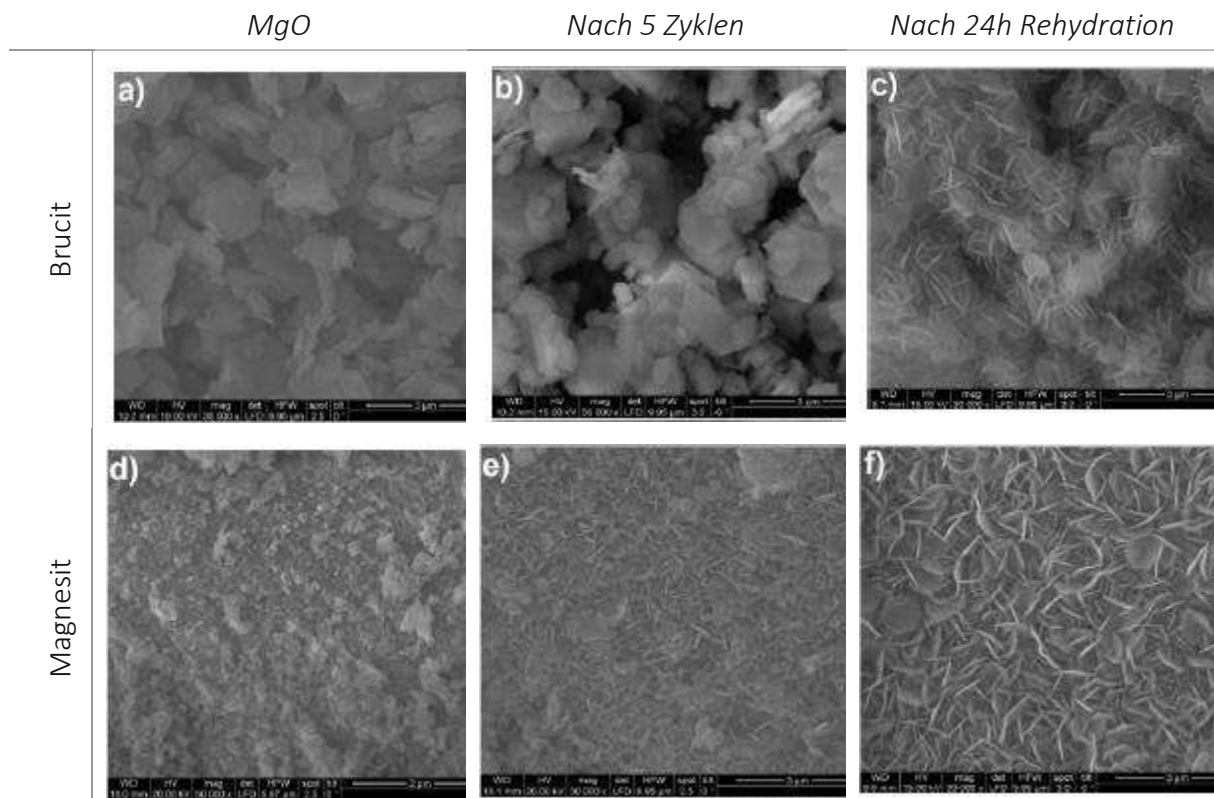


Abbildung 3-18: Entwicklung von lamellaren Plättchen während der Zyklen und Regenerationsversuche (Gravogl et al., 2018) // kalzinierten MgO aus a) Brucit und d) Magnesit // nach 5 Zyklen b) brucit- e) magnesitstämmig // nach der 24-stündigen Regenerationshydratation in flüssigem Wasser c) brucitstämmige Struktur f) magnesitstämmig.

Weiters wurde zum jeweils 2. Versuche nach einer Regeneration eine Abnahme der Umwandlung bei den brucitstämmigen von ca. 25 Prozentpunkten ersichtlich, bei den Magnesitstämmigen hingegen nur etwa 10 Prozent.

3. TCS – System MgO/Mg(OH)₂ - Theoretische Betrachtung

Über die Zyklenversuche mit Regeneration konnte eine eindeutige Entwicklung hin zu einer lamellaren Plättchenstruktur gezeigt werden, unabhängig von der Struktur der Ausgangsprodukte (hexagonaler Brucit oder Magnesit).

Dazu werden in Abbildung 3-18 die Stadien von kalziniertem MgO aus Brucit und Magnesit dargestellt, anschließend die Morphologie nach 5 Zyklen sowie abschließend die Struktur nach der 24-stündigen Regenerationshydratation in flüssigem Wasser.

Müller 2018 – advanced sustainable systems

In (Müller et al., 2018) wird versucht, den Gesamtumsatz und die Zyklenstabilität durch eine Materialmodifikation von MgO zu erhöhen. Dabei soll die MgO - Kristallstruktur mit CaO dotiert werden. Die Herstellung der Modifikation erfolgte über eine Mischung in wässrige Lösung aus MgCl₂ und CaCl₂ in entsprechendem Verhältnis.

Im Vergleich der Zyklenstabilität, wurde reiner Brucit (99,9 % Mg(OH)₂, 0÷5 µm) von RHI verwendet, dabei konnte ein Reaktionsumsatz von ca. 42 % Umsatz nach einer 2-stündigen Hydratation erreicht werden und nach 6 Zyklen sank die Konversion auf <10 %.

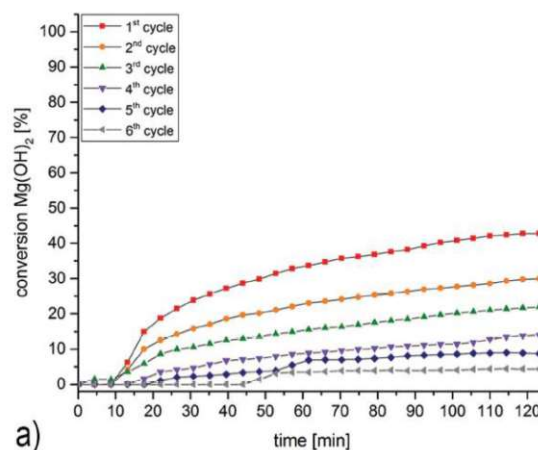


Abbildung 3-19: Zyklen-Umsatz von unbehandeltem MgO (Müller et al., 2018)

In einer detaillierten XRD-Analyse zu verschiedenen MgO/CaO-Mischungsverhältnissen konnte die Modifikationen in 2 Gruppen eingeteilt werden:

1. Gruppe 1 - <10 % CaO: Das Reaktionsverhalten dieser Gruppe in der STA glich den Ergebnissen des Reinstoff MgO (siehe Abbildung 3-20).
2. Gruppe 2 - >10 % CaO: In den Proben > 10 % CaO wurde durch die XRD-Untersuchung, eine weitere Phase ersichtlich wurde. Ebenso ließ sich in den STA-Analysen eine Verschiebung bzw. eine 2. Reaktion ab 360 °C für Proben mit > 10 % CaO feststellen. Somit bewirkt die 2. Phase eine Verschiebung zu einer höheren Dehydratationstemperatur hin.

3. TCS – System MgO/Mg(OH)₂ - Theoretische Betrachtung

Durch die Dotierung von Magnesia mit 10 % CaO (Gruppe 1) konnten, in den PXRD-Analysen, Umsatzgrade bis 100 % erreicht werden, wobei auch hier eine Alterung von 20 % über 5 Zyklen zu beobachten war (siehe Abbildung 3-21 links).

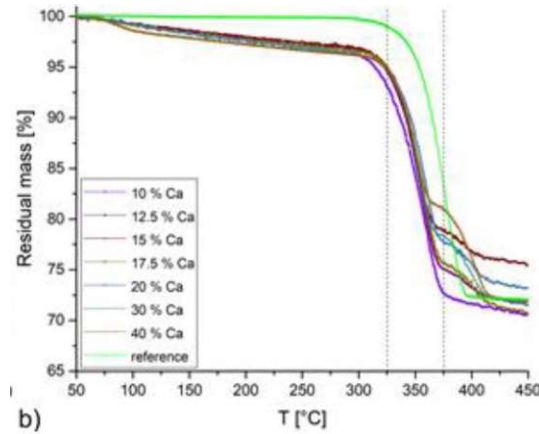


Abbildung 3-20: STA-Analysen mit größer werdenden Ca-Mischungsanteilen (Müller et al., 2018)

Ein weiterer Versuch, bezüglich des Einflusses einer Aktivierung, wurde unternommen, bei dem nach je 6 Zyklen eine 24h-Rehydratation in flüssigem Wasser durchgeführt wurde. Dabei konnte ebenso nach der 1. und 2. Aktivierung wieder ein Umsatzgrad von 100 % für die beiden darauffolgenden Zyklen festgestellt werden (siehe Abbildung 3-21 rechts).

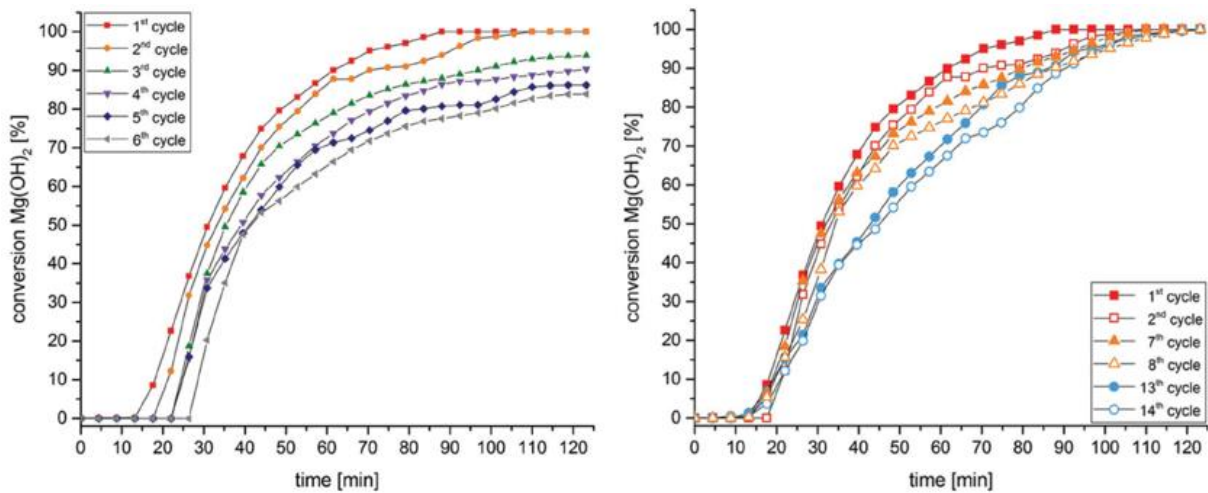


Abbildung 3-21: Zyklenversuche mit Mg_{0,9}Ca_{0,1}O (Müller et al., 2018) links: 6 Zyklen rechts: 14 Zyklen inkl. Rehydratation

Das ließ die Interpretation nach einer erfolgreichen Optimierung des Magnesia-TCS-Systems mittel Kalzium-Dotierung zu. Der Grund für diese positive Beeinflussung der Hydrations-Konversion lässt sich in den veränderten Gitterparametern finden. Laut (Müller et al., 2018) werden durch den größeren Ionenradius (Mg²⁺: 0,86Å, Ca²⁺: 1,14Å) des Ca²⁺ die Kristallgitter-Parameter um 0,06 % in die Richtungen a, b und c vergrößert (siehe Tabelle 3-16).

3. TCS – System MgO/Mg(OH)₂ - Theoretische Betrachtung

Müller 2019 – applied Energy – Tuning performance

(Müller et al., 2019a) bezieht sich auf AR-grade MgO, auf drei Magnesiumoxidquellen natürlichen Ursprungs und einer Probe von USnano. Dabei berichtet er von größer werdenden Kristalliten bei höher werdenden Dehydratationstemperaturen. Die Größenordnungen sind vergleichbar mit der oben beschriebenen Tabelle 3-10 und 7,5 nm.

BET

Ähnlich wie (Pimminger et al., 2016) wird von einer höchsten BET-Oberfläche von ca. 300 m²/g bei 375 °C Dehydratationstemperatur berichtet. Außerdem wird auf den Sintereffekt der Dehydratation bei längerer Haltezeit der Temperatur eingegangen.

Reaktionskinetik

Wenn man die Ergebnisse aus der P-XRD auswertet, erhält man eine Dehydrationskinetik zwischen $3,5 \div 6e-04$ [1/s]. Das lässt sich mit den obigen Ergebnissen gut vergleichen.

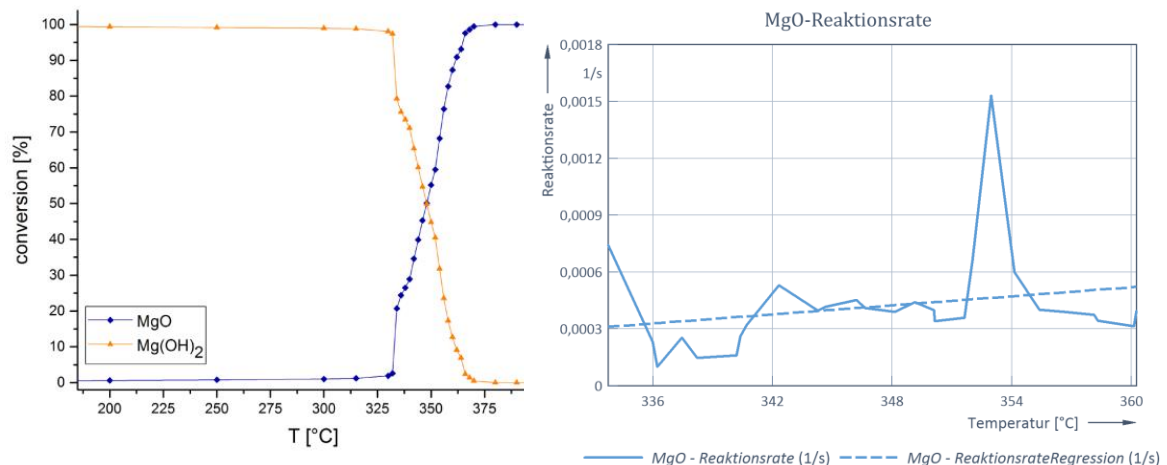


Abbildung 3-22: Dehydratation von MgO in P- XRD (Müller et al., 2019a) und die Auswertung der Reaktionsrate r (rechts)

SEM

In den SEM-Aufnahmen (Abbildung 3-24) sieht man die brucit-stämmigen hexagonalen Plättchen, welche, laut (Müller et al., 2019a), bei der Dehydratation 350 und 400 °C keine optische Veränderung erkennen lassen. Jedoch bei der Behandlung in 600 °C heißer Umgebung sieht man erste Sinterprozesse durch die Abrundung der Ecken.

Hydratation

Je nach Präparierung/Modifikation der Oberfläche, durch die vorangegangene Dehydratation, wurden unterschiedliche Hydrationsverhalten festgestellt. Die Proben, welche bei geringen Temperaturen kalziniert wurden (375 ÷ 400 °C), konnten ohne Verzögerungszeit rehydratisiert werden. Dabei ist ein stetiger Anstieg des Reaktionsumsatzes über 120 min erkennbar, (siehe Abbildung 3-23).

3. TCS – System MgO/Mg(OH)₂ - Theoretische Betrachtung

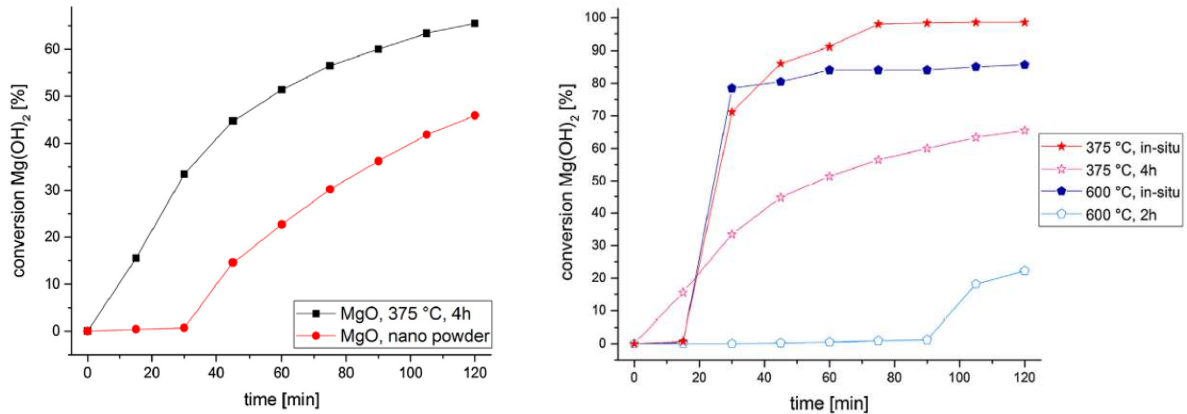


Abbildung 3-23: Hydrationsversuche von (Müller et al., 2019b) bei verschiedenen Dehydratationstemperaturen und Ausgangsmaterialien

Anders bei Proben, die bei Temperaturen darüber gebrannt wurden (> 400 °C: bei 450, 600 °C und USnano), diese benötigten eine Initialzeit, bevor ein entsprechender Reaktionsumsatz erkennbar wurde. Es scheint, dass die entstandene gesinterte Oberfläche erst durch den Kontakt mit Wasserdampf langsam rehydratisiert werden muss, um die Poren ins Innere des Partikels wieder verfügbar zu machen. Anschließend beobachtet man eine vergleichbare Hydrationsgeschwindigkeit mit den Vergleichsproben welche bei 375 °C kalziniert wurden.

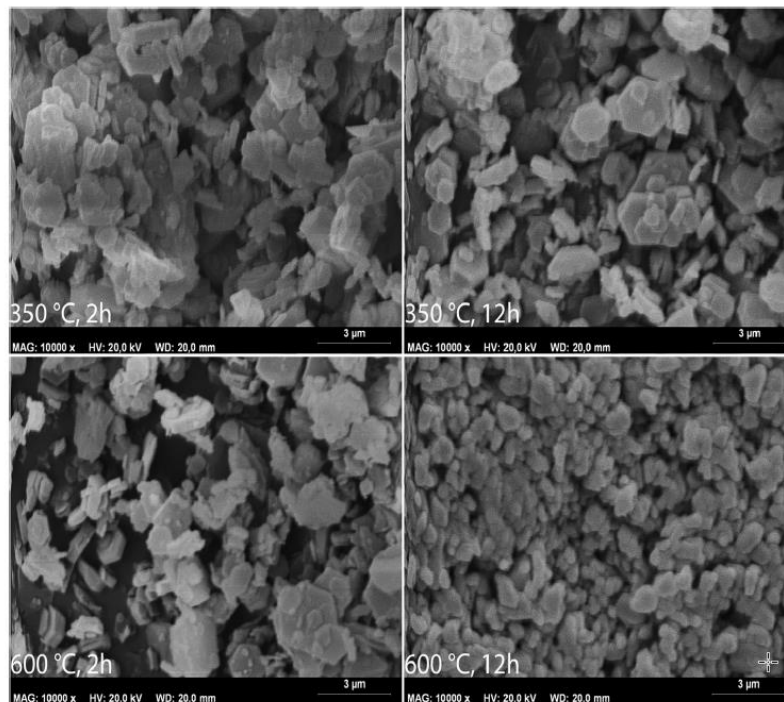


Abbildung 3-24: SEM-Aufnahmen: Partikelmorphologie der Dehydratation in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur (Müller et al., 2019b)

Weiters wurde bei (Müller et al., 2019a) erkannt, dass die dampfförmige Hydratation eine Mindestbelastung für eine Reaktion aufweisen muss. Es wurde bei 0,25 g/h Wasser bei 50 °C (in 0,2 l/min He, Taupunkt 23 °C) kein Effekt festgestellt (Umsetzung bei 0,8 % in 2 h), dagegen

3. TCS – System MgO/Mg(OH)₂ - Theoretische Betrachtung

konnten die oben erwähnten Versuche bei 1 g/min (in 0,2 l/min He) einen Umsatz innerhalb von 2 h bis zu 65 % erreichen.

Wie bereits in Tabelle 3-17 weiter oben bei (Gravogl et al., 2018) beschrieben, wurden auch hier, durch die erhöhte Wasserdampfzufuhr von 1 g/min (5000g/Nm³), wahrscheinlich die Temperaturen in der XRD erhöht, (siehe Tabelle 3-18).

Tabelle 3-18: Mischtemperatur in Abhängigkeit zur Wasserbeladung während der XRD-Hydratation (Müller et al., 2019a)

Berechnung XRD-Hydratation - Gasmischung Helium	
m°_Dampf [g/min]	3
T_Dampf [°C]	300
V°_He [l/min]	0,2
T_He [°C]	50
m°_He [g/min]	0,036
Mischtemperatur	285

Wenn hingegen die Proben in der XRD nach der Dehydratation bei 375 °C direkt auf 50 °C abgekühlt wurden, und sofort mit Wasserdampf die Hydratation startete, konnten anstatt der 65 % der Reaktionsumsatz auf 98 % in 2 h erhöht werden. Selbst die 600 °C-Proben konnten auf 85 % rehydratisiert werden. Beide Umsatzkurven starteten mit einer hohen Anfangsreaktivität nach einer bereits erwähnten Initialzeit, anschließend reduzierte sich die Umsatzrate und näherte sich asymptotisch dem Endumsatz an.

Eine mögliche Erklärung von (Müller et al., 2019a) ist die geringer werdende frei verfügbare Oberfläche nachdem durch die Reaktion die Brucit-Plättchen zu wachsen beginnen.

Sämtliche Versuche wurden in der P-XRD mit einer Probenmenge von ca. 50 mg durchgeführt.

Versuche mit natürlichen Magnesitquellen

Die natürlichen Magnesite unterscheiden sich in deren Zusammensetzung aufgrund der unterschiedlichen Ca- und Fe – Gehalte (siehe Tabelle 3-19). Hinter den Versuchen steckt die Idee dass eine Erhöhung der MgO-Performance durch eine Dotierung wie in (Müller et al., 2018) beschrieben auch mit kostengünstigeren, verunreinigten (bereits modifizierten) Magnesitquellen möglich sein sollte.

Tabelle 3-19: Zusammensetzung der natürlichen Magnesitquellen (Müller et al., 2019a)

Probe	chem. Zusammensetzung			BET [m ² /g]		
	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	Ausgang	nach Kalznierung	nach Aktivierung und Kalznierung
A	97,64 %	2,05 %	0,31 %	6,61	47,23	215,61
B	91,48 %	1,95 %	6,57 %	2,27	60,76	202,83
C	82,99 %	11,06 %	5,95 %	3,08	43,55	165,98

3. TCS – System MgO/Mg(OH)₂ - Theoretische Betrachtung

Eine Erstkalkinierung bei 600 °C führte, wie bereits beschrieben, nur zu mittleren spezifischen Oberflächen von ca. 40 ÷ 60 m²/g. Durch die 24-stündige Aktivierung in flüssigem Wasser, konnte bei allen natürlichen Magnesitproben, eine zu den Reinstoff-MgO Proben, vergleichbar hohe BET – Oberfläche entstehen, welche im Bereich von 180 bis 220 m²/g lag.

Im Zyklentest, des nicht aktivierten Materials, konnte nur bei Probe B eine nennenswerte Umsetzung zu Mg(OH)₂, von 50 und 45 %, in den ersten beiden Zyklen festgestellt werden. Bei den Proben A und C konnte spätestens im 2. Zyklus keine Reaktion mehr festgestellt werden. Bei der Oberflächen-Analyse der SEM-Aufnahme aus Abbildung 3-25, wirkt die Probe B nach der Kalkinierung wesentlich lockerer und weniger kompakt. Dieser Schluss wird auch durch die BET-Analyse in Tabelle 3-19 bestätigt.

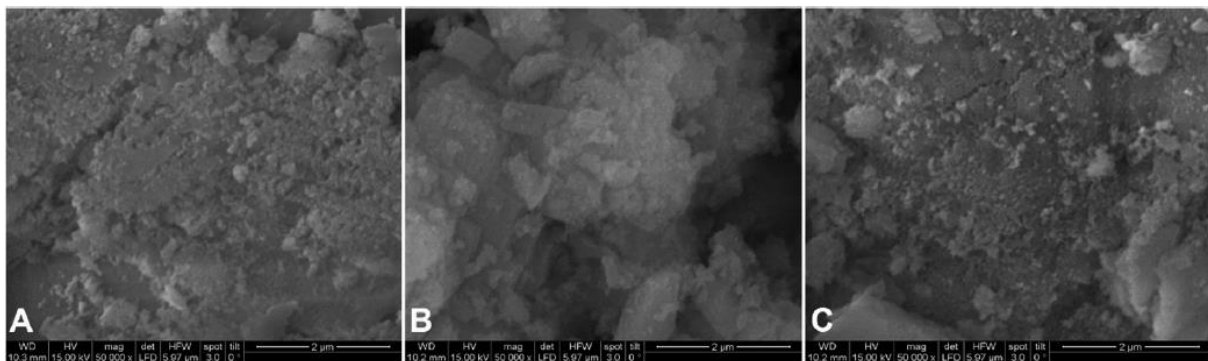


Abbildung 3-25: SEM-Aufnahme nach Kalzinierung bei 600°C aus Magnesit (Müller et al., 2019a)

Nach der Aktivierung in flüssigem Wasser, können in den Zyklentests bei allen Proben Umsatzgrade von annähernd 70 % im ersten Zyklus und ca. 40 % im 4. Zyklus festgestellt werden.

Trotz der sehr ähnlichen Ergebnisse in den Zyklenversuchen, konnte in den SEM-Aufnahmen keine Ähnlichkeit festgestellt werden. Vor allem die Probe B weist eine sehr viel feinkörnigere Morphologie auf.

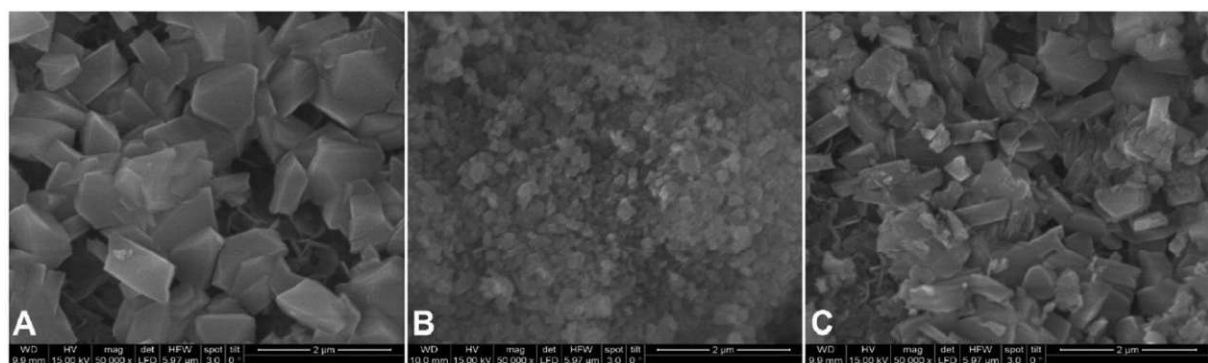


Abbildung 3-26: SEM-Aufnahme nach der 24 stündigen Aktivierung in flüssigem Wasser und Dehydratation bei 375°C (Müller et al., 2019a)

Im Vergleich zu den Zyklentests von (Gravogl et al., 2018) altern bzw. nimmt der Umsatzgrad der natürlichen Magnesitproben wesentlich schneller ab, als die entsprechenden Reinstoff-Samples, die Verunreinigungen (die natürliche Modifikation) aus Tabelle 3-19 können keinen positiven Effekt erzielen.

3. TCS – System MgO/Mg(OH)₂ - Theoretische Betrachtung

Diplomarbeit Alexander Bartik 2018

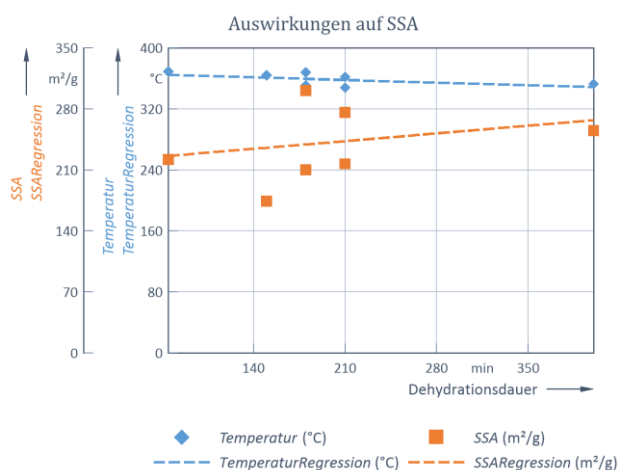
In (Alexander Bartik, 2018) wird das Materialverhalten des MgO-Systems in einer Wirbelschicht-Versuchsanlage untersucht. Dabei wird auf die spezifische Oberfläche, auf den Umsatzgrad und die Reaktionsrate eingegangen, und weiters diese Charakteristik auch im Zyklenversuch untersucht.



Abbildung 3-27: Wirbelschichtversuchsanlage (Alexander Bartik 2018)

BET

In einer Versuchsreihe stellt (Alexander Bartik, 2018) die Auswirkung der Dehydrationsdauer auf die spezifische Oberfläche der Magnesia dar. Dabei lässt sich in Abbildung 3-28 eine weitgehend gleichbleibende Oberfläche bei Temperatur von 350 ÷ 370 °C beobachten. Das bedeutet, dass sich weder ein positiver Effekt über die Zeit noch ein negativer, ausgelöst durch etwaige Sinterprozesse, beobachten lässt.



ID	reaction time in min	$T_{1,end}$ in °C	SSA in $\frac{m^2}{g}$
1	75	369	222.9
	150	364	174.02
	180	368	210.89
	210	362	276.5
2	180	351	301.43
	210	348	217.48
	400	353	255.50
3	210	348	217.48
	210	362	276.5
4	180	351	301.43
	180	368	210.89

Abbildung 3-28: Spezifische Oberfläche vs. Dehydrationsdauer (Alexander Bartik, 2018)

Zyklusversuche

In den Zyklenversuchen wird unter anderem das Verhalten von MgO unterschiedlicher Herkunft (Precursor: Magnesit oder Brucit) verglichen.

3. TCS – System MgO/Mg(OH)₂ - Theoretische Betrachtung

Im Zyklenversuch des magnesitstämmigen Materials konnte in den ersten 20 min ca. 50 % Umsatz erreicht werden, danach fiel die Reaktionsrate ab. Zu Beginn konnte eine Reaktionsrate von bis zu $5,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ erreicht werden.

Laut (Alexander Bartik, 2018) konnten aufgrund des sich erwärmenden Reaktors im 1. Zyklus noch nicht die hohen Raten erreicht werden, welche in den späteren Versuchen ersichtlich wurden. Während der 6 Zyklen konnte ein Abfall von ca. 20 % gegenüber dem 1. Zyklus auf ein Niveau von 60 % beobachtet werden. Die parallele Korngrößenverteilungsanalyse weist ein gleichbleibendes Kornspektrum aus Abbildung 3-29.

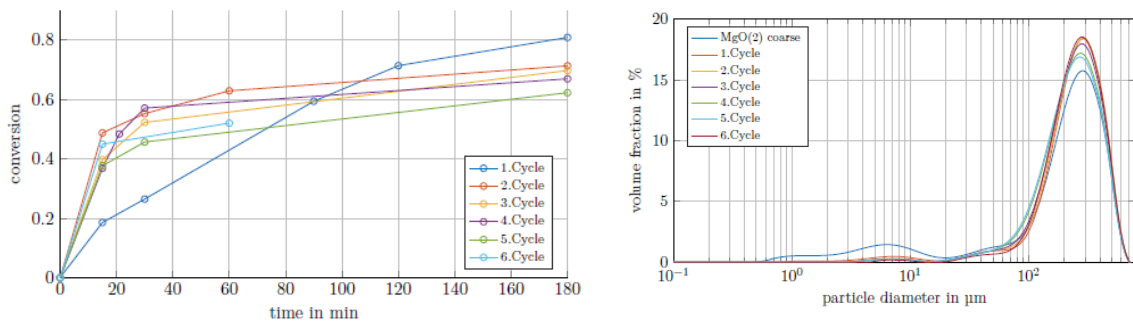


Abbildung 3-29: Zyklenversuch Magnesit-basiertes Magnesia (Alexander Bartik, 2018)

Im Vergleich zu den Zyklenversuchen mit brucit-stämmigem Material, zeigen zweitens eine ähnliche Umsatzrate im 1. und 2. Zyklus, jedoch im 3. Zyklus einen größeren Abfall im Endumsatz. Ein ebenso unterschiedliches Verhalten zeigt sich in der Korngrößenveränderung, während der Zyklen, hin zu deutlich kleineren Partikeln.

In Abbildung 3-30 sind die Entwicklungen des Umsatzes während der Hydrationszeit und den Zyklen aufgetragen. Die strichlierten Linien zeigen den Umsatzverlauf der ersten beiden Zyklen des magnesit-stämmigen Materials, welcher oben beschrieben ist.

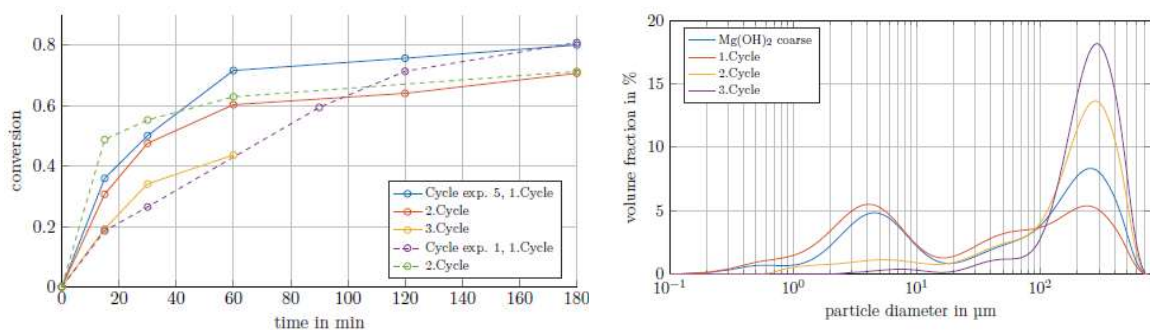


Abbildung 3-30: Zyklenversuch Brucit-basiertes Magnesia (Alexander Bartik, 2018)

BET/Kinetik

Eine Untersuchung der spezifischen Oberfläche zeigte die deutliche Steigerung der Reaktionsrate mit größer werdender Oberfläche (siehe Abbildung 3-31).

3. TCS – System MgO/Mg(OH)₂ - Theoretische Betrachtung

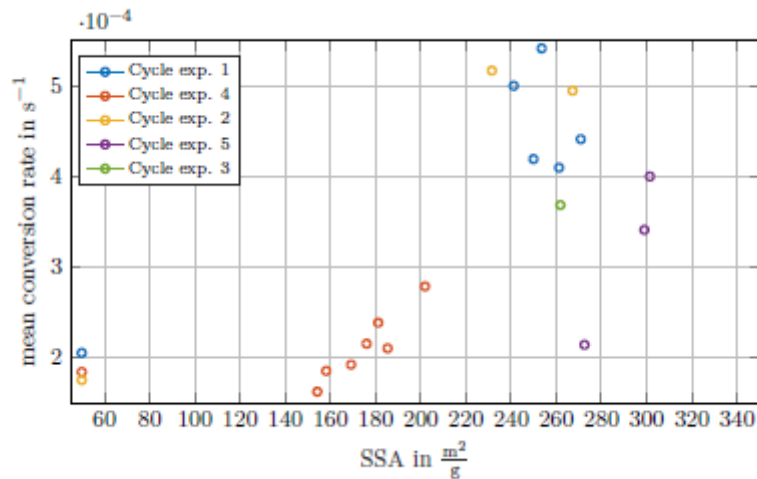


Abbildung 3-31: Umsatzrate vs. spezifischer Oberfläche (Alexander Bartik, 2018)

BET/Umsetzung

Eine weitere Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche wurde über die Dehydratationstemperatur festgestellt. Im Vergleich zum temperaturabhängigen Umsetzungsgrad ist eine eindeutige Parallele zur spezifischen Oberfläche erkennbar. Desto höher die Oberfläche, desto höher auch der Umsatz (siehe Abbildung 3-32). In der Korngrößenanalyse ist ein deutlicher Verschiebung der Partikelgröße, hin zu kleineren Partikeln, im einstelligen µm-Bereich, erkennbar.

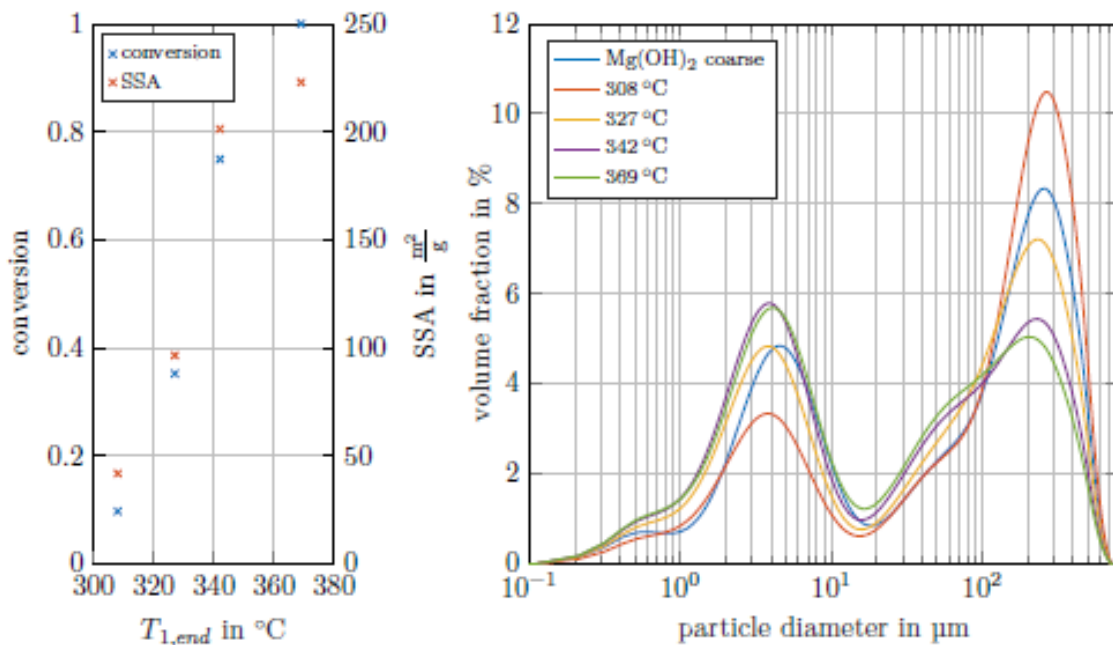


Abbildung 3-32: SSA/Umsetzungsgrad zur Dehydratationstemperatur

3.4.5 Zusammenfassung / Interpretation

Im Folgenden soll versucht werden, die eigenen Ergebnisse im Kontext zu den oben vorgestellten Arbeiten zu diskutieren. Dabei soll auf das Reaktionsverhalten und Materialcharakteristik besonders eingegangen werden.

3.4.5.1 Vergleich des Reaktionsverhalten

In diesem Abschnitt werden die oben gezeigten Ergebnisse in einen Vergleich gesetzt und bewertet. Dabei wird die Dehydratation (Abbildung 3-33) und die Hydratation getrennt diskutiert.

Dehydration

STA - Ergebnisse

Die Dehydrationsversuche aus der STA mit den RHI-Proben wurden in einer frühen Phase des Projektes durchgeführt, und noch mit einer ca. 50 K höheren Temperatur als die späteren Optimierungen durchgeführt. Diese Temperaturdifferenz bewirkte, neben negativen Einflüssen auf die Kristalle, eine zu erwartende höhere Reaktionsgeschwindigkeit (siehe Tabelle 3-9 und Abbildung 3-33).

XRD - Vergleich

In den Dehydrationsversuchen von Müller (Müller et al., 2018) (aus Abbildung 3-22) und der aktuellen Arbeit (aus Abbildung 3-7) per XRD sind analoge Ergebnisse entstanden. Auch die Reaktionsrate und deren Verlauf sind ähnlich. Die Versuche wurden im selben Gerät durchgeführt, nur die Quellen des MgO sind verschieden. Möglicherweise lässt sich daraus auch der Unterschied ableiten. Wurden bei Müller ein nanoskaliges MgO verwendet, wurde im Zuge dieser Arbeit ein handelsübliches AR-grade MgO in der XRD genutzt.

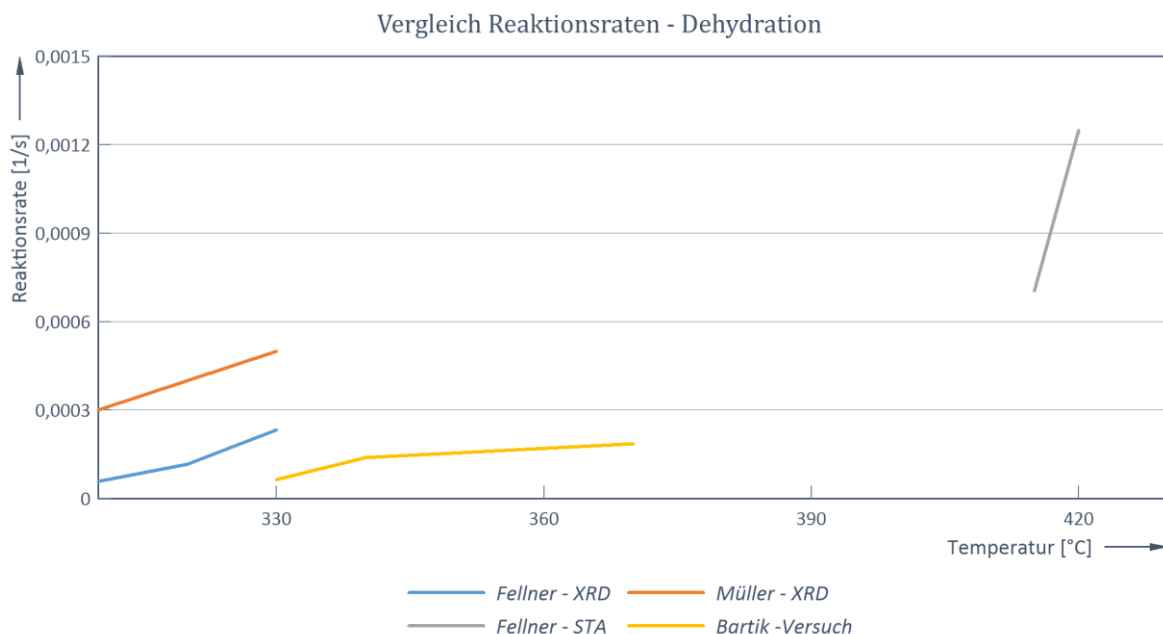


Abbildung 3-33: Vergleich der Dehydrationsversuche

3. TCS – System MgO/Mg(OH)₂ - Theoretische Betrachtung

Versuchsstand

Die Reaktionsraten konnten von Bartik (Alexander Bartik, 2018), in einem 400 g Brucit-Experiment, in der Versuchswirbelschicht betätigt werden. Nach 90-minütiger Versuchsdauer wurde mit Hilfe der XRD der Reaktionsfortschritt (Umsatz) bestimmt (siehe Abbildung 3-33). Die Ergebnisse aus diesem Versuch sind nicht konsequent mit den XRD-Dehydrationsversuchen von oben vergleichbar, liefern jedoch in der Größenordnung ähnliche Ergebnisse. Die Abweichungen ergeben sich dadurch, dass die Probe nicht mit dem Erreichen des Zielumsatzes (variable Zeitdauer) sondern nach einer fixer Zeit (90 min) entnommen wurde, damit ist das Ergebnis nur bedingt mit den XRD-Ergebnissen vergleichbar, und wird tendenziell unterschätzt. Vor allem bei höheren Temperaturen wird die Abweichung größer, da hier der Endumsatz, aufgrund der Kinetik schneller erreicht wird, als die 90-minütige Versuchsdauer vorgibt.

Hydration

STA - Ergebnisse

Die Hydrationsversuche der Proben RHI1 – 4 wurden in der STA bei 110 °C und 10 g Wasserdampf pro Stunde durchgeführt. Nach Beginn der Wasserdampfaufgabe konnte eine Initialzeit von 20-30 min festgestellt werden (siehe Abbildung 3-6).

XRD - Vergleich

Die folgenden Hydrationsergebnisse wurden allesamt in einer XRD mit entsprechender Reaktionskammer für die Dosierung von Wasserdampf durchgeführt.

Der Vergleich der Hydrationsergebnisse ist aufgrund der hohen Varianz der Randbedingungen nur bedingt möglich:

1. (Müller et al., 2019a) vergleicht, auf Basis gleicher Precursor, den Einfluss verschiedener Hydrations Temperaturen auf die Hydrationsgeschwindigkeit und den Endumsatz. Der Temperaturbereich der Dehydration bewegt sich von 375 bis 600 °C. Die Hydrations erfolgte mit einem Trägergas als Helium bei 50 °C und 0,2 l/min plus einem Wasserdampfstrom bei 300 °C aus einem Verdampfer, dadurch ergibt sich eine geschätzte Mischtemperatur für die Hydrations von 285 °C (siehe Tabelle 3-18).
2. (Gravogl et al., 2018) vergleicht unter ständig gleichen Vorbedingungen ein Hydrationsverhalten verschiedener Materialien. Bei 375 °C mit einer vorherigen Rehydrations werden Brucit, Magnesit und Magnesium-Oxalat in 5 Zyklen vermessen. Die Hydrations erfolgte gleich wie in (1) mit einem Trägergas, hier Stickstoff, bei 50 °C und 0,2 l/min und einen Wasserdampfstrom aus dem Verdampfer mit 1 ÷ 3 g H₂O /min (siehe Tabelle 3-17).

Wirbelschicht-Versuchsanlage

(Alexander Bartik, 2018) vergleicht im Versuchsreaktor die Hydrations von verschiedenen Partikelgrößen im Partialdruckbereich 0,4 - 0,6 bar bei einer Hydrations Temperatur von 80 und 100 °C.

Fazit

Nach 60 min wurde im Vergleich zu den Versuchen in der beschriebenen Literatur ((Alexander Bartik, 2018), (Müller et al., 2019a), (Gravogl et al., 2018)), mit einem handelsüblichen Produkt ein geringer, mit 30 % (RHI1), bis mittlerer, mit 52 % (RHI4), Reaktionsfortschritt, im Vergleich zum theoretisch möglichen Umsatz, festgestellt (siehe Abbildung 3-34).

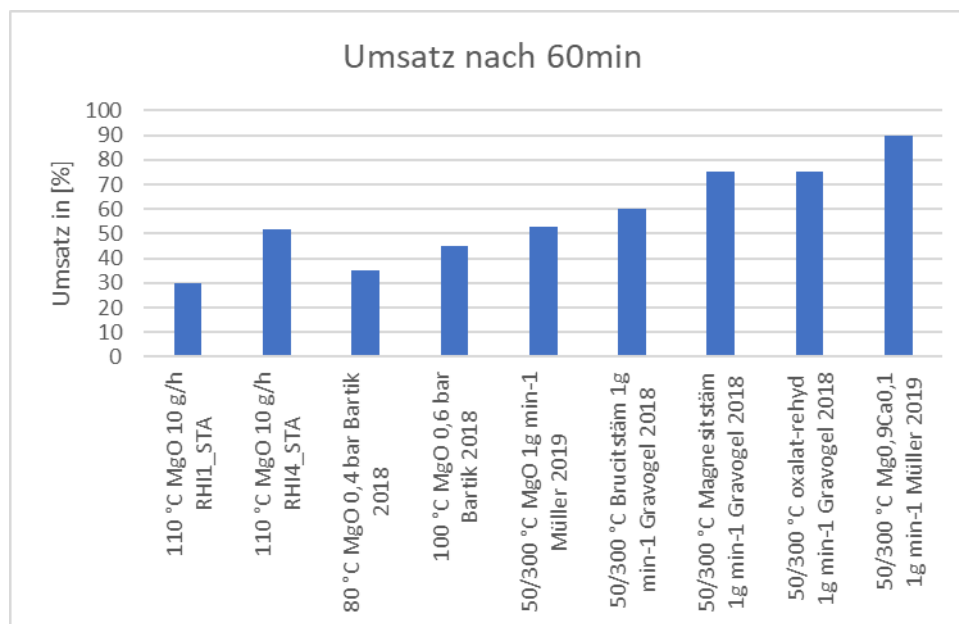


Abbildung 3-34: Vergleich der Reaktionsfortschrittes nach 60min

Jedoch ist der Vergleich nicht repräsentativ denn wie oben beschrieben, wurden verschiedene Reaktionsbedingungen, hinsichtlich Temperatur und Wasserdampfbeladung, verglichen. **Tendenziell lässt sich ein erhöhter Umsatz mit höheren Temperaturen und höherer Beladung ableiten, positiv wirkt sich auch eine geeignete Materialoptimierung aus.**

3.4.5.2 Vergleich der BET-Oberfläche

Der Vergleich der entstehenden BET-Oberfläche, durch die Brenntemperatur bei der Dehydration, wird auf Basis der oben genannten Literatur in Abbildung 3-35 dargestellt. Man erkennt eine weitgehende Übereinstimmung der Literaturquellen, inklusive der eigenen Zyklenversuche von (Benjamin Fleiß, 2016), unabhängig vom Ausgangsstoff. Als Ausreißer können hier die Ergebnisse von (Gravogl et al., 2018) nicht gedeutet werden, vielmehr handelt es sich um eine Optimierung hinsichtlich der Brenndauer. Als Ausgangsprodukt wurde, bei (Gravogl et al., 2018), Magnesit verwendet, welcher nach 6 h Kalzinierung bei 600 °C die höchste spezifische Oberfläche aufweist.

Weiters kann ein deutlicher Peak, der spezifischen Oberfläche bei 375 °C ausgemacht werden, ab einer Temperatur von >400 °C sinkt die SSA drastisch. Diese Interpretation ist jedoch nur bei Brucit als Ausgangsmaterial oder aber in Zyklenversuchen (wiederholende Dehydration) zulässig. Die Daten zu Abbildung 3-35 sind im Anhang 6.6 zu finden.

3. TCS – System MgO/Mg(OH)₂ - Theoretische Betrachtung

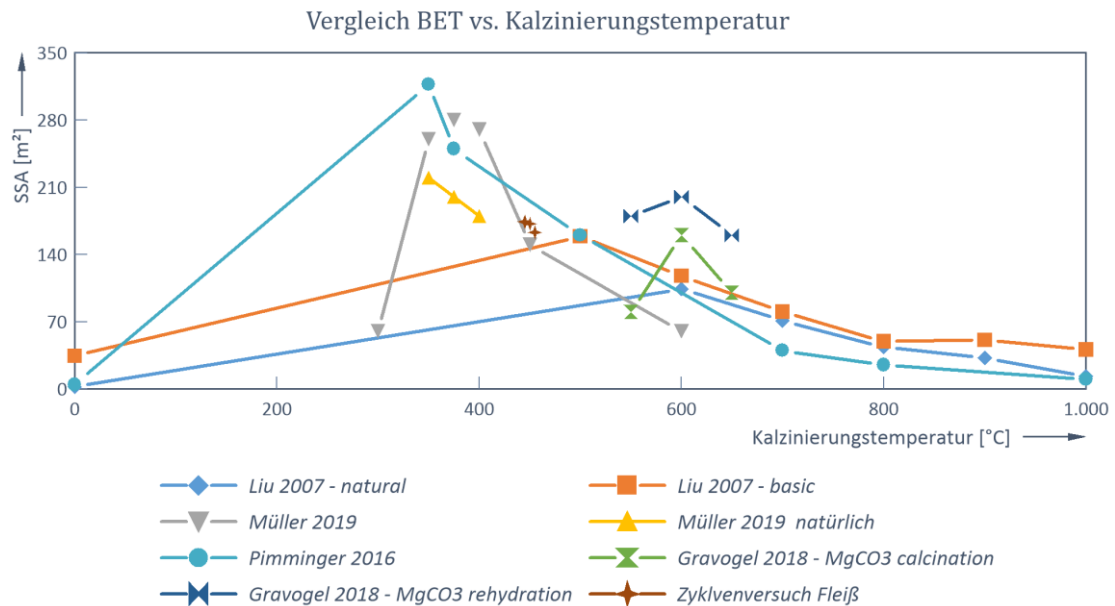


Abbildung 3-35: Vergleich der Auswirkung der Kalzinierungstemperatur zur spez. Oberfläche

3.4.5.3 Vergleich des Zyklverhalten und Kinetik

Kinetik

Im Folgenden soll die Änderung des Reaktionsverhalten während mehrerer Zyklen beleuchtet werden. Dabei werden dieselben drei oben erwähnten Veröffentlichungen diskutiert.

In Abbildung 3-36 werden die Zyklenversuche der genannten Quellen in der Reaktionsrate (Umsatz pro Sekunde) verglichen. Dabei können 4 Gruppen erkannt werden, welche die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen:

- 1.) Kalziniertes Material (Brucit / Magnesit) im Bereich von: $0 \div 1e-4 \text{ s}^{-1}$:
Dabei werden geringe Umsatzraten und ein entsprechend schlechtes Zyklusverhalten erreicht.
- 2.) Optimierung durch die Vorbehandlung im Bereich von: $1 \div 2e-4 \text{ s}^{-1}$:
(Gravogl et al., 2018) Dabei wurde in der Bereitstellung der Magnesia versucht die optimalen Bedingungen bezüglich Dehydratationstemperatur, bzw. die Rehydratation von Magnesia zur Verbesserung der Kristallstruktur zu erreichen.
- 3.) Optimierung durch Dotierung im Bereich von: $2 \div 3e-4 \text{ s}^{-1}$:
(Müller et al., 2018) zeigt, dass durch einen Anteil von 10 % CaO in der Gitterstruktur das Reaktionsverhalten und die Zyklenbeständigkeit verbessert werden kann.
- 4.) Optimierung des Stoffüberganges im Bereich von: $3 \div 4e-4 \text{ s}^{-1}$:
(Alexander Bartik, 2018) Durch den Einsatz eines Wirbelbettreaktors, kann wie erwartet der Stoffübergang und somit auch die Reaktionsgeschwindigkeit verbessert werden. Anzumerken ist, dass hierbei magnesit- und brucit-stämmiges Magnesia mit einfacher Kalzinierung verwendet wurde, ohne die oben erwähnten Optimierungen.

3. TCS – System MgO/Mg(OH)2 - Theoretische Betrachtung

Es kann aus Abbildung 3-36 vermutet werden, dass die Dotierung und die Erhöhung des Stoffüberganges einen positiven Einfluss auf die Alterung des Reaktionsverhalten haben.

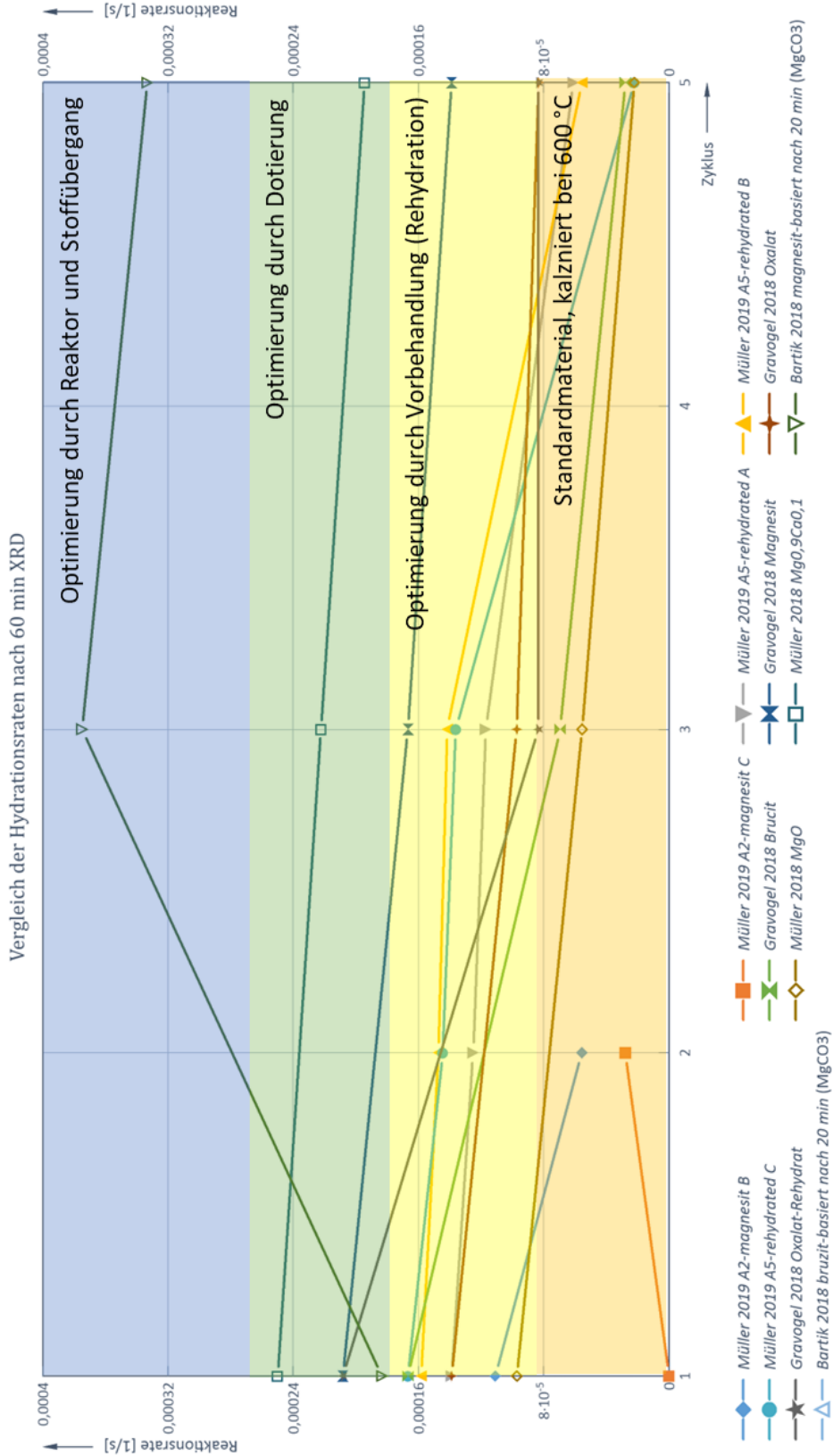


Abbildung 3-36: Vergleich der Hydrationsraten

3.4.5.4 Vergleich des SEM-Aufnahmen und Kristallitgrößen

SEM

In den, im Projekt, erstellten SEM-Aufnahmen ist die hexagonale Brucitform nur bei RHI4 ersichtlich, die weiteren RHI-Proben sowie die Nanomaterialien nehmen eine unbestimmte Form an. Wie beschrieben ist RHI4 die einzige Probe, welche im Labor aus Brucit hergestellt wurde. Im Zyklenversuch konnte nach 5 und 10 Zyklen eine Vergrößerung der Partikel festgestellt werden, bei gleichzeitiger Abnahme der Kristallitgrößen.

(Pimminger et al., 2016) beschreibt, basierend auf Brucit als Ausgangsstoff, die Veränderung der hexagonalen Form der Partikel in Abhängigkeit der Dehydratationstemperatur. Während bei der Dehydratation von 2 Stunden bei geringen Temperaturen 400 bis 750 °C die hexagonalen Plättchen, trotz chemischer Zersetzung von Mg(OH)₂, unverändert bleiben, werden bei höheren Temperaturen 900 bis 1300 °C diese Plättchen zu kompakten Körnern gesintert. Mit Hilfe der STEM¹⁴-Aufnahmen konnte die Struktur, des nach außen hin unveränderten hexagonalen Plättchens, welches bei 350 °C und 2 h gebrannt wurde, mit einem Durchmesser von ca. 600 nm aufgeklärt werden. Die im SEM optisch erkennbaren hexagonalen Partikel, bleiben durch die Dehydratation äußerlich unverändert, im Inneren des Plättchens entstehen unzählige Periklas - Einzelkristalle mit einer Größe von etwa 10 nm.

(Gravogl et al., 2018) erkennt, dass durch die entwickelte Rehydrationsmethode der Reaktionsumsatz bei sämtlichen Ausgangsstoffen auf ca. 80 % in 120 min gesteigert werden kann. Gealtertes Magnesiumoxid kann durch eine 24-stündige Behandlung in flüssigem Wasser reaktiviert werden. Die Reaktivierung bewirkt, dass die ursprüngliche Ausgangsform bzw. durch die Zyklen veränderten Kristallite, die günstigere Stäbchenform der Partikel annehmen. Diese Stäbchen entstehen bei Magnesit und Mg-Oxalat früher als beim Brucit, bewirken aber in allen Fällen eine Steigerung des Reaktionsumsatzes.

In (Müller et al., 2018) wird durch die Dotierung mit Ca²⁺ eine feiner werdende Körnung, bei gleichbleibender hexagonaler Brucitstruktur, sichtbar. In den SEM-Aufnahmen wird, ausgehend vom Referenzmaterial mit 200 nm, eine kontinuierliche Abnahme der Korngröße bei steigender Calciumkonzentration, bis zu 50 nm bei 15 % Ca²⁺, ersichtlich. Das Optimum der Dotierung wurde bei 10 % Ca²⁺ gefunden, welche eine durchschnittliche Partikelgröße von 100 nm aufweisen.

Auch (Müller et al., 2019a) konnte ein ähnliches Sinterverhalten bei einer Dehydratation ab 600 °C wie (Pimminger et al., 2016) feststellen.

Keine eindeutige Erkenntnis lässt sich aus den naturbelassenen Precursor – Zyklenversuchen ableiten (Müller et al., 2018). Die beiden Proben B (mit 1,95 % CaO und 6,57 % Fe₂O₃) und C (mit 11,06 % CaO und 5,95 % Fe₂O₃) erreichten, ein relativ gutes Ergebnis, mit 70 % Umsatz in 2 Stunden. Im Vergleich konnte die Probe A (mit 2,05 % CaO und 0,31 % Fe₂O₃) nur 60 % Umsatz erreichen und das Nanopulver von USNano kam auf 80 %. Trotz der vergleichbaren

¹⁴ STEM: Scanning transmission electron microscopy

3. TCS – System MgO/Mg(OH)₂ - Theoretische Betrachtung

Ergebnisse von B und C glichen sie sich in der Struktur, nach Rehydratation und Dehydratation, kaum.

Kristallite

Im Vergleich der Messergebnisse (siehe Anhang 6.7), lässt sich eine eindeutige Abhängigkeit der Kristallitgrößen zur Kalzinierungstemperatur ableiten. Während durch Sinterprozesse die Korngrößen mit steigender Temperatur zunehmen, konnte in den Zyklenversuchen auch gezeigt werden, dass die Kristallitgröße mit zunehmender Anzahl an Dehydratationen abnimmt, wobei die im SEM optisch ersichtlichen Partikel an Größe gewinnen bzw. agglomerieren. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 3-37 zu sehen.

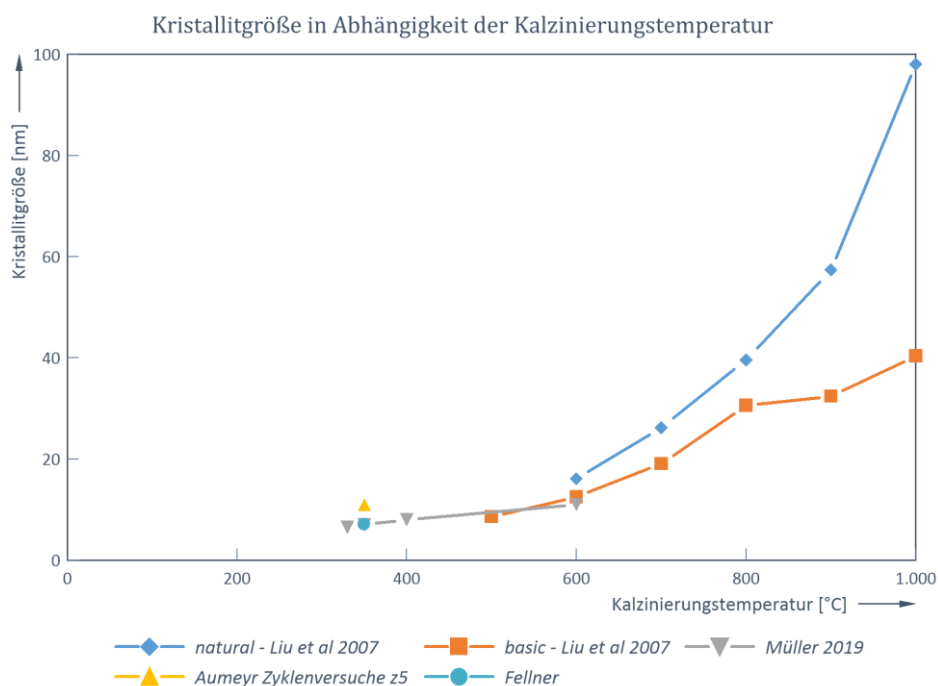


Abbildung 3-37: Vergleich der Kristallitgrößen vs. Temperatur

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

Zu Beginn der experimentellen Untersuchungen standen sehr einfache Test mit Erdalkalioxiden und Wasser zur Verfügung, dabei zeigten sich sehr schnell die Unterschiede im Reaktionsverhalten zwischen MgO und CaO. Während CaO binnen Sekunden mit Wasser zum Kalziumhydroxid reagiert und dabei eine fühlbare Wärmeentwicklung geschieht, reagiert MgO mit Wasser deutlich langsamer und ohne erkennbarer Wärmentwicklung. Wobei nach einem Tag auch hier die Reaktion zum Hydroxid abgeschlossen war.

Weitere Vorversuche wurden mit Wasserdampf durchgeführt, hier konnte durch einen einfachen Aufbau die Masseänderung des MgO direkt durch eine Analysenwaage online bestimmt werden.

4.1. Versuchsstände

Um Materialkombinationen hinsichtlich ihrer Eignung zur thermochemischen Energiespeicherung zu prüfen, wurden je nach Reaktionsphase einige Versuchsstände konzipiert und gebaut.

Erste Versuche mit Materialpaarungen wurden nach Möglichkeit mittels Standardbestimmungsmethoden (STA, XRD) durchgeführt, da diese aber nur unter bestimmten Vorbedingungen möglich sind, wurde versucht durch ein Upscaling die Bestimmungsmethode der Reaktionsgeschwindigkeit und des Reaktionsumsatzes näher an das umsetzbare Maximum zu bringen. Es wurde durch eine Optimierung von Wärme- und Stoffübergang versucht.

Im Fokus der Planungen standen online-Messungen der Wärme- und Stoffbilanz. Im Gegensatz zur STA, soll eine Durchströmung der Schüttung für eine verbesserte Wärme- und Stoffübergang, sowie eine erhöhte Probengrößen von größer 100 g Edukt erlangt werden.

Schnell zeigten sich in diesen Größen vor allem die negativen Auswirkungen der großen Apparateoberflächen zu den Reaktionsvolumina, sowie die hohen Apparatemassen und -trägheiten im Vergleich zu den Probemengen. Die Gewichtsmessung wurde stark von auftretenden Biegemomenten und Differenzdrücken gestört.

Prinzipiell gibt es 2 Methoden Metalloxide mit Wasserdampf in Verbindung zu bringen:

1. in reine Wasserdampfatmosfera
2. oder mittels eines Wasserdampfs angereicherten inerten Trärgases.

4.2. Grundlagen- / Vorversuche

Im Zuge der vorangegangenen Diplomarbeit (Fellner, 2012), wurden der erste Versuchsstand entworfen und betrieben.

4.2.1 Idee

Ausgehend von den Ergebnissen der TGA-Analysen, war das Ziel dieselben Versuche in einer TGA-ähnlichen Apparatur mit einem größeren Fassungsvermögen durchzuführen. Es sollten Ergebnisse mit höheren Materialmengen gewonnen werden, bei denen der Stoffübergang nicht nur durch eine Diffusion der Edukte / Produkte über die Schüttungsoberfläche, sondern auch ein Durchströmen des Wasserdampfes durch das Material ermöglicht wird.

Verwendet werden sollte eine Unterflurwaage, welche über die RS232-Schnittstelle an LabVIEW® gekoppelt werden sollte, um den Verlauf des Wägesignals aufzuzeichnen.

4.2.2 Aufbau

Die Anforderung an den Versuchsstand war, dass beide Betriebsmodi (Hydratation und Dehydratation) in einem Gefäß möglich sein sollten, wobei die Genauigkeit der Ergebnisse eine untergeordnete Rolle spielte, vielmehr sollten qualitative Aussagen zum Reaktionsverhalten der eingefüllten Stoffe, jedoch vornehmlich MgO, möglich sein.

Als Trägergas wurde ein Inertgas (Stickstoff) verwendet, welches über diverse Voraggregate zum Reaktor geleitet wurde.

Als Reaktor diente eine Edelstahl-dose mit einem Durchmesser von 10 cm und 8 cm Höhe, von welcher man den Deckel abnehmen konnte. In diesen Deckel war im Mittelpunkt ein 5mm Loch gebohrt, um ein Drahtgestänge durchzuführen. An dem Drahtgestänge war auf der Unterseite ein kreisrundes Edelstahlsieb mit einem Durchmesser von ca. 9 cm angebracht, die Oberseite wurde mit einem Hacken an der Unterflurwaage befestigt.



Abbildung 4-1: Vorversuch 1 (Fellner, 2012)

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

In den Unterteil der Dose wurde in Bodennähe eine Verschraubung für die Gaszufuhr angebracht, und in Deckelnähe befanden sich 3 Bohrungen im Reaktor:

- eine für den Auslass,
- eine Temperaturmessung
- eine Druckmessung

Gasaufbereitung

Während der Hydrationsversuche sollte Inertgas (Stickstoff) über einen einstellbaren Durchflussschwebekörper und anschließend durch eine Waschflasche als Befeuchtungsstation in den Reaktor gelangen.

Von einer Feuchtemessung wurde abgesehen, stattdessen nahm man nach der Gaswaschflasche die Luft als gesättigt an. Die Gaswaschflasche wurde in ein Thermostatbad gestellt, und konnte so auf die gewünschte Sättigungstemperatur eingestellt werden.

Anschließend wurde das Gas über ein außenbeheiztes Stahlrohr auf die gewünschte Eintrittstemperatur erhitzt. Über zwei Ventile konnte die Befeuchtungsstrecke umgangen, und der Stickstoff direkt für die Dehydratation erhitzt werden.

Das Reaktionsmaterial wurde gleichmäßig am Sieb verteilt, um eine homogene Durchströmung mit geringer randgängiger Gasströmung zu ermöglichen. Sämtliche Signale wurde in einem National Instrument cDAQ erfasst und mittels LabVIEW® ausgewertet bzw. gespeichert.

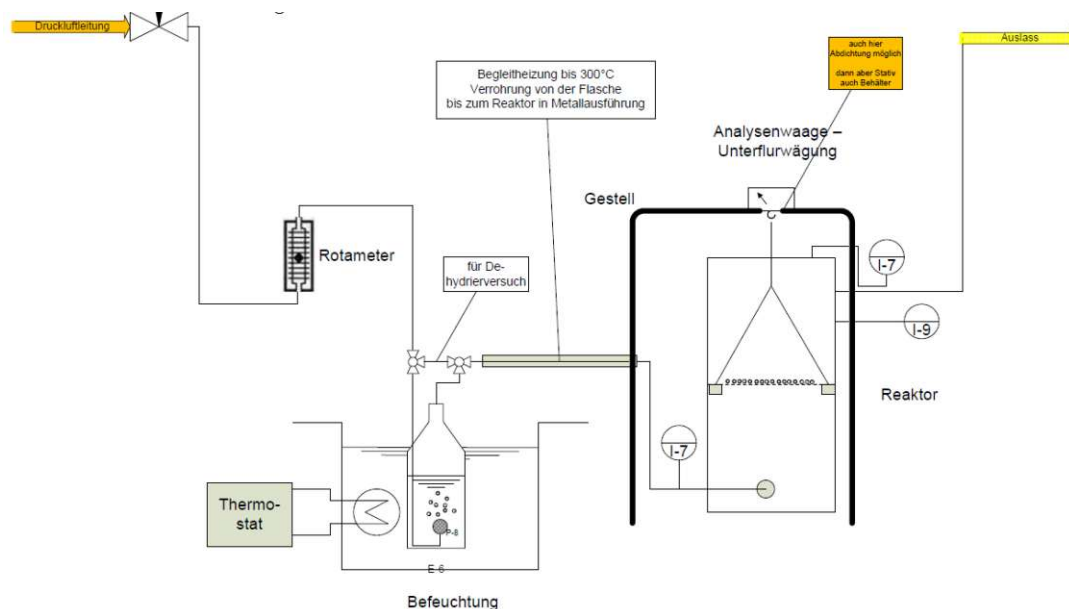


Abbildung 4-2: Schema Vorversuch 1 (Fellner, 2012)

Ein Versuchsstand, beruhend auf dem gleichen Prinzip, wurde später in einer weiteren Diplomarbeit behandelt, (Schlägner, 2018).

4.2.3 Versuchsbeschreibung

Die Versuche ließen schnell einen zu hohen Temperaturverlust erkennen, welcher wegen des gewählten Aufbaus nicht im notwendigen Ausmaß reduziert werden konnte. Durch den geringen Volumenstrom von 1 NI/min, die großen Oberflächen und die hohen Wärmekapazitäten im Aufbau verglichen zum durchströmenden Gas, fiel die Temperatur im Reaktor unter die Sättigungsgrenze. Die Feuchte kondensierte, auch am Sieb, aber aufgrund der geringen Temperaturen reagierte das H₂O nicht weiter mit dem Material.

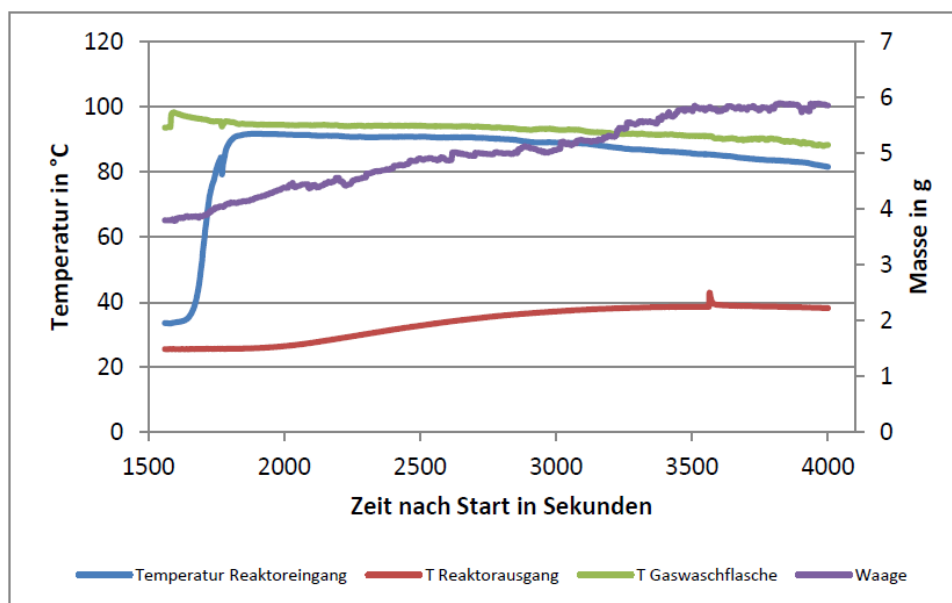


Abbildung 4-3: Versuchsergebnisse VV1 – Hydratation (Fellner, 2012)

Somit stieg das Wägesignal an, die scheinbare Massenzunahme basierte aber ausschließlich auf dem ausgefallenen Wasser am Sieb (Abbildung 4-3).

4.2.4 Vor- und Nachteile

Daraus entstanden einige Erfahrungen für die Weiterentwicklung des Versuchsaufbaus, durch das hohe Verhältnis von Masse zu Volumenstrom musste das System mit einer durchgehenden Vorheizung, bzw. Begleitheizung geplant werden.

Es ergaben sich folgende Erkenntnisse:

- kurze Leitungslängen, inkl. Beheizung bzw. Überhitzung nach der Befeuchtung,
- gute Isolierung, um Kondensation zum einen zu vermeiden, um aber auch entsprechende Temperaturen für die Dehydratation überhaupt zu ermöglichen,
- Vorheizphase, jeder Versuchsaufbau muss so gestaltet werden, dass sich vor Versuchsbeginn die Komponenten auf die gewünschte Betriebstemperatur aufheizen lassen,
- eine Begleitheizung des schweren Reaktors, um entsprechende Abkühlung zu verhindern, und um Kondensation bei der Hydratation am Bettmaterial zu vermeiden.

4.3. Gasphasenreaktor 1

Basierend auf dem Vorversuch und dessen Erkenntnissen, wurde die Idee einer Versuchsanlage ähnlich einer STA weiterentwickelt. Dabei sollte nicht nur der Reaktor, sondern ebenfalls die gesamte Gasvorbereitung neu gedacht werden.

4.3.1 Idee

Es wurde ein Anforderungskatalog für die neue Apparatur erstellt, welcher sich am Betrieb einer STA orientierte, und sich aus den folgenden Punkten zusammensetzte:

- a. Installation eines **Wasserdampfgenerators** für Langzeitversuche,
- b. **Wägesignal** während des Versuches, um Massenänderungen in-situ zu erkennen und zu messen
- c. Die gesamte Apparatur sollte so konzipiert werden, dass sie einen Betrieb mit **Druckluft** als auch mit **technischen Gasen** (CO₂, N₂) erlaubt, um neben den Hydrationsversuchen auch Carbonatisierungsversuche durchführen zu können.
- d. Redundante Feststellung der Gasfeuchte am Ausgang des Reaktors, neben einer Feuchtemessung sollte die Restfeuchte oder auch die Wasserabgabe (bei der Dehydration) über eine **Kondensatfalle** detektiert werden können.
- e. Konstruktion und Auslegung für einen Betrieb bei maximalen **Temperaturen** von **400 °C**,
- f. **Umschaltbarer Betrieb** zwischen Beladung und Entladung des Speichermaterials, um einfache Zyklenversuche schnell abarbeiten zu können.
- g. **Vollständige Automation** und parametrisierte Regler der Komponenten, für reproduzierbare Versuchsergebnisse, und Dauertests,
- h. **Datenaufzeichnung** und Speicherung von sämtlichen Messungen (Temperatur, Druck, Masse, Durchfluss) zur späteren Analyse in LabVIEW®.

Daraus entstanden folgende Umsetzungsideen mit entsprechenden Apparaten und der nötigen Sensorik, das entsprechende R&I ist in Abbildung 4-4 dargestellt.

- a. **Durchflussmessung** am Eingang vor der Konditionierung, um die Sensorik nicht mit Wasserdampf oder Kondensat zu belasten
- b. **Befeuchtungssäule** aus einem Doppelrohr, welches außen mittels eines Wasserkreislaufs und eines Thermostats temperiert wird, und Innen wird eine vorgelegte Wassersäule von unten durchströmt. Dabei wirkt eine Glasfritte als Gasverteilerboden und die darüber liegende Wassermenge soll ausreichen, um in einem 8-Stundenversuch das trockene Gas zuverlässig zu befeuchten. Der Befeuchtung folgt eine beheizte Tropfenabscheidung mittels eines Behälters mit Stahlwolle und Kondensatrückführung in die Befeuchtungssäule.
- c. **Bypass** der Befeuchtungssäule, um einen Dehydrationsbetrieb zu ermöglichen.
- d. **Überhitzung** des feuchten Gases mittels eines ersten Durchflusserhitzers, um in ein gesichertes trockenes Gasregime zu gelangen. Im Dehydrationsversuch wirkt dieser Erhitzer als erste Heizstufe auf ca. 200 °C.

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

- e. **Feuchte- und Temperaturmessung** inklusive Umgehungsstrecke für den Entlademodus zum Schutz der Sensorik
- f. Ein **zweiter Durchflusserhitzer** für die finale Temperaturanpassung in beiden Betriebszuständen (Dehydration und Hydratation) mit entsprechendem Temperaturfühler für die Regelung.
- g. **Reaktor** inklusive einer Mantelheizung, welcher als Festbettreaktor mit entsprechender Wägevorrichtung ausgeführt werden sollte. Neben der Massenbestimmung sollte auch eine sehr detaillierte Temperaturmessung in der Schüttung erfolgen, um die Reaktionsfront und den Verlauf der Temperaturen im Material nachvollziehen zu können.

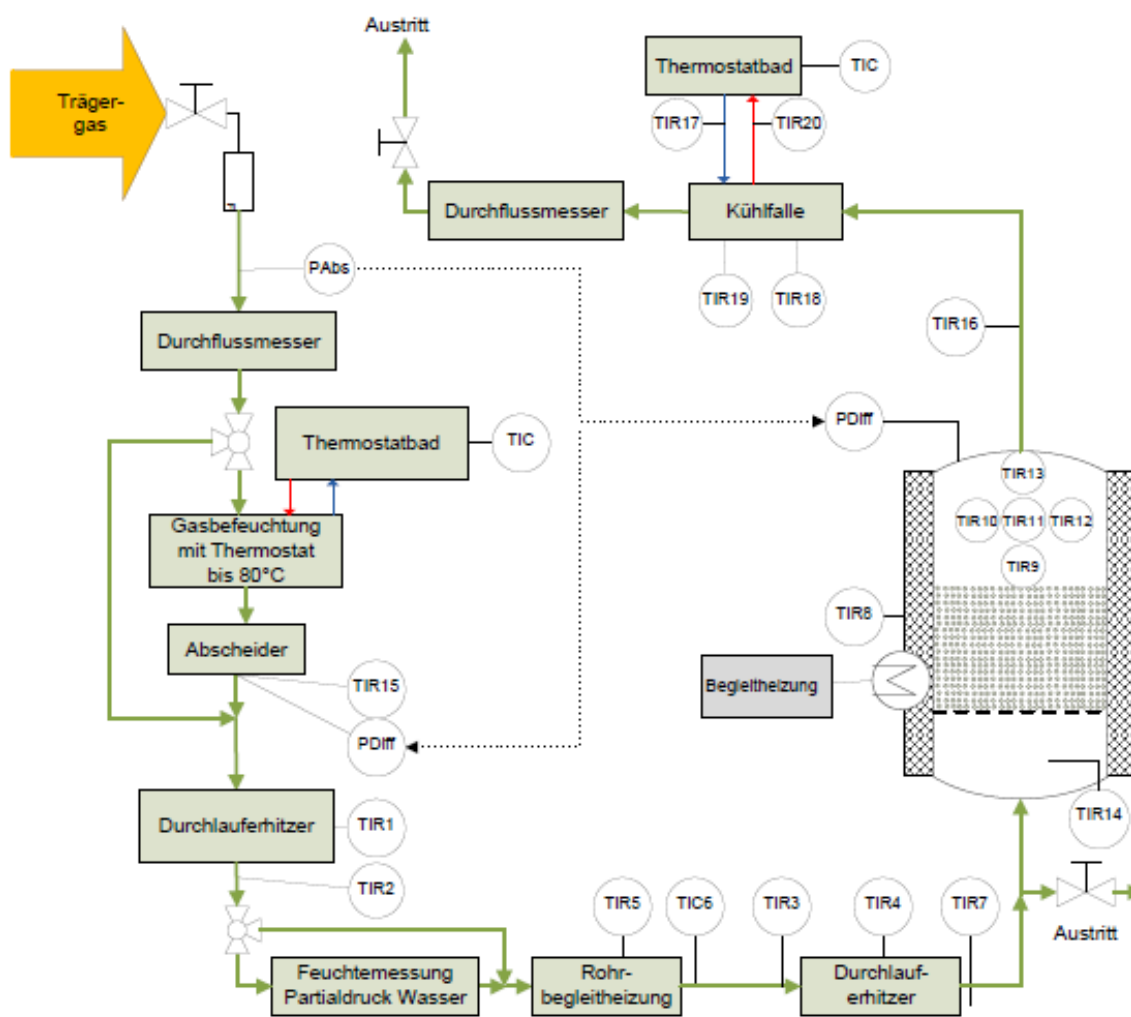


Abbildung 4-4: Schema Gasphasenreaktor I

- h. Anschließend erfolgte die Gaskühlung, da keine adäquaten Durchflussmessungen für die möglichen Temperaturen bis 400 °C erhältlich sind. Die entsprechende Feuchtebestimmung erfolgt über eine **Kühlfalle**, welche ebenso als Doppelrohr ausgeführt ist und an einen Kühlkreislauf angeschlossen ist. Die Einstellung der Kühlfalle und des Kühlkreislaufes erfolgte über ein externes Umwälzthermostat. Über eine entsprechende Konstruktion, wurde über eine Füllstandssensorik das Volumen

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

des abgeschiedenen Kondensates bestimmt. Auch hier wurde am Ende der **Kondensationsstrecke** ein Stahlwolle-Tropfenabscheider eingesetzt.

- i. Zur redundanten Bestimmung des Volumens erfolgt nach der Kondensatfalle am Ende der Versuchsstrecke eine **2. Durchflussmessung**.

4.3.2 Aufbau

Reaktor

Die Genauigkeit des resultierenden Wägeergebnisses des Wägesystems hängt maßgeblich von der Gesamtmasse des zu wiegenden Systems ab, somit war eine wesentliche Bedingung die Leichtbaufertigung in der temperaturbeständigen Aluminiumlegierung 2219.

Durch die Bedingung des schnellen Wechsels von Proben wurde der Reaktor zweigeteilt, in ein Gehäuse und einen innenliegenden Probenbehälter. Dadurch wurde eine geringere Beeinträchtigung des Wägesystems beim Probenwechsel und ein sauberes Arbeiten ermöglicht (siehe Abbildung 4-6).

Der Gasein- und -austritt wurde am Boden und im Deckel geplant, um mögliche Kräfte in waagrechter Richtung zu vermeiden. Ebenso wurden der Druck und die Temperaturmessungen nur am Boden und am Deckel angeordnet. Durch eine konische Form des Bodens des Gehäuses sollte anfallendes Kondensat aus dem System ausschleusbar werden.

Aus den genannten Überlegungen ergab sich ein Wiegetisch inklusive Wiegeplattform, mit einem kreisrunden Auslass für den Reaktorunterteil, dadurch sollte eine bessere Lagerung des Gefäßes, aufgrund des Schwerpunktes, möglich werden und die Anschlüsse am Reaktorboden werden einfacher erreichbar.

Am Reaktordeckel wurden, neben Gasaustritt und Differenzdruckmessstutzen, fünf vertikal verschiebbare Temperaturmessungen angeordnet, um die Temperaturverteilung in der Schüttung genauer auflösen zu können. Durch die in der Höhe flexiblen Thermolemente, sollte die Temperaturverteilung sowohl waagrecht als auch vertikal analysiert werden können. Das Ziel war es, die Reaktionsfront, induziert durch das von unten kommende, feuchte oder heiße Trägergas, über die Zeit beobachten zu können.

Um im Gegensatz zum reinen Diffusionstransport der STA auch einen konvektiven Stoffaustausch durch die Schüttung zu ermöglichen, wurde das Trägergas von unten durch die Schüttung geleitet, dabei wurden verschiedene Böden getestet:

- a. Lochplatten
- b. Glassinterplatten
- c. Sintermetallfilter Hastelloy X (930 für 800 °C)

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

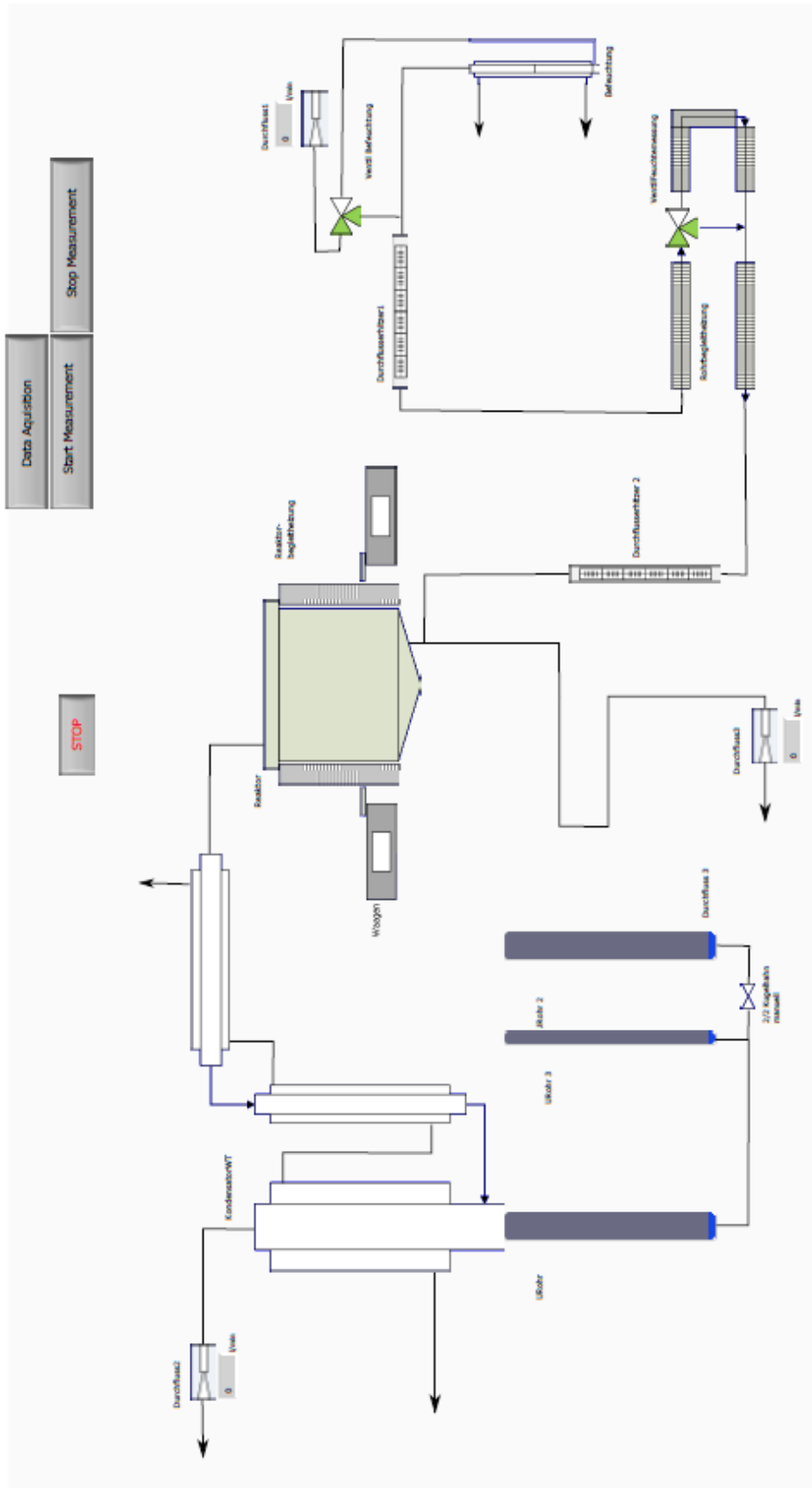


Abbildung 4-5: Visualisierung Gasphasenreaktor I in LabVIEW®

Durch die höhere Bearbeitbarkeit und bessere Reinigungsmöglichkeit wurden schlussendlich ausschließlich Metalsinterplatten verwendet.



Abbildung 4-6: Ansicht von oben auf den 2 - teiligen Reaktoraufbau

Wiegesystem

Als Wägezellen kamen der Typ 1042-C3-1kg von Soemer mit Messverstärker zum Einsatz. Das auf dem DMS-Prinzip basierende Messsystem wurde in einer eichamtlichen Qualität geliefert. Diese Zellen besitzen eine Empfindlichkeit von 0,3 g bei einem Mindestgewicht von 0,3 kg.

Durch die Verwendung von drei parallel-geschalteten Messzellen, konnten Ungenauigkeiten in der Fertigung des Wiegetisches ausgeglichen und der Messbereich auf 3 kg erweitert werden.

Die Kalibrierung erfolgte über Kalibriergewichte und abgewogenen Gewichten an einer Analysenwaage.

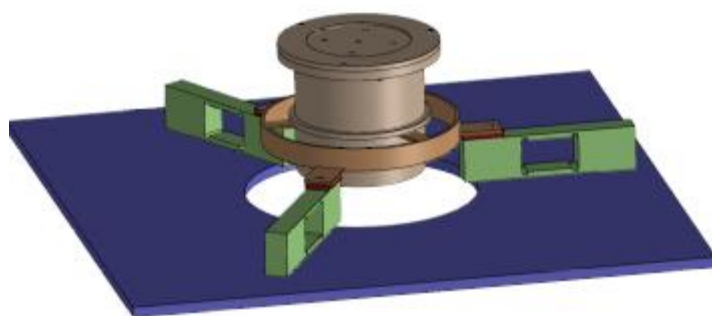


Abbildung 4-7: Strahlungsschild

Im Zuge der Inbetriebnahme wurde erkannt, dass die Wärmestrahlung und die Wärmeleitung auf die Wägezellen zu groß waren, um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Obwohl der Temperaturkoeffizient bei 300 °C nur 0,3 % laut Datenblatt betragen würde, kam es aufgrund der einseitigen Temperaturbelastung der Wägezellen zu merklichen Gewichtsschwankungen von >100 g Abweichung zum Kalibriergewicht.

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

Deshalb wurde versucht einen Strahlungsschildring, zwischen Reaktor und Wägezellen zu montieren, und weiters die Wärmeübertragung durch Wärmeleitung zu reduzieren. Es wurde eine Isolation der Wägezellen-Auflager zwischen Reaktor und Wägezellen-Montagefläche eingesetzt (siehe Abbildung 4-7). Dabei konnten die Auflagerflächen des Reaktors durch die Verwendung von Wurmsschrauben stark reduziert werden.

MSR

Die Automation und Regelung erfolgte mittels NI CompactDAQ 9178 (Abbildung 4-8) in Kombination mit einer LABView®-Programmierung, welche in Abbildung 4-5 dargestellt ist.

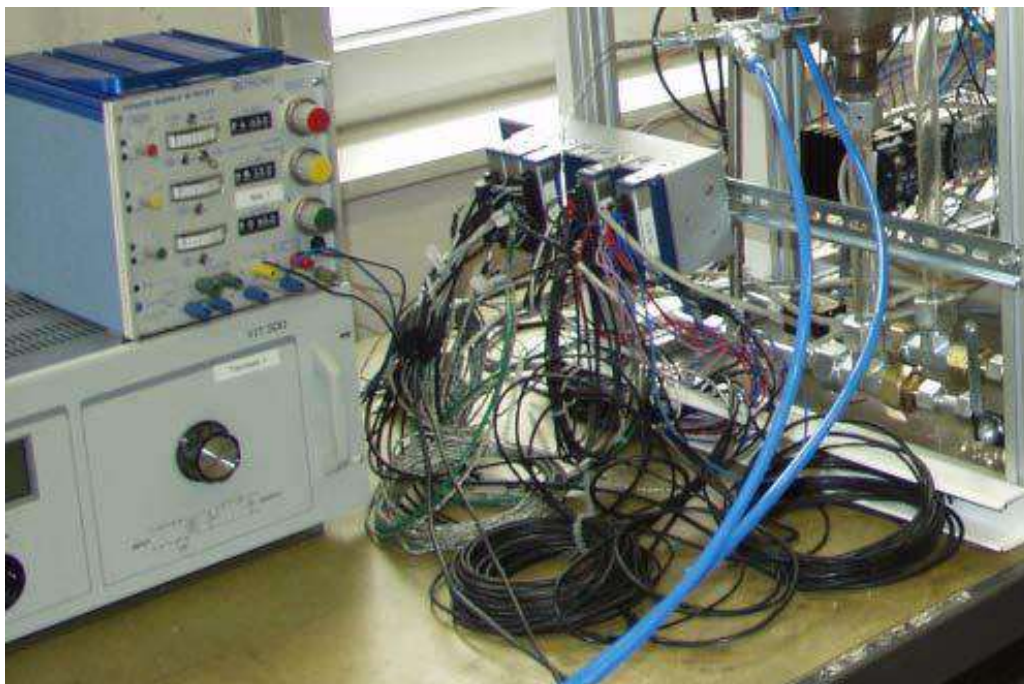


Abbildung 4-8: Aufbau der Mess- und Steuerungstechnik NI cDAQ 9178

Die größte Herausforderung war die Temperierung des zugeführten Gases durch die Begleitheizung und Durchflusserhitzer, welche mittels SSR (solid-state-relais) angesteuert wurden. Die Ansteuerung der SSR erfolgte über eine Pulsweiten-Modulation, mithilfe dieser die Solltemperatur über einen PID-Regler angefahren bzw. gehalten wurde.

Eine detailliertere Beschreibung des Aufbaus und der Versuche ist in (Konrad Friedrich, 2013, Gerard Lluveras Matas, 2012) beschrieben.

Gesamtaufbau

In Abbildung 4-9 und Abbildung 4-10 ist die Gesamtapparatur dargestellt, beginnend von rechts ist die Gasflasche und Befeuchtungsstrecke (Befeuchtungssäule und Thermostat) erkennbar, anschließend erfolgt die Umschaltung über die Magnetventile. Das konditionierte Gas wird unterhalb des Wägetisches in den Reaktor geführt. In der Mitte des Bildes ist der Reaktor samt Wiegeeinrichtung erkennbar. Über den Deckel wird das Gas anschließend in die Kühlfalle geleitet. Links ist das Kühlthermostat und die elektrische Versorgung inklusive Trenntrafo und Steuerspannung für die Wägezellen positioniert.

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung



Abbildung 4-9: Aufbau Gasphasenreaktor I

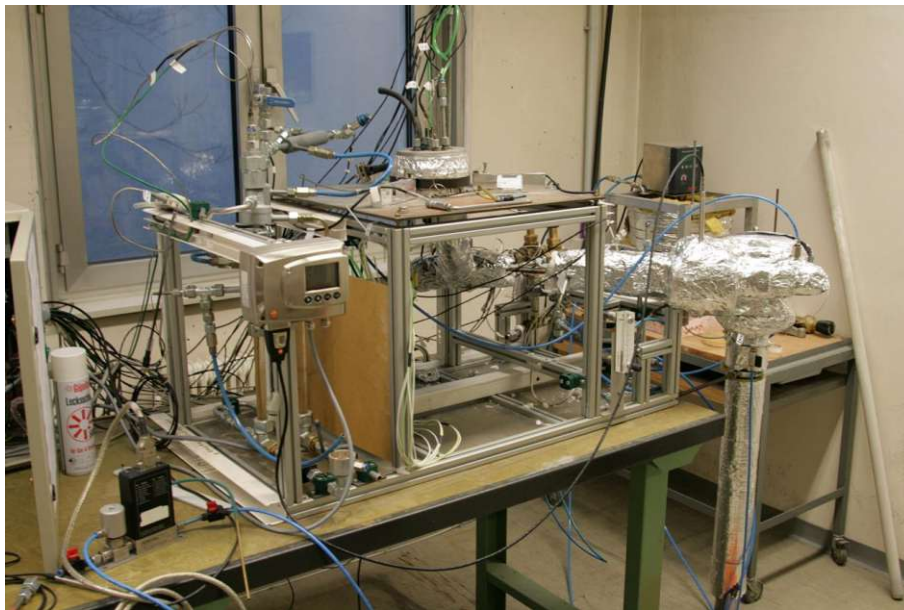


Abbildung 4-10: Aufbau Gasphasenreaktor I – Ansicht 2

4.3.3 Inbetriebnahme

Im Zug der Inbetriebnahme und der ersten durchgeführten Versuche fielen unerwartete Wiegesignalverläufe auf, welche anfangs durch die hohe Schwankung des Signales nicht erklärbar waren. Erst detaillierte Versuche ohne Material im Reaktor konnten die Ursache dieser Schwankungen zeigen.

Versuch inkl. Erläuterung

Messergebnisse

Reaktor mit angeschlossenen Schläuchen

1. Die Beeinflussung der gemessenen Gesamtmasse während der Temperaturänderung ist mit 5 % bzw. ± 20 g enorm. Man kann erkennen, dass durch die vorzeitige Erwärmung des Einlasses die Masse sogar kurz abnimmt, da der Reaktor, durch den angeschlossenen Schlauch, vertikal nach oben gedrückt wird.

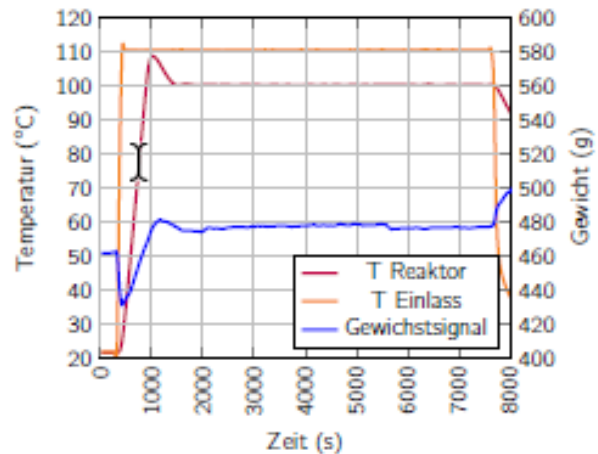


Abbildung 4-11: mit angeschlossenen Schläuchen (Konrad Friedrich, 2013)

2. Auf der rechten Seite ist der Abkühlprozess angedeutet, welcher das Wägesignal erneut, positiv auf die Masseänderung bezogen, beeinflusst, und somit auch kein Vergleich des Ausgangszustandes mit dem Endprodukt zulässig ist.

Reaktor ohne Schläuche

3. Ohne Schläuche, fällt die Beeinflussung der Reaktorheizung auf das Wägesignals deutlich geringer aus. Die Änderung des Signals ab Sekunde 500, tritt bei Aktivierung der Heizung ein, und kann auf die Dehnung des Reaktors bzw. auf die angeschlossene Sensorik und die Anschlusskabel zurückgeführt werden.

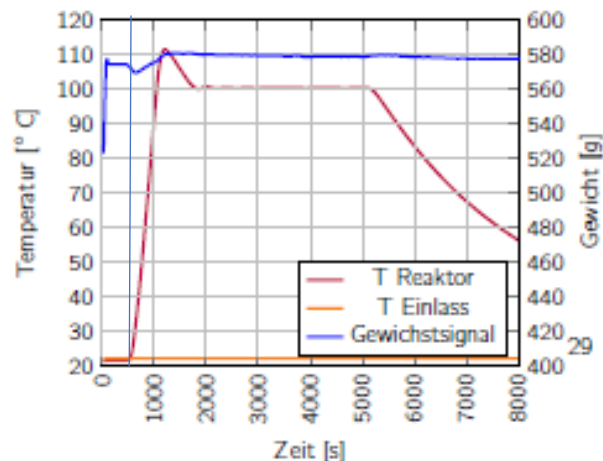


Abbildung 4-12: ohne Schläuche (Konrad Friedrich, 2013)

4.3.4 Versuche

Im Zuge eines Brandes in der benachbarten Versuchshalle im Jahr 2014, wurde der Versuchsstand vollständig zerstört. Somit konnten die weiteren geplante Versuchsreihen nicht durchgeführt werden. Ein erneuter Aufbau einer Kopie kam aufgrund der bis dahin gesammelten Erkenntnisse über die Probleme nicht in Frage, vielmehr wurde an einem neuen Konzept eines gravimetrischen Reaktors gearbeitet, welcher die Erkenntnisse in das neue Design miteinfließen ließ.

4.3.5 Probleme und Störungen

Durch die exponierte Lage der Wägezellen kam es im Laufe der Versuche immer wieder zu defekten Wägezellen aufgrund von Überlastungen der nicht abstützbaren Zellen, während der Manipulation am Versuchsstand.

Der unbehebbarer systematischer Fehler des Aufbaus, der Kräfteintrag in das System aufgrund der Biegemomente der Schläuche, welche nach jedem Öffnen des Deckels nichtreproduzierbare Messsignal-Änderungen auf das Wägesystem nach sich zog, führte zu neuen Überlegungen bezüglich anderer Reaktorkonzepte.

Die Versuche ohne Deckel zeigten, dass das Problem nur an der Oberseite des Reaktors bestand, da die Anschlüsse am Boden nicht geöffnet wurden. Weiters konnte durch die Abstützung der Thermoelementausgleichsleitungen gezeigt werden, dass das Problem auf die Abgasleitung reduziert werden konnte.

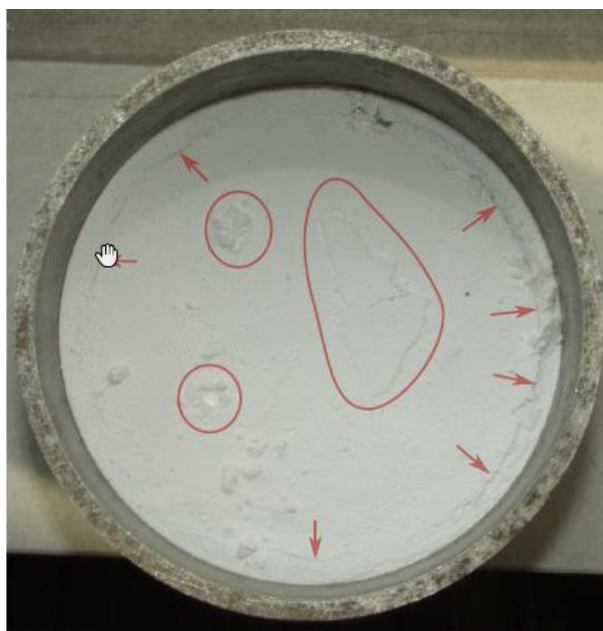


Abbildung 4-13: Strömungskanäle der Schüttung

Weiters kam es durch die fehlende Isolierung am Deckel immer wieder zu Kondensationserscheinungen und herabfallenden Tropfen in die Probeschüttungen, welche die Gewichtsmessung und das Ergebnis negativ beeinflussten.

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

Durch die geringen Strömungsgeschwindigkeiten, welche sich aus dem Designvolumenstrom von 1-10 NI/min, ergaben, bildeten sich in den Durchflusserhitzern laminare Strömungen, mit niedrigem Wärmeübergangskoeffizient, aus. Diese Luftstrom war schlecht beheizbar, und somit konnte auch der Erhitzer mit Maximalleistung das Trägergas nicht auf die nötige Endtemperatur erwärmen. Deshalb wurde ein Bypass nachgerüstet, zum Zweck eines höheren Volumenstromes im Erhitzer. Nach dem Erhitzen des Trägergases wurde der Volumenstrom vor dem Reaktor geteilt, und das Restvolumen über ein Drosselventil und dem Bypass in die Umgebung abgeblasen wird. Durch die höhere Strömungsgeschwindigkeit konnte die Temperaturregelung die gewünschten Gastemperaturen erreichen.

In den $MgO/Mg(OH)_2$ -Versuchen wurden die Ausgangsmaterialien, vor allem der Reaktionsträgheit von MgO geschuldet, in sehr feiner Korngröße vorgelegt. In den Versuchen wurde trotz optimaler Bedingungen weder eine Temperaturerhöhung der Schüttung noch eine Massenzunahme der Probe festgestellt, es zeigte sich, dass durch die Korngröße bedingt Strömungskanäle ausgebildet wurden. Durch die mangelnde gleichmäßige Durchströmbarkeit konnten nur wenige Partikel mit dem feuchten Gas bzw. mit dem Wasserdampf reagieren und daraus ergaben sich die geringen Umsätze.

In Abbildung 4-13 wurde zur Darstellung dieses Phänomens eingefülltes MgO glattgestrichen, und in einem Kaltversuch mit Stickstoff bei 10 NI/min durchströmt, beim anschließenden Öffnen des Reaktors ergab sich folgendes Bild:

- An wenigen Stellen der Schüttung wurde die Oberfläche abgehoben, bzw. waren Risse erkennbar, dadurch lässt sich die mangelnde Reaktionsteilnahme der gesamten Schüttung bei den Versuchen erklären.

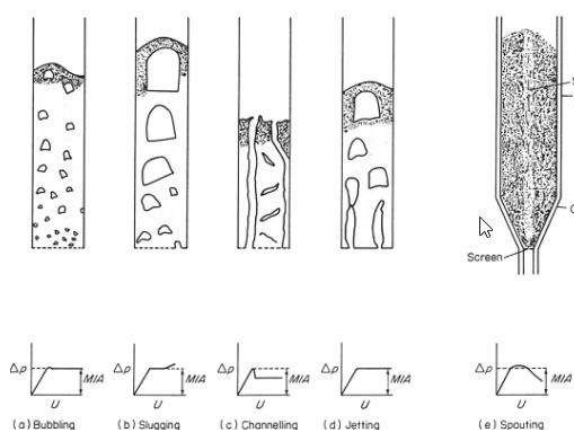


Abbildung 4-14: Typen der Fluidisierung nach Geldart (Geldart, 1986)

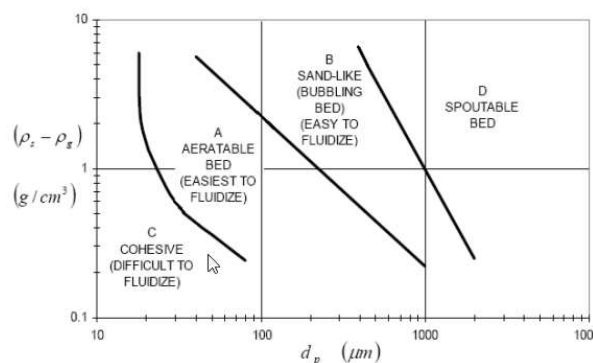


Abbildung 4-15: Geldart Pulver Klassifizierung (Geldart, 1986)

- Das mit Wasserdampf beladene Gas konnte nur in den Strömungskanälen mit der Schüttung in Kontakt treten, wodurch der Stoffübergang in Bezug auf den Gesamt-Wasserdampf zu der, dem Stoffaustausch zur Verfügung stehenden, Phasen-Grenzfläche sehr limitiert war.

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

Das Phänomen ist aus der Wirbelschichttechnik bzw. im Umgang mit kohäsiven Pulvern bekannt und in Abbildung 4-14 c) dargestellt. Dieses Verhalten ist als Channeling bekannt und tritt bei sehr geringen Korngrößen mit geringen Dichten auf, da hier die kohäsiven Kräfte überwiegen, siehe Abbildung 4-15 Klasse C.

Genau dieses Phänomen ist beobachtbar, wenn man Abbildung 4-16 betrachtet, bei der das Differenzdruckverhalten, bei einer gleichzeitigen, stetigen Erhöhung des Volumenstromes aufgetragen über die Zeit, dargestellt ist. Es ist zu erkennen, dass bereits bei einem Volumenstrom von 1 NI/min die Charakteristik einer gleichmäßig durchströmten Schüttung einer Charakteristik des Channelings weicht (siehe Abbildung 4-14).

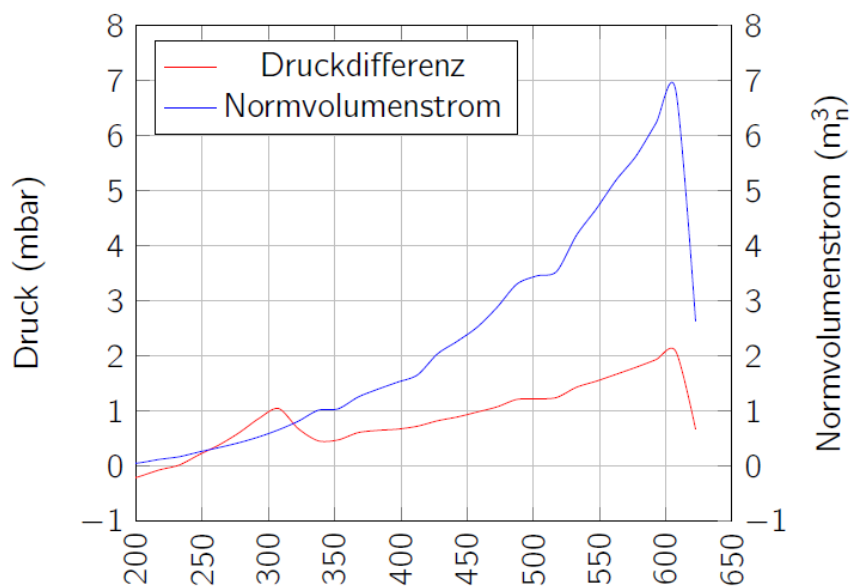


Abbildung 4-16: Differenzdruck-Verhalten und Durchflussrate über Zeit in [sek] (Konrad Friedrich, 2013)

Die genannten Punkte sowie die weitgehende Zerstörung des Versuchsstandes durch die Auswirkungen eines Thermalöl-Brandes im Labor, führten zu einem Prozess der Konzeptentwicklung für einen vollständigen Neuaufbau des Versuchs aus den Lehren dieses Typs.

4.3.6 Fluidisierungsversuche

Nach der Erkenntnis des Channelings im Festbettreaktor, wurden einige Versuche zur Materialcharakterisierung und zu bewegten Reaktorschüttungen unternommen. In einer stationären Acrylglas-Wirbelschicht Versuchsanlage wurde Magnesia mit einem $d_{50}=2-3 \mu m$ eingefüllt und mit Druckluft versucht zu fluidisieren. Durch die Verdichtung während des Einfüllens und der hohen Wechselwirkungskräfte, konnte ein instabiler Pfropfen erzeugt werden, welcher nach Zusammenbruch das charakteristische Channeling aufwies.

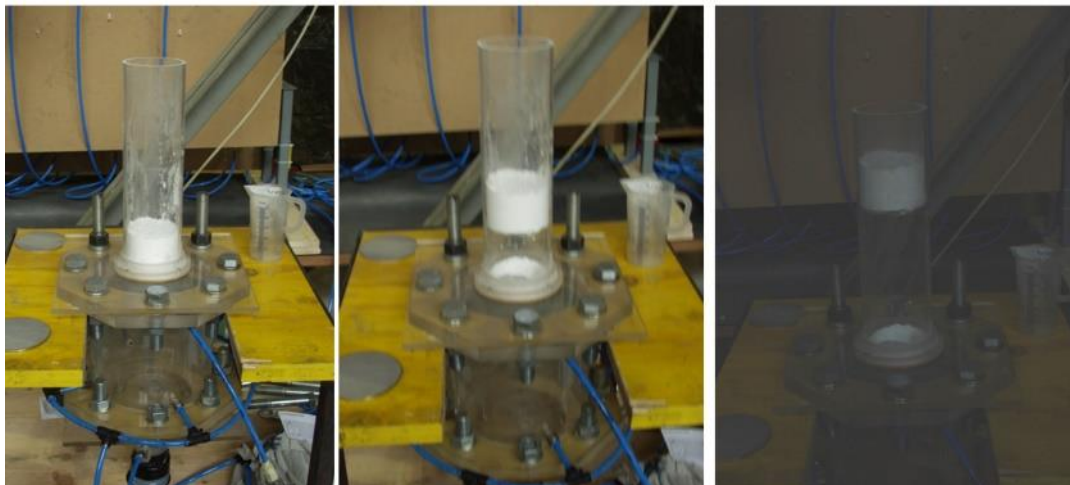


Abbildung 4-17: Fluisierungsversuch Magnesia

4.3.7 Fazit

Auf Basis der oben erwähnten Erkenntnisse resultieren 2 Schlussfolgerungen:

- 1.) Der Versuchstand musste von Grund auf überarbeitet werden, und es mussten neue Konzepte der Entkoppelung des Wägesignals gefunden werden. Weiters wurde festgestellt, dass die Möglichkeit der Nutzung von 2 Reaktoren von Vorteil wäre, um unabhängig vom Wägesignal, schnelle Versuche bzw. Zyklentests durchführen zu können.
 - 2.) Die Materialschüttung bei geringer Korngröße wird nicht homogen durchströmt, sondern neigt zur Ausbildung von sogenanntem „Channeling“. Dadurch sind die Ergebnisse der Versuche unbrauchbar, denn nur vollständig durchströmte Schüttungen, können das Potential der thermochemischen Speicherung nutzen, und in weiterer Folge auch ordentlich messtechnisch erfasst werden.
- Dazu wurden folgende Möglichkeiten diskutiert:
 - a. Mischungen mit inerten Stoffen (Sand, ...)
 - b. Rühren während der Versuche, um die Kanäle zu zerstören
 - c. Pellets / Granulat, um größere Partikel mit hohen Oberflächen zu erhalten
 - d. Trägermaterial für größere Partikel und zur Vermeidung von Segregation der Schüttung von unterschiedlichen Stoffen unterschiedlicher Dichte. Ein Beispiel für ein Trägermaterial, welches sich auch positiv auf die Wärmespeicherung auswirken würde, wäre Zeolith.
 - Das Thema homogener Gas-Feststoffkontakt beschäftigt in weiterer Folge auch die Reaktorauslegung für eine großtechnische Umsetzung, (Johannes Widhalm, 2016). Die benötigte feine Korngröße für schnelle Reaktionen steht im Widerspruch zu den Voraussetzungen für eine Verwendung von Festbett- oder Wirbelbettreaktoren.

4.4. Gasphasenreaktor 2 (Modulbauweise und Thermalölreaktor)

Auf den Erkenntnissen des ersten Versuchstandes aufbauend, wurde ein neues Design gewählt.

4.4.1 Idee

Dabei sollten mehrere Reaktortypen in späteren Versuchen getestet werden können, die Grundidee ließ sich in vier Teilbereiche aufsplitten, wobei 1 und 2 in diesem Kapitel behandelt werden:

1.) Modularer Versuchsaufbau

- Es wurde ein modularer Versuchsaufbau gewählt, dadurch sollte es möglich sein mehrere Reaktoren mit immer derselben Gasaufbereitung, Sensorik und Automation zu nutzen.
- Die Anforderungen erweiterten sich neben der Befeuchtung und Beheizung des Gases und Temperierung des Reaktors um die Zudosierung von N_2 und CO_2 . Als Standardgas wurde Druckluft verwendet.

2.) Thermalölreaktor

- Ein einfach zu bedienender Reaktor, welcher nur die Temperatur der Schüttung misst, und so für einfache Versuche bzw. Materialientests zur Verfügung stehen sollte. Die Beheizung sollte über einen externen Thermalölkreis erfolgen, um möglichst konstante Temperaturen im Reaktor bereit zu stellen. Im Deckel wurde eine Möglichkeit geschaffen, um ein Rührorgan zu installieren, damit oben beobachtetes Channeling bei kritischen Stoffpaarungen zu vermeiden.
- Ebenso sollte es möglich sein über die exakte Temperaturmessung des Thermalöls eine Art Kalorimeter nachzustellen. Denn durch die Feststellung aller Ein- und Austrittstemperaturen, sowohl gas- als auch thermalölseitig, sowie der Massenströme, und der konsequenten Isolierung, sollte eine genaue Bilanzierung hinsichtlich Energiewandlung erreichbar sein.

3.) Wägereaktor (Siehe Abschnitt 4.5)

4.) Kalorimeter (Siehe Abschnitt **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**)

4.4.2 Aufbau

1.) Modularer Versuchsaufbau

Der Aufbau gliederte sich in 3 Teilbereiche: Befeuchtung, Gasmischung und -temperierung und Reaktor mit Gasauslass, und wurde in einem Systembau aus Aluminium verwirklicht (siehe Abbildung 4-18). Zur Befeuchtung wurde das baugleiche System aus Kapitel 4.3 verwendet. Lediglich wurde das Gesamtsystem nun mit Druckluft versorgt und über einen MFC genau geregelt, damit eine spätere Bilanzierung sofort über ein genau kalibriertes Gerät anstatt der verwendeten Volumenstrommessung in Abschnitt 4.3 erfolgen kann.

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

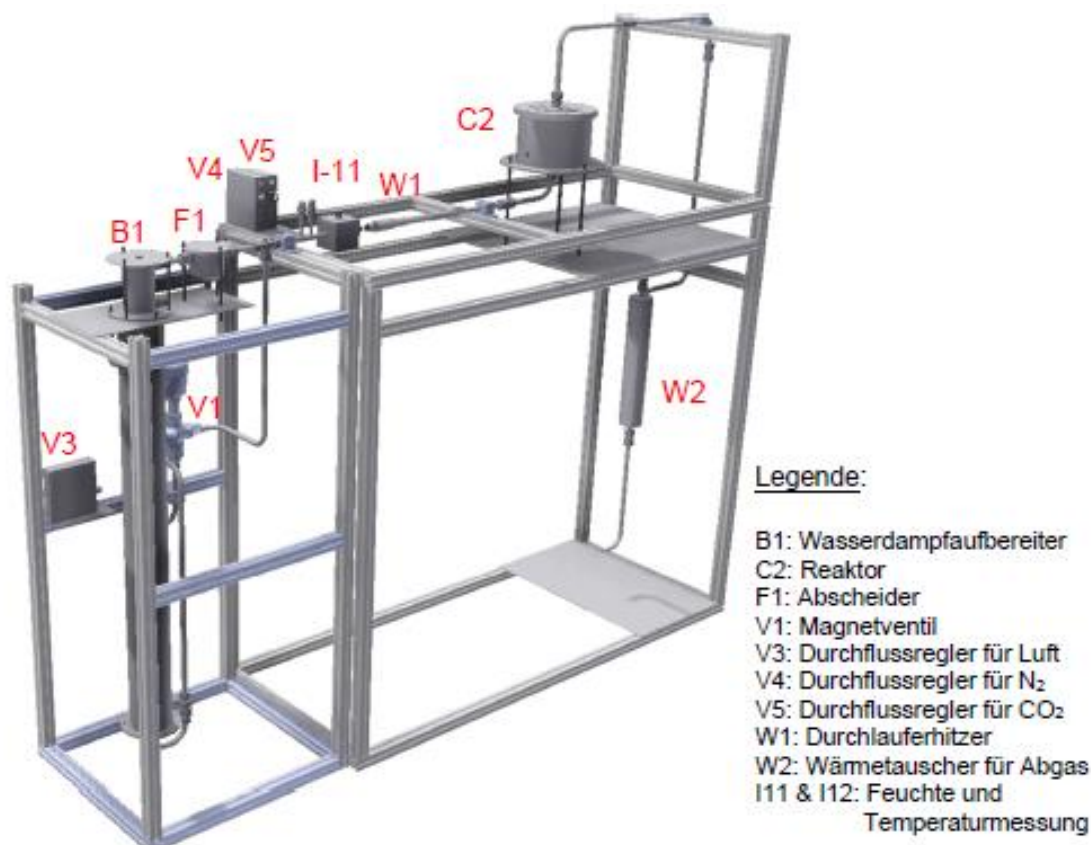


Abbildung 4-18: Modularer Versuchsstand mit aufgebautem Thermalölreaktor (Resch, 2015)

Anschließend konnte über 2 weitere MFC¹⁵ eine synthetische Gaszusammensetzung mittels N₂ und CO₂ eingestellt werden. Dies war vor allem für die Dehydratation und Versuche zur Karbonatisierung gedacht. Weiters sollte zu einem späteren Zeitpunkt der Einfluss des CO₂ auf die Hydratation des MgO bezüglich Alterung untersucht werden.

Wie in den vorangegangenen Versuchen wurde auch hier LabVIEW® zur Visualisierung und Datenverarbeitung verwendet, sowie die NI® Komponenten zur Messdatenerfassung. In Abbildung 4-19 ist das R&I des Versuchsaufbaues inklusive Thermalölreaktor ersichtlich.

Dieselbe Ansicht wurde zur besseren Übersichtlichkeit als Visualisierung LabVIEW® verwendet. Dabei konnten die aufgezeichneten und dargestellten Daten ausgewählt werden, der Betriebsmodus gewählt und der Betrieb, inkl. Alarm- und Fehlermeldungen, überwacht werden.

Anschließend wurden die Daten in MS Excel®, Matlab® oder Flexpro® importiert und ausgewertet. Die übersichtliche Block-Programmierung, die Verwendung eines handelsüblichen PCs / Laptop, die einfache Visualisierung, die ebenso einfache Datenaufzeichnung und die schnelle Hardware-Konfiguration machten NI LabVIEW® zu einem idealen Werkzeug für die Automatisierung des Versuchsstandes. Im Gegensatz zu industriellen SPS-Lösungen ist das gewählte Programm für den Laboreinsatz konzipiert.

¹⁵ MFC: mass flow controller

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

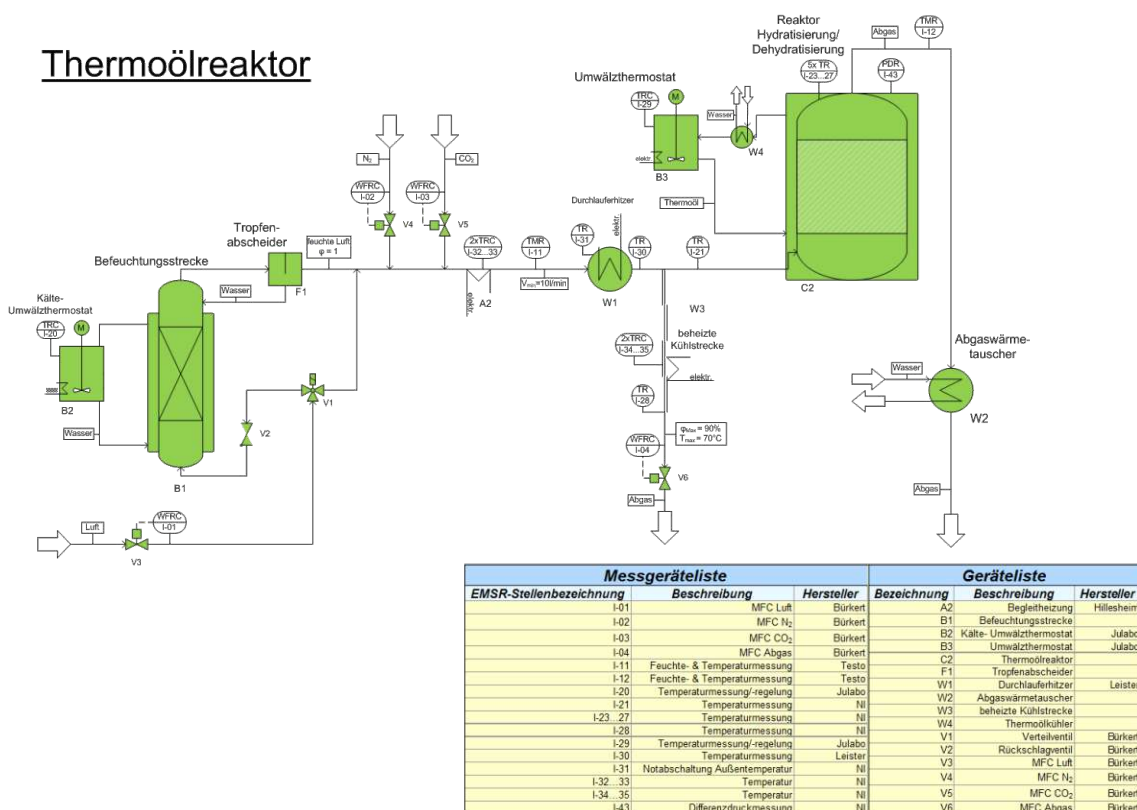


Abbildung 4-19: R&I des modularen Versuchsaufbaues inkl. Thermalölreaktor

2.) Thermalölreaktor

Der Thermalölreaktor wurde konzipiert für schnelle und einfache Ergebnisse, für erste Materialtests ohne Bestimmung des genauen Wägesignals, bzw. ohne die Möglichkeit detailliertere, reaktionskinetische Untersuchungen anstellen zu können. Aus den Erkenntnissen des Gasphasenreaktors I, sollten vor allem Materialien mit einer größeren Korngrößenverteilung als MgO verwendet werden, für sehr feine Materialien stand hingegen die Permanentmagnetrührerkupplung aus den Druckversuchen (siehe Abschnitt 4.7) zur Verfügung, welche in einen gesonderten Deckel inklusive Temperaturmessungen und Gasaustritt eingebaut werden konnte. Der Gaseintritt erfolgte von unten und über eine Metallsinterfritte wurde das Gas über den gesamten Querschnitt verteilt. In Abbildung 4-20 wird der Aufbau in einer Schnittdarstellung ersichtlich. Über den Außenmantel wurde mittels eingebauten Umlenkblechen das Thermalöl zur Beheizung des Innenrohrs geführt. Der Deckel wurde in einen äußeren Ring und inneren kreisrunden Deckel unterteilt. Der äußere Ring wurde, inklusive Druckprobe, fest und dicht verschraubt, damit das heiße Thermalöl nicht austreten konnte, für das Einfüllen und Wechseln des Materials wurde lediglich der innere Deckel gelöst und wieder verschlossen.

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

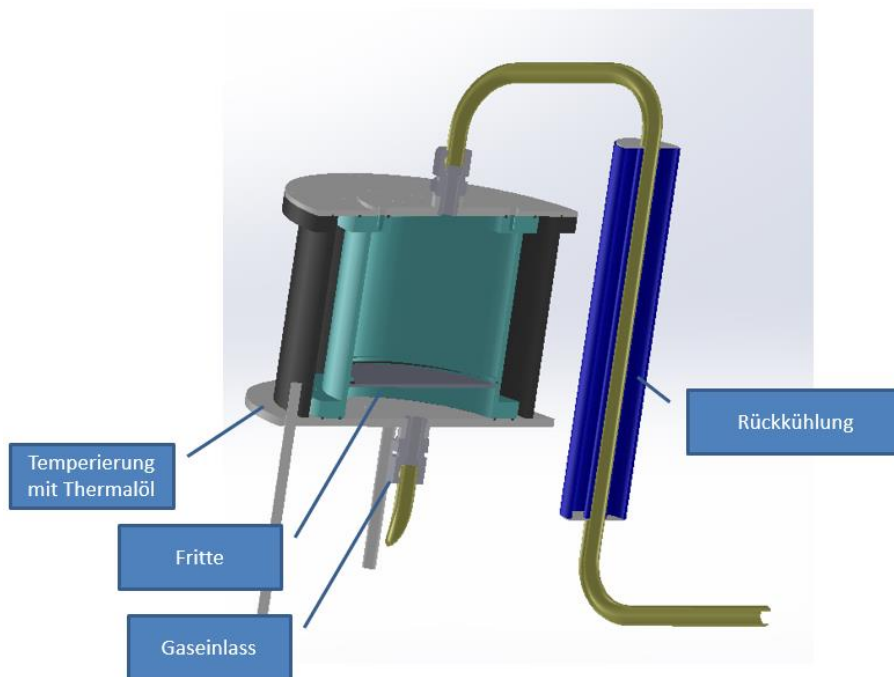


Abbildung 4-20: Schnittdarstellung Thermalölreaktor

Das austretende Gas wurde wie in den Vorversuchen erprobt, über einen doppelwandigen Rückkühler abgekühlt und kondensiert. Abbildung 4-21 zeigt den Thermalölreaktor während der Montage am Versuchsstand. Durch diesen anspruchslosen Aufbau konnte eine rasche und erfolgreiche Inbetriebnahme des modularen Versuchsaufbaues, infolge der geringeren Fehlerquellen und der geringen Anzahl an Abhängigkeiten zu anderen Aggregaten ausgeführt werden.



Abbildung 4-21: eingebauter Thermalölreaktor

Ebenso konnten sehr schnell wieder Versuche nach der Zerstörung des Gasphasenreaktors I gefahren und die Planung am Wägereaktor in der nötigen Sorgfalt durchgeführt werden. Die ersten Versuche basierten auf Zeolithen, MgO/CaO und Salzimprägnierungen.

4.4.3 Versuche

Die Versuche am Thermalölreaktor und deren Auswertung wurden vorwiegend in der Diplomarbeit von (Resch, 2015) und in der Bachelorarbeit von (Florian Niederberger, 2015) behandelt. Der Versuchstand wurde vom Institut für Fahrzeugantrieb und Automobiltechnik mitbenutzt, welche zusätzlich auch Experimente mit thermophysikalischen Materialien durchführten. Die Eigenschaften der verwendeten Materialien sind in Tabelle 4-1 aufgeführt. Die synthetischen bindemittelfreien (BF) Zeolithe wurden in Korngrößen von 1,6÷2,5 mm vorgelegt und erzielten die gewünschte homogene Durchströmung im Reaktor.

Tabelle 4-1: Ausgewählte Materialien der Experimente (Resch, 2015)

Material	Porengröße	Chemische Formel	Partikelgröße	Schüttdichte
Zeolith 4A_BF	0,4 nm	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	1,6 ÷ 2,5 mm	~680 g/l
Zeolith 13X_BF	0,9 nm	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($m \leq 2.35$)	1,6 ÷ 2,5 mm	~680 g/l
Zeolith NaY_BF	0,9 nm	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($m \sim 5$)	1,6 ÷ 2,5 mm	~680 g/l
Zeolith 4A	0,5 nm	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	~10 μm	~720 g/l
Zeolith 13X	1 nm	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,8 \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	~10 μm	~690 g/l
Magnesiumoxid	-	MgO	44 μm	-

4.4.3.1 Adsorption – an thermophysikalischen Materialien

Die Versuche starteten bei Raumtemperatur und wurden anschließend mit feuchter Luft bei 70 °C beaufschlagt. Durch die Feuchtemessung am Ein- und Austritt des Reaktors konnte die Abnahme des Wassergehaltes deutlich gemacht werden. Während die Eingangstemperatur bei 70 °C konstant blieb, stieg die Temperatur der Schüttung stetig an, um nach ca. 30 min die Maximaltemperatur zu erreichen.

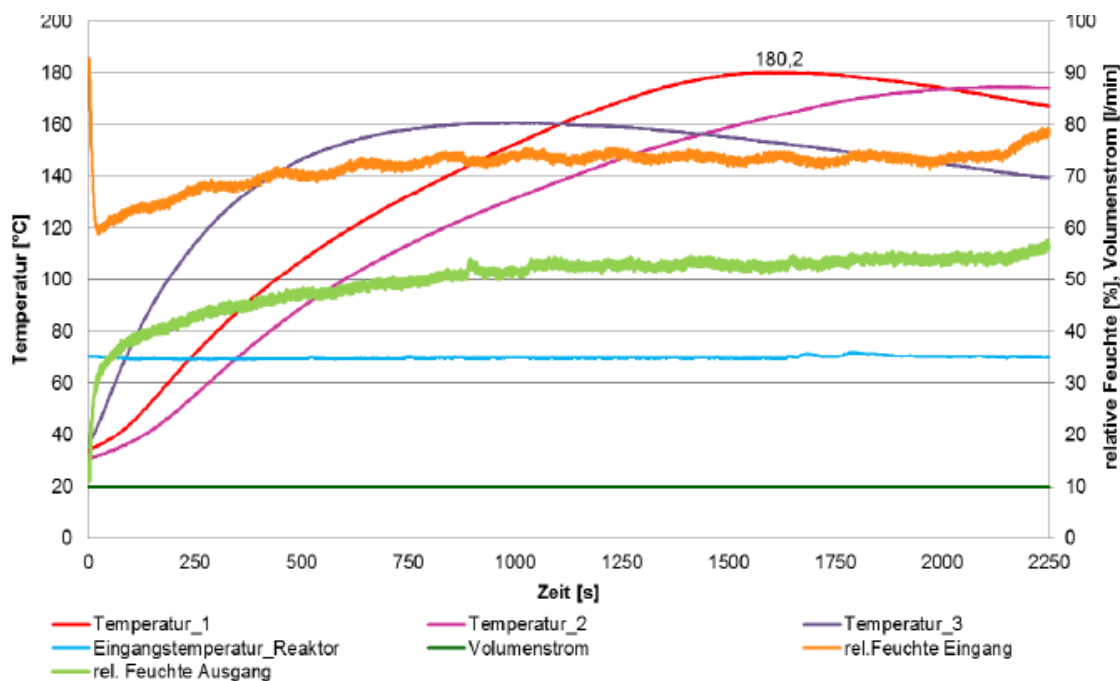


Abbildung 4-22: Hydratation von Zeolith 13X_BF (Florian Niederberger, 2015)

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

In Abbildung 4-22 wird außerdem, auf Basis der Feuchtemessungen, deutlich, dass bei Zeolith 13X_BF nur ein Teil des eingebrachten Wasserdampfes tatsächlich auch gebunden wird.

Bei einer Einwaage von 100 g Zeolith 13X_BF und einer Austrittstemperatur von 70 °C wurden 16 % Wasserdampf adsorbiert. Als Berechnungsgrundlage dienen die beiden Feuchte Messungen von je 70 % RH und 50 % RH bei 70°C, diese entspricht einer absoluten Feuchte von 138 g/m³ bzw. 98 g/m³. In den 40 min Versuchsdauer wurden also ca. 400 l Druckluft durch den Reaktor geleitet und so ca. 16 g Wasser aus der feuchten Luft entzogen.

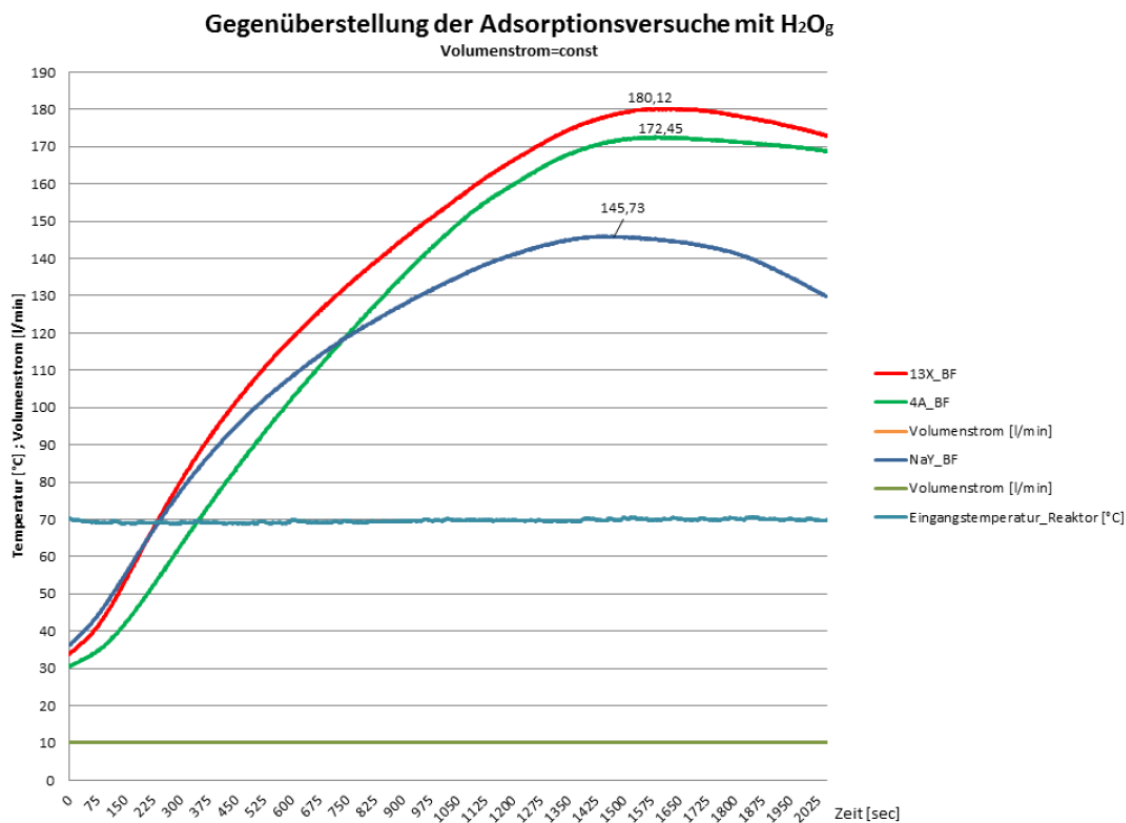


Abbildung 4-23: Vergleich Zeolithe bei konstantem Volumenstrom im Thermalölreaktorversuche (Resch, 2015)

In Abbildung 4-23 werden die Maximaltemperaturen der einzelnen Zeolith-Versuche bei konstantem Volumenstrom von 10 l/min verglichen, es zeigt ähnliche Ergebnisse der 4A und 13X Zeolithe, bei einem Temperaturhub von 140 K in 30 min. Wobei auf die geringere hydrothermale Stabilität der X-Typen im Vergleich zu den A und Y-Typen hingewiesen werden muss, (Georg Storch, 2010).

Im Vergleich zu den Zeolith-Versuche mit den bindemittelfreien (BF) Typen bei einer Korngröße von 1,6 ÷ 2,5 mm, wurde auch eine pulverförmiges 13X-Produkt in einem Experiment verwendet mit einem d₅₀ von ~10 µm, dabei zeigte sich wie bereits in den vorhergehenden Versuchsständen das beobachtete Channeling und die Maximaltemperaturen von 180 °C des BF-Typen konnten in diesem Versuch mit 134 °C, durch die geringere Stoffaustauschfläche nicht erreicht werden.

Durch die Ergebnisse der Versuche mit 13X in verschiedenen Korngrößen, konnte endgültig der Beweis, für die Nichteignung des Festbettreaktors für thermochemische

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

Wärmespeicherung bei Verwendung von feinsten Pulvern erbracht werden (siehe Abbildung 4-24).

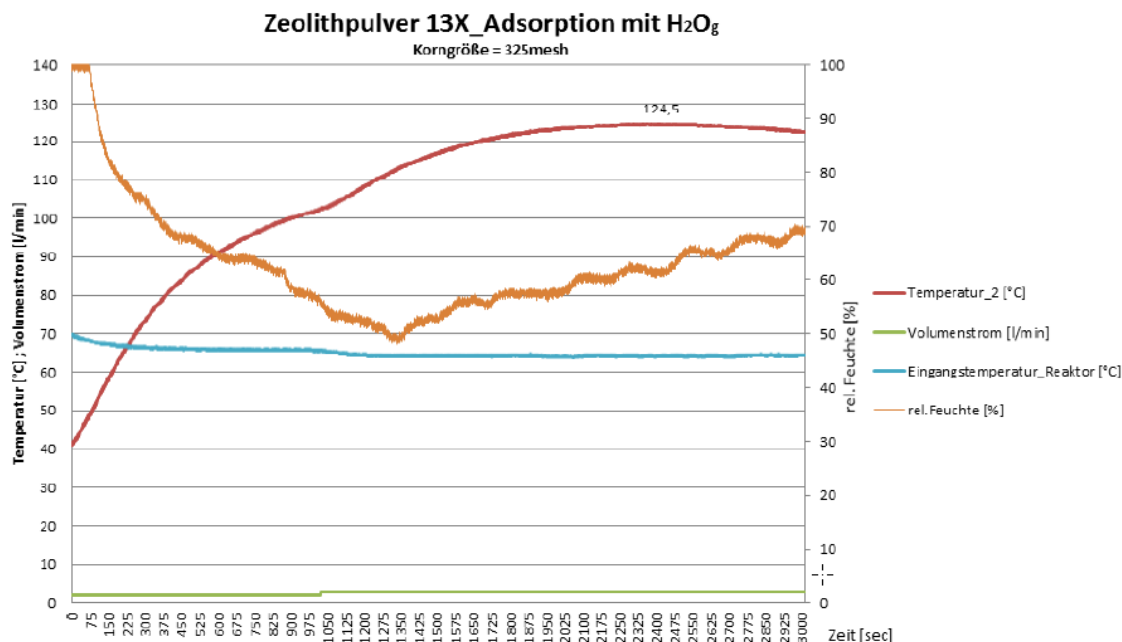


Abbildung 4-24: Vergleich des Einflusses der Korngröße am Beispiel 13X (Resch, 2015)

Dieses Ergebnis führt zu einem Widerspruch des idealen Versuchszustandes zum Vergleich von verschiedenen thermochemischen Materialien, wenn der Reaktor selbst einen maßgeblichen Effekt auf das Versuchsergebnis hat. Ein repräsentativer Vergleich von sämtlichen Materialien unter gleichen optimalen Bedingungen, ist aufgrund der unterschiedlichen Anforderungen an die Reaktionsbedingungen (Reaktortyp und –ausprägung) daher nicht möglich.

4.4.3.2 Chemisorption – an thermochemischen Materialien

An die Versuche zur Adsorption an thermophysikalisch wirkenden Zeolithen, folgten Versuche zur Chemisorption mit CaO, MgO und eine Mischung aus MgO plus Lithiumchlorid.

Magnesiumoxid

Bei jedem Versuch wurden 35 g Edukt (Tabelle 4-2) vorgelegt, und auf ca. 50 °C vorgewärmt, anschließend wurde die Trägerluft über die Befeuchtungskolonie geleitet, und die Versuche zur Wasserdampfaufnahme starteten.

Tabelle 4-2: Versuchsdaten MgO

	Molmasse	Stoffmenge	Einwaage	stöchiometrische Wassermenge
	g/mol	mol	g	g
MgO	40	0,875	35	
H2O	18	0,875		15,75

Im Versuch mit Magnesiumoxid konnte nur eine sehr geringe Temperatursteigerung erreicht werden. Nach 1500 s sank die Temperatur im Reaktor bereits wieder, auch eine Erhöhung des

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

Durchflusses bewirkte keine positive Änderung, mit der Reduktion des Durchflusses sank die Temperatur schließlich knapp über die Eintrittstemperatur.

Bei einer Betrachtung der ersten 1500 Sek., wie in Tabelle 4-3 aufgezeigt, können, auf Basis der Feuchtemessungen vor und nach dem Reaktor, nur ca. 5 % des benötigten H₂O aufgenommen werden.

Tabelle 4-3: Schätzung - Wasseraufnahme

Versuchsdauer	1500	s
Durchfluss	2	l/min
Gasvolumen	50	l
	relativ	absolut
	%rH	g/m ³
Feuchte IN	55	88
Feuchte OUT	45	72
delta		16
aufgenommenes Wasser	0,8	g
	5%	

Abgesehen von der geringen Wassermenge deuten die parallelverlaufenden Feuchtemessungen in Abbildung 4-25 auf einen systematischen Messfehler hin.

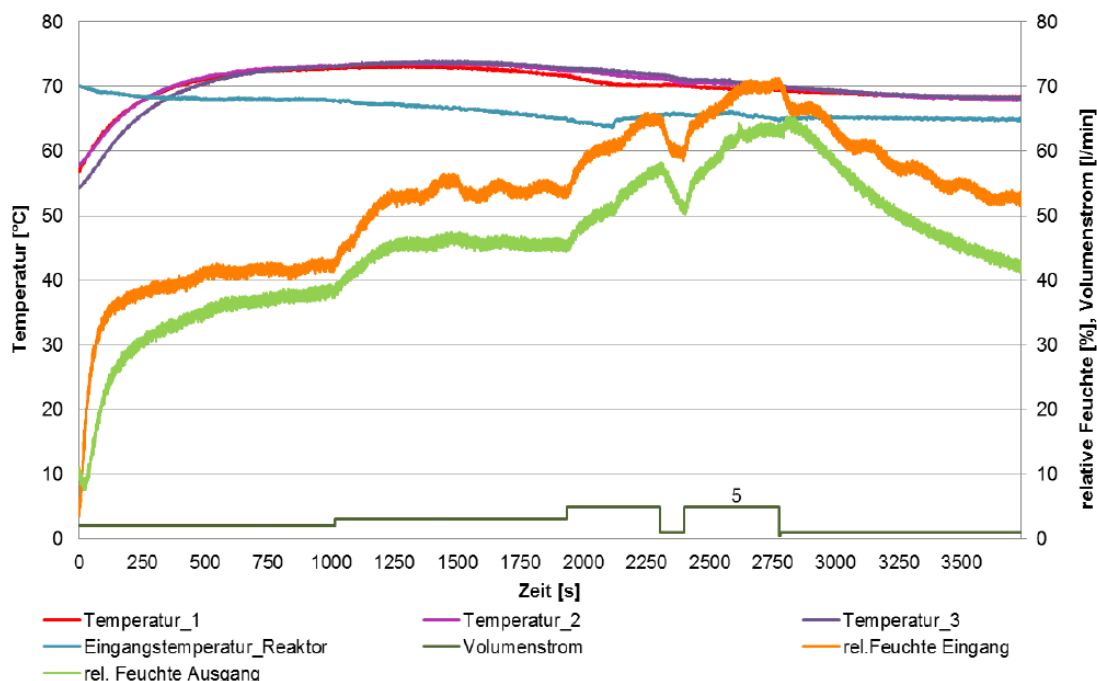


Abbildung 4-25: MgO - Hydratation im Thermalölreaktor mit Channeling (Florian Niederberger, 2015)

Eine Erhöhung der Eintrittsfeuchte auf ca. 90 % konnte in einem weiteren Versuch die Reaktionstemperatur um ca. 10 K zusätzlich erhöhen (siehe Abbildung 4-26), außerdem konnte, während eines 2 - stündigen Versuchs, eine stetige Temperaturerhöhung gemessen werden, welche nach 90 min ein Plateau von 84 °C erreichte. Eine Erhöhung des Durchflusses

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

von 2 auf 3 l/min führte zu einer steigenden Eintrittsfeuchte und einer geringfügig höheren Reaktortemperatur.

Eine Erklärung für die steigende Temperatur liefern die höheren Volumenströme, dadurch wird am Sinterboden ein höherer Differenzdruck erzeugt und somit eine bessere Verteilung im Reaktor bewirkt. Weiters führte die erhöhte Wasserbeladung zu einer besseren Diffusion in der Schüttung. Die Versuche mit Magnesia zeigen, wie bereits mehrmals beschrieben, eine Kombination aus tragem Reaktionsverhalten und schlechter Durchströmung. Eine Verbesserung der Reaktivität könnte hier nur durch eine Durchmischung der Schüttung erreicht werden, um die ausgebildeten Kanäle sukzessive zu zerstören.

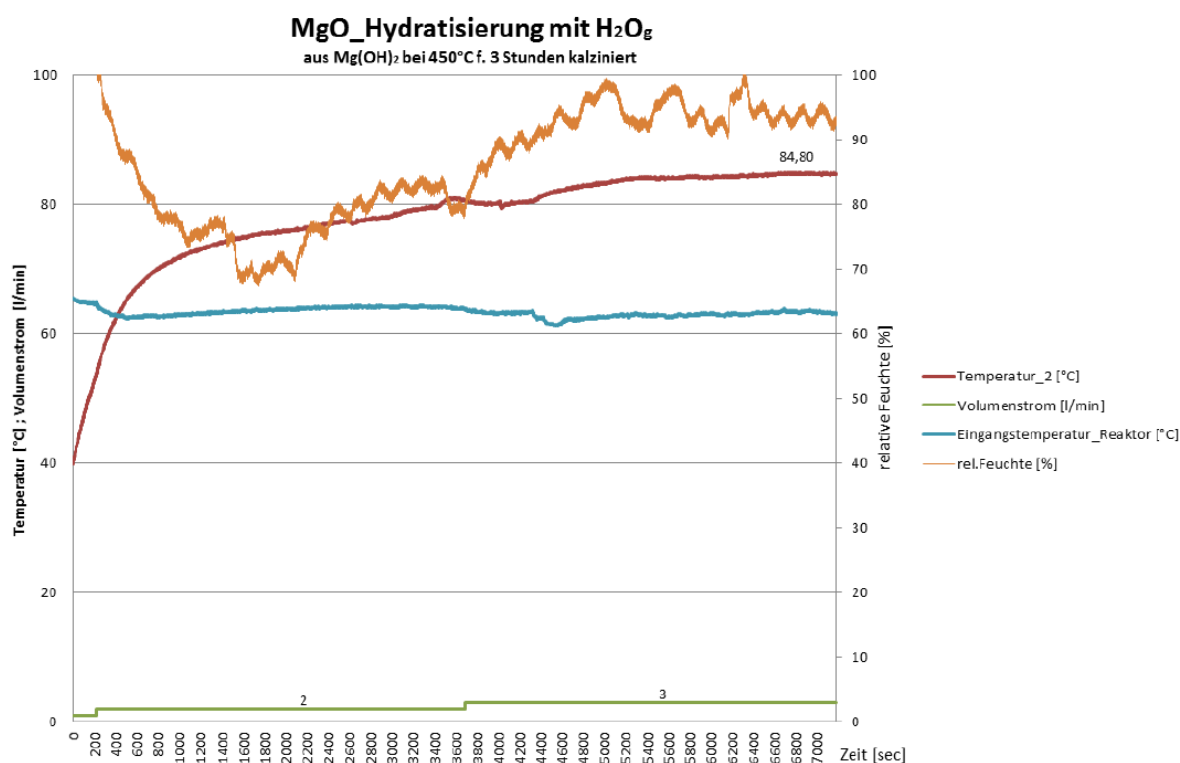


Abbildung 4-26: MgO - Hydratation im Thermalölreaktor bei höherer Aktivität (Resch, 2015)

Magnesium-Lithiumchlorid und ähnliche Salze

Zur Verbesserung der Materialeigenschaften wurden im Zuge der Diplomarbeit von (Resch, 2015) auch MgO mit 10 % LiCl unter 10-minütigem Rühren vermengt.

Dabei konnte während des Hydrationsversuches (Abbildung 4-27) über einen Zeitraum von 40 min ein Temperaturanstieg von 30 K festgestellt werden.

Es ist bleibt die Vermutung, dass an dieser Reaktion weitgehend das LiCl teilgenommen hat und das MgO als Matrix diente. Bei der Vermengung von Zeolith 13X_BF mit LiCl führte dies zu einem schnelleren Temperaturanstieg und somit zu einer schnelleren Reaktion. Durch das Mischsystem verändert sich aber auch das Material- und Dehydrationsverhalten, vor allem bei hygroskopischen Salzen führt, das zu Verklumpungen beim Durchschreiten der Deliqueszenzkurven. Ein weiterer Versuch mit der Beimengung von NaCl zu MgO hatte keine messbaren Effekte auf den Temperaturverlauf.

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

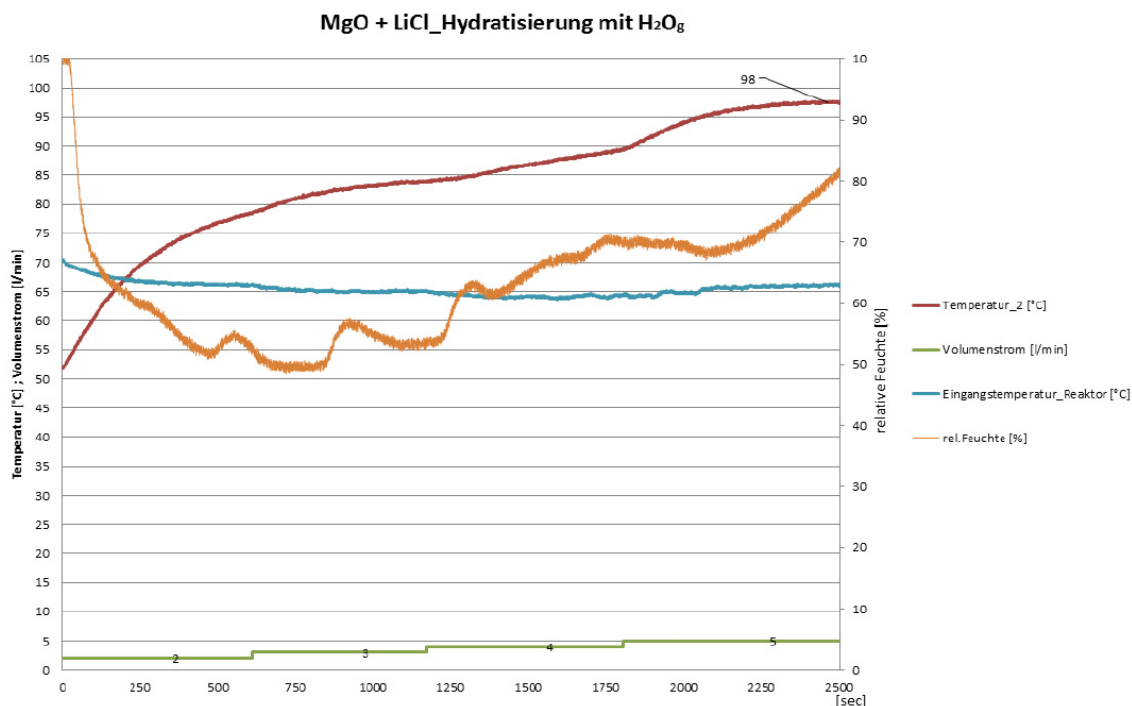


Abbildung 4-27: MgO / LiCl- Hydratation im Thermoölreaktor (Resch, 2015)

Calciumoxid

Als Vergleich zu den vorangegangenen Versuchen mit Magnesia, wurde im Thermoölreaktor auch Experimente mit der Hydratation von CaO durchgeführt (Abbildung 4-28). Hier konnte während der Versuchsdauer von knapp 55 min eine Temperaturerhöhung von 180 K erreicht werden. Ein zwischenzeitliches Abflachen der Temperaturkurve nach ca. 40 min konnte durch eine Erhöhung des Durchflusses auf 10 l/min korrigiert werden.

Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass durch die Änderung des Volumenstromes eine Veränderung der Durchströmung der Schüttung einhergeht, und neue Kontaktflächen von Gas und Feststoff geschaffen werden. Generell deutet die hohe Temperaturänderung auf eine homogenere Durchströmung, im Vergleich zum MgO-Versuch, hin, obwohl Korngrößenverteilung der beiden verwendeten Edukte ähnlich, bei einem d_{50} von 10 μm , ist.

Vergleich der Versuche

Eine Gegenüberstellung der Temperaturentwicklung der durchgeführten Versuche im Thermoölreaktor wird in Abbildung 4-29 dargestellt. Dabei wird die hohe Leistungsfähigkeit der grobkörnigen Zeolithe und CaO gegenüber MgO deutlich. Während die Maximaltemperaturen bei 13X_BF und CaO ähnlich sind, wird der Einfluss der Partikelgröße auf die Reaktionsgeschwindigkeit, bei der sehr geringen Versuchsdauer der größeren Zeolithschüttung, klar sichtbar.

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

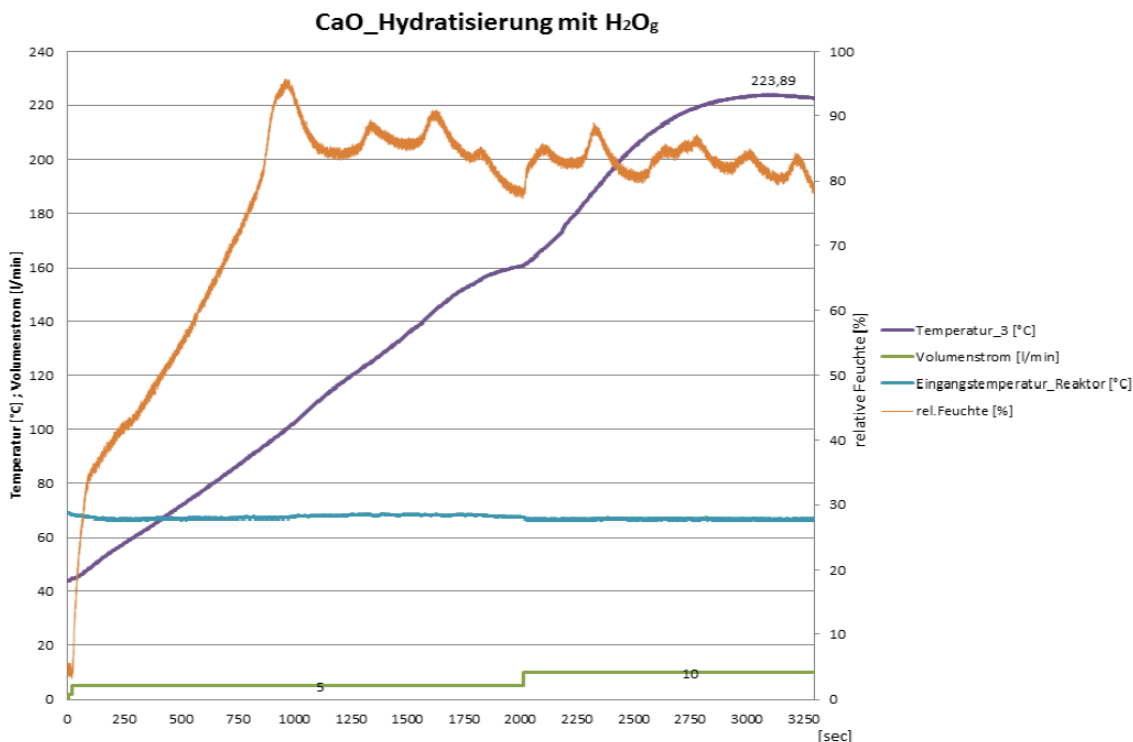


Abbildung 4-28: CaO - Hydratation im Thermalölreaktor mit reduziertem Channeling (Resch, 2015)

Die Versuchsdauer wurde durch das Erreichen einer stabilen Endtemperatur definiert bzw. mit dem Sinken der Temperatur, und ist mit ca. 1500 Sek. bei Zeolithen 4A_BF und 13X_BF signifikant unter den anderen Materialien.

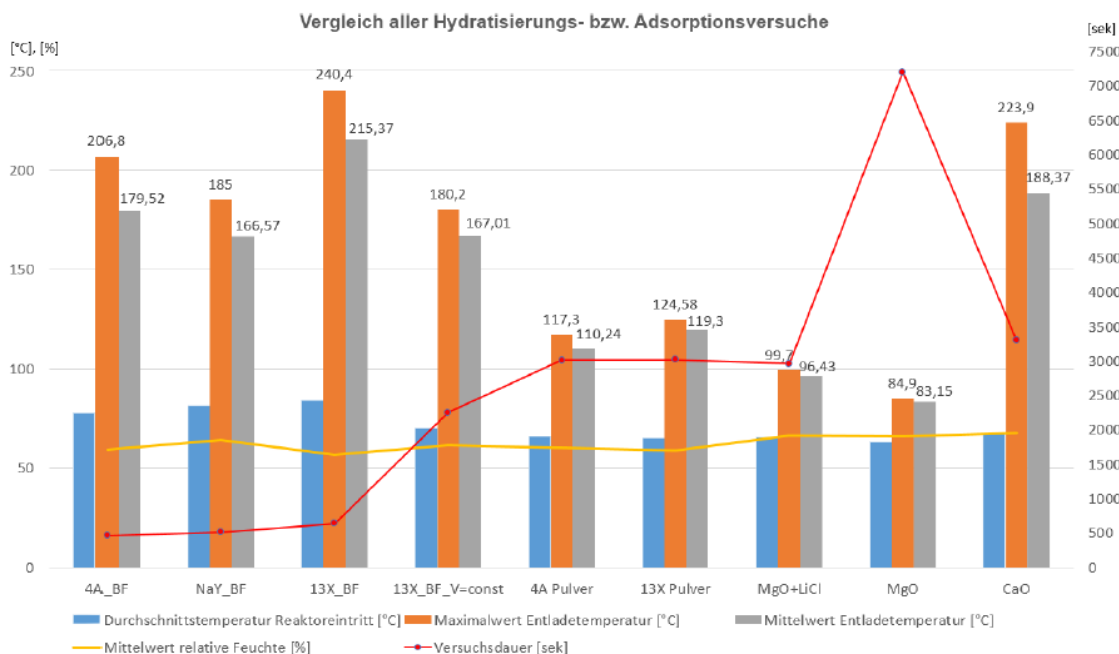


Abbildung 4-29: Vergleich der Thermalölreaktorversuche (Resch, 2015)

4.4.4 Vor- und Nachteile

Der modulare Versuchsaufbau und die mögliche Flexibilität, bezüglich der verwendeten Reaktoren, wurde bestätigt. Der Thermalölreaktor ermöglichte viele Experimente mit

thermophysikalischen und -chemischen Materialien. Jedoch konnte ein Channeling ohne Rühren nicht vermieden werden. Die Versuche mit aufgesetztem Magnetkuppelrührer wurden anschließend nicht mehr durchgeführt.

4.4.5 Fazit

Reaktorcharakteristik

Es wurde auch in dieser Versuchsreihe die mangelnde Eignung von MgO für eine gasphasenbasierte Hydratation festgestellt. So einfach dieser Prozess für die Dehydratation und die Hydratation wäre, so schwer gestaltet sich die Erreichung der nötigen Reaktionsgeschwindigkeiten, um zum einen hohe Temperaturen und zum anderen kleine Reaktorgrößen zu ermöglichen. Denn für eine Umsetzung im Feld sind einerseits einfache Prozesse nötig, andererseits spielt die Leistungsdichte, das Verhältnis von auskoppelbarer Leistung zu Baugröße eine Rolle. Die Einfachheit eines Gasphasen-Prozesses, ohne Trocknung und Separation von flüssigem Wasser vom Feststoff, liegt klar auf der Hand, jedoch zeigt sich bei den bisherigen Versuchen praktisch keine Entladeleistung des thermochemischen MgO-Speichers.

Materialcharakteristik

Die thermophysikalischen Materialien zeichnen sich durch eine schnelle, und im Grunde ausschließliche, Oberflächenreaktion aus. Dabei können Zeolithe in der Regel 10 bis 20 % Wasser aufnehmen. Wird diese Grenze überschritten, kann das Überschusswasser die Struktur des Zeolithen beeinflussen und die Zyklenstabilität wird reduziert. Im Gegensatz dazu reagieren thermochemische Speicherstoffe bedingt durch die chemische Bindung auch im Partikel, wenn durch entsprechende Behandlung auch das gesamte Korn für den Reaktanten, hier Wasser, zugänglich ist. Dies bedingt aber auch die nötige geringe Korngröße und somit die Herausforderungen der homogenen Durchströmung im Reaktor.

Wie am Beispiel des CaO-Experimentes im Vergleich zu den Magnesia-Versuchen im selben Reaktor deutlich wird, kann das unterschiedliche Reaktionsverhalten mit den bisherigen Ansätzen nicht erklärt werden. Das bis dato beobachtete Channeling ist vorwiegend von Korngröße, und der Dichtedifferenz von Partikel- und Gasdichte abhängig (siehe Abbildung 4-15).

	Partikeldichte	Korngröße d50
MgO	3580 kg/m ³	5-6 µm
CaO	3340 kg/m ³	5-6 µm

Wenn jedoch trotz der grundsätzlichen Ähnlichkeiten der Schüttung der gemessene Temperaturanstieg und somit die Reaktionsfähigkeit nicht vergleichbar sind, müssen weitere Umstände für die Umsetzbarkeit im Reaktor eine Rolle spielen. Dazu sind folgende Faktoren denkbar:

1. Eine **Volumenzunahme** während der Reaktion, und damit einhergehend eine Änderung der Schüttdichte. Dadurch könnten sich Kanäle von selbst während der

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

Reaktion umbilden, und dadurch können neue noch nicht reagierte Regionen in der Schüttung durchströmt werden.

2. Die **Porosität und Struktur** des Partikels, beeinflusst die Zugänglichkeit des Wasserdampfes:

- Dadurch wird die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst, es können mehr Hydroxide pro Zeit gebildet werden und somit mehr Wasser aufgenommen. Dadurch kann die Volumenänderung schneller und somit die Kanäle schneller verändert werden.
- Dadurch erhöht sich der Umsatzgrad eines Partikels, und umso höher der Gesamtumsatz des Partikels zu Hydroxid ist, desto größer ist auch die tatsächliche Volumenänderung in der Schüttung.

	Partikeldichte	Volumenzunahme
Mg(OH) ₂	2380 kg/m ³	50 %
Ca(OH) ₂	2240 kg/m ³	49 %

Eine abschließende Klärung ist aus den Versuchen nicht möglich, wenn gleich später verwendetes Kaustermagnesia eine höhere Porosität und Reaktivität in den Fest-Flüssig Versuchen aufwies.

4.5. Gasphasenreaktor 3 – Wägereaktor

Parallel zu dem oben beschriebenen Thermalölreaktors, sollte ein Wägereaktor entwickelt werden. Dabei wurde die Konstruktion von (Daniel Kloimstein, 2014) durchgeführt und dokumentiert, die Inbetriebnahme und die Versuche von (Florian Niederberger, 2015, Stephan Pfeiffer, 2015) vorgenommen.

4.5.1 Idee

Die Idee bei diesem Versuchsaufbau ist die Beprobung des zu untersuchenden Materials im 100 g - Maßstab und damit um 3 Größenordnungen größer als eine 20mg Einwaage bei einer STA¹⁶. Ein weiteres Ziel war die Durchströmung der Schüttung, im Gegensatz zur oberflächlichen Diffusion wie in der STA.

Ein wichtiges Merkmal ist die Messung der Massenveränderung während der Reaktion, um daraus kinetische Analysen des Untersuchungsmaterials zu ermöglichen. Dazu sollten im Gegensatz zum Gasphasenreaktor I aus Abschnitt 4.3, keine anfälligen Wägezellen, sondern eine handelsübliche Präzisionswaage verwendet werden. Weiters sollten auf Basis der Lehren des ersten Wägereaktors eine reproduzierbare Entkopplung des Wägesystems vom Versuchsaufbau erreicht werden.

4.5.2 Aufbau

Planung

Die Basis des Versuches bildet ein Stahlbehälter mit integrierter Waage, auf dem der gesamte Reaktor aufbaut. Die in den Boden der Apparatur eingebaute Präzisionswaage (Satorius Entris 6202i-1S) wurde durch 70 mm Silcapan 45MA ($\sim 0,1 \text{ W/m.K}$) von der Reaktorhülle getrennt, um während der Versuche, aufgrund der Temperaturänderungen, nicht zu überhitzen, bzw. exakt zu messen.

Die schwierigste Herausforderung stellte die Entkopplung von nicht reproduzierbaren Momenten- und Kräfteinwirkungen auf die Waage dar. Dafür wurde der Gaseinlass und -auslass mittels Siphonen von der modularen Gasaufbereitung getrennt. Die Siphone müssen von ihrer Größe dem anliegenden Differenzdruck zur Atmosphäre standhalten. Damit ergeben sich unterschiedliche Siphongrößen für Ein- und Austrittssiphon (siehe Abbildung 4-30). Dahinter stand die Idee, dass trotz der Änderungen des Auftriebs durch Temperaturänderung, des mit Thermalöl gefüllten Siphons, diese Veränderung reproduzierbar bleibt, und jene in Kalibrierungsversuchen ermittelt werden kann.

Eine weitere Erkenntnis aus dem Gasphasenreaktor I, war der Einfluss der Messleitung auf das Wägesignal. Somit wurden sämtliche Messleitungen und Messumformer auf der Montageplatte der Waage befestigt, um eine Ableitung der Kräfte nach außen zu verhindern. Über einen Messumformer mit WiFi-Funktion konnten die Messwerte kabellos an das

¹⁶ STA - simultaneous thermal analysis

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

LabVIEW®-Programm übertragen werden. Die Energieversorgung der Messungen wurden mittels Akkumulatoren bereitgestellt.

Durch die vollständige Wärmedämmung des Reaktors, sollten auch die Wärmeabfuhr und Quereinflüsse der Umgebung weitgehend reduziert werden. Die gesamte Wärmedämmung bestand aus Silcapan-Formteilen, welche, mit eingefrästen Steckverbindungen, formschlüssig zusammengesetzt werden konnte.

In Abbildung 4-30 wird ein Schnitt durch das 3D-Modell gezeigt, in dem die wesentlichen Bauteile beschrieben sind.

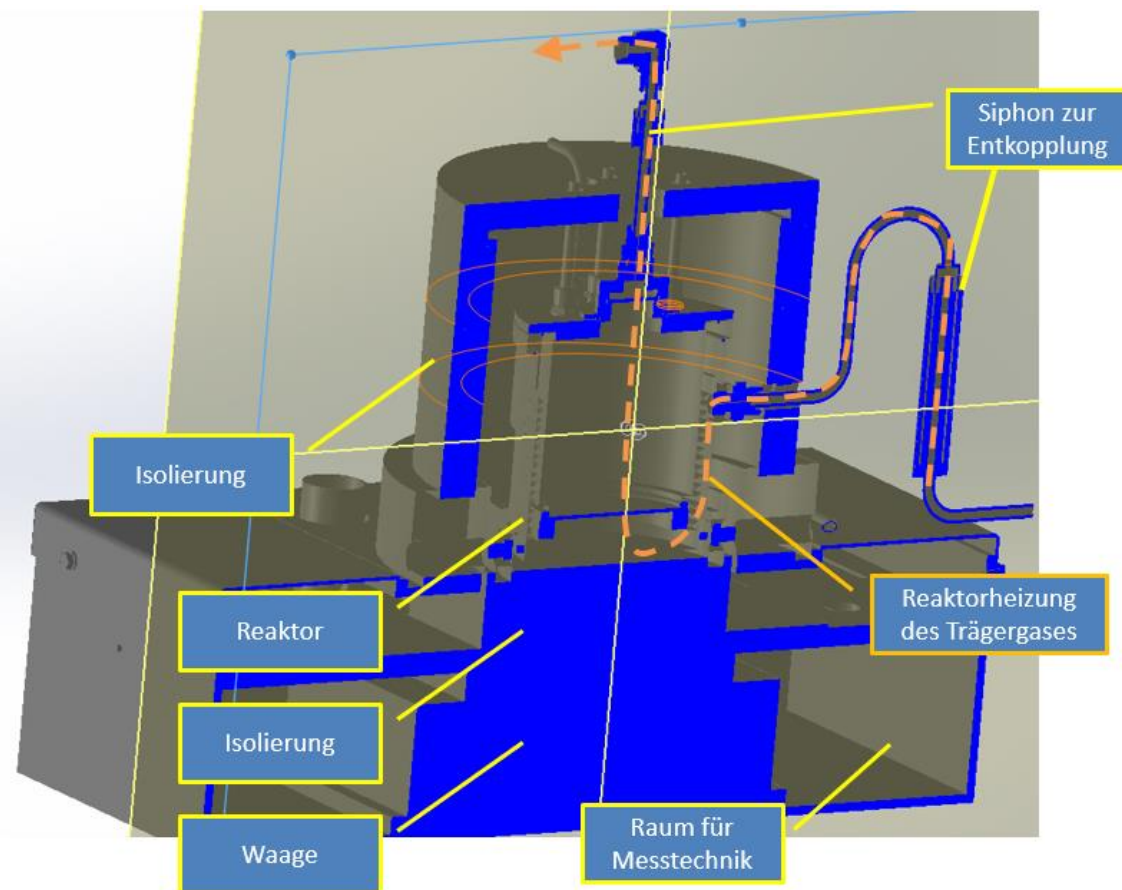


Abbildung 4-30: Grundsätzlicher Aufbau des Wägereaktors, inkl. Gasweg in orange (Daniel Kloimstein, 2014)

Der Reaktor wird, wie die vorhergehenden Reaktoren, von unten durch einen Gasverteiltboden durchströmt. Um jegliche Beeinflussung von außen zu vermeiden, wurden verschiedene Heizkonzepte des Reaktors bewertet.

Es wurde eine in-situ-Beheizung des Trägergases vorgeschlagen, da einerseits eine induktive Erhitzung aus Kostengründen nicht möglich war und eine Energieübertragung mittels eines Trafo-Spulen Systems aus Massengründen scheiterte (Auslegung hierzu (Daniel Kloimstein, 2014)).

Dabei sollte das Trägergas vor dem Reaktor-Siphon-System entsprechend überhitzt werden und über eine geeignete Gasführung des Reaktors, diesen gleichmäßig aufheizen. Dabei

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

musste vor jedem Versuch eine entsprechende Aufheizphase mit trockenem Trägergas mitgeplant werden.

Um das System zu verwirklichen, wurde der Reaktor 2-schalig aufgebaut. Ein Außenzylinder, welcher für den dichten Abschluss zur Umgebung sorgte und in welchen alle Anschlüsse eingebaut wurden. Ein einstellbarer Innenteil, welcher das TCS-Material beinhaltete und für die Gasführung und Verteilung verwendet wurde. Im vertikalen Zwischenraum des Innen- und Außenzylinders sollte durch eine spezielle Konstruktion die Wärmeübertragung zur konstanten Temperatureinstellung implementiert werden.

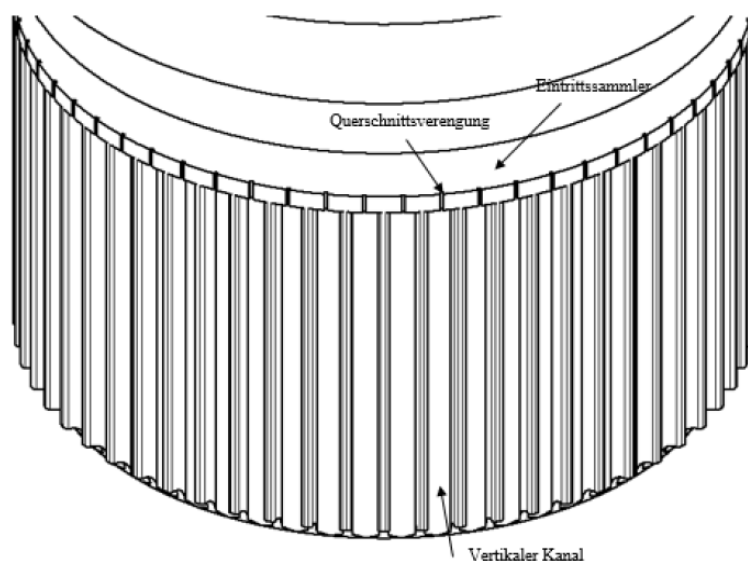


Abbildung 4-31: Heizrippen an der Außenseite des Reaktoreinsatzes (Daniel Kloimstein, 2014)

Eine zuerst angedachte spiralförmige Wärmeübertragungsfläche hat sich konstruktiv als nicht möglich gezeigt, und zusätzlich wäre der Druckverlust sehr hoch gewesen. Deshalb wurde aus einem Aluminiumzylinder vertikale Stege und Kanäle ausgefräst, ähnlich einem Kühlkörper. In einem oberen Gasverteiler-Ring trat das heiße Trägergas in den Versuchsreaktor ein. Über einen Gasverteilkanal, am Eintritt in die vertikalverlaufenden Wärmeübertragungskanäle, wurde durch den erhöhten Druckverlust, die Gleichverteilung des Gases sichergestellt.

Anschließend wurde das Trägergas, Richtung Mittelachse des Zylinders, umgelenkt, und über eine Metallfritte, in die obenliegenden Schüttung, homogen verteilt.

In dem LabVIEW®-Programm des modularen Versuchsstandes konnte zwischen den jeweiligen Versuchsreaktoren gewählt werden, inklusiver wechselnder Visualisierung. Das R&I des Siphonreaktors/Wägereaktors samt Gasvorbehandlung ist in Abbildung 4-32 dargestellt.

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

Siphonreaktor

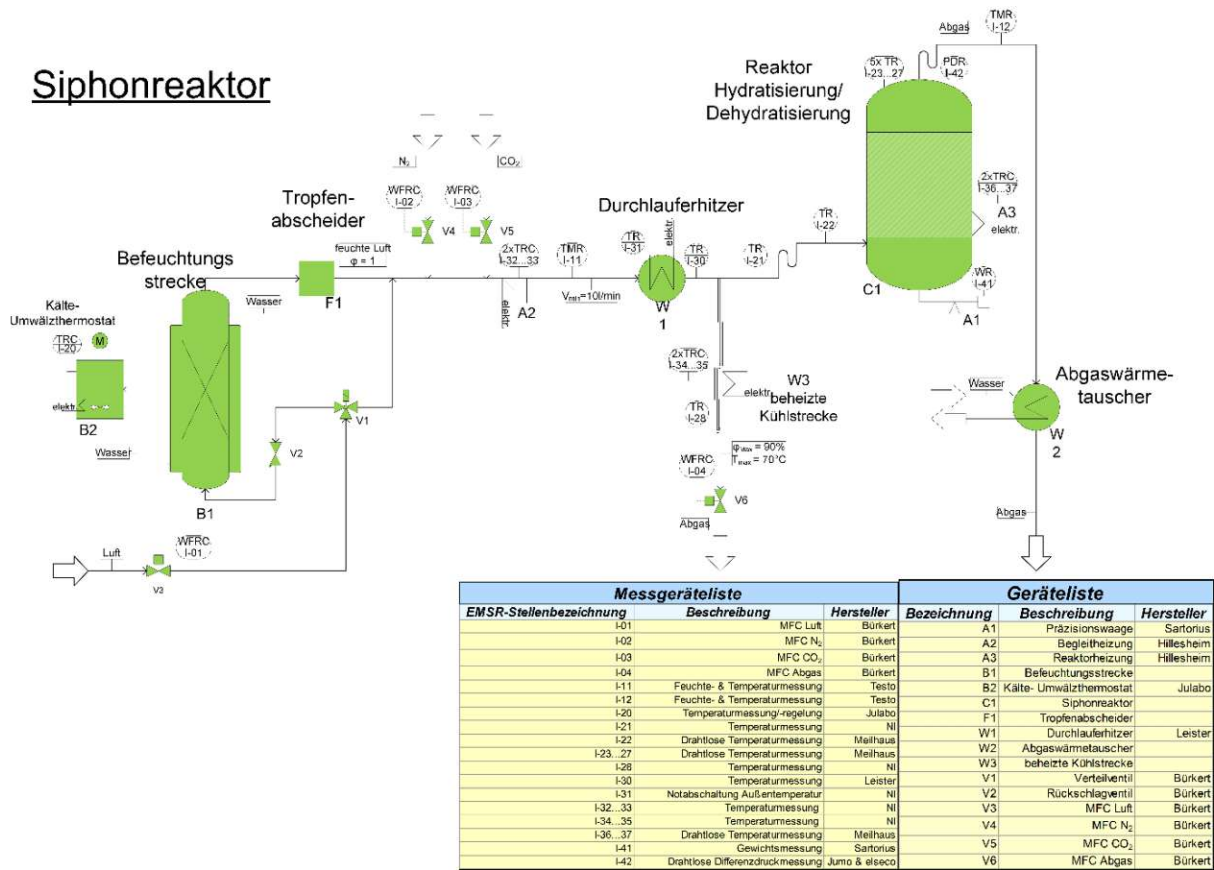


Abbildung 4-32: R&I des Siphonreaktors

Abbildung 4-33 zeigt den Wägereaktor während des Zusammenbaus, ersichtlich sind der Siphon (rechts), die Waage samt Montageplatte (Silcapan weiß) und der 2-schalige Reaktor inklusive Deckel mit Aufnahmen für die Thermoelemente.

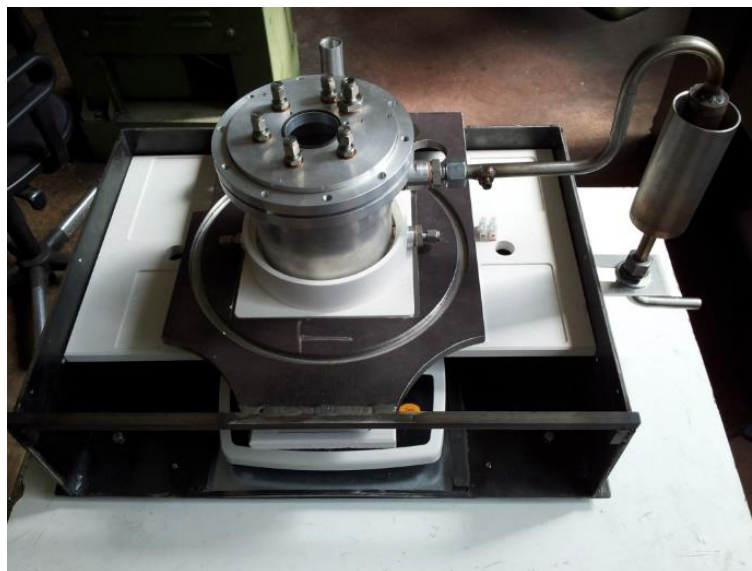


Abbildung 4-33: Wägereaktor während der Montage

Die in der Trägerplatte eingefrästen Rechtecke sind die vorgesehenen Plätze für die, während der Messung mitverwogenen, Messumformer (Druck und Temperatur) sowie für die

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

Akkumulatoren. Die umlaufende Nut in der obersten Stahlplatte ist die Aufnahme für die umgebenden Isolier-Formteile, welche nicht verwogen werden (siehe Abbildung 4-30).



Abbildung 4-34: Wägereaktor während der Inbetriebnahme inkl. Abgasverrohrung (Florian Niederberger, 2015)

In Abbildung 4-34 ist der Reaktor samt Abgassiphon, installierter Messtechnik und isolierter Feuchtemessung zu sehen. Dies war der Ausgangspunkt der Inbetriebnahme, wobei an der Begleitheizung des Abgasrohres erkennbar ist, dass hier sehr früh Probleme mit Kondensation und Tröpfchenbildung aufgetreten sind.

Planung vs. IST-Versuchsapparat

Während der Inbetriebnahmephase wurden einige Komponenten, aufgrund der Erkenntnisse der Erstversuche, umgebaut. Vor allem die direkte Beheizung durch das Trägergas lieferte unbefriedigende Ergebnisse. Der Temperaturverlust über den Siphon war größer als berechnet. Um den Reaktor, in vertretbarer Zeit, aufzuheizen, wurde ein weiterer Durchlauferhitzer nach dem Siphon in den Gastrom eingebaut.

Nach mehreren Versuchen wurde entschieden, um auch die Dehydrationsversuche abbilden zu können, eine weitere 900 W Begleitheizung direkt am Außenumfang des Reaktors nachzurüsten, dadurch konnte die Zuleitung nicht entkoppelt werden, und Schwingungen des Wägesignals durch die 2-Punktregelung der Begleitheizung mussten in Kauf genommen werden, (siehe Abbildung 4-35). Der eigentliche Auslöser konnte nicht gefunden werden, es wurde jedoch ersichtlich, dass während der Heizphasen der Begleitheizung das Massensignal fiel und während der Abkühlphasen stieg.

Zusätzlich wurde der Siphon, aufgrund des höheren Differenzdruckes, verlängert, und durch die notwendigen weiteren Temperaturmessungen, wurde der Messumformer getauscht und ein LabJack T7Pro mit WIFI verwendet.

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

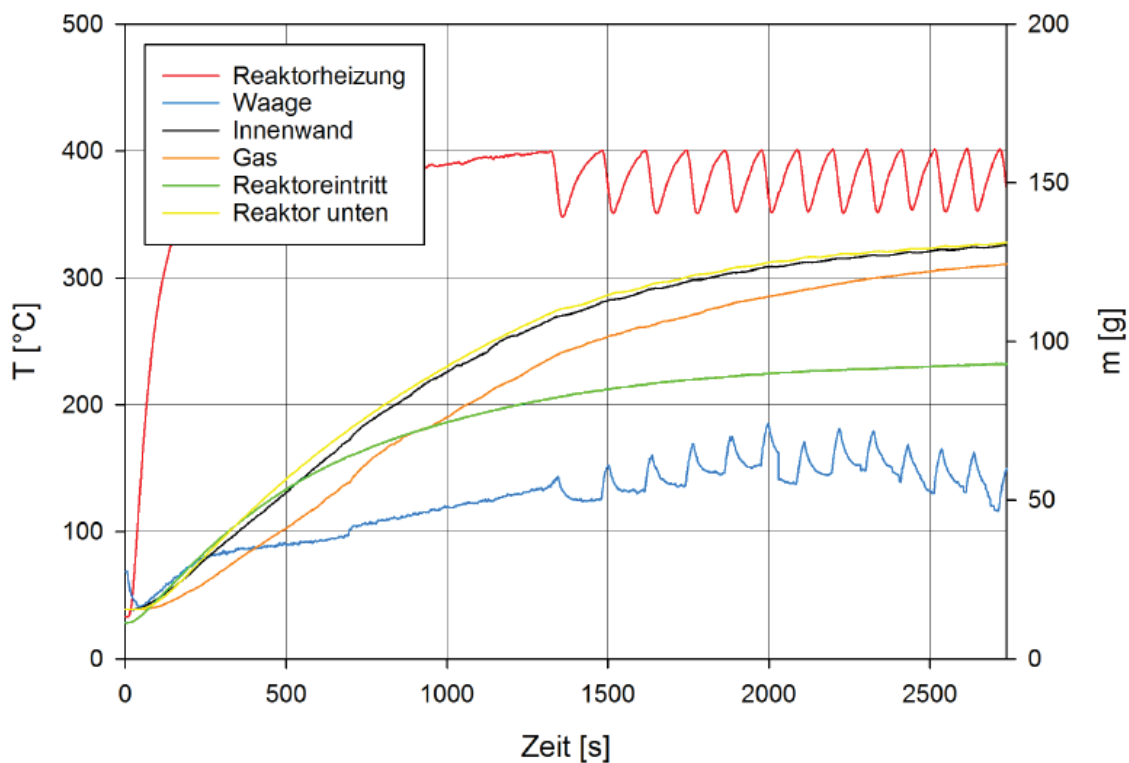


Abbildung 4-35: Beeinflussung des Wägesignals durch die Begleitheizung (Stephan Pfeiffer, 2015)

In Abbildung 4-36 ist die umgebaute Versuchsanlage, wie sie in den weiter unten beschriebenen Versuchen tatsächlich verwendet wurde, ersichtlich. Weiters werden die umgebauten Komponenten hervorgehoben.

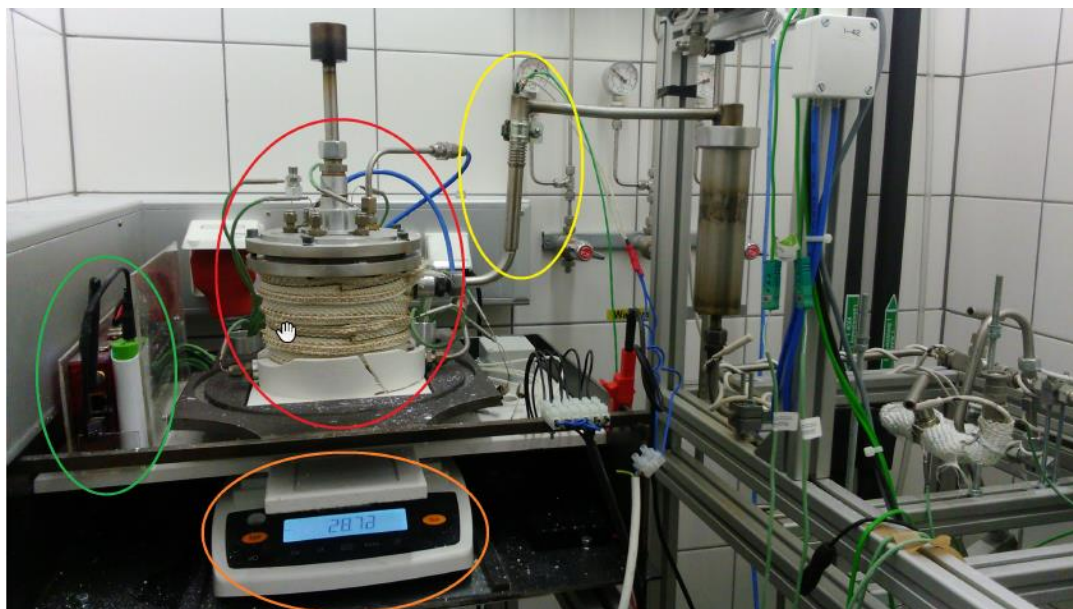


Abbildung 4-36: Siphonreaktor (rot) mit Waage (orange), weiterer Durchflusserhitzer (gelb) und LabJack-Messtation (grün) (Stephan Pfeiffer, 2015)

4.5.3 Versuchsbeschreibung

Dieser Abschnitt gliedert sich in 3 Bereiche: 1.) Inbetriebnahme, 2.) Auflistung der Versuche und abschließend 3.) Vergleich und die Interpretation der Versuche.

4.5.3.1 Inbetriebnahme

In den ersten Versuchen mit Zeolithen wurde klar, dass das Wägesignal in erster Linie vom Volumenstrom und dessen Änderung beeinflusst wird (siehe Abbildung 4-37), positive Sprünge im Volumenstrom (M_{MFC1}) verursachen negativ (reziproke / indirekte Proportionalität) wirkende Signalsprünge im Wägesignal (Waage) und vice versa. Ebenso beeinflusst die Temperaturänderung des Reaktors (dargestellt durch T_{RH_I}) das Signal der Waage. In den Diagrammen ist die Beeinflussung der Waage (violett) durch die Aufheiz- und Abkühlkurven (rot) des Reaktors, anhand der parallelen Temperatur- und Wiegesignale (direkt proportional) zu erkennen.

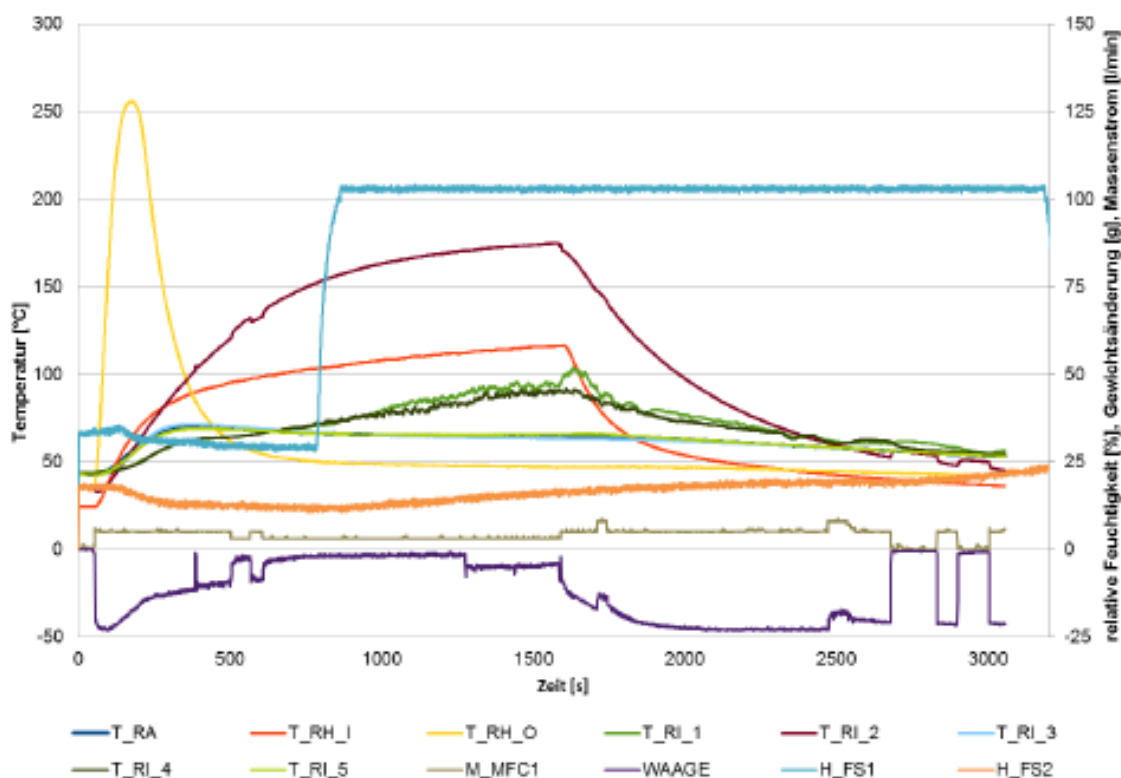


Abbildung 4-37: IB-Versuch 4A_BF: Einfluss der Reaktortemperatur auf die Waage (Florian Niederberger, 2015)

Ein weiteres Phänomen, welches auf eine fehlerhafte Messung hindeutet, ist die Differenz der Feuchtemessungen ohne Wiegesignaländerung. Denn in den ersten Versuchen konnte erkannt werden, dass eine Aufgabe von Wasserdampf zu keiner Auswirkung am Wägesignal führt, obwohl ein Anstieg des Feuchtesignals (H_{FS1}) vor Reaktor erkennbar ist und gleichzeitig die relative Feuchtigkeit am Austritt (H_{FS2}) konstant bleibt.

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

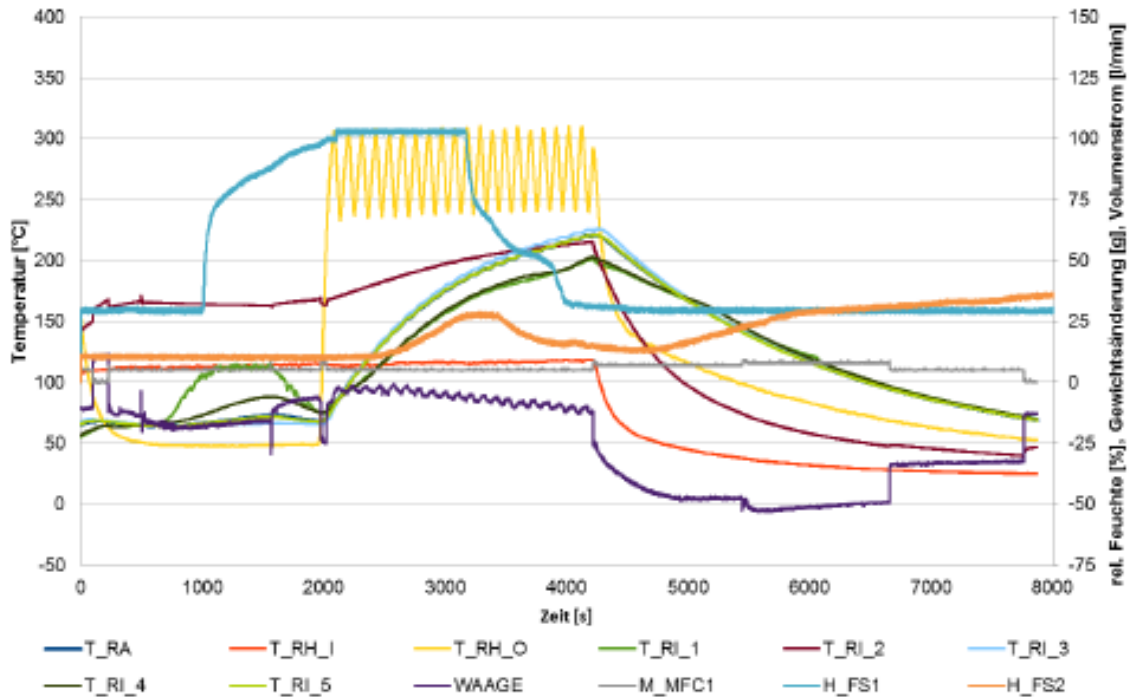


Abbildung 4-38: IB-Versuch 13X_BF (Florian Niederberger, 2015)

Daraus lässt sich schließen, dass, bei voller Funktion der Feuchtemessungen, ein Teil des transportierten Wasserdampfes im Reaktor bzw. im Abgasrohr verbleiben muss.

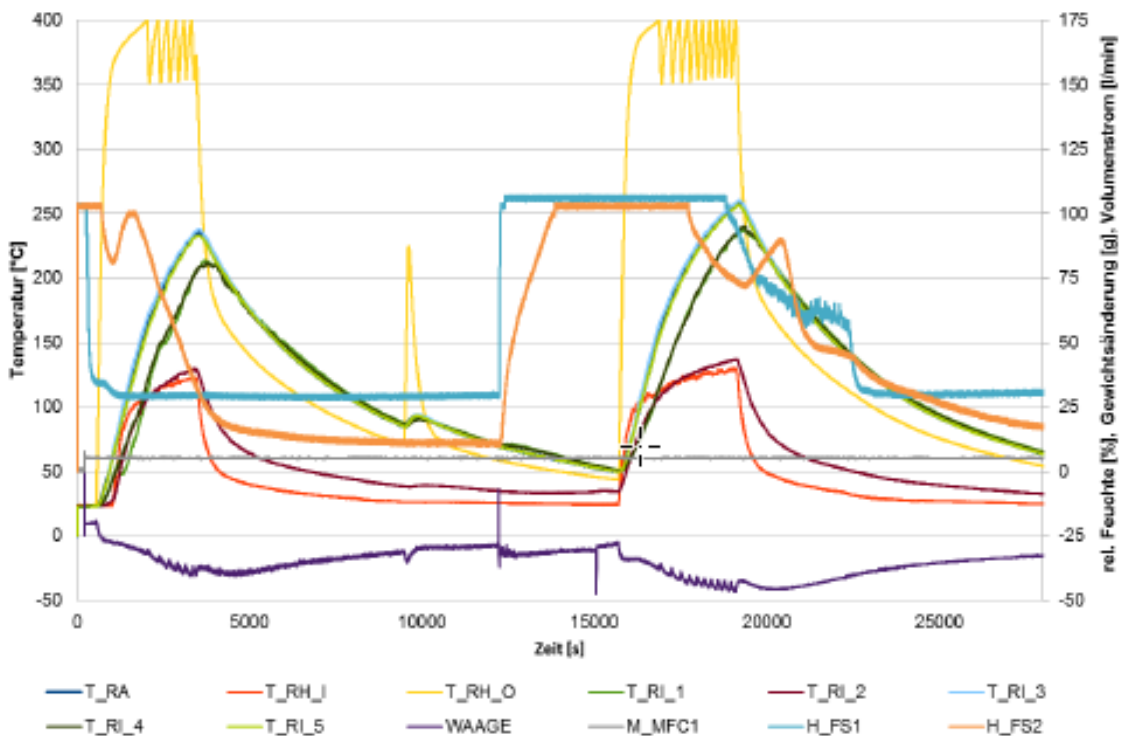


Abbildung 4-39: IB-Versuch MgO / Sand-Gemisch (Florian Niederberger, 2015)

Im Gegensatz zu den Versuchen in Abbildung 4-37, wurden bei den nächsten Versuchen mit 13X_BF in Abbildung 4-38 die Begleitheizung des Reaktors aktiviert. Zu den beschriebenen Einflussfaktoren, wird hier noch zusätzlich eine deutliche Abhängigkeit der Reaktor-

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

Begleitheizung (T_{RH_O} – Temperatur an der Reaktoraußenwand) auf das Wägesignal deutlich.

Anschließend wurde (siehe Abbildung 4-39) ein Zyklusversuch mit einem 50 % MgO zu 50 % Sand-Gemisch durchgeführt. In zwei aufeinanderfolgenden Zyklen wurden je eine Trocknungsphase und eine Befeuchtungsphase aufgezeichnet.

Auch hier wird, wie schon in den vorangegangenen Versuchen, eine Schwankungsbreite des Wägesignals von -25 bis -50 g, bei konstantem Volumenstrom, deutlich. Der Einfluss der Befeuchtung durch eine minimale Zunahme von ca. 5 g (ab 12.000 bis 15.000 s) ist kaum zu erkennen.

Um die systematischen Fehler besser zu verstehen, wurden Messreihen zur Bestimmung der Kalibrationskurve des Wägesignals, in Abhängigkeit des Volumenstromes, durchgeführt. In Abbildung 4-40 konnte der konstante Zusammenhang der beiden Größen dargestellt werden.

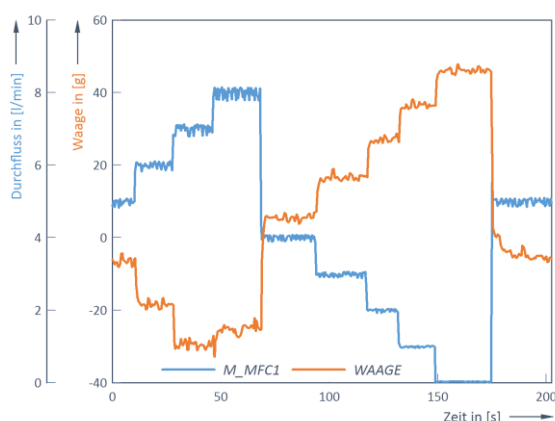


Abbildung 4-40: IB-Versuch Wägesignal vs. Volumenstrom

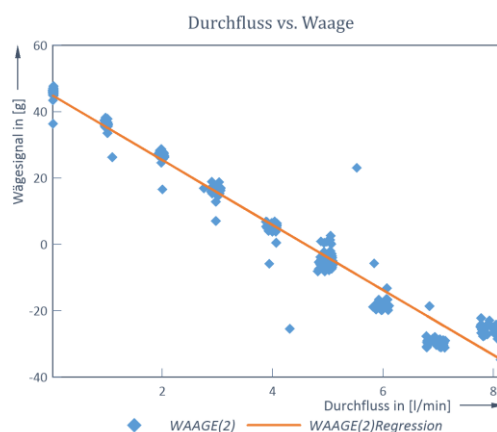


Abbildung 4-41: IB-Versuch Regression Wägesignal vs. Volumenstrom

In Abbildung 4-41 ist das ausgeprägte invers-lineare Verhalten der Waage auf den Volumenstrom durch den Reaktor verdeutlicht. Basierend auf diesen Erkenntnissen konnten die ersten repräsentativen Versuche mit konstantem Volumenstrom durchgeführt werden.

Zuerst wurden Versuche mit 80 g Sand im Reaktor durchgeführt, und bewusst den Wasserdampf im Gasstrom an der Körnung, durch die Abkühlung des Gasstromes unter die Sättigungstemperatur, zur Kondensation gezwungen.

Durch die Kondensation sollte die Reaktion der Waage auf die Zunahme der Masse festgestellt werden. Die Ergebnisse des Versuches sind in Abbildung 4-42 abgebildet. Am Austritt wurde durch die Feuchtemessung H_{FS2} eine vollständige Sättigung bei der Temperatur T_{FS2} (ca. 75 °C) festgestellt. Die Temperatur der Schüttung war mit 80 °C geringfügig höher, und die Kondensation konnte mit der Waage erfasst werden.

MgO 0 – Inbetriebnahme-Versuch

Anschließend wurde der erste Versuch mit 80 g MgO durchgeführt, dabei wurde bei ca. 70 °C befeuchtet und auch die Messung zeigt einen Wert von 100 % bei ca. 70 °C an, was einer

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

absoluten Feuchte von 197 g/Nm^3 oder 300 g/kg entspricht. Die 100 % relative Feuchte am Ausgang entspricht bei $30 \text{ }^\circ\text{C}$ auch 30 g/m^3 , (Abbildung 4-43).

Bei einer Durchströmung von 5 slm^{17} und 2270 s entspricht das einem Wassereintrag in das System von $31,6 \text{ g}$, von der Waage hingegen wurde $13,6 \text{ g}$ detektiert. Für einen vollständigen Umsatz der 80 g MgO würden stöchiometrisch $36 \text{ g H}_2\text{O}$ benötigt.

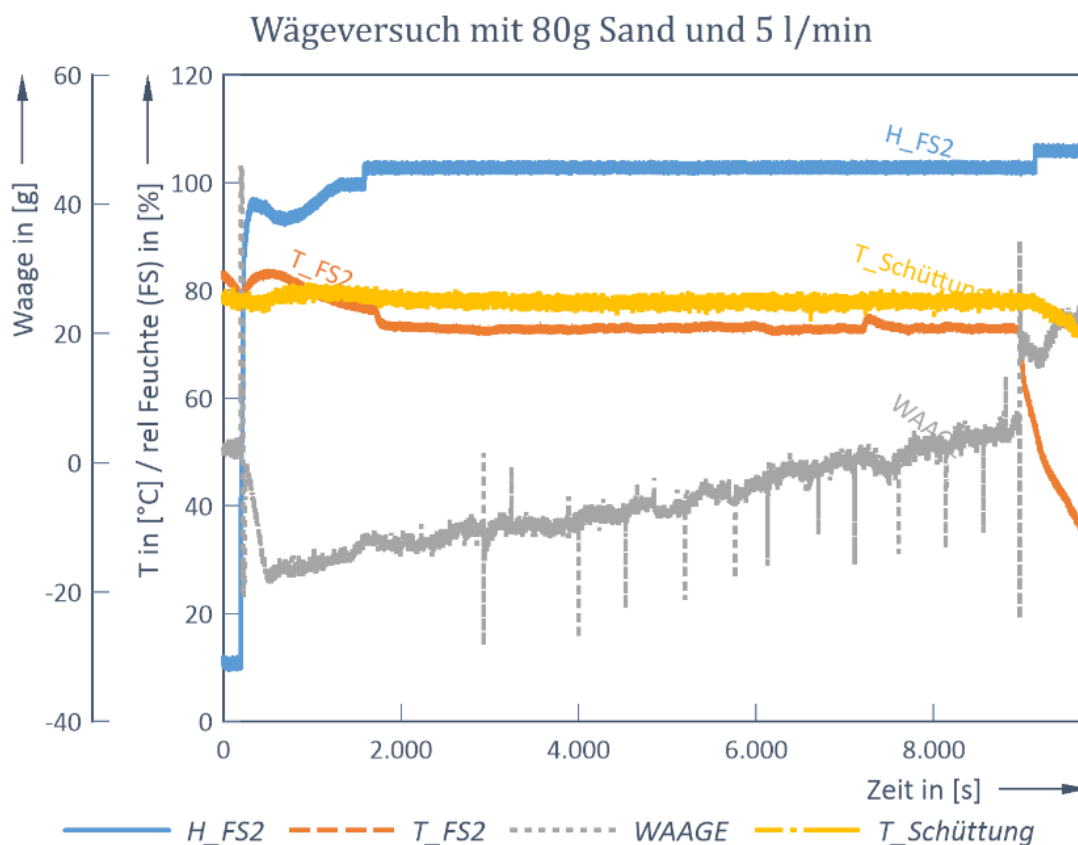


Abbildung 4-42: Wägesignal bei 80g Sand bei 5l/min

Die Differenz der gemessenen Gewichtszunahme und dem, aus den beiden Feuchtesensoren ermittelten, Wert der Wasserdampfzunahme, beschreibt offenkundlich eine weitere Kondensation, durch zu starke Kühlung, im Abgas des Reaktors und vor der Feuchtemessung. Ansonsten würden die Signale nicht diese hohe Abweichung aufweisen.

Zeolith-Versuch

Aufgrund der Abweichungen wurde im Zuge der Inbetriebnahme noch ein weiterer Materialtest mit Zeolith 13XBFK durchgeführt. In einem 20-minütigen Versuch (1200 s) wurde Zeolith 13X mit einer mittleren Feuchte von ca. 50 % bei $64 \text{ }^\circ\text{C}$ befeuchtet, dabei konnte eine Massenänderung von $11,7 \text{ g}$ festgestellt werden.

Die berechnete Wasseraufnahme aufgrund der beiden Feuchtesensoren lag bei $9,3 \text{ g}$, dies entspricht 79 % des Massenzunahme, und somit einem plausiblen Wert in Anbetracht der

¹⁷ slm ... standard liter per minute

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

Messfehler. Somit konnte die **Funktionsfähigkeit** der Feuchtemessungen bei Temperaturen von ca. 70 °C und **moderaten relativen Feuchten nachgewiesen** werden.

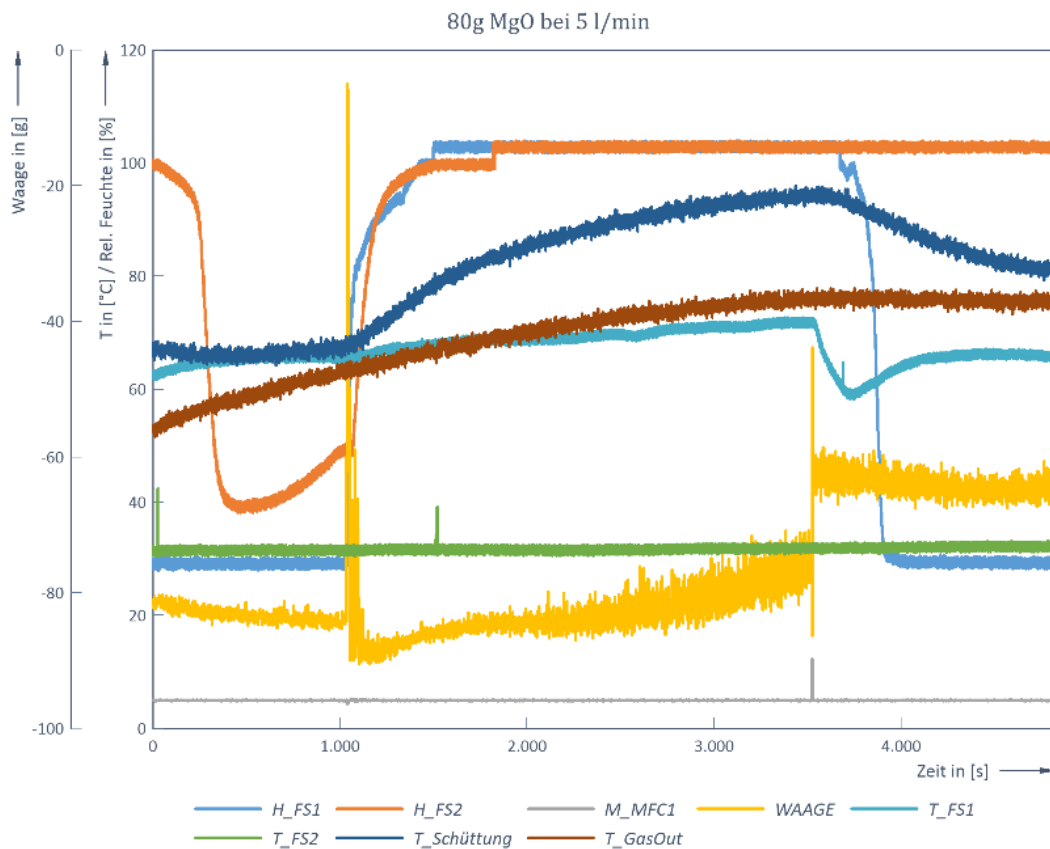


Abbildung 4-43: MgO IB Versuch 0 – 80 g bei 5 slm

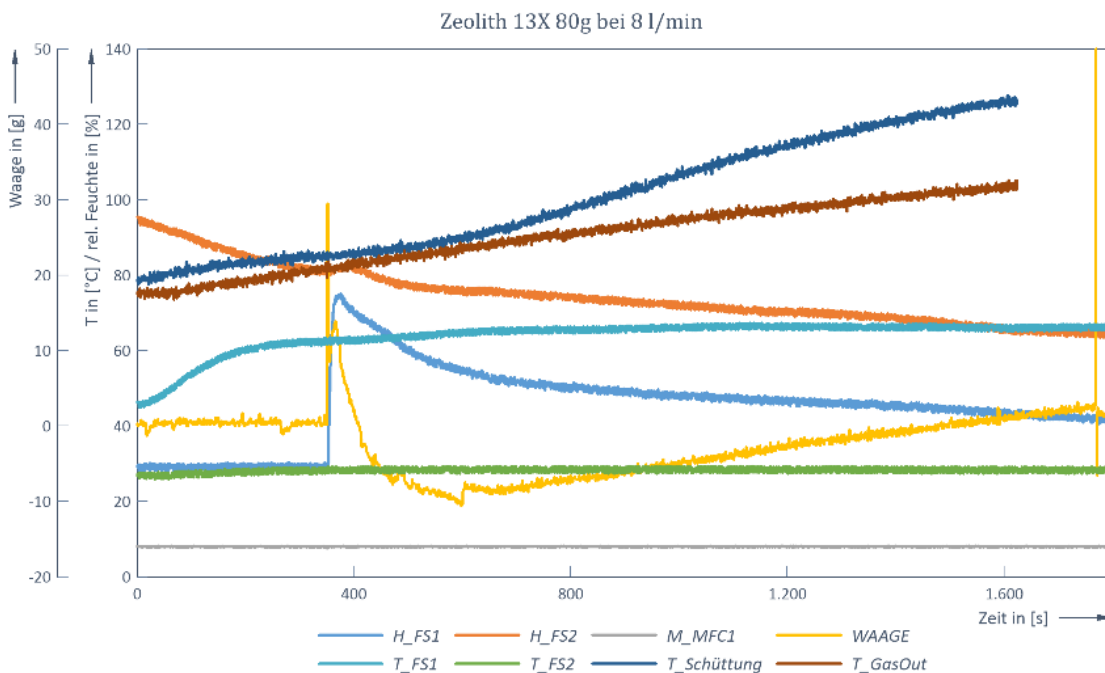


Abbildung 4-44: Zeolith 13xBFK IB Versuch – 80 g bei 8 slm

4.5.3.2 Wiederholungsversuche

In diesen Testreihen wurde das Verhalten von MgO während der Hydratation untersucht, wobei ein sehr unterschiedliches Verhalten hinsichtlich der Reaktion und der Reaktionsdauer beobachtet werden konnte. Diese Versuche zeigen keine hintereinander folgenden Zyklenversuche mit demselben Material, es ist eine Auflistung von erfolgreichen Versuchen mit jeweils nur einer einmaligen Verwendung des Ausgangsmaterials.

Vergleichende Wiederholungsversuche

Die Versuch MgO 1 bis MgO 4, welche in Abbildung 4-45 dargestellt sind, stellen die jeweils unterschiedlichen Resultate bei gleichem Versuchsaufbau und -parametern dar. Während jeweils eine Eintrittstemperatur von 70 °C und nahezu 100 % rel. Feuchte bei 5 l/min als Ausgangspunkt der Versuche eingestellt wurde, verhielt sich der Temperaturverlauf und die Massenzunahme nicht reproduzierbar.

Die folgenden Diagramme stellen neben den Eintrittsbedingungen in den Reaktor, auch die Reaktion des MgO auf diese in Massenzunahme und Temperaturänderung dar.

Dabei wird die Eintrittstemperatur und -feuchtemessung, aufgrund von Umbaumaßnahmen, wahlweise von H_FS1 / T_FS1 oder durch H_FS2 / T_FS2 dargestellt. Es wird einheitlich die Gasfeuchte in Blau und die Temperatur in Grau dargestellt.

Der Luftmassenstrom wird durch das Signal M_MFC1 (orange) und die Temperatur der Magnesia im Reaktor durch T_Schüttung (türkis) abgebildet. Die Temperatur des aus der Schüttung austretenden Gases ist als T_Gas (grün) und die Massenzunahme über Waage (gelb) abgebildet.

In Tabelle 4-4 wurde versucht, sämtliche oben erwähnte Versuche zur besseren Vergleichbarkeit zusammenzufassen. Es fällt über die Versuchsreihe von MgO 0 bis MgO 4 folgendes auf:

- dass die Reaktionszeit bis zur maximalen Gewichtszunahme kürzer wird,
- die gemessene Massenzunahme der stöchiometrisch möglichen Endmasse immer näherkommt
- und die maximale Temperatur bei MgO 3 ca. 130 °C erreicht.

Tabelle 4-4: Resultate Wiederholungsversuche

	Dauer des Versuches	Massenzunahme	Tmax	Temperaturanstieg	Masse bei Tmax	Versuchsdauer bei Tmax	Versuchsdauer bei maximaler Masse m_max	stöchiometrisch erwartete Massenzunahme	Stöchiometrie-verhältnis @ m_max	Stöchiometrie-verhältnis @ tmax
	[s]	Δm [g]	[°C]	ΔT [K]	[g]	[s]	[s]	[g]	[%]	[%]
Sand	8284	22					8284			
MgO 0	2270	13,5	95	24	13,5	2270	2270	36	38%	38%
MgO 1	5370	23,4	92	16	9	2200	5370	36	65%	25%
MgO 2	8250	19,9	97	24	9	3000	8250	36	55%	25%
MgO 3	2095	29	130	54	19,9	2095	640	36	81%	55%
MgO 4	3600	34,4	113	39	34,4	3600	3600	36	96%	96%
13XBFK	1200	11,7	126	36	11,7	1200	1200			

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

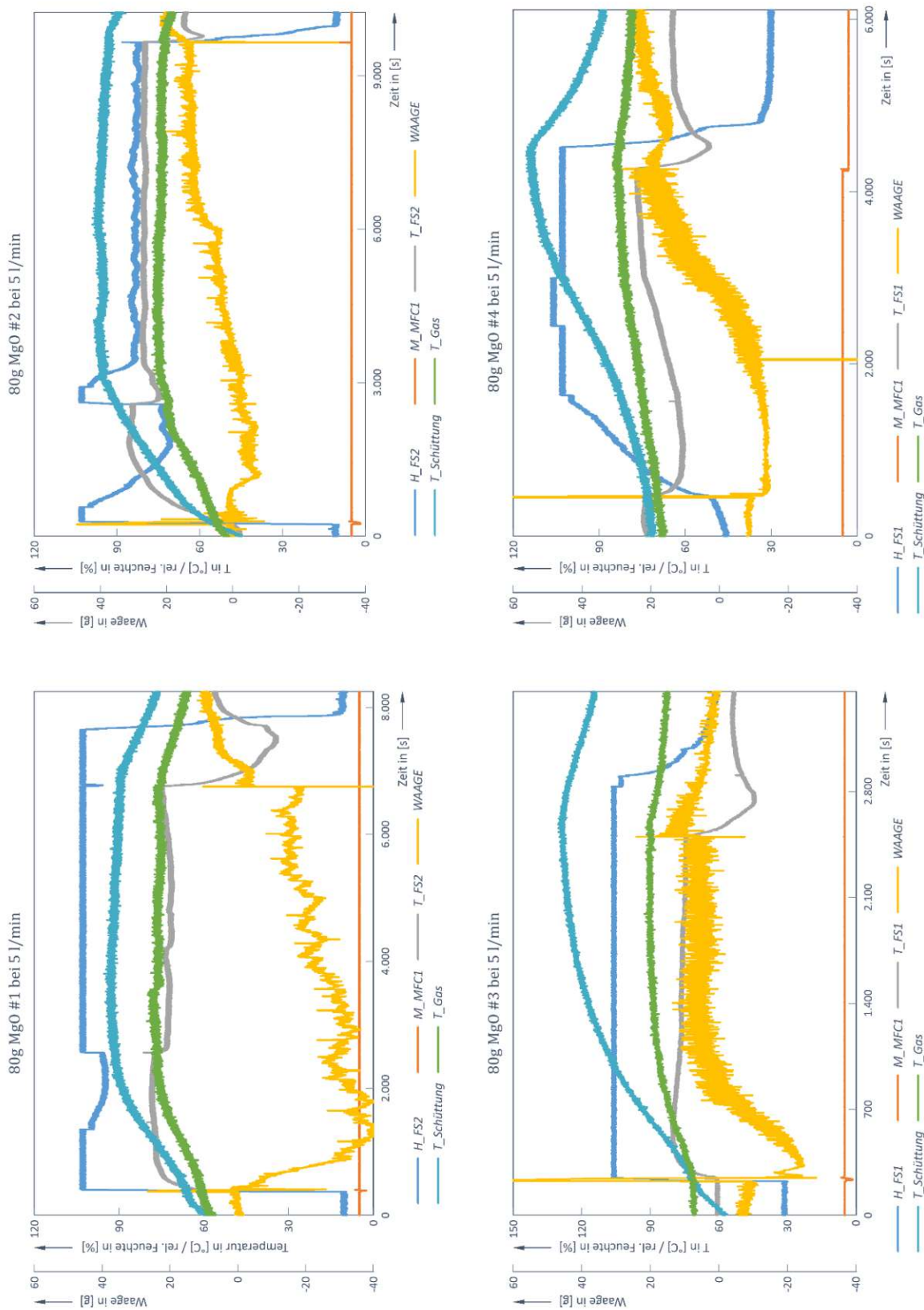


Abbildung 4-45: Wiederholungsversuche MgO #1 bis MgO #4

Ebenso ist auch in den Diagrammen ersichtlich, dass die Temperaturzunahme weitgehend von der Massenzunahme entkoppelt ist. Während in den Versuchen MgO 1 & MgO 2 die

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

Maximaltemperatur nach < 3000 sek erreicht ist, steigt das Wägesignal noch bis 5000 s respektive 8250 s.

In Versuch MgO 3 wird die maximale Masse bereits nach 640 s erreicht, hier steigt jedoch die Temperatur noch weitere 1200 s. Schließlich ist in MgO 4, erstmals, ein erwartetes Ergebnis erkennbar, die Masse und die Temperatur der Schüttung nehmen quasi parallel über die Versuchsdauer zu.

Die Resultate aus Tabelle 4-4 werden in den Abbildung 4-46 bis Abbildung 4-48 nochmals in Diagrammen dargestellt. Es wird eine ähnliche Zeitspanne aller Versuche bis zum Erreichen der Maximaltemperatur in Abbildung 4-46 ersichtlich. Weiters kann eine Verdoppelung des Temperaturanstieges in den Versuchen MgO 3 & 4 in Abbildung 4-47 gezeigt werden, sowie eine ebenso deutliche Wasseraufnahme in diesen Versuchen (siehe Abbildung 4-48).

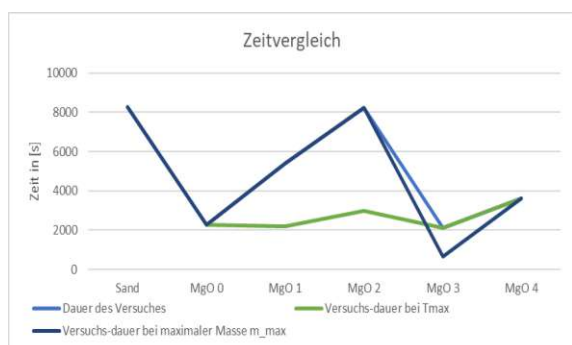


Abbildung 4-46: Vergleich Versuchsdauer

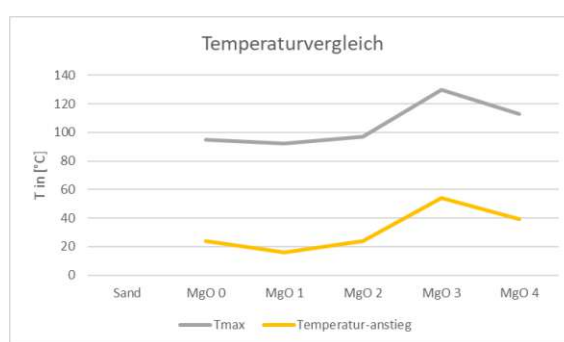


Abbildung 4-47: Vergleich Temperaturanstieg

Wobei trotz der höheren Maximaltemperatur in Versuch MgO 3, die maximale Wasseraufnahme in MgO 4 höher ist. Eine Interpretation dazu ist ein „hot-spot“ der Reaktionsumsetzung in der Nähe des Temperaturfühlers in Versuch 3, hingegen sprechen die Ergebnisse von #4 für eine homogenere Durchströmung.

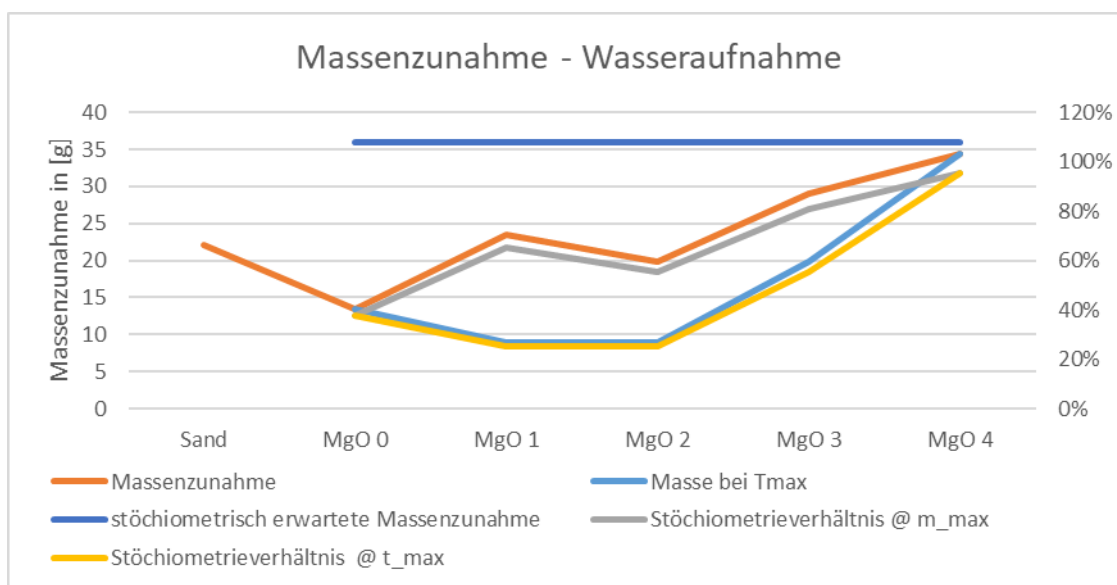


Abbildung 4-48: Vergleich der Massenzunahme

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

Leider ist jedoch auf Basis der Versuche, mit dem positiven Trend in Richtung höhere Temperaturen und Beladungen in Versuch MgO 3 & 4, keine stichhaltige Aussage für die Gründe dieses Verhalten möglich. Es wurden in jedem Versuch, derselbe Ausgangsstoffe / dieselbe Charge MgO verwendet, somit kann das Verhalten mit großer Wahrscheinlichkeit nur auf den Stoffübergang im Reaktor zurückzuführen sein.

Wie weiter unten beschrieben, wurde auch in diesem Reaktor, das bereits mehrfach erwähnte „channeling“ beobachtet. In Tabelle 4-5 sind die hohen Abweichungen der berechneten Wasserdampfaufnahme, auf Basis der Feuchtemessungen, gegenüber den Wägesignal in den letzten Spalten dargestellt.

Durch die wesentlich höhere Wasseraufnahme, welche auf Basis der Feuchtemessungen berechnet wurde, als die gemessene Massenänderung (Waage), liegt der Schluss nahe, dass die Differenz der beiden Messwerte auf eine Kondensation im Abgasrohr nach der Waage und vor der Feuchtemessung bzw. auf Ungenauigkeiten der Waage zurückzuführen ist.

Tabelle 4-5: Vergleich Feuchtemessung zu Wägesignal

	Dauer des Versuches	Volumenstrom	rel. Feuchte IN	T IN	Absolute Feuchte IN	rel. Feuchte OUT	T OUT	Absolute Feuchte OUT	Δ Feuchte	Gasvolumen	Wasseraufnahme berechnet [g]	Waage [g]	Abweichung Feuchte - Waage
	[s]	[slm]	[%]	[°C]	[g/m ³]	[%]	[°C]	[g/m ³]	[g/m ³]	[l]	[g]	[g]	[%]
Sand	8284											22	
MgO 0	2270	5	100%	70	197	100	30	30	167	189,2	31,6	13,5	234%
MgO 3	2095	5	100%	75	240	39	35	15	225	174,6	39,3	19,9	197%
MgO 4	3600	5	100%	70	197	46	32	15	182	300,0	54,6	34,4	159%
13XBFK	1200	8	50%	64	77	70	28	19	58	160,0	9,3	11,7	79%

4.5.4 Vor- und Nachteile bzw. Umbauten

Auch in diesem Reaktor konnte die Kanalbildung, durch die feinen Pulver nicht verhindert bzw. reduziert werden. Jedoch ist kein anderer Reaktortyp als ein Festbettreaktor für die simultane Reaktionsbestimmung denkbar. Denn nur ein nicht bewegtes Bett ist für eine reaktionssimultane Gewichtsbestimmung geeignet. Es besteht somit ein Zielkonflikt zwischen der Verwiegung während der Reaktion und einer homogenen Durchströmung und Vermeidung des Channelings bei feinen Pulvern. In Abbildung 4-49 wurden die auftretenden Kanäle, während der Versuche, in den blauen Kreisen dargestellt.

Durch die starke Abkühlung des Gases musste eine zusätzliche Begleitheizung, ein weiterer Durchflusserhitzer sowie eine Reaktorbegleitheizung installiert werden, und dennoch konnte **der Reaktor nicht auf 400 °C** für eine Dehydrationsreaktion erwärmt werden.

Bei zu hohen Durchflüssen stieg der Druck vor Reaktor höher, als der Thermalölsiphon ausgleichen konnte und führte zu einer Blasenbildung im Siphon, nur die Erhöhung des Siphons und die Reduktion des Volumenstromes auf < 10 l/min ließen den Siphon plangemäß funktionieren. Eine weitere Erkenntnis war, dass die temperaturabhängige Dichteänderung des Thermalöl eine hohe Auswirkung auf das Wägesignal hervorrief, somit einen weiteren

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

Durchflusserhitzer nötig machte, welcher ebenso eine negative Auswirkung auf den Druckverlust über den Reaktor bewirkte.



Abbildung 4-49: Channeling im Wägereaktor (Stephan Pfeiffer, 2015)

Durch den Einbau der weiteren Heizungen, war auch weitere Sensorik und zusätzliche Regelkreise nötig, und somit auch einer neuer Messumformer. Schlussendlich konnte die geplante Entkopplung des Wägesignals nicht vollends, aufgrund der Heizkabel, umgesetzt werden. Jedoch wurden durch die Siphone die nichtreproduzierbaren Einflüsse der Schläuche vermieden und Versuche zur Massenänderungen konnten durchgeführt werden.

Aufgrund der resultierenden geringen Volumenströme kam es im Abluftrohr zur Kondensation. Die erhöhte Abkühlung und die Messwerte der nachfolgenden Feuchtemessung führten zu einem systematischen Überschätzen der aufgenommenen Wassermenge, und auch zu keiner Erkenntnis über die Abluftcharakteristik nach einem thermophysikalischen- bzw. thermochemischen Speicherstoff.

4.5.5 Fazit

Nach mehrmaligen Versuchen die Reaktionskinetik der thermochemischen Speicherung über das Wägesignal zu eruieren, konnten klar die Grenzen dieser Methode, vor allem bei sehr feinkörnigem Material, aufgezeigt werden. Ein Zielkonflikt besteht in der Wahl der Korngröße, aus hohem Reaktionsumsatz und homogener Durchströmung. Es soll die Korngröße aufgrund für eine schnelle Reaktion, und die dafür nötige hohe Oberfläche, sehr klein gewählt werden.

Jedoch darf die Korngröße für eine möglichst homogene Gasverteilung und um Channeling zu vermeiden auch eine Mindestgröße nicht unterschreiten. Der Zielkonflikt kann durch den Reaktortyp minimiert werden in dem, durch verschiedene Methoden, das Bett bewegt wird (Drehrohr, Schnecke, Rührer, Wirbelschicht, Flugstrom, etc.). Dadurch lässt sich jedoch der Reaktor in diesem Maßstab nicht mehr verwiegen, da externe Momente die Massenzunahme überlagern.

4.6. Flüssigreaktor 1

Während der ersten Gasphasenversuche wurde bereits die Notwendigkeit eines Fest-Flüssig-Vergleichsversuchs erkannt, obwohl die Gas-Feststoff-Reaktionen theoretisch vielversprechender als die Fest-Flüssigversuche waren. Der Grund dafür war, da sie hinsichtlich erreichbarer Maximaltemperaturen und auch bezüglich Materialhandling einen großen Vorteil, aufgrund der trockenen Schüttung bei beiden Reaktionen, aufwiesen.

4.6.1 Idee

Für die ersten Flüssigphasen-Versuche wurde ein Glasmantelreaktor ausgewählt. Dabei sollten erste Erkenntnisse zu verschiedenen Einflussgrößen ermittelt werden. Es wurden Erfahrungen mit verschiedenen Produkten (CaO , MgO , CaCl_2), verschiedenen Reaktionspartnern (H_2O , Methanol) bei unterschiedlichen Ausgangsmengen und Vorwärmtemperaturen untersucht. Dabei soll die entstehende Reaktionswärme, durch eine vollständige Energiebilanz mittels der Messung des Temperaturhubes der Suspension bzw. des Kühlwassers, festgestellt werden.

4.6.2 Aufbau

Das Reaktionsedukt (z.B.: Magnesia) wurde in einem temperierten zwei Liter fassenden, doppelwandige Glasreaktor mittels Stabrührer in Wasser emulgiert. Dabei wurde mittels Umwälz-Badthermostat der Reaktor und die vorgelegte Flüssigkeit aufgewärmt, und das Edukt nach dem Erreichen der Zieltemperatur hinzugegeben. Die entstehende Reaktionswärme wurde über die innere Glaswand dem umgewälzten Wasser zugeführt. Über Temperaturmessungen im Reaktor, in der Zuführ- und Abführleitung des Kreislaufwassers konnte die entstandene Wärmemenge erfasst und ausgewertet werden.

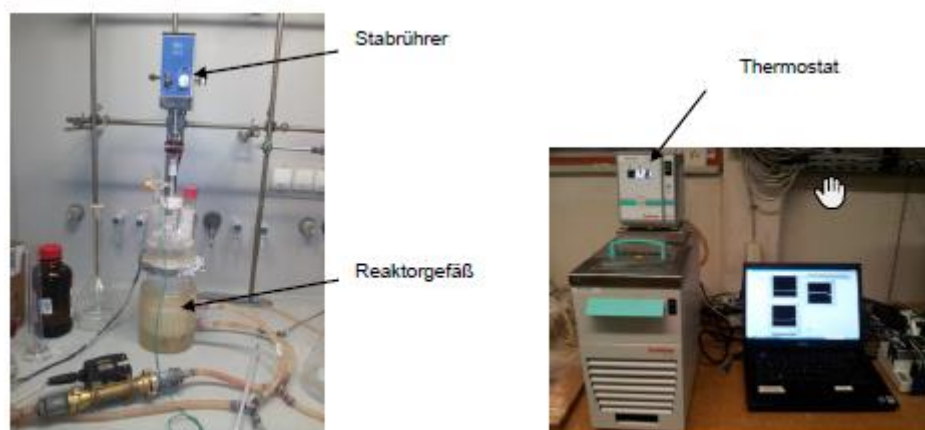


Abbildung 4-50: Versuchsaufbau Glasmantelreaktor (Alya Badawi, 2013)

Weiters wurde über eine Ultraschalldurchflussmessung von Bürkert der Volumenstrom des Kreislaufwassers gemessen, um so eine vollständige Energiebilanz berechnen zu können. Die Messdaten wurde über ein LabVIEW®-Programm erfasst und gespeichert.

4.6.3 Modellierung

Im Zuge der Versuchsplanung wurde von (Konrad Friedrich, 2013) eine sehr vereinfachte Modellica-Simulation (Dymola) des Glasreaktors erstellt, um die Ergebnisse des Versuches besser interpretieren zu können. Die Skizze und das Modell des Reaktors werden in Abbildung 4-51 und Abbildung 4-52 dargestellt.

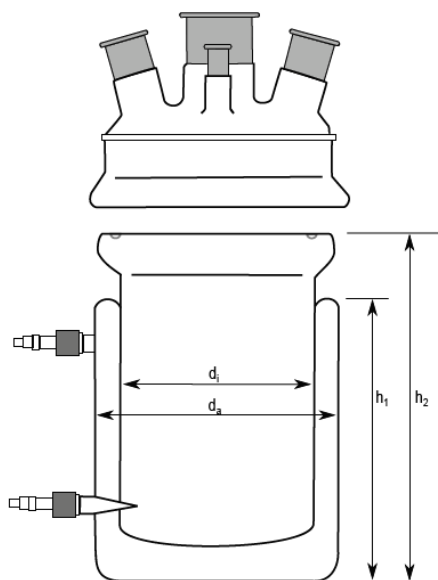


Abbildung 4-51: Skizze Glasreaktor

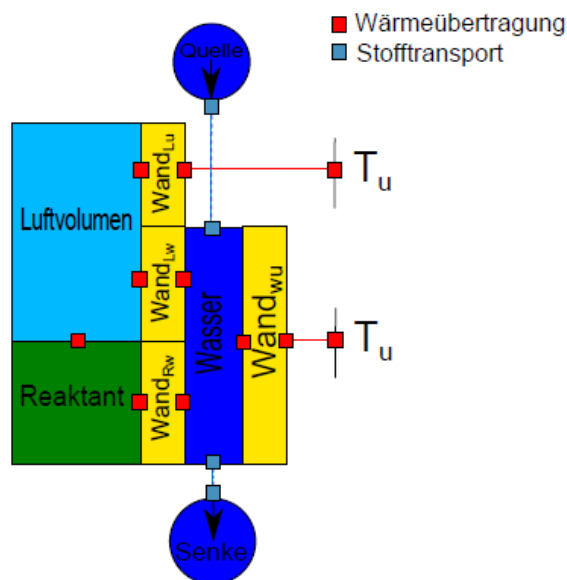


Abbildung 4-52: Gesamtmodell Glasreaktor (Konrad Friedrich, 2013)

Dabei wurde das Modell in folgende Teilmodelle unterteilt:

1. Reaktant

Im Reaktormodell wird eine chemische Reaktion eines $\text{CaO}/\text{H}_2\text{O}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ – Gemisches, unter Freisetzung der Reaktionsenthalpie, simuliert. Dabei wird eine Reaktionskinetik nach einem Reaktionsmodell 1. Ordnung, basierend auf (Shi, Zhao und Li, 2002), beschrieben. Weiteres wurde ein Wärmeübergang auf die umgebende Wand und die darüberliegende Reaktorluft beachtet. Eine mögliche Verdampfung des Überschusswassers wurde bewusst, aufgrund des einfachen zu haltenden Ansatzes, nicht berücksichtigt.

2. Luft

Das Luftvolumen des Reaktorinnenraumes wurde für den Wärmetransport zur gekühlten Glaswand und dem mit der Umgebung in Verbindung stehenden Glasdeckel modelliert. Die Luft wurde als gesättigt angenommen, und ist verantwortlich für die konvektiven Wärmeverluste über den Deckel.

3. Kühlwasser

Aufgrund des tangentialen Eintrittes und einer hohen Re-Zahl von 19.000 (bei 8 mm Innendurchmesser der Tülle und 4 l/min Kühlwasser bei 60 °C) wurde eine hoch turbulente Strömung angenommen. Die Flüssigkeit umrundet, in der zu grundlegenden Annahme, den Kühlmantel mehrfach, bevor es wieder über die

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

Ausgangsstulle zum Thermostat zurückfließt. Dadurch ergibt sich auch ein hoher Wärmeübergangskoeffizient, welcher mit $1.300 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$ berücksichtigt wurde. Aufgrund der hohen Rührdrehzahl wird im Reaktanden derselbe Wärmeübergangskoeffizient geschätzt.

4. Wand

In Anbetracht der, in den Fluiden, angenommenen Homogenität, wird die Wand nur eindimensional betrachtet, und enthält neben den fluidseitigen konduktiven Elementen, ein zentrales kapazitives Element mit einem gemeinsamen Wärmekapazitätskoeffizienten. Die Modellierung ist in Abbildung 4-53 detailliert dargestellt.

Wobei Port 1 wie oben in Abbildung 4-52 an den Reaktanden, Luft oder Kühlwasser angeschlossen werden kann, und Port 2 Kühlwasser oder die Umgebung darstellen.

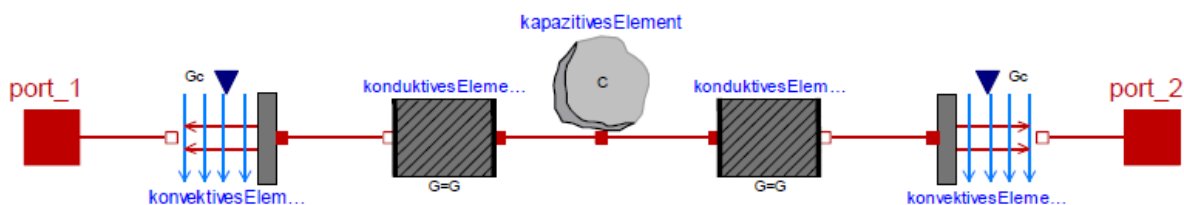


Abbildung 4-53: Modellierung Glaswand (Konrad Friedrich, 2013)

Die geometrischen und stofflichen Eigenschaften des Glasreaktors wurden in Tabelle 4-6 zusammengefasst und in das Modell übernommen.

Tabelle 4-6: Eigenschaften Glasreaktor

Geometrie		Borosilikatglas	
Durchmesser Reaktor	$d_i = 100 \text{ mm}$	Dichte @ 25°C	$\rho = 2,23 \text{ g/cm}^3$
Durchmesser Doppelwand	$d_a = 140 \text{ mm}$	Wärmeleitfähigkeit @ 90°C	$\lambda = 1,2 \text{ W/m.K}$
Höhe Doppelwand	$h_1 = 120 \text{ mm}$	spez. Wärmekapazität	$c = 830 \text{ J/kg.K}$
Höhe Reaktor	$h_2 = 200 \text{ mm}$		
Wandstärke	$s = 1 \text{ mm}$		

Es wurden 2 Versuche anhand des Modells, mit den - in Tabelle 4-7 - dargestellten Werten, simuliert. Die Versuche wurden mit V1 und V2 bezeichnet und sind ident mit den später gezeigten Versuchen: CaO_100g_30C und CaO_100g_60C.

Tabelle 4-7: Versuchsparameter CaO in Wasser

Parameter	V1	V2	
Probemasse	100	96,5	g
Starttemperatur	30	60	$^\circ\text{C}$
Wassermasse	700	703,2	g
Umgebungstemperatur	23	24	$^\circ\text{C}$

In Abbildung 4-54 sind beide Simulationsergebnisse dargestellt. Während die Ergebnisse von V2 sehr gut mit dem gemessenen Temperaturverlauf im Reaktor zusammenstimmen, fällt in V1 eine deutliche Abweichung im Abkühlverlauf der Temperatur auf.

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

Die Ergebnisse deuten auf eine zu geringe Abbildung der Temperaturabhängigkeit, des reaktionskinetischen Ansatzes, hin. Es ist davon auszugehen:

- dass die Reaktion, nach dem Erreichen des Temperaturmaximums bei einer Ausgangstemperatur von 30 °C, noch nicht abgeschlossen ist,
- und diese fortdauernde Reaktion die Abkühlkurve wesentlich langsamer abfallen lässt, als es das Modell berechnet.

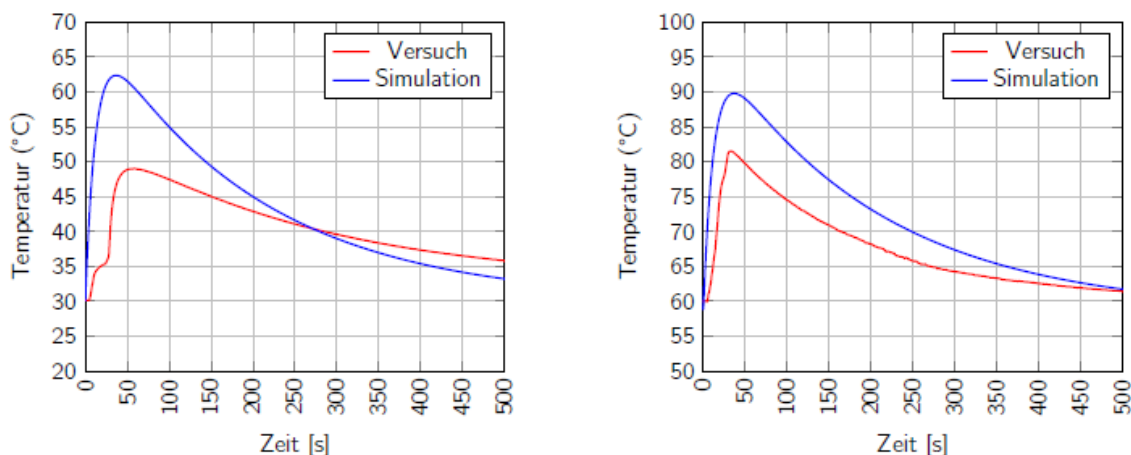


Abbildung 4-54: Vergleich Modell – Experiment CaO in Wasser (links V1 – rechts V2) (Konrad Friedrich, 2013)

4.6.4 Versuche

Das Ziel der Versuche wurde auf die Feststellung der Reaktionsrate und der freigesetzten Wärmemenge gelegt. Um die MgO-Reaktion vergleichbar zu machen, wurden ebenso Versuche mit Calciumchlorid und Calciumoxid durchgeführt, jeweils mit 2 verschiedenen Startmassen und 3 Starttemperaturen. Neben den Versuchen mit Wasser, gab es auch eine reduzierte Versuchsreihe mit Ethanol, da Informationen aus der Literatur geprüft werden sollten, (Branda et al., 2009).

4.6.4.1 Hydroxide und Hydrate

Begonnen wurde die Versuchsreihe mit 600 g Wasservorlage und 30 g bzw. 60 g Magnesia. Aufgrund der geringen Schüttdichte, wurde bei 60 g die beste Einmischung des Eduktes mit dem Stabrührer in die Wasservorlage befunden.

Tabelle 4-8: Versuchsmatrix Wasser

Reaktion-partner	Edukt	Masse	Starttemperatur [°C]		
			30	60	77
Wasser 600g	CaCl ₂	100 g	x	x	x
		200 g	x	x	
	CaO	100 g	x	x	x
		200 g	x	x	
	MgO	30 g	x	x	x
		60 g	x	x	x

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

Um den Einfluss der Vorlagemenge herauszufinden, wurde beschlossen je einen Versuch bei der Maximalmenge und bei der Hälfte jener Masse durchzuführen. Aufgrund der geringen Reaktionsmenge, im Vergleich zu Vorlagemenge Wasser, wurde bei **30 g** eine sehr geringe Temperaturerhöhung durch die Reaktion festgestellt.

Es konnte aber eine Abhängigkeit zur Starttemperatur beobachtet werden (siehe Abbildung 4-55). Eine noch deutlichere Abhängigkeit konnte bei CaO, aufgrund der schnelleren Reaktionsgeschwindigkeit, festgestellt werden (siehe Abbildung 4-56).

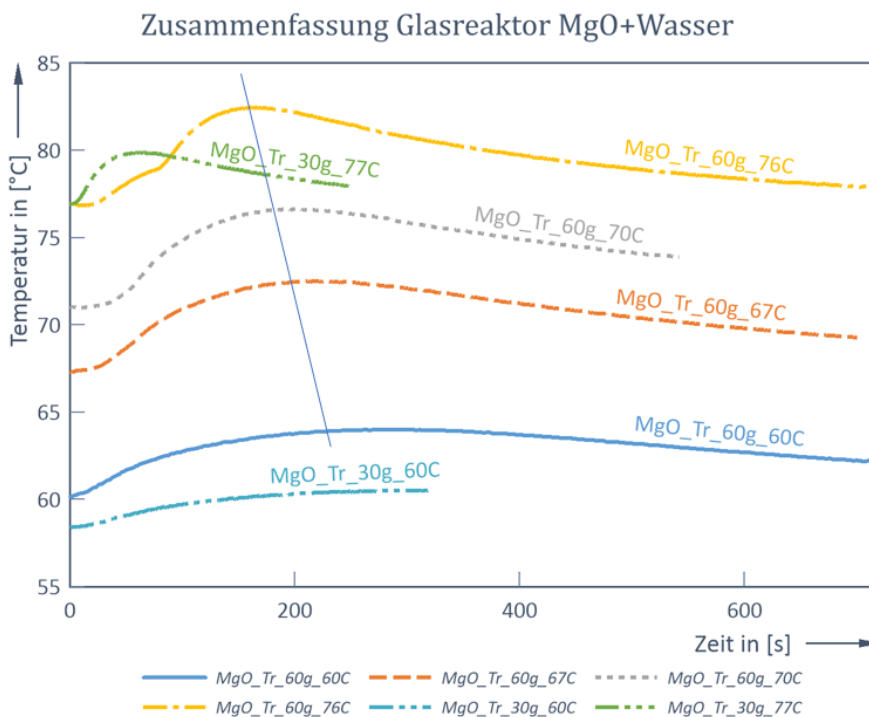


Abbildung 4-55: Zusammenfassung MgO

Bei **60 g** Vorlage konnte bereits ein Temperaturanstieg im Reaktor festgestellt werden, auch hier konnte eine Zunahme der Reaktionstemperatur in Abhängigkeit der Starttemperatur festgestellt werden (siehe Abbildung 4-55). Die blaue Linie stellt den Verschiebung des Zeitpunktes der Maximaltemperatur, abhängig von der Vorwärmtemperatur, dar.

In Abbildung 4-55 wird, im Vergleich der einzelnen Versuchsverläufe der Magnesiumoxid-Kampagne (bei unterschiedlichen Vorwärmtemperaturen), die kinetische Abhängigkeit des MgO von der Vorwärmtemperatur deutlich. Je höher die Vorwärmtemperatur desto schneller ist das Temperaturmaximum erreicht.

Reaktionsumsatz und Energiefreisetzung

Anhand Abbildung 4-57 soll ein typischer Reaktionsablauf erläutert werden, dabei wird vor der Eduktzugabe (hier 200 g CaCl₂), das vorgelegte Wasser (600 g) auf eine gewünschte Vorwärmtemperatur erhitzt (in diesem Versuch auf 60 °C). Anschließend folgt unter ständigem Rühren die Zugabe des Eduktes, und je nach Reaktionsverhalten des Eduktes beginnt die Reaktion mit dem Wasser mehr oder weniger spontan. Die Reaktion wird durch

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

das Ansteigen der Messung T3_Reactor ersichtlich, zeitversetzt folgt die Erwärmung von T2_reactorOut, dem austretenden Kühlwasser.

Einfluss der Starttemperatur auf das Reaktionsverhalten von CaO

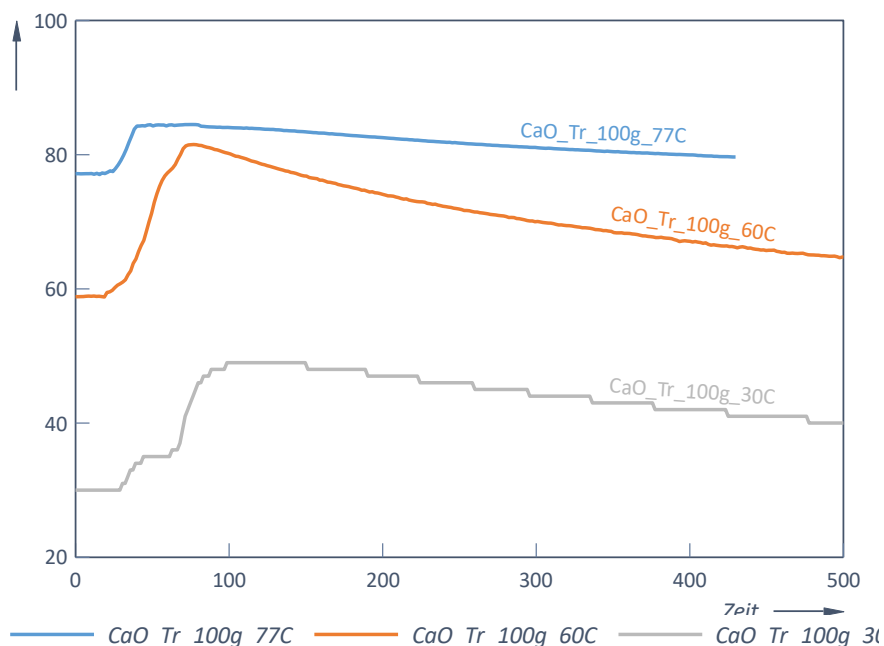


Abbildung 4-56: Starttemperatur vs. Reaktionsgeschwindigkeit bei CaO

Weil die Kühlwasserumwälzung durch ein Thermostat ohne Kühlfunktion bewerkstelligt wird, folgt zeitversetzt der Temperaturanstieg des eintretenden Kühlwasser T1_reactorIn.

Reaktionsverlauf CaCl2_200_60C

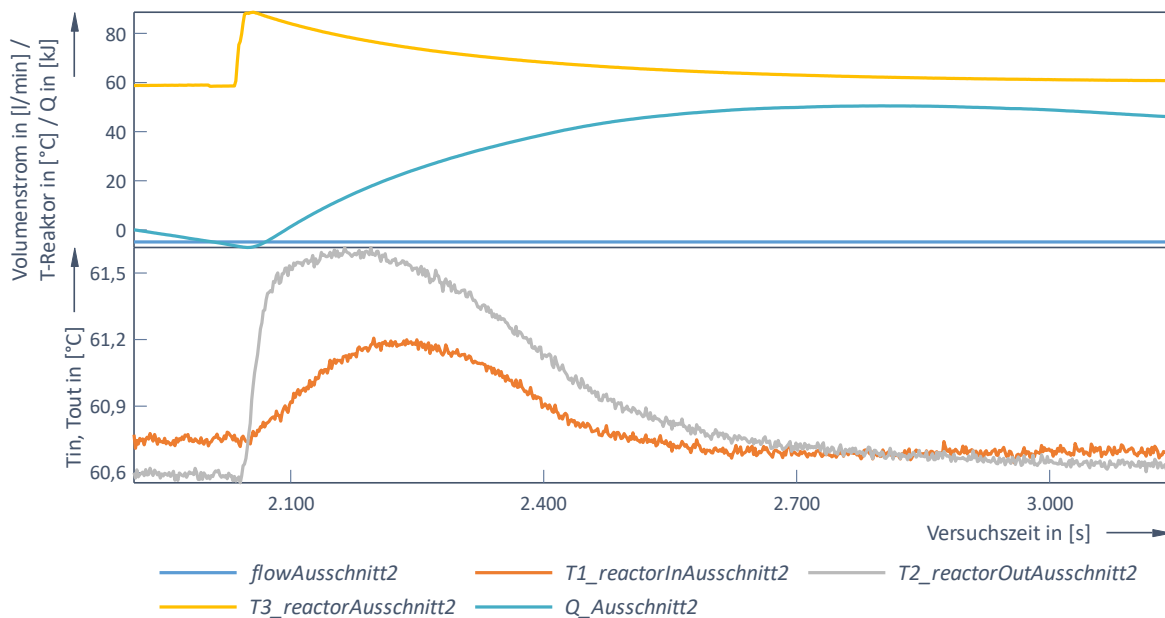


Abbildung 4-57: Versuchsverlauf anhand CaCl2 bei 200 g und 60 °C Vorwärmung

Die Temperatur T3 wird für die Auswertung der nachstehenden **Methode 1** verwendet, die Temperaturdifferenz zwischen T1 und T2 wird für die **Methode 2** herangezogen. Die Kurve

Q_Ausschnitt zeigt die Wärmefreisetzung der Reaktion, berechnet nach Methode 2 ohne Verlust- und Reaktorkorrekturterm.

4.6.4.2 Berechnung der tatsächlichen Reaktionsenthalpie

Zur Ermittlung der tatsächlichen Reaktionsenthalpie können in diesem Versuchsaufbau zwei Methoden herangezogen werden:

1. **Methode 1:** Die Temperaturerhöhung im Reaktor wird für die Berechnung der sensiblen Wärme als Maßstab für die freigesetzte Reaktionsenthalpie herangezogen. Dabei müssen folgende Annahmen getroffen werden: die Reaktion ist im Vergleich zum Wärmetransport über die Glaswände sehr schnell, dadurch kann ein Wärmeverlust zur Umgebung und zum Kühlwasser ausgeschlossen werden. Weiters wird auch die Erwärmung des Glases nicht berücksichtigt.

$$Q_{\text{Reaktion}} = (m_{\text{Mg(OH)}_2} * C_{P_{\text{Mg(OH)}_2, \text{mittel}}} + m_{\text{H}_2\text{O}} * C_{P_{\text{H}_2\text{O}, \text{mittel}}}) * (T_{\text{max}} - T_{\text{start}})$$

Formel 4-1: Methode 1 zur Berechnung der freigesetzten Reaktionsenthalpie

Der Nachteil aus diesen Restriktionen ist, langsame Reaktionen können nur mit einem großen Fehler ausgewertet werden. In Formel 4-1 wird die Reaktionsenergie über die Maximaltemperatur des Reaktorinnenraumes und der Starttemperatur berechnet, wobei der Reaktionsumsatz nicht nur das Speicherprodukt (hier Mg(OH)_2) erwärmt, sondern auch das Überschusswasser.

2. **Methode 2:** Die gesamte freigesetzte Energie wird über die Glaswand in das Kühlmedium (Kühlwasser) übertragen. Dadurch können auch Reaktionen mit geringen Umsatzgraden und langsamen Reaktionen besser bestimmt werden. Die Voraussetzung für eine entsprechend genaue Berechnung ist eine lange Aufzeichnungsdauer der Messdaten, vor und nach dem eigentlichen Versuch unter stabilen Bedingungen. Die Oberflächenverluste des Systems werden in diesem Fall nicht vernachlässigt, sie können vor und nach dem Versuch über das ΔT des ein- und austretenden Kühlmediums bestimmt werden. In Formel 4-2 wird die freigesetzte Reaktionsenthalpie Q_{Reaktion} mittels dreier Therme berechnet: Q_{sens} die messbare Wärme des Kühlmediums durch ΔT , plus die nicht simultan messbaren Oberflächenverluste, plus der am Ende des Versuches erhöhten Temperatur des Reaktorinnenraumes in Bezug zu den Startbedingungen. Im Idealfall ist das ΔT des Reaktorinnenraum am Ende der Versuchsaufzeichnung bezogen auf die Startbedingungen gleich Null.

$$Q_{\text{Reaktion}} = \int_{t_{\text{start}}}^{t_{\text{ende}}} (Q_{\text{sens}}(t) + Q_{\text{verluste}}(t)) dt + Q_{\text{sens_Reaktor}}$$

Formel 4-2: Methode 2 zur Berechnung der freigesetzten Reaktionsenthalpie

In Formel 4-3 wird die gemessene Wärmefreisetzung der Reaktion, per Temperaturdifferenz am Kühlmantel, abgebildet, wobei zur Vereinfachung bei den geringen Temperaturdifferenzen das C_p zusammengefasst wurde.

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

$$Q_{sens}(t) = \int_{t_{start}}^{t_{ende}} \dot{m}_{K\u00fchlwasser} * (\overline{C_{P_{H_2O_{OUT}}}} * T_{OUT}(t) - \overline{C_{P_{H_2O_{IN}}}} * T_{IN}(t)) * dt$$

Formel 4-3: Ermittlung der entstandenen W\u00e4rme \u00fcber die Temperaturdifferenz des K\u00fchlmediums

Da w\u00e4hrend der Reaktion die Austrittstemperatur meist gr\u00f6\u00dfer ist als die Eintrittstemperatur, kann eine abgegebene W\u00e4rme Q_{sens} ermittelt werden. Dieses Ergebnis ist aber verf\u00e4lscht da in Phasen ohne Reaktion die Austrittstemperatur geringf\u00fcgig niedriger als die Eintrittstemperatur ist, daher muss von einem entsprechenden W\u00e4rmeverlust bei der Durchstr\u00f6mung des Reaktors ausgegangen werden.

$$Q_{verluste}(t) = \int_{t_{start-x}}^{t_{start}} k_{verlust} * dt$$

Formel 4-4: Temperaturverlustkompensation \u00fcber einen stabilen Zeitraum vor Reaktionsstart (x-sekunden)

Dieser Verlust ($Q_{verluste}$ in Formel 4-4 definiert), welcher in den Phasen vor der Reaktion ermittelt werden kann, vorausgesetzt das System ist zu diesem Zeitpunkt stabil und eingeschwungen, muss zu Q_{sens} addiert werden.

$$Q_{sens_Reaktor} = (m_{Mg(OH)_2} * \overline{C_{P_{Mg(OH)_2}}} + m_{H_2O} * \overline{C_{P_{H_2O}}}) * (T(t_{ende}) - T(t_{start}))$$

Formel 4-5: gespeicherte W\u00e4rme aufgrund der Temperaturdifferenz des Reaktorinhalts zu Ende und Beginn der Versuche

Ebenso hat sich w\u00e4hrend der Auswertung gezeigt, dass die Innentemperatur des Reaktors nach Abschluss der Aufzeichnung meist h\u00f6her liegt als die Ausgangstemperatur, obwohl die Temperaturdifferenz zwischen den K\u00fchlmanteltemperaturen bereits auf das Niveau vor Reaktion zur\u00fcckgekehrt sind. Dadurch ergibt sich der Bedarf des Korrekturterms in Formel 4-5, (siehe Abbildung 4-57).

Versuchsauswertung

In Tabelle 4-9 werden alle durchgef\u00fchrten Versuche, bez\u00fcglich den beiden beschriebenen Methoden, ausgewertet und verglichen. Weiters sind die Versuche hinsichtlich deren Qualit\u00e4t farblich markiert. Wie in der Legende beschrieben, sind nur die gr\u00fcn markierten Versuche in ausreichender Dauer und Stabilit\u00e4t durchgef\u00fchrte worden. Vor allem die grau markierten Versuche sind hinsichtlich des Reaktionsumsatzes und der Temperaturverl\u00e4ufe gescheitert. Da es sich dabei vorwiegend um die MgO-Versuche handelt, l\u00e4sst sich feststellen, dass bei zu geringer Reaktionsgeschwindigkeit keine der beiden, oben beschriebenen Methoden bei der verwendeten Sensorik, zur Berechnung des Reaktionsumsatzes im Glasreaktor verwenden l\u00e4sst. Die in Tabelle 4-9 dargestellten Spalten, entsprechen der Berechnungsmethode 1 (Q_M1), der Methode 2 (Q_M2) und der zum Vergleich dienenden Reaktionsenthalpie (Hr).

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

Tabelle 4-9: Reaktionsenergie Glasreaktor

Temperatur	Reaktionsenergie																	
	MgO 30g			MgO 60g			CaO 100g			CaO 200g			CaCl ₂ 100g			CaCl ₂ 200g		
	Q_M1	Q_M2	Hr (T_m)	Q_M1	Q_M2	Hr (T_m)	Q_M1	Q_M2	Hr (T_m)	Q_M1	Q_M2	Hr (T_m)	Q_M1	Q_M2	Hr (T_m)	Q_M1	Q_M2	Hr (T_m)
[°C]	[kJ]	[kJ]	[kJ]	[kJ]	[kJ]	[kJ]	[kJ]	[kJ]	[kJ]	[kJ]	[kJ]	[kJ]	[kJ]	[kJ]	[kJ]	[kJ]	[kJ]	[kJ]
30							48,1	39,2	116,8	76,8	98,0	234,3	39,0	48,6	59,8	58,5	85,4	118,6
60	6,3	6,6	29,0	10,1	4,1	58,1	58,4	50,0	118,4	66,7	41,2	236,9	36,9	38,7	59,8	54,8	97,3	119,9
67				12,6	6,8	58,4												
70				13,9	10,0	58,6												
77	7,0	3,5	29,4	12,6	5,4	58,9	17,8	27,5	118,9				13,0	33,9	60,1			
Temperatur	Reaktionsumsatz = Reaktionsenergie / Reaktionsenthalpie																	
30							41%	34%		33%	41%		65%	81%		49%	72%	
60	22%	23%		17%	7%		49%	42%		28%	17%		62%	65%		46%	81%	
67				22%	12%													
70				24%	17%													
77	24%	12%		21%	9%		15%	23%					22%	56%				

Fehlversuch: zu wenig Umsatz, keine dt, kein stabiler Versuch
 Versuch zu früh abgebrochen
 einen tick zu früh abgebrochen,
 t2, t3 wieder auf Ausgangsniveau

Wenn man weiter die Versuche mit CaO und CaCl₂ vergleicht, lässt sich weiter argumentieren, dass, mit schneller werdender Reaktionsgeschwindigkeit, die gemessenen Energiefreisetzung immer mehr der theoretischen Reaktionsenthalpie nähert.

Im direkten Vergleich der Methoden, ist Methode 1 trotz der Einfachheit sehr robust, und liefert weitgehend ähnliche Ergebnisse, wie die aufwendigere Methode 2.

Fehlerbetrachtung:

Generell müssen aufgrund der geringen Temperaturdifferenzen und die im Vergleich dazu hohe Messunsicherheit der Thermoelemente (bis max. ±0,5 ÷ 1 K), die Ergebnisse mit einer hohen Toleranz berücksichtigt werden.

Bei Methode 1 bewegen sich die Temperaturdifferenzen der Versuche zwischen Start- und Maximaltemperatur zwischen 2 und 32 K, während bei Methode 2 die Temperaturdifferenzen zwischen Ein- und Austritt des Kühlwassers zwischen 0,05 K und 4 K, liegen.

Zur Veranschaulichung werden unterschiedliche Messabweichungen in Tabelle 4-10 bei beiden Methoden angewandt und die resultierenden relativen Fehler verglichen.

Tabelle 4-10: Messtoleranzen und Konsequenzen auf die relativen Fehler

Methode 1						
T_start	Toleranz	T_Max	Toleranz	ΔT	maximal resultierende Toleranz	maximaler relativer Fehler
60	0,5	92	0,5	32	1	3,1%
60	0,1	92	0,1	32	0,2	0,6%
Methode 2						
T_IN	Toleranz	T_OUT	Toleranz	ΔT	maximal resultierende Toleranz	maximaler relativer Fehler
60	0,5	62	0,5	2	1	50%
60	0,1	62	0,1	2	0,2	10%

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

Das bedeutet, dass die an sich genauere Methode 2 einen hohen systematischen Fehler aufweist, und somit die hohen Abweichungen zur theoretischen Reaktionsenthalpie teilweise geklärt werden können.

Zusammenfassend kann aus den obigen Betrachtungen die Frage warum $Q_{\text{Reaktion}} \neq H_r$ ist, mit folgenden Randbedingungen erklärt werden:

1. Ein **schlechter Reaktionsumsatz** und geringe Reaktionsgeschwindigkeiten verhindern eine temperaturbasierte Auswertung des Reaktionsumsatzes, vor allem die MgO-Versuche, mit reaktionsträgem Material, unterliegen diesem Phänomen.
2. Die **Oberflächenverluste** über Deckel und Mantel können nicht vollständig detektiert werden
3. Die **Messtoleranz** der verwendeten Thermoelemente verursachen eine hohe Unsicherheit bei Methode 2.

Bezüglich der Herstellungshistorie der Magnesia, sind diese Versuche im Vergleich zu jenen aus Kapitel 4.9 - Druckreaktor Ergebnisdiskussion interessant.

In der vorliegenden Versuchsreihe wurde handelsübliches MgO aus dem Laborhandel bezogen, welches wahrscheinlich bei hohen Temperaturen kalziniert und somit „totgebrannt“ wurde. Hingegen werden im nachfolgenden Kapitel die MgO-Versuche mit einem MgO-Kauster von RHI verwendet, welche bei geringeren Temperaturen ca. 700 °C gebrannt wurden. Die Brenntemperatur beeinflusst im Wesentlichen die Reaktionseigenschaften durch die erzeugte Partikeloberfläche. Hierbei kommt es bei hohen Kalzinierungstemperaturen zu Sintereffekten, welche vorwiegend bei der Verwendung als Feuerfestbaustein von Vorteil ist.

Dieses Thema wurde bereits in (Bonar Marbun, 2006) eingehend behandelt, siehe Abbildung 4-58:

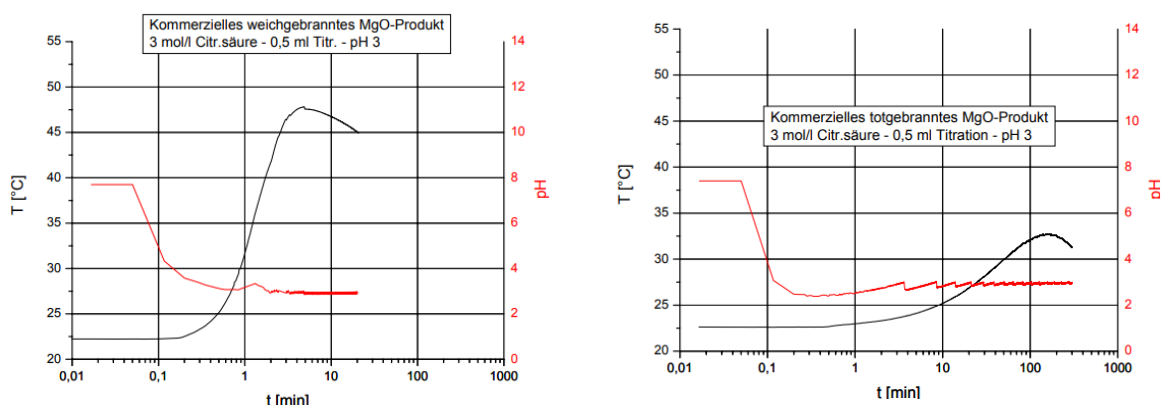


Abbildung 4-58: Vergleich weich- und totgebranntes MgO (Bonar Marbun, 2006)

4.6.4.3 Alkoholate

Neben den wasserbasierten Versuchen, in Anlehnung an die Säuren-Tests von (Bonar Marbun, 2006), wurden auch Experimente mit Methanol/Ethanol durchgeführt. Die Anfangshoffnung war, aufgrund der Bindungseigenschaften, mit den Solvaten eine reversible Reaktion zu ermöglichen, plausible Versuche konnte jedoch **nur mit Ethanol** erzielt werden.

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

Wie in Tabelle 4-11 dargestellt, wurden jeweils Versuche mit CaO und MgO unter folgenden Variationen im Glasreaktor durchgeführt.

1. vier verschiedene Ethanol-Konzentrationen,
2. zwei Vorwärmtemperaturen
3. und dieselben Eduktmengen der obigen Wasserversuche

Eine erhoffte Aktivierung des Magnesiumoxides konnte, wie in Abbildung 4-59 gezeigt, nicht erzielt werden, vielmehr zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit der Reaktion von der Wasserkonzentration in der Ethanolmischung. Je mehr Wasser in der Reaktion involviert ist, desto schneller läuft diese ab.

Tabelle 4-11: Versuchsmatrix Ethanol

Reaktion-partner	Edukt	Masse	Start-temperatur	Ethanol-Konzentration			
				25%	50%	75%	100%
Ethanol 600 g	CaO	200 g	30 °C	x	x	x	x
		200 g	60 °C	x	x	x	x
	MgO	60 g	60 °C	x	x	x	x

Eine mögliche Erklärung dazu liefert (Branda et al., 2009), darin wird von einer Chemisorption an den Flächen des Magnesiumoxids gesprochen, welche durch eine Wasserstoffbindung an das Sauerstoffion des Magnesiumoxids hervorgerufen wird.

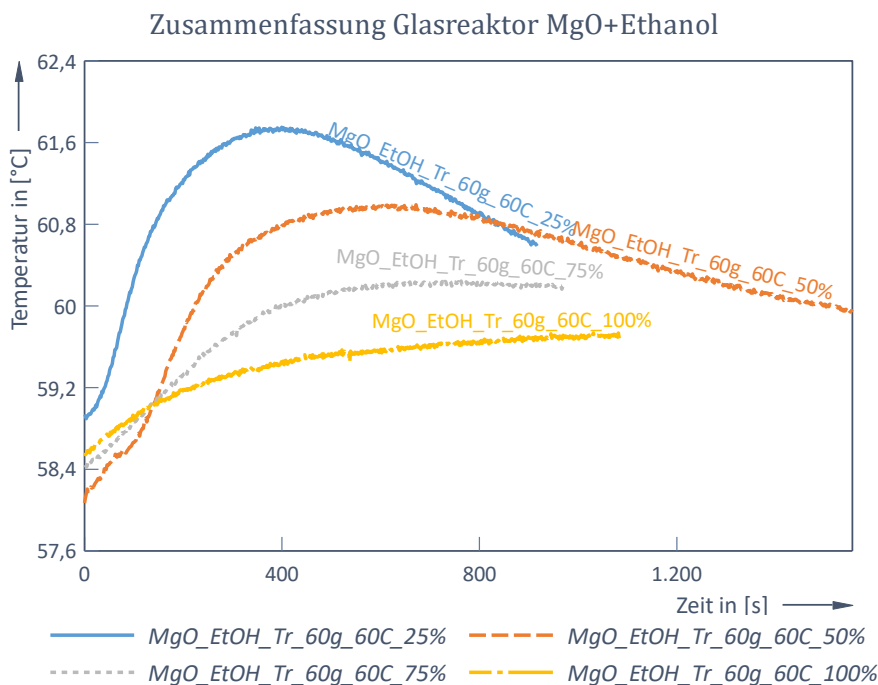


Abbildung 4-59: Alkoholatversuche: Ethanol mit MgO bei 60°C und 60g

Dieses Verhalten konnte ebenso bei der Stoffpaarung CaO-Ethanol festgestellt werden und ist in Abbildung 4-60 dokumentiert. In den Calciumoxid-Versuchen ist deutlicher sichtbar, dass

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

die Steigerung der Ethanol-Konzentration eine deutliche Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit hervorruft.

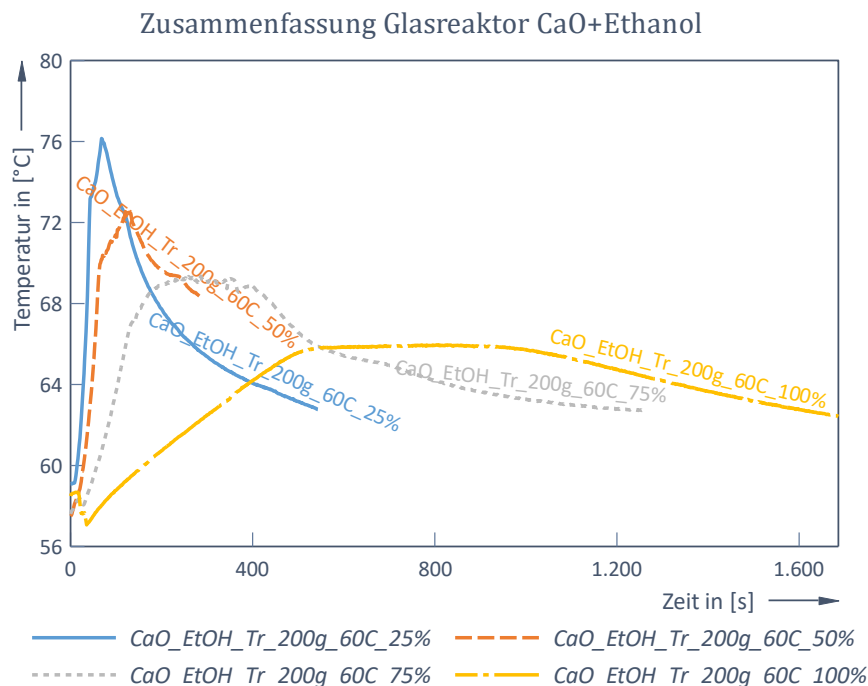


Abbildung 4-60: Alkoholatversuche: Ethanol mit CaO bei 60°C und 200g

4.6.5 Vor- und Nachteile des Reaktors

Diese sehr einfach aufgebaute Versuchsanordnung, konnte viel zum Verständnis der Reaktionen in der Flüssigphase beitragen, da durch die eingebauten Thermolemente und die Durchflussmessung, im Vergleich zu den anderen Versuchsständen, sehr genaue Energiebilanzen erstellt werden konnten. Durch die hohe Menge an Überschusswasser konnte ein (partielles) Verdampfen von Wasser, während der Reaktion, verhindert werden, somit können latente Energiewandlungen ausgeschlossen werden.

Für noch bessere Ergebnisse hätten kalibrierte Temperatur- und Durchflusssensoren verwendet werden müssen, und anstatt der Thermolemente wären Widerstandsfühler (wie Pt100) einzusetzen gewesen. Der dickwandige Glasaufbau des Reaktors, führte, beeinflusst durch die Wärmekapazität des Glases, zu stark verzögerten Temperaturverläufen.

In der nachgehenden Analyse des Versuches, wären größere Mengen an Edukt vorzulegen gewesen, um die Temperaturhübe noch ausgeprägter zu erhalten.

4.6.6 Reaktionsgeschwindigkeit (Kinetik des Reaktors)

Reaktionsrate

Anhand der Experimente im Glasreaktor, wurde versucht die Reaktionsraten zu vergleichen, dabei wurde folgende Annahmen getroffen:

1. Vollständiger Umsatz während des Versuches

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

2. Abschluss der Reaktion bei der Maximaltemperatur, kein Umsatz und keine Freisetzung von Reaktionsenthalpie während der darauffolgenden Abkühlphase

Damit ist ein Vergleich des Stoffumsatzes pro Zeit feststellbar, welcher über die gesamte Versuchskampagne gezogen werden kann.

Diese Reaktionsrate r wird folgend definiert.

$$r = \frac{dn}{dt}$$

Unter der Restriktion, dass die Veränderung der Umsatzrate in diesem Versuch, nicht nach einem Konzentrationsgefälle oder über die Zeit detaillierter gemessen werden kann (Reaktion 0. Ordnung), ergibt sich daraus:

$$r = n_{MgO}/t_{Tmax}$$

In Abbildung 4-61 sind die Reaktionsraten der 3 verschiedenen Speicherstoffe aufgetragen, es ist eine klare Tendenz der Reaktionsrate r erkennbar:

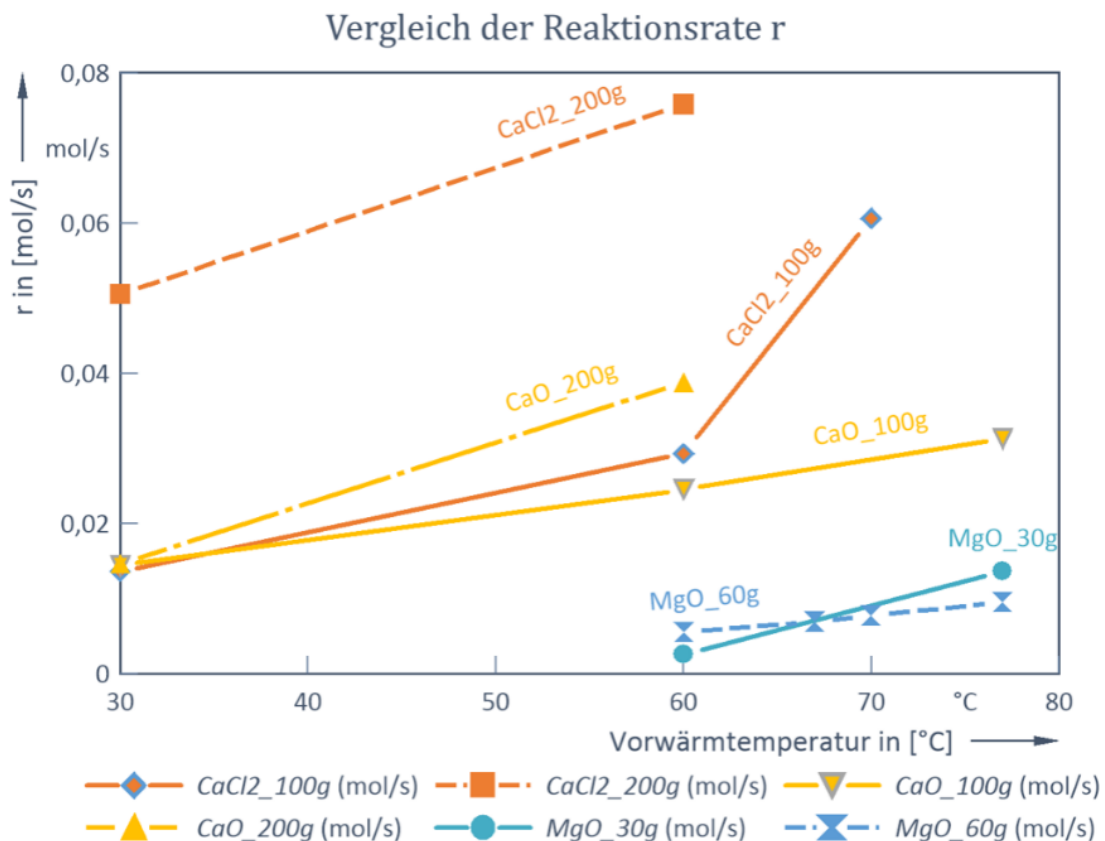
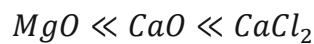


Abbildung 4-61: Vergleich der Reaktionsraten: MgO in Wasser

4.6.7 Fazit

Es wurden in sehr rudimentären Versuchen, erste Erkenntnisse über die Hydratation von MgO in Wasser gewonnen, und diese im Vergleich zu, den als schnellreagierenden bekannten Stoffen, Calciumoxid und Calciumchlorid gesetzt. Es wurde der starke Einfluss der Startbedingungen dokumentiert und für jede Substanz die Abhängigkeit der Reaktionsrate dargestellt. Im Anschluss wurde die Reaktionsträgheit von dem verwendeten MgO genauer untersucht und entsprechende Gespräche mit weiteren Herstellern geführt. Es stellte sich eine hohe Abhängigkeit der Reaktivität vom Herstellungsprozess, respektive der Kalzinierungstemperatur heraus (wie in Kapitel 3 beschrieben).

Bei kaustischer Magnesia (=MgO) handelt es sich um gebrannten Magnesit ($MgCO_3$) oder Magnesiumhydroxid. Durch die geringen Temperaturen beim Brennen wird die ursprüngliche Kristallmodifikation erhalten. Durch das Freisetzen von CO_2 oder H_2O aus dem Kristallgefüge bleiben Lücken zurück, welche für anschließende Prozesse eine hohe Oberfläche und Reaktivität bieten, (Thomas Drnek, 2018).

In Abbildung 4-62 wurden exemplarisch je 2 Versuche je Ausgangsstoff bei den Vorwärm-/Starttemperaturen von 30 und 60°C im Vergleich dargestellt. Dabei können die unterschiedlichen Reaktionsverhalten deutlich beobachtet werden.

Da es sich zu diesem Zeitpunkt um exemplarische Vorversuche handelte, waren die oben beschriebenen Magnesiumarten noch nicht bekannt, weiters hatte man Bedenken bei den Versuchen hinsichtlich der späteren großtechnischen Umsetzung.

Es wurden folgende unüberwindbare Hürden ersichtlich:

1. Das geringe Temperaturniveau der nutzbaren Wärme aufgrund der Flüssigphase des Wassers, sprach gegen einen hohen exergetischen Wirkungsgrad zwischen Speicher- / Kalzinierungstemperatur und Entladetemperatur
2. Weiters konnte aufgrund des hohen Anteils von Überschusswasser für eine gute Durchmischung nur ein geringer Temperaturhub realisiert werden, dadurch kommt es weiters zu Einschränkungen in der Anwendung (Fernwärme, Trocknungsprozesse)
3. Durch die Einmischung des Eduktes in flüssiges Wasser und der erhaltenen Suspension ist eine spätere Trennung des Reaktionsproduktes vom übrigen Überschusswasser, im Vergleich zu den Gas-fest Reaktionen, nur mit erheblichem Aufwand möglich.
4. Für die Aufbereitung des Produktes für einen weiteren Zyklus, würde es eines Filtrations- und Trocknungsprozesses bedürfen, womit der Aufwand für die Wiederaufbereitung deutlich höher ist als bei einer Gasphasen-Reaktion. Dadurch wird der Wirkungsgrad des Speichersystems schrumpfen.

Weitere Optimierungsmöglichkeiten zur Verbesserung der Reaktionseigenschaften von Magnesia wurden in (Bonar Marbun, 2006) beschrieben. Dazu zählen Aktivierungsmöglichkeiten mit an- und organischen Säuren. Wie in Abbildung 4-63 ersichtlich können diese Reaktionspartner den Temperaturhub eindeutig verbessern, diese Maßnahmen wären jedoch für eine reversiblen thermochemischen Speicherprozess kontraproduktiv, da

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

sich das eingesetzte Magnesia nicht reversibel zu einem entsprechenden Magnesiumsalz umwandeln würde.

Vergleich der Hydrationsverläufe von MgO / CaO / CaCl₂

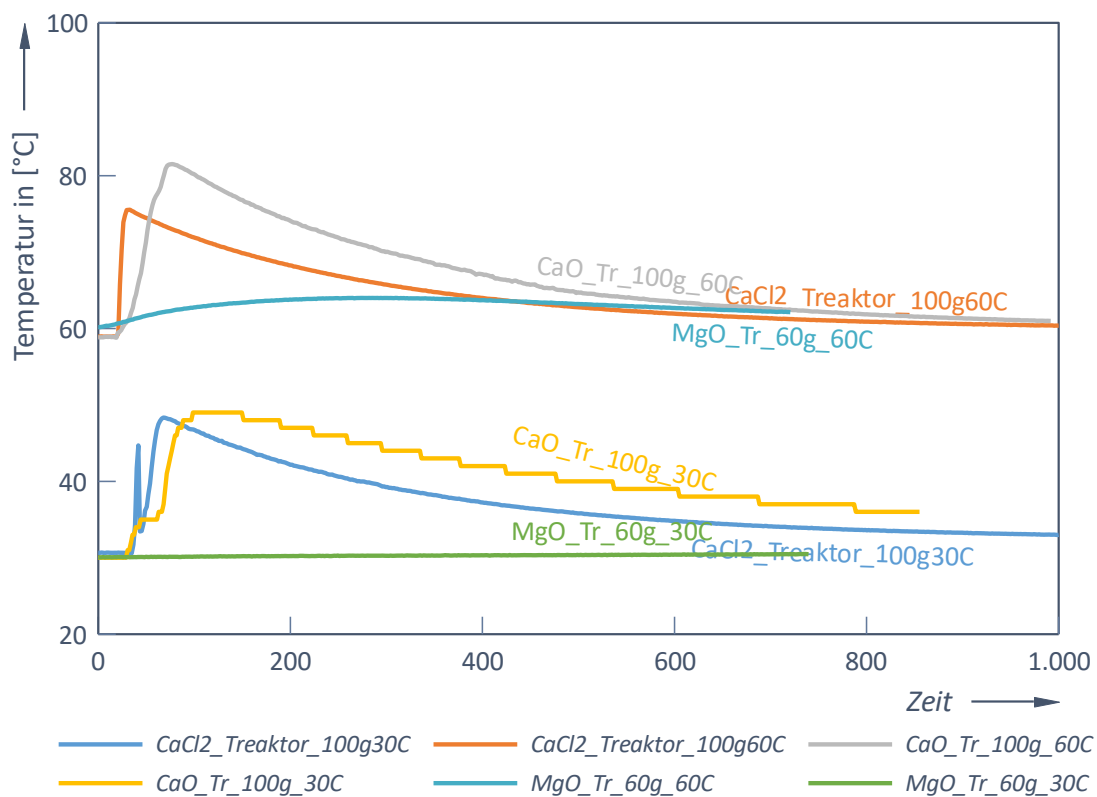


Abbildung 4-62: Zusammenfassung der Versuche MgO und CaO und CaCl₂

Dadurch wurde dieser Ansatz auch in den nachfolgenden Versuchen nicht weiterverfolgt.

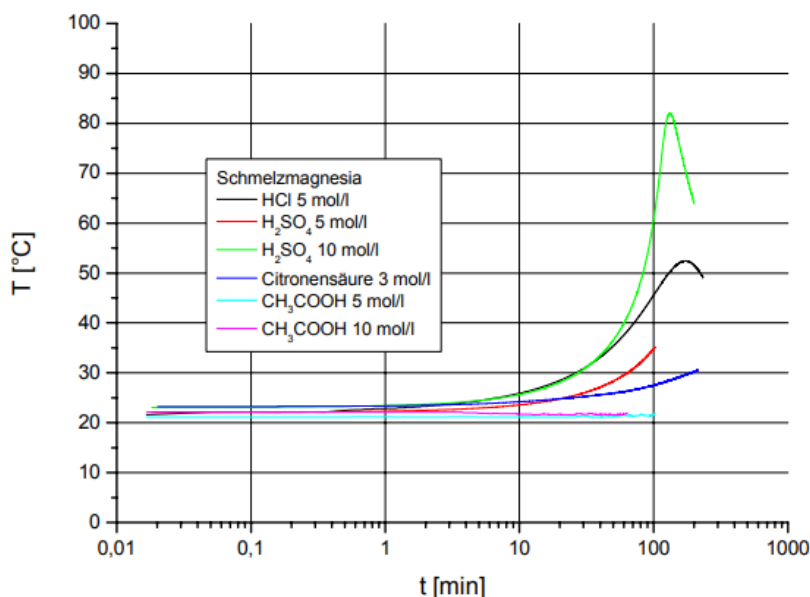


Abbildung 4-63: Säurereaktion MgO (Bonar Marbun, 2006)

4.7. Druckreaktor

Die ersten Ideen dazu entstanden aus der Hoffnung heraus, Magnesiumoxid bzw. auch andere Reaktanden, durch die Veränderung der Umgebungsbedingungen z.B.: durch Erhöhung des Druckes zu einer schnelleren Reaktion zu bewegen.

Als parallel im Laufe der Aufbauarbeiten, erste Versuche bei RHI das Potential von Kauster in der Flüssigphasen zeigten, stand den ersten Vorversuchen in einem Autoklav nichts mehr im Wege.

Eine Idee bezüglich Aufbau lieferten die Publikationen des DLR (Mette, 2. Mai 2014) bzgl. $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$, und die Erfahrungen aus den ersten Versuchsständen, welche zeigten das Reaktoren am besten mit einer Mantelheizung zu betreiben sind.

4.7.1 Vorversuche Laborautoklav

Erste Versuche wurden mit Kauster von RHI in einem Autoklaven durchgeführt, dabei wurde vorerst auf das Rühren verzichtet. In Abbildung 4-64 ist der Autoklav inklusive innenliegender PTFE-Hülse sichtbar, sowie das Produkt des ersten Versuches.

Über den Deckel der Apparatur konnte Wasser und Druckluft zugeführt werden, ebenso bestand die Möglichkeit des Rührens mittels Permanentmagnetkupplung, welche als Idee für den späteren Reaktor übernommen wurde.

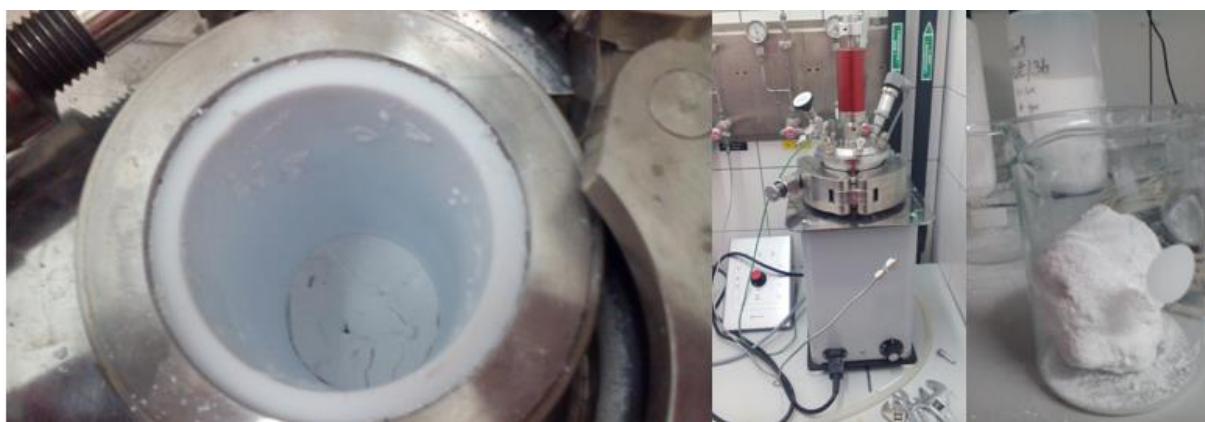


Abbildung 4-64: Berghof BR-300 Druckversuche bei 5 und 10 bar

Versuchsaufbau:

Die Temperatur des Behälters konnte über eine Heizung im Unterteil des Autoklavs eingestellt werden, der Druck über ein Druckluftaufladung am Deckel. Die Temperatur wurde über ein Thermoelement Typ K an eine Software von Berghof für die Aufzeichnung übermittelt. Der Rührarm wurde für die Erstversuche nicht verwendet.

Versuchsdurchführung:

Es wurden 200 g Magnesium-Kauster in die Apparatur eingefüllt, und aufgrund der langsamen Reaktionsgeschwindigkeit bei der gewählten Starttemperatur, blieb genug Zeit auch noch das

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

stöchiometrisch eingewogene Wasser (89 g) dazugeben, bevor der Deckel geschlossen wurde und der Druck auf 5 bzw. 10 bar im Innerraum erhöht wurde.

Ergebnisse:

Nach einer Zeitspanne von ca. 150 sek., trat ein sprunghafter Temperaturanstieg auf, welcher bei beiden Systemdrücken annähernd gleich war (siehe Abbildung 4-65).

Es konnte im Vorversuch weder die Sprunghöhe noch die Dauer vor der eigentlichen Reaktion erklärt werden. Die Vermutung des Reaktionsstartes ab 60 °C liegt nahe, kann aber nicht bestätigt werden.

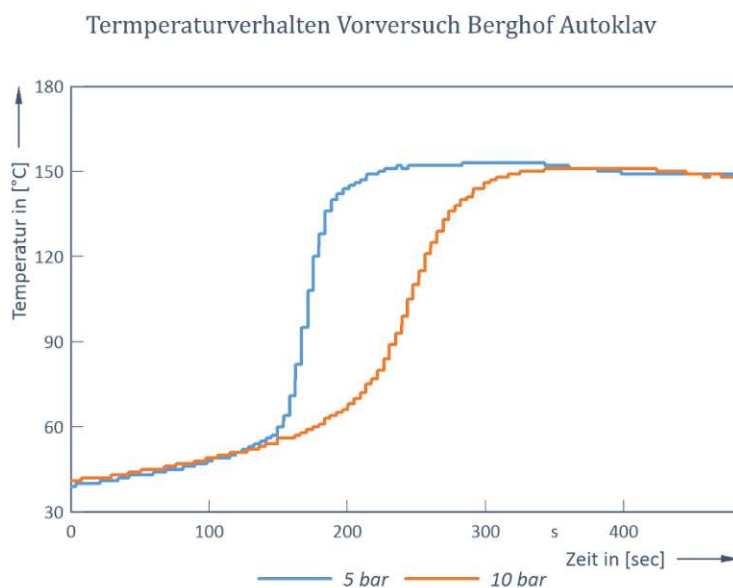


Abbildung 4-65: Temperaturanstieg von MgO-Kaustic in Abhängigkeit des Druckes in Berghof Autoklav BR-300

Die Ergebnisse ließen hoffen, dass dieses System – Magnesiumoxid-Wasser – doch für die thermochemische Speicherung geeignet sein könnte, zumindest, dass im Labor ordentliche Ergebnisse zu erzielen sind. Dadurch motiviert wurde ein neuer Versuchsaufbau erdacht.

4.7.2 Reaktorkonzeption

Im Zuge einer Bachelorarbeit (David Winter, 2014), wurde aufbauend auf die Autoklavenversuche, ein Versuchsapparat entwickelt, welcher mit dem bestehenden modularen Versuchsstand kompatibel sein sollte.

Randbedingungen

Als Randbedingungen wurde auf eine hohe Druck-, Temperatur- und Korrosionsbeständigkeit Wert gelegt, und wie bereits aus den vorangegangenen Versuchen bekannt, sollte sowohl der Apparat sowie das Fluid beheizbar sein.

Während die Dehydratisierung zu diesem Zeitpunkt, als technisch machbar galt, wurde besonderes Augenmerk auf die Möglichkeit der Hydratisierungsversuche gelegt, es sollte möglich sein auf verschiedene Arten Wasser vorzulegen. Dieses sollte entweder als Dampf oder auch flüssig eingebracht werden können.

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

Der Betrieb des Reaktors sollte mit und ohne Spülgas (Hilfsgas zur Auflockerung der Schüttung) möglich sein. Während die externe Beheizung des Reaktors ständig nötig war, sollte der Einfluss des durchströmenden Gases auf die Reaktion des Materials während der De- und Hydratisierung erfasst werden können.

Ebenso musste basierend auf den Erfahrungen eine ordentliche Durchmischung des Materials ermöglicht werden.

Anforderungen an die Sensorik:

Das Ziel, einer vollständigen Energiebilanz zur Ermittlung der Speicherkapazität des eingefüllten Materials, sollte durch eine geeignete Anordnung der Druck- und Temperaturmesspunkte, realisiert werden.

Die nötigen Vorkehrungen dafür, lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Erfassung der Ein- und Austrittsbedingungen des Reaktors, in Temperatur, Druck, Volumenstrom und Feuchte
- Aufnahme der Thermoöl-Bedingungen, um den Einfluss der externen Beheizung erfassen zu können.
- zusätzlich zur genauen Bestimmung der Reaktionsfront, sollten über die Schütthöhe hinweg mehrerer Temperatursensoren angebracht werden.
- die Messdatenerfassung sollte auf dem bereits bestehenden LabVIEW®-Programm des modularen Versuchsstandes basieren.

Realisierung

Aus den oben erwähnten Überlegungen ergab sich somit ein doppelwandiger zylindrischer Aufbau, aus X5CrNi18-10 (1.4301) Edelstahl, in PN 40 und DN50, welcher jedoch, aufgrund der Werkstoffdaten (siehe Abbildung 4-66), nur bis 540 °C bei 22 bar betrieben werden konnte.

[WerkstoffNr] Werkstoff

X5CrNi18-10

PN

40

Temperatur in °C

540

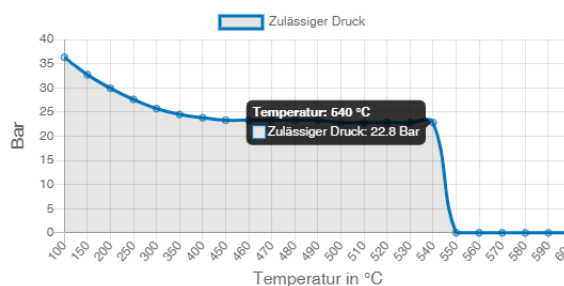


Abbildung 4-66: Temperaturrating PN63 bei 550°C (<https://www.aci24.com/de/service/tools/druck-temperatur-zuordnung-din.html>)

Die äußere Beheizung kann mittels Heißluft oder Thermoöl erfolgen, zur gleichmäßigen Durchströmung wurden über die Länge des Doppelrohrs drei Strömungsbleche eingebaut, welche in der Abbildung 4-67 mit den Nummer 1-3 dargestellt sind.

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

Im Ein- und Austrittsbereich des inneren Systems wurden Metallsinterplatten (GKN/Sika-HC 276 20 AX) eingebaut, um das Material im vorgesehenen Innenraum zu behalten. Zusätzlich wurden Anschlüsse für Druck- und Temperaturmessungen angebracht. Zur Temperaturbestimmung in der Schüttung wurden 12 Anschlüsse im Abstand von 25 mm und im Versatz von 90° über die Reaktorlänge verteilt.

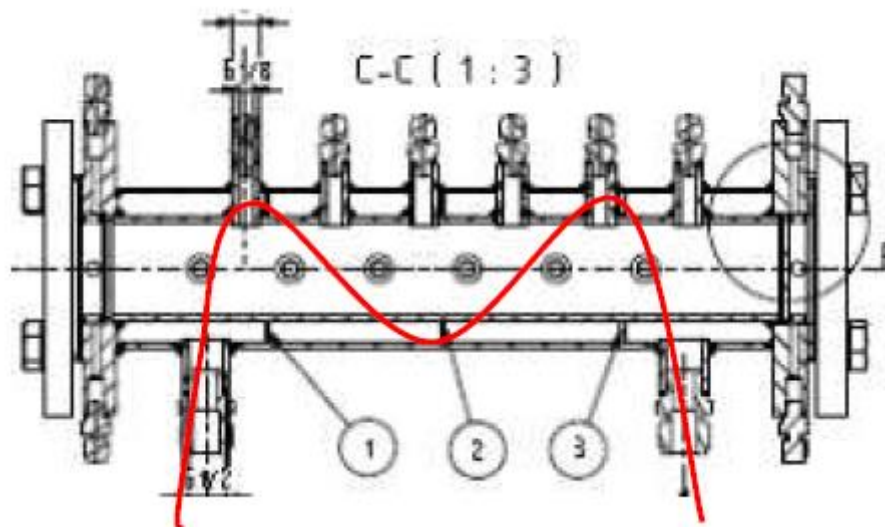


Abbildung 4-67: Durchströmung des Heizfluides des Druckreaktors

Zur kontrollierten Wasserzugabe wurde ein externes Behältnis konstruiert, welches dem Systemdruck unterliegt, bei dem vor dem Versuch die entsprechende Menge Wasser eingefüllt werden kann und nach dem Start und der Druckerhöhung, dieses kontrolliert in den Innenraum in das gerührte Schüttgut aufgegeben werden kann.

Für einen druckdichten Rührerantrieb samt Durchführung, wurde eine Permanentkupplung mit einem maximalen Drehmoment von 0,9 Nm eingesetzt (mrk 36 von Permex für 300 bar und 300 °C), ähnlich dem Autoklavenrührer von Berghof. Die Kupplung verfügte zusätzlich über einen Gasanschluss und einen Drehzahlgeber.

Der Rührer wurde in der institutseigenen Werkstatt gefertigt, und sollte die Schüttung während der Wassereinmischung, in Bewegung halten, und dem Wasser die Möglichkeit geben das gesamte Material zu durchdringen. Eine Ansicht des kompletten Reaktors nach der Montage ist in Abbildung 4-68 ersichtlich.

Dabei soll der Rührer vorwiegend dazu dienen, das Wasser zu verteilen, das Reaktionsgut gleichmäßig zu vermischen und die Kanalbildung durch durchströmendes Gas zu verhindern.

Der Druckreaktor wurde, wie auch der Wägereaktor und das Kalorimeter, in den modularen Versuchsaufbau integriert, und konnte somit die gemeinsame Infrastruktur nutzen. Dadurch war es möglich die Trärgaserwärmung, die Mantelheizung, die Befeuchtung, Feuchtemessung vor und nach dem Reaktor und auch die messtechnische Einbindung in das bestehende LabVIEW®-System schnell zu ermöglichen.

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung



Abbildung 4-68: Druckreaktor Zusammenbau

Wie in Abbildung 4-69 ersichtlich, wurde aufgrund der Platzsituation im Labor eine sehr kompakte Bauweise des modularen Versuchstands bevorzugt. Die Aufnahmen zeigen den Versuchstand bei der Montage, ohne Verkabelung. Am Foto sieht man den Aufbau des Wägereaktors, des einfachen Gasphasen Reaktors und des Druckreaktors.



Abbildung 4-69: modularer Versuchstand inkl. Druckreaktor

Vorversuche Rührer

Zur Optimierung des Rührbetriebes wurden im Acryl-Kaltmodell Mischversuche mit Kohlepulver und Staubzucker durchgeführt.

Rühren ohne Luft nach 30 sek.

*Rühren mit durchströmender Luft nach
30 sek.*



Abbildung 4-70: Rührergebnis ohne Luft nach 30 sek

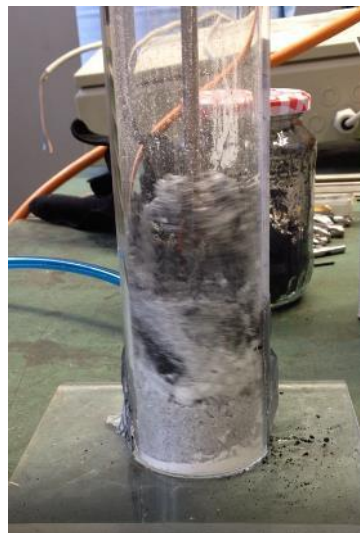


Abbildung 4-71: Rührergebnis mit Luft nach 30 sek

Es stellte sich heraus, dass mit einer Druckluftunterstützung die besten Mischungsergebnisse erzielt werden konnten. Aufgrund der sehr geringen Korngröße war eine verringerte Rieselfähigkeit, basierend auf den dominierenden Adhäsionskräften, zu beobachten. Wie aus den Gasphasenversuchen bekannt, bildeten sich, bei reiner Gasdurchströmung, Kanäle aus. Ebenso konnte bei den ersten reinen Rührversuchen eine Agglomeratbildung festgestellt werden. Diese Agglomerate konnten, mit ausschließlich mechanischem Rühren, nicht homogenisiert werden und es folgte eine ungenügende Durchmischung. Eine Kombination von Druckluft und Rühren schien auf Basis der Versuche die besten Ergebnisse zu liefern.

4.7.3 Versuchsplanung Druckreaktor


Im Vorfeld wurde ein entsprechender Versuchsplan (Tabelle 4-12) entwickelt, welcher die „Freiheitsgrade“ des Reaktors abbilden sollte. Dabei standen drei verschiedene Parameter in Hinblick auf die erreichbare Maximaltemperatur und Reaktionsgeschwindigkeit, und damit maximierten Umsatz, im Fokus:

1. Abhängigkeit der Vorwärmtemperatur: Variation von 30 bis 150 °C
2. Abhängigkeit des Druckes: Variation von 1 bis 10 bar
3. Abhängigkeit der Zyklenstabilität von der Materialcharakteristik:
 - Porosität
 - Korngröße

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

- Reaktionsfähigkeit: wie ändert sich die Materialcharakteristik durch die Zyklenversuche, wie verändern sich die Maximaltemperatur und die Reaktionskinetik nach mehreren Versuchen.

Tabelle 4-12: Versuchsplan Druckreaktor

Versuchsplan Druckreaktor					
Temperatur in [°C]		30	80	100	150
Druck in [bar]	1	V_1_30	V_1_80	V_1_100	V_1_150
	2	V_2_30	V_2_80	V_2_100	V_2_150
	3	V_3_30	V_3_80	V_3_100	V_3_150
	4	V_4_30	V_4_80	V_4_100	V_4_150
	5	V_5_30	V_5_80	V_5_100	V_5_150
	6	V_6_30	V_6_80	V_6_100	V_6_150
	7	V_7_30	V_7_80	V_7_100	V_7_150
	Legende		 Zyklenversuche mit 5 Wiederholungen		

Diese Versuche wurden im Rahmen von vier Abschlussarbeiten durchgeführt, vgl. dazu (David Winter, 2014, Benjamin Fleiß, 2016, Michael Hammerschmidt, 2015, Stephan Pfeiffer, 2015).

4.8. Vorbereitende Kaltversuche

4.8.1 Acrylreaktor

Um ein tieferes Verständnis für die ablaufenden Prozesse zu erhalten, wurden im Vorfeld einige Versuche im Acrylkaltmodell unter atmosphärischen Bedingungen durchgeführt. Dazu wurden MgO und Wasser stöchiometrisch vorgelegt, und unter ständigem Rühren der Temperaturverlauf der Schüttung beobachtet. Da durch die Temperaturfühler nur ein Punkt in der Schüttung erreicht werden kann, wurde beschlossen mittels Thermographie die Reaktion im Acrylreaktor zu beobachten.

4.8.1.1 Wasserzugabe und Thermographie

Eine schnelle Durchmischung von Wasser und Feststoff wurde als Voraussetzung für eine rasche und gesamte Umsetzung des Materials angenommen. Neben der Rührleistung spielte dabei auch der Ort der Wassereinführung eine Rolle, deshalb wurden im Vorfeld bereits Versuche zur Wasseraufgabe durchgeführt.

In dem bereits beschriebenen Acrylzylinder-Reaktor konnte über zwei Kunststoffschläuche das Wasser oberhalb bzw. unterhalb der Schüttung aufgegeben werden.

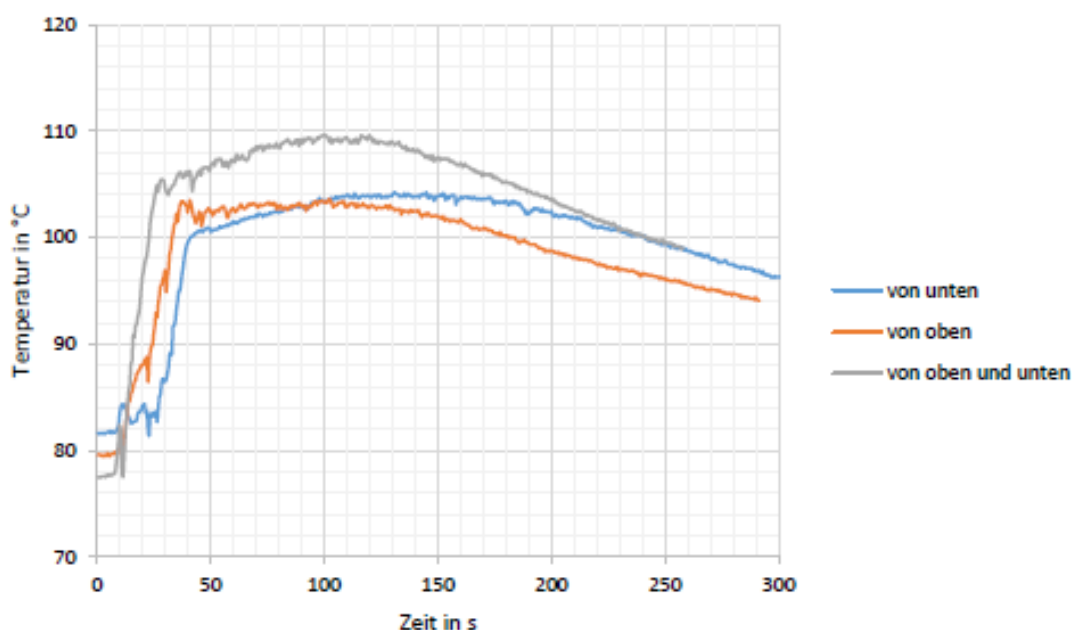


Abbildung 4-72: Auswirkung der Wasseraufgabe (Michael Hammerschmidt, 2015)

Mithilfe einer Wärmebildkamera konnten Untersuchungen zum Ablauf der Reaktionsfront durchgeführt werden. Ebenso wurden Experimente bei unterschiedlichen Aufgabepunkten des Reaktionswassers durchgeführt und mittels Thermoelemente und Thermographie konnten so die Oberflächen- und die Bulktemperaturverläufe bestimmt werden. Bei der Wasserzugabe wurden 3 Fälle unterschieden:

1. Wasser von oben, auf die Schüttung aufgebracht (gravimetrische Verteilung)
2. Wasser von unten, durch die Schüttung gespült

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

3. Wasser von oben und unten zugeführt

Aus den Versuchen und in Abbildung 4-72 ersichtlich, wurde die bessere Durchmischung bei gleichzeitige Wasserzugabe von oben und unten erzielt.

Thermographie

Die in Abbildung 4-72 dargestellten Temperaturverläufe wurden zusätzlich simultan mit einer Wärmebildkamera erfasst, und werden im Folgenden aufgeteilt in 2 Fälle dargestellt.

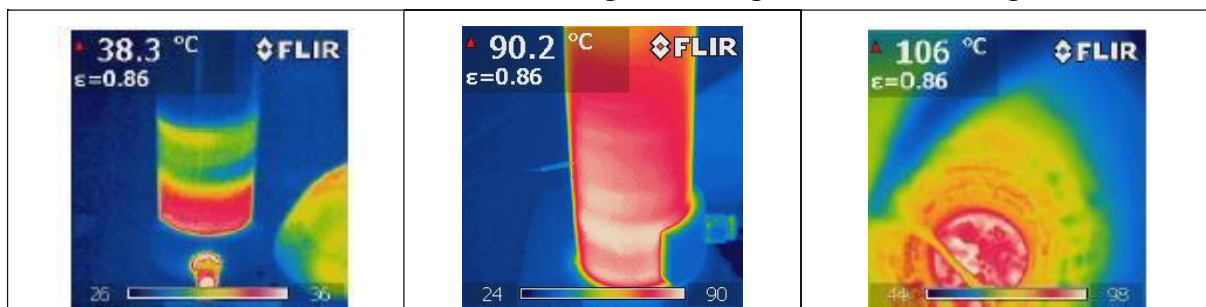


Abbildung 4-73: Thermographie - Wasseraufgabe unterhalb der Schüttung, im zeitlichen Verlauf von links

Wasserezuführung von unten

In 100 g MgO werden 45 g erwärmtes Wasser (40 °C) eingerührt, die Wasseraufgabe erfolgt unterhalb der Schüttung. In Abbildung 4-73, kann deutlich eine Erwärmung von unten durch das vorgewärmte Wasser beobachtet werden. Bei diesen Versuchen wurde eine Maximaltemperatur von etwa dem Siedepunkt des Wassers bei 1 bar erreicht.

Wasserezuführung beidseits

In 100 g MgO werden 45 g erwärmtes Wasser (40 °C) eingerührt, die Wasseraufgabe erfolgt auf die Schüttung. Wobei mit der Absicht einer schnelleren Durchmischung das Wasser von oben (20 g) und unterhalb der Schüttung (25 g) aufgegeben wurde.

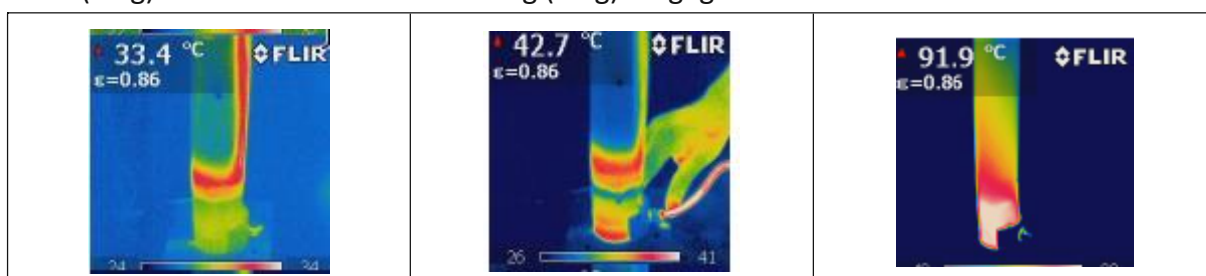


Abbildung 4-74: Thermographie - Wasseraufgabe oben/unterhalb im zeitlichen Verlauf

Auch in Abbildung 4-74 ist deutlich das vorgewärmte Wasser oberhalb und anschließend unterhalb der Schüttung erkennbar. Auch hier ist die Maximaltemperatur mit dem Siedepunkt des Wassers begrenzt.

Ergebnis

Die Erkenntnis aus diesen Versuchen ist, dass unabhängig vom Aufgabeort die Temperaturerhöhung in der Schüttung annähernd gleichbleibt und die Siedetemperatur nicht wesentlich übersteigen kann.

Anfängliche Vermutungen über ein Verdampfen des Wassers, welches von oben hinzugegeben wird, konnten nicht bestätigt werden. Die Limitierung der Maximaltemperatur wird mit folgender Erklärung begründet. Im Zuge der Wasserverdampfung erfolgt eine Kühlung der ablaufenden Reaktion, welche somit auf eine Maximaltemperatur des Siedepunktes limitiert ist.

Neben der gleichmäßigen und schnellen Verteilung des Reaktionspartners Wasser, ist wie weiter unten beschrieben auch die Stöchiometrie für die Erreichung möglichst hoher Temperaturen entscheidend.

4.8.1.2 Wiederholungsversuche Magnesia im Acrylglas-Kaltversuch

In drei weiteren Versuchen mit Magnesia im Acrylglaszylinder, wurde versucht die Reaktionscharakteristik von Magnesiumoxid, vorab zu den Druckversuchen detaillierter zu beobachten. Zur Temperatureaufzeichnung wurde ein Thermoelement Typ K in LabVIEW® eingelesen, die Verläufe werden in Abbildung 4-75 dargestellt.

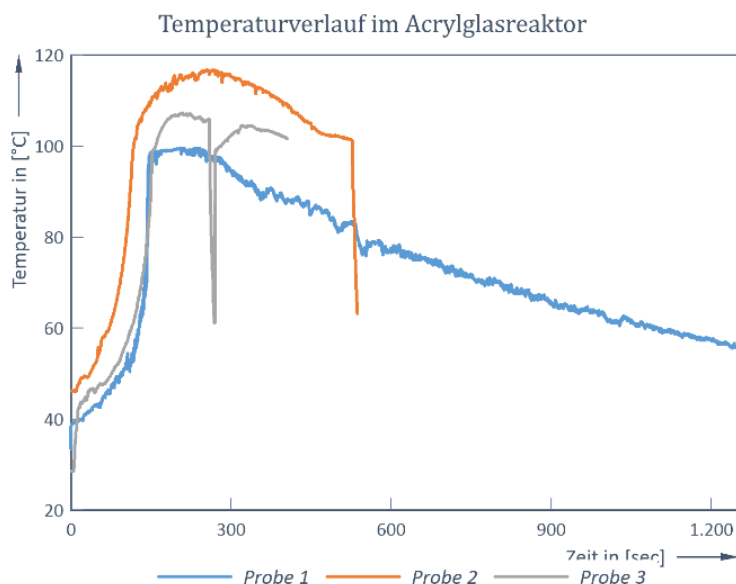


Abbildung 4-75: Temperaturanstieg im Acrylreaktor

Startend bei Raumtemperatur konnte während der drei Durchläufe folgendes festgestellt werden:

1. Erst ab einer Reaktortemperatur von größer 40 °C konnte eine Zunahme der Temperatur und Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt werden. Bis dahin verlief die Reaktion äußerst gemächlich ab, womit als Erkenntnis eine Mindesttemperatur für die MgO-Reaktion von > 40 °C festgelegt werden kann. Ähnliches wurde auch in Abbildung 4-65 bereits im Autoklav beobachtet.
2. In den Versuchen konnte eine maximale Erwärmung der Schüttung von 110 °C festgestellt werden, wobei ein signifikanter Knick des Temperaturanstieges bei 100 °C zu beobachten war.

Wie beschrieben lässt der Verlauf der Kurve einen Konkurrenzprozess bzw. eine Parallelreaktion zur Reaktionsenthalpiefreisetzung vermuten. Aufgrund des Temperaturniveaus des Knickes, kann das durch die einsetzende Phasenänderung bzw. durch die Verdampfungsenthalpie des Wassers, bei atmosphärischen Bedingungen, erklärt werden.

4.8.2 Kaltversuche im Druckreaktor

Anschließend folgten die ersten Versuche im Druckreaktor unter atmosphärischen Bedingungen und ohne Betrieb der Reaktorheizung.

4.8.2.1 Vergleich CaO/MgO

Als Vergleichsstoff für die ersten Versuche wurde Kalziumoxid gewählt, aufbauend auf den Erfahrungen bezüglich der schnellen Reaktion, konnte die Funktion und die Charakteristik des Reaktors somit bestimmt werden. In Tabelle 4-13 werden die Rahmenbedingungen des Vergleiches dokumentiert.

Es zeigt sich, dass die thermische Trägheit des Reaktorsystems bei der MgO-Hydratation eine, aufgrund der geringeren Reaktionskinetik, wesentlich gewichtigere Rolle für die Maximaltemperatur der Reaktion spielte als etwa bei der CaO-Hydratation.

Tabelle 4-13: Einwaage Kaltversuch Druckreaktor

	Einwaage	Einwaage Wasser	Produkt Hydrat	Molmasse
	[g]	[g]	[g]	[g/mol]
MgO	129	55	175	40
CaO	106	36	142	56

Aus Abbildung 4-76 wird die wesentlich schnellere Reaktion von CaO unter gleichen Bedingungen ersichtlich, welche sich auch in der Maximaltemperatur auswirkt. Die hohe Masse des Reaktors im Vergleich zur Einwaage bzw. die hohe Oberfläche des kleinen Reaktors, führen bei einer langsamen Reaktion sehr viel Wärme nach außen in den Stahlmantel und die Umgebung ab. In beiden Versuchen wurde das Reaktionswasser von oben auf die Schüttung gedüst, da zu diesem Zeitpunkt der Anschluss nur von oben vorgesehen war.

Die maximale Temperatur konnte bei der CaO - Hydratation bereits nach 100 sek erreicht werden, und stieg auch über die Siedetemperatur des Wassers auf einen Wert von 173 °C. Die Magnesiumoxid-Hydratation erreichte erst nach 550 sek ihre maximale Temperatur, und lag mit 90 °C deutlich unter den CaO - Ergebnissen.

Der Versuch einer Energiebilanz gestaltet sich aufgrund der hohen Oberflächenverluste als schwierig. Eine Abschätzung der Reaktionsenthalpie kann dennoch vereinfacht nach Methode 1 (siehe 4.6.4.2), bezogen auf die Temperaturerhöhung der Schüttung, gerechnet werden. Dabei werden laut Tabelle 4-14 im Magnesia-Versuch nur 12,6 kJ und beim Kalziumoxidversuch 24,17 kJ freigesetzt, dies entspricht einem Umsatzgrad von ca. 11 und 19 %.

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

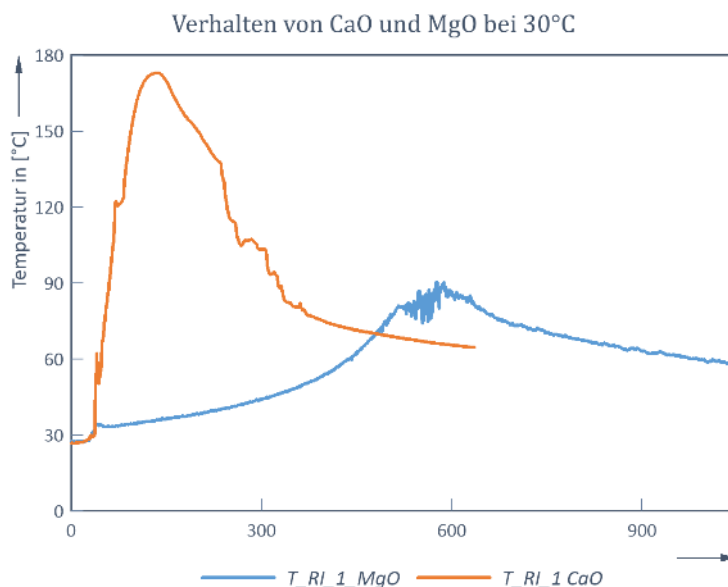


Abbildung 4-76: Vergleich CaO/MgO Druckreaktor bei Raumtemperatur (Michael Hammerschmidt, 2015)

Aus den Ergebnissen kann geschlossen werden, dass ohne Einbeziehung der Verluste über die Oberfläche und Reaktor Erwärmung keine aussagekräftige Bilanz möglich ist. Vor allem im MgO-Hydrationsversuch, wird ein wesentlicher Anteil der entstandenen Wärmemenge durch die langsame Reaktion an die Umgebung abgeführt werden.

Tabelle 4-14: Auswertung der Kaltversuche Druckreaktor nach Methode 1

Edukt	Druck	T_min	T_max	T_mittel	m_Hydrat	Cp (T_mittel)	Q_sens	Hr (T_mittel)	Umsetzung
	[bar]	[°C]	[°C]	[°C]	[g]	[kJ/kg.K]	[kJ]	[kJ]	[%]
MgO	1	40,00	90,00	65,00	175	1,44	12,60	115,0	10,96%
CaO	1	40,00	173,00	106,50	142	1,28	24,17	129,0	18,74%

Im Vergleich erreicht die CaO - Reaktion in einem Fünftel der Zeit eine doppelt so hohe Temperatur ohne Drucküberlagerung. In Anbetracht der geringen berechneten Umsatzrate und auch der schnellen Reaktion von CaO, bleibt die Vermutung der spontanen Wasserdampfbildung bestehen. Diese würde zu einer geringeren Umsetzung, aufgrund des durch die Verdampfung fehlenden Wassers, führen. Weiters kann durch die Verdampfung der Temperaturhub der Schüttung reduziert werden.

Es kann abschließend keine Aussage darüber getroffen werden, ob beim Erhitzen des CaO/Ca(OH)₂-Systems Wasser verdampft wurde, oder ob CaO auch Wasserdampf, als Reaktionspartner einer schnellen Umsetzung, nutzen kann.

4.9. Druckreaktor Ergebnisdiskussion

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse aus der Versuchsmatrix Tabelle 4-12 zusammengefasst, dabei wird der Einfluss des Reaktorsystems auf die Reaktionsgeschwindigkeit, Energieausbeute und die Zyklenstabilität dargestellt. Die Ergebnisse basieren auf den Arbeiten (Benjamin Fleiß, 2016, Michael Hammerschmidt, 2015, Stephan Pfeiffer, 2015).

4.9.1 Maximale erreichbare Temperatur

Entscheidend für ein nutzbares System, ist eine möglichst schnelle Reaktion. Damit lässt sich, aufgrund geringerer Verluste, eine höhere Reaktionstemperatur erreichen. Die künftigen Reaktoren könnten kleiner gebaut werden und aufgrund des höheren ΔT zur Umgebung kann ein höherer exergetischer Anteil der theoretischen Energiespeicherdichte genutzt werden.

Auch ein theoretisch adiabater Reaktor, welcher aufgrund seiner Eigenschaften keine Verluste aufweist, und somit immer die maximalmögliche Temperatur erreicht, benötigt aufgrund des Platzbedarfes, eine Grenzreaktionsgeschwindigkeit in der sich der Aufwand für die Erstellung des Reaktors gegenüber dem Nutzen der gespeicherten Energie lohnt.

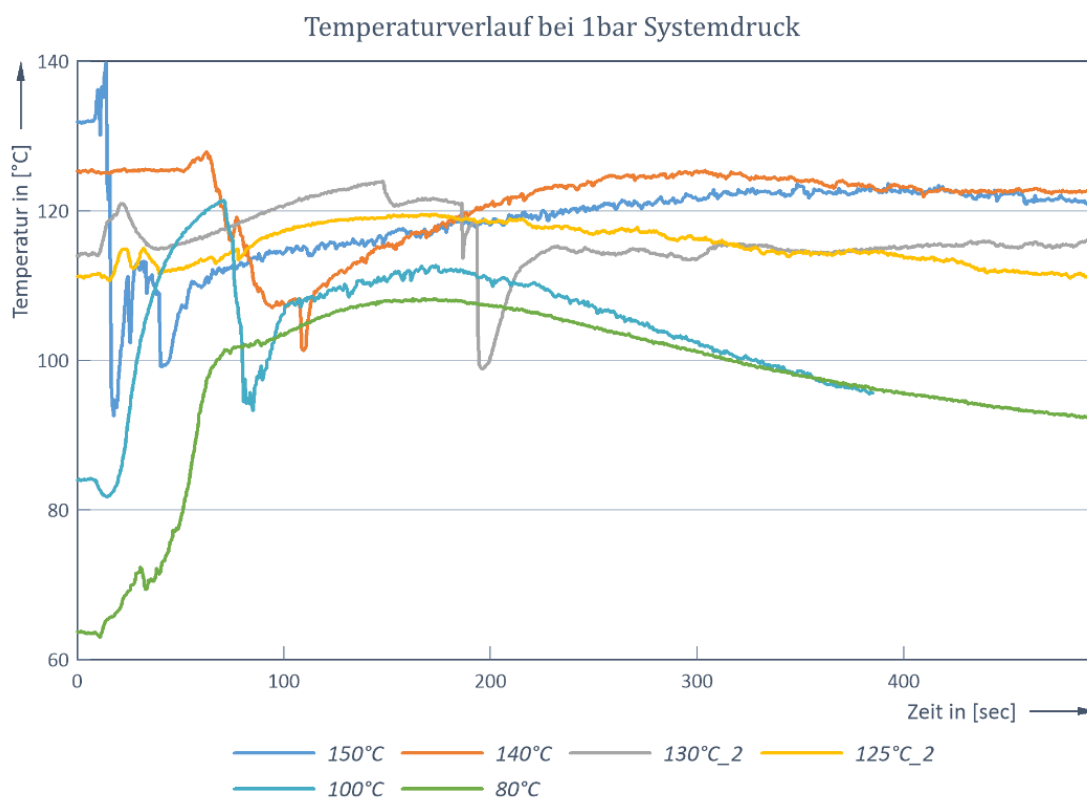


Abbildung 4-77: Temperaturverläufe der 1 bar Versuche (80-150°C) (Michael Hammerschmidt, 2015)

Wie in Abbildung 4-77 aus den Messwerten der ersten Versuche ersichtlich wird, ist eine definitive Aussage zu den einzelnen Messkampagnen schwierig. Es wird daher versucht die teils statistischen teils systematischen Abhängigkeiten von Reaktor und System, anhand der Messkurven zu interpretieren.

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

Der Verlauf der Messkurven resultiert aus den folgenden Punkten:

1. dem Messaufbau,
2. der geringen Wärmeleitfähigkeit von Schüttgütern,
3. der Position der Sensorik
4. und der Wasserverteilung in einem, durch den Rührer, bewegten Haufwerk.

Auf Basis dieser Vorversuche bei verschiedenen Temperaturen wurde die erste Versuchsreihe bei 80°C festgelegt, vgl. die grüne Kurve in Abbildung 4-77, bei welcher ein relativ stetiger Temperaturverlauf, ohne große Sprünge beobachtet wird. Eine mögliche Erklärung für den sprunghaften Verlauf der weiteren Temperaturkurven wird weiter unten gegeben.

Ein klareres Bild ergibt sich bei der Gegenüberstellung der Temperaturverläufe bei 80°C mit variierendem Systemdruck (siehe dazu Abbildung 4-78). Auch hier ist ein kurzer Temperatureinbruch nach dem Öffnen der Wasserzugabe ersichtlich, jedoch ist dieser reproduzierbar und beeinflusst den weiteren Temperaturverlauf nicht unsystematisch.

Genereller Ablauf der Versuchsvorbereitung:

- i) Einfüllen von 100 g MgO in den Reaktor
- ii) Schließen des Reaktors
- iii) Vorwärmen des Materials bei aktiver Durchmischung auf die gewählte Temperatur (hier 80 °C)
- iv) Einfüllen von 46 g nicht vorgewärmten Wassers in das Reservoir
- v) Schließen des Reservoirs
- vi) Systemdruck mittels Druckluft und Regelventil einstellen
- vii) Abschlusskontrolle (Rührer, Temperatur, Messtechnik)
- viii) Start des Versuches mittels Öffnens des Wasserventils

Ad iv) Auf ein Vorwärmen des Wassers, wurde aufgrund der Auskühlung im Reservoir und somit der Gefahr einer nicht reproduzierbaren Wassertemperatur beim Versuchsstart, verzichtet.

Genereller Versuchsverlauf bei 80 °C

Nach den Vorbereitungen wurden die Versuche gestartet, wobei die Temperaturkurven und somit die Interpretation der Reaktion in 3 Phasen ablief.

Phase 1): Wasserzugabe

1. Kurzzeitiger Abfall der Temperatur unterhalb 80 °C im Reaktor, aufgrund nicht idealer Wasserzuführung, dieses konnte aufgrund des Versuchsaufbaus nur mit Raumtemperatur zugegeben werden.

Phase 2): Reaktion

2. Schnelle Reaktion mit deutlicher Temperaturzunahme
3. Steigen der Temperatur auf Werte knapp über den Siedepunkt des Wassers bei aktuellem Systemdruck

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

- Bei Vergleich der Kurven kann eine Zunahme der Temperatursteigerung ab > 1 bar erkannt werden (Abbildung 4-79), weshalb eine Steigerung der Reaktionsrate erwartet werden darf.

Phase 3): Abkühlphase

- Meist ergibt sich ein nicht reproduzierbarer Verlauf der Temperatur, aufgrund der hohen Masse des Reaktors konnten keine adiabaten Bedingungen, auch nicht durch zusätzliche Wärmedämmung, geschaffen werden. Somit wurde entschieden das Thermostat, welches den Reaktor und die Schüttung vor Beginn der Reaktion aufheizte, in Betrieb zu lassen. Damit wurde zwar während der Reaktion eine simultane Kühlung in Kauf genommen, jedoch konnten die Bedingungen für alle Versuche gleich und reproduzierbar belassen werden.

Die einzelnen Temperaturverläufe der Versuche mit einer Vorwärmtemperatur von 80 °C wurden in einem Diagramm zum besseren Überblick und zur besseren Vergleichbarkeit zusammengefasst.

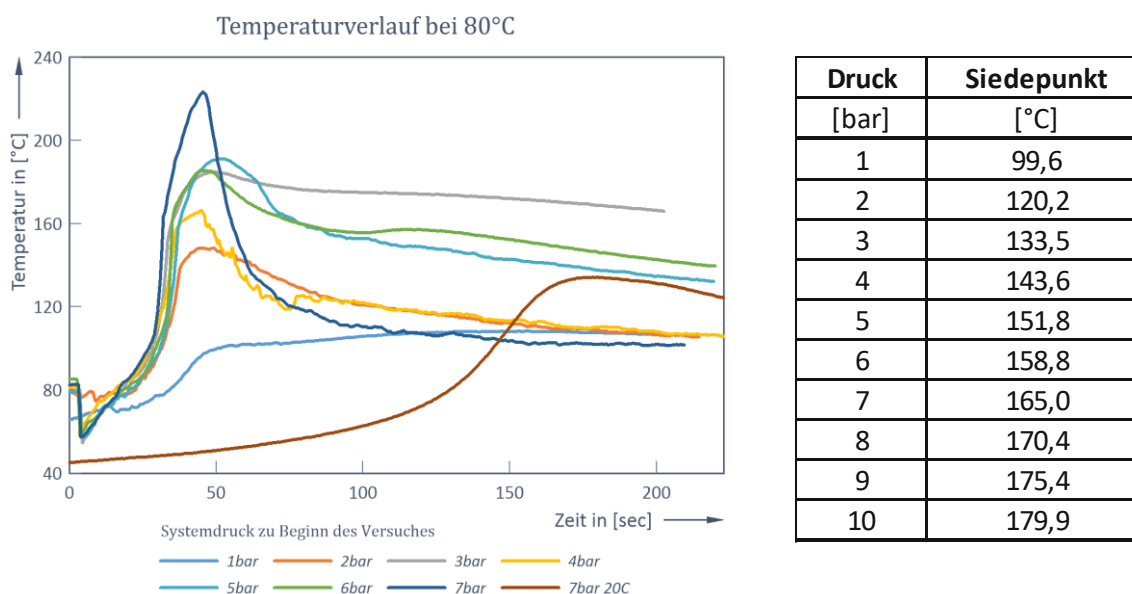


Abbildung 4-78: Temperaturverlauf der 80 °C – Versuchsreihe

Tabelle 4-15: Siedetemperatur

Als Vergleich wird in Abbildung 4-78 auch eine Temperaturkurve einer Reaktion von MgO mit Wasser bei 7 bar und ohne Vorwärmung dargestellt. Man erkennt die deutlich langsamere Reaktion.

Für eine vollständige Bewertung der Versuche fehlt jedoch ein Relativdrucksignal. Neben dem durch die Erwärmung erfolgenden Druckanstieges, ausgelöst durch die isochore Wärmezufuhr, wird bei Temperaturen über dem Siedepunkt, ein weiterer Anstieg des Reaktordruckes, durch eine Verdampfung von freiem Wasser, ausgelöst werden.

Maximaltemperatur

Die erreichbaren Temperaturen der Reaktionen steigen mit zunehmendem Systemdruck stetig an, diese überschreiten in einem raschen Anstieg die Siedetemperatur bei aktuellem

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

Druck, anschließend ist ein Knick, also ein langsamerer Anstieg zu erkennen. Somit verlangsamt sich die Energiefreisetzung, bis die Kurve die Maximaltemperatur erreicht, danach fällt die Kurve in der Regel schnell wieder ab. Die Gründe für die Verlangsamung sind wohl die zur Neige gehenden Edukte, eine erhöhte Kühlleistung über die Oberflächen und den Doppelmantel, sowie die einsetzende Verdampfung des übrigen Wassers. Die Verdampfung von Wasser entzieht der Reaktion der Energie, welche für eine weitere Temperaturerhöhung nötig wäre, (siehe Tabelle 4-16).

Durch den Anstieg der Reaktionstemperatur bei höher werdendem Systemdruck, konnte eine Korrelation **von Druck und maximaler Reaktionstemperatur** nachgewiesen werden.

Tabelle 4-16: Vergleich der Enthalpieänderung

Reaktion bei 100°C	ΔH kJ/mol
$H_2O \rightarrow H_2O(g)$	40.9
$MgO + H_2O = Mg(OH)_2$	-39.6

Das beobachtete Überschwingen der Temperatur ist in der Höhe sehr unterschiedlich, und kann, durch fehlende bzw. unzureichender Sensorik, nur auf eine inhomogene Verteilung von Wasser und Edukt zurückgeführt werden, sowie auf die Position des Temperaturfühlers.

Für die Erklärung der Abweichungen und der Schwankungen können unterschiedliche Umsatzraten oder aber Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit herangezogen werden. Das hieße, bei einem hohen Umsatz bzw. schnelleren Reaktion würde der Systemdruck im Reaktor, aufgrund einsetzender Verdampfung, höher steigen – und somit auch die gemessene Temperatur – als bei einem niedrigeren Reaktionsumsatz bzw. langsameren Reaktion.

Vergleich der maximalen Reaktionstemperatur zur entsprechenden Siedetemperatur

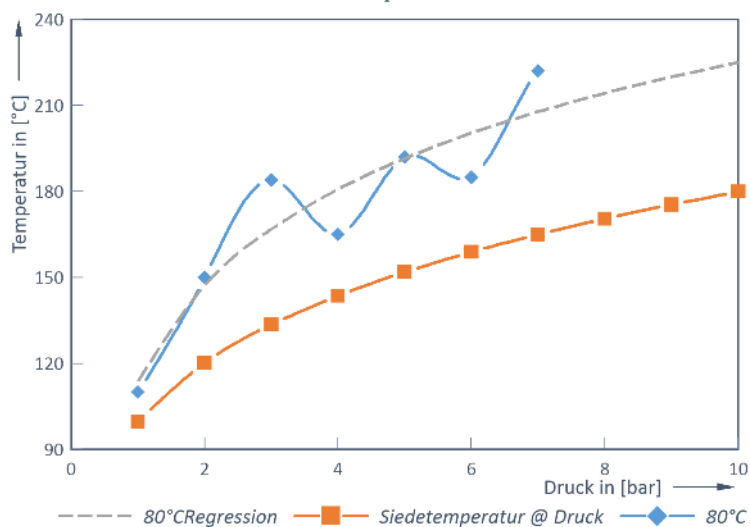


Abbildung 4-79: max. Reaktionstemperatur vs. Systemdruck

Bei geringen Reaktionsraten hervorgerufen durch inhomogene Verteilung der Edukte, wird die entstehende Reaktionswärme vom Kühleffekt, der spontan einsetzenden Verdampfung

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

und dem Wärmeverlust über die Reaktorwand, schneller kompensiert als bei einer schnell ablaufenden Reaktion.

In Abbildung 4-79 ist orange der Verlauf der Siedetemperatur in Abhängigkeit des Druckes dargestellt. Blau sind die einzelnen Maximaltemperaturen der oben dargestellten Versuche aufgetragen. Der Versuch einer Regression der Maximaltemperaturen führt, zu einem der Siedelinie ähnlichen Verlauf der maximalen Reaktionstemperaturen. Dadurch wird vermutet, dass der Druck entsprechend der Siedetemperatur steigt.

Reaktionsumsatz und Abkühlphase

Während der Versuche kam es immer wieder zum Festsetzen des Rührapparates. Dies wurde durch den starken Anstieg des erforderlichen Drehmoments hervorgerufen, welches vom Rührmotor nicht mehr geleistet werden konnte. Andererseits reduzierte der Anstieg der Reaktionstemperaturen das übertragbare Drehmoment der Permanentmagnetkupplung und führt zu einem früheren Ausfall. Dadurch lassen sich auch geringere Umsatzraten bzw. ein geringerer Gesamtumsatz erklären, welche wiederum Einfluss auf die Maximaltemperatur bzw. die Abkühlkurve haben.

Eine schnelle Abkühlung kann auf eine gute Durchmischung und somit schnellere Kühlung über die Wand hindeuten, oder aber auch auf Undichtigkeiten an der Flanschdichtung, welche eine Verdampfungskühlung des nicht reagierten Wassers zur Folge hätte.

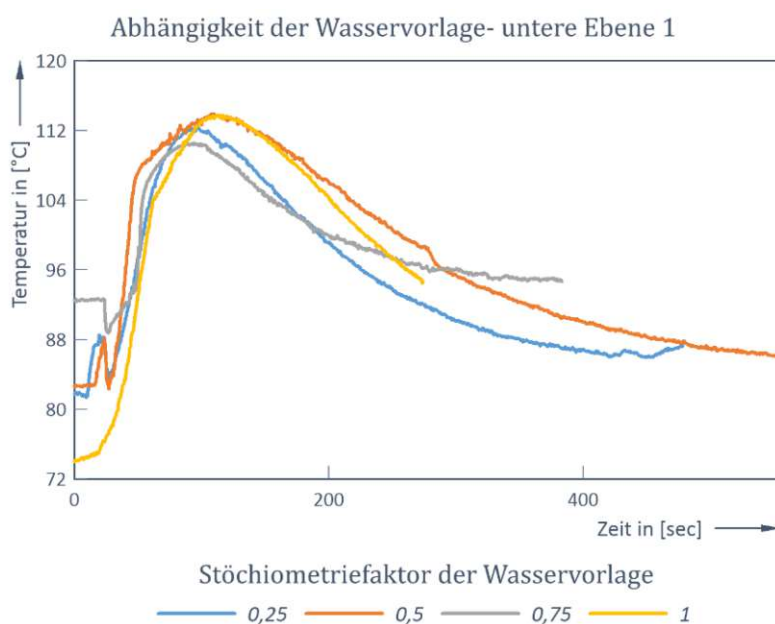


Abbildung 4-80: Temperaturverlauf Ebene 1 vs. Wasservorlage

Entstehendes Produkt

Auffallend war eine Tendenz zu feinerem Produkt mit höherer Temperatur und höherem Druck. Damit einhergehend wurden auch vermehrte Ausfälle der Rührerkupplung, aufgrund der oben beschriebenen Effekte, festgestellt. Das Endprodukt nach dem Öffnen des Behälters war jedoch lose und feinkörnig, das lässt auf ein höher viskoses Zwischenprodukt schließen.

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

Während die Ausfälle des Rührers bei den Kaltversuchen im Acrylglaszylinder, immer auf, durch die Feuchte, gebildete Agglomerate und Verkrustungen zurückzuführen waren, konnten diese nach dem Öffnen des Reaktors nach einem Versuch nicht beobachtet werden. Es müssen somit, mit steigender Temperatur, Effekte auftreten, welche diese Verkrustungen nicht zulassen oder wieder zerstören.

Einfluss der Wasservorlage

Im Zuge der Versuche und der offenen Fragen zur Verkrustung, wurden Experimente mit variierender Wasservorlage durchgeführt. Es wurde Wasser am Boden des Reaktors aufgegeben, und **unabhängig von der Wassermenge** konnte in der ersten Temperaturmessebene **dieselbe Temperaturerhöhung** festgestellt werden.

In Abbildung 4-80 werden die Temperaturverläufe der 1. Temperaturmessebene in den unterschiedlichen stöchiometrischen Verhältnissen (25 %-100 % des notwendigen Wassers) dargestellt. Eine Stöchiometrie von 100 % bedeutet 46 g Wasser bei 100 g MgO-Vorlage.

In der Messebene 2 konnte dann sehr wohl ein entsprechender Einfluss gezeigt werden. Die Abbildung 4-81 zeigt (mit Ausnahme des 100 % Versuches) das mit höheren Wassermengen mehr Wasser nach oben gelangt und auch dort einen entsprechenden Temperaturhub des Materials aufgrund eintretender Reaktion erreicht.

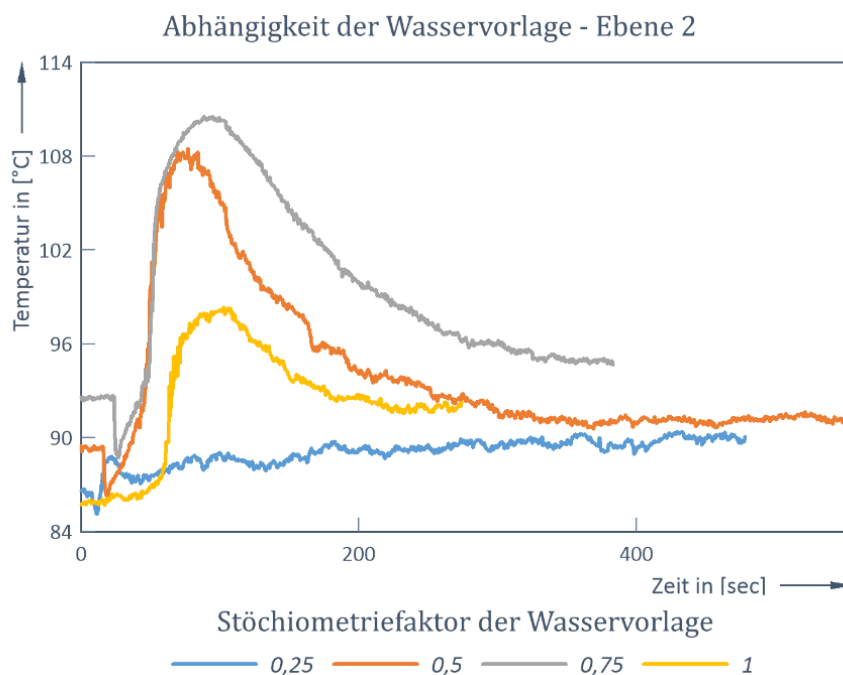


Abbildung 4-81: Temperaturverlauf Ebene 2 vs. Wasservorlage

Eine Erhöhung der Wassermenge führte in den oberen Bereichen zur Reaktion und somit zu einer Temperaturerhöhung, der Einfluss der Verdampfung konnte nicht gezeigt werden, da wie bereits erwähnt keine Druckmessung vorlag.

4.9.1.1 Auswertung der Entladekapazität (ohne Verdampfungswärme)

Der Versuch die Temperaturkurven hinsichtlich ihres Reaktionsumsatzes beziehungsweise bezüglich der Reaktionsenthalpie auszuwerten, gestaltete sich schwierig.

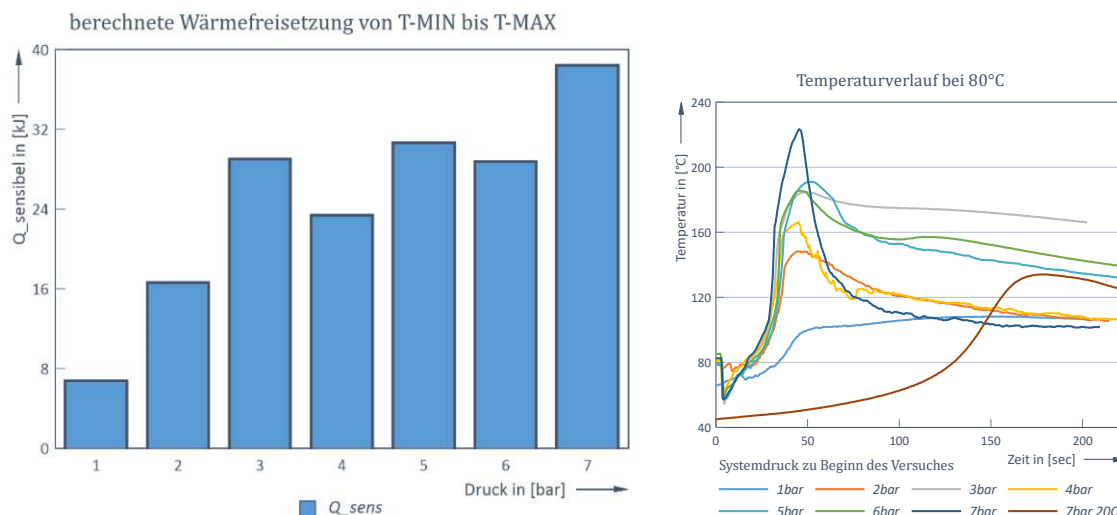


Abbildung 4-82: Messbare Wärmefreisetzung durch die Reaktionsenthalpie bei der 80°C-Versuchsreihe nach Methode 1

In Abbildung 4-82 wurde versucht die Kurve der einzelnen Temperatursignale aus Ebene 1 vom Minimum bis zum Maximum der Temperatur auszuwerten. Dahinter steht die Annahme, dass die Reaktion nur zu Beginn und sehr schnell stattfindet, und sobald diese beendet ist, die Kühlung einsetzt. Somit wäre es möglich, die einzelnen freigesetzten Wärmemengen, die sich im Verlauf sehr ähneln, über einen einfachen sensiblen Wärmeansatz zu berechnen.

$$Q_{sens} = m * C_{P_{mittel}} * (T_{max} - T_{min})$$

Formel 4-6: sensible Wärme

Weiters wird angenommen, dass theoretisch das gesamte eingewogene Material von 100 g MgO und das eingedüste Wasser (46 g) vollständig zu 146 g Mg(OH)₂ umgesetzt werden könnte. Somit ergibt sich für einen späterern Vergleich als Idealzustand $Q_{sensMAX} \triangleq \Delta H_R$.

Tabelle 4-17: Werte zur Berechnung der sensiblen Wärme

Werte zur Berechnung		
m_MgO	100 g	Einwaage MgO
m_H2O	46 g	Einwaage Wasser
m_Mg(OH)2	146 g	Produkt Mg(OH)2

In Tabelle 4-17 und Tabelle 4-18 wurde die Berechnung detailliert dargestellt. Die messbare sensible Wärme (Q_{sens}) und die theoretische Reaktionsenthalpie (ΔH_R) wurden in Abhängigkeit der mittleren gemessenen Temperatur, der jeweiligen Kurve von (T_{min} zu T_{max}), berechnet. Daraus folgt aus der letzten Spalte in Tabelle 4-18, je höher der Druck desto höher der erreichbare Reaktionsumsatz.

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

Tabelle 4-18: Vergleich der gemessenen sensiblen Wärmeumsetzung zur Reaktionsenthalpie

Druck	T_min	T_max	T_mittel	m_Mg(OH) ₂	Cp(T_mittel)	Q_sens	Hr(T_mittel)	Umsetzung
[bar]	[°C]	[°C]	[°C]	[g]	[kJ/kg.K]	[kJ]	[kJ]	[%]
1	70,39	101,46	85,92	146	1,49	6,76	98,1	6,89%
2	74,46	148,28	111,37	146	1,54	16,63	100,0	16,63%
3	57,19	184,52	120,86	146	1,56	28,98	100,6	28,81%
4	62,68	165,97	114,33	146	1,55	23,35	100,2	23,31%
5	57,01	191,06	124,04	146	1,57	30,65	100,9	30,38%
6	59,38	185,50	122,44	146	1,56	28,77	100,7	28,56%
7	57,58	222,92	140,25	146	1,59	38,43	102,0	37,67%

Abbildung 4-83 zeigt in Blau die berechnete Wärmefreisetzung [in kJ], gemessen über die Temperaturerhöhung, und in Orange wird die, von der mittleren Temperatur¹⁸ abhängige, theoretische Reaktionsenthalpie [in kJ] dargestellt. Auch die Reaktionsenthalpie steigt aufgrund der höher werdenden Temperaturen, jedoch im Vergleich zu der gemessenen Energie nur marginal.

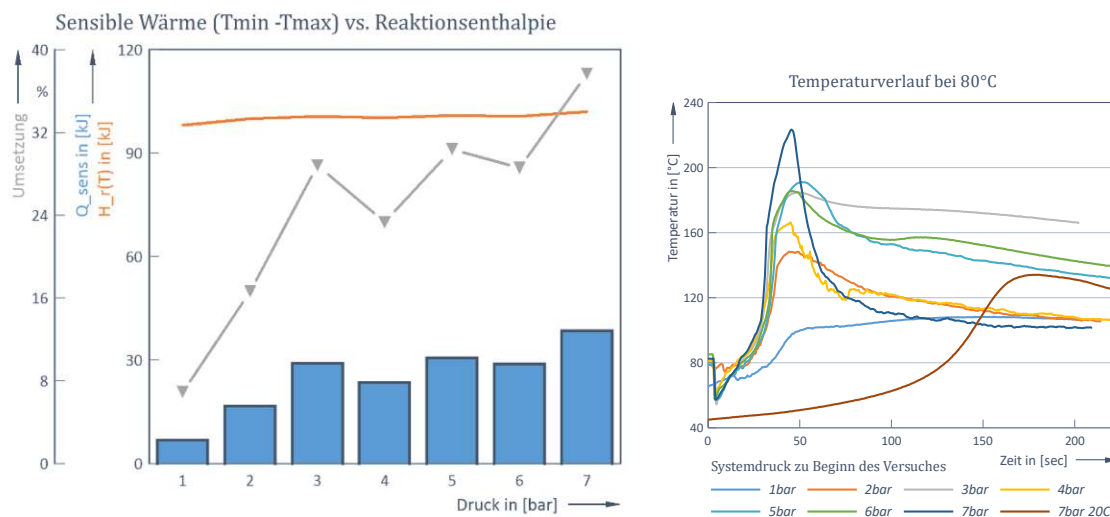


Abbildung 4-83: Vergleich der sensiblen Wärme zur theoretischen Reaktionsenthalpie

In Grau wird das Verhältnis aus gemessener Energiewandlung zur theoretischen Reaktionsenthalpie angezeigt, man sieht eine deutliche Zunahme der Umsetzung, welche jedoch auch bei 7 bar unterhalb von 40 % der theoretischen Reaktionsenthalpie liegt.

Interpretation

Aus Abbildung 4-83 ist ersichtlich, dass je höher der Anfangsdruck im System ist, desto höher fällt der Temperaturanstieg aus und damit wird mehr Energie freigesetzt. Es bleiben die offenen Fragen nach dem Hintergrund dieser Beobachtungen:

1. Warum erhöht sich die messbare Energieumwandlung mit steigendem Systemdruck?
2. und warum wird die theoretische Reaktionsenthalpie nicht erreicht?

¹⁸ Eine Übersicht zum Einfluss des Druckes auf die Gleichgewichtsbedingungen ist im Anhang aufgelistet (siehe Anhang 6.3) und in Tabelle 4-19

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden nun einzelne denkbare Einflussfaktoren als mögliche Limitierung diskutiert:

- Chemisches Gleichgewicht
- Oberflächenverluste
- Unvollständige Umsetzung
- Verdampfung des Reaktionswassers
- Wärmekapazität der Apparatur

4.9.1.2 Einfluss des chemischen Gleichgewichtes

Ein Einfluss des chemischen Gleichgewichtes bezüglich einer Umsatzlimitierung kann ausgeschlossen werden, wenn man, wie in Tabelle 4-19 ersichtlich, die Gleichgewichtstemperatur für die Gibbs-Energie $\triangle G = 0$ in Abhängigkeit des Systemdruckes berechnet. Ab dieser Temperatur wird der Endumsatz nur mehr 50 % betragen, da an diesem Punkt beide Seiten der Reaktion zu 50 % stabil vorliegen. Dabei sind theoretisch zwei Fälle denkbar:

1. **Fall 1:** Die Reaktion verläuft, aufgrund des Druckreaktors und der Zuführung von unter Vordruck stehendem, flüssigem Wassers, vollständig im fest-flüssig Regime ab. Ein limitierender Einfluss, hervorgerufen durch das chemische Gleichgewicht, gilt als ausgeschlossen. Da hier das Gleichgewicht, bei Drücken kleiner 10 bar, immer bei Temperaturen größer 380 °C (siehe Abbildung 4-79) und somit knapp über dem kritischen Zustand von Wasser (374 °C und 220 bar). Diese Bedingungen sind generell und auch im vorliegenden Reaktor unmöglich, wodurch ein bedeutender Einfluss auf den Gesamtumsatz ausgeschlossen werden. Die gemessenen Temperaturen waren < 250 °C.

Tabelle 4-19: Chem. Gleichgewicht in Abhängigkeit des Systemdruckes (Quelle: HSC 6.1)

MgO + H ₂ O = Mg(OH) ₂		
Gleichgewichtstemperatur @ $\Delta G=0$		
Druck [bar]	@ H ₂ O Flüssig [°C]	@ H ₂ O Dampf [°C]
1	380	270
5	460	320
10	470	345

2. **Fall 2:** die Reaktion verläuft vollständig in der Wasserdampfphase. Bei einem Systemdruck von 1 bar, liegt die Gleichgewichtstemperatur bei 270 °C und bei 5 bar bei 320 °C. Würde bei 1 bar Systemdruck die Maximaltemperatur > 200 °C werden, könnte von einer merklichen Reduktion des Umsatzes auf max. 90 % ausgegangen werden (siehe grüne Linie, welche die Gleichgewichtskonzentration von MgO in Abhängigkeit der Temperatur in Abbildung 4-84 darstellt.), da ca. 10 % als MgO vorliegen werden.

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

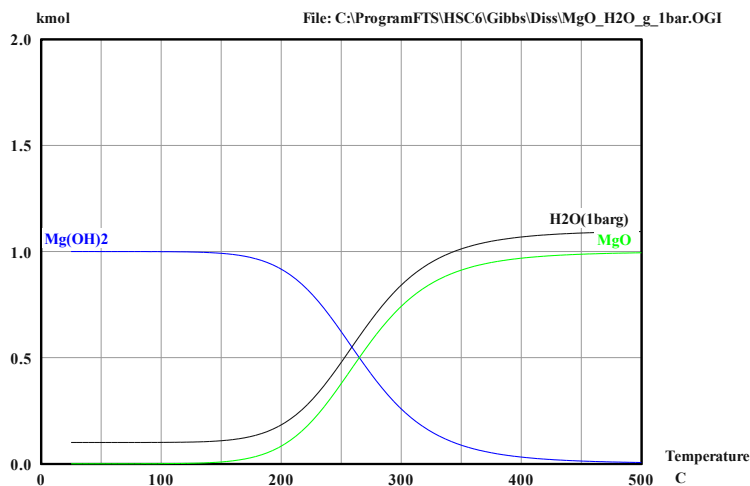
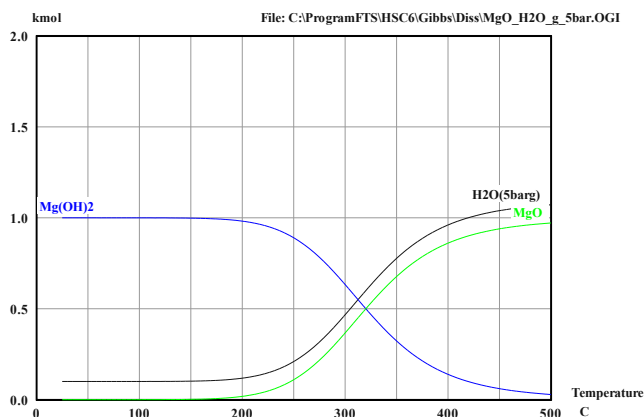


Abbildung 4-84: Gleichgewichtsplot Wasser dampfförmig bei 1 bar in Reaktion mit MgO (Quelle: HSC 6.1)

Weiters könnte bei 5 bar, ab einer Temperatur von 220 °C, von einer signifikanten Umsatzreduktion von 10 % ausgegangen werden (siehe Abbildung 4-85). Da wie in Tabelle 4-20 ersichtlich eine Maximaltemperatur von 191 °C erreicht wurde, wird von keiner Umsatzreduktion aufgrund des chemischen Gleichgewichtes ausgegangen.



Druck [bar]	T _{max} [°C]
1	101,46
2	148,28
3	184,52
4	165,97
5	191,06
6	185,50
7	222,92

Abbildung 4-85: Gleichgewichtsplot Wasser dampfförmig bei 5 bar in Reaktion mit MgO (Quelle: HSC 6.1)

Tabelle 4-20: Maximaltemperatur der Druckversuche

In Abbildung 4-86 ist abschließend der Vergleich der Gleichgewichtstemperaturen dargestellt, sprich jene Temperatur bei der die Edukte und die Produkte zu je 50 % vorliegen. Man sieht in dem Diagramm die Siedelinie des entsprechenden Druckes in Gelb. Die gemessenen Maximaltemperaturen der Versuche werden in Grau dargestellt. In beiden Fällen, egal ob das Wasser dampf- oder flüssigförmig vorliegt, ist ein entsprechender Abstand zur Gleichgewichtskurve gegeben.

Es kann aber vermutet werden, dass der größere Abstand zum Flüssiggleichgewicht auch eine entsprechend höhere Triebkraft zur Umsetzung von Magnesia in der Flüssigphase hervorruft.

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

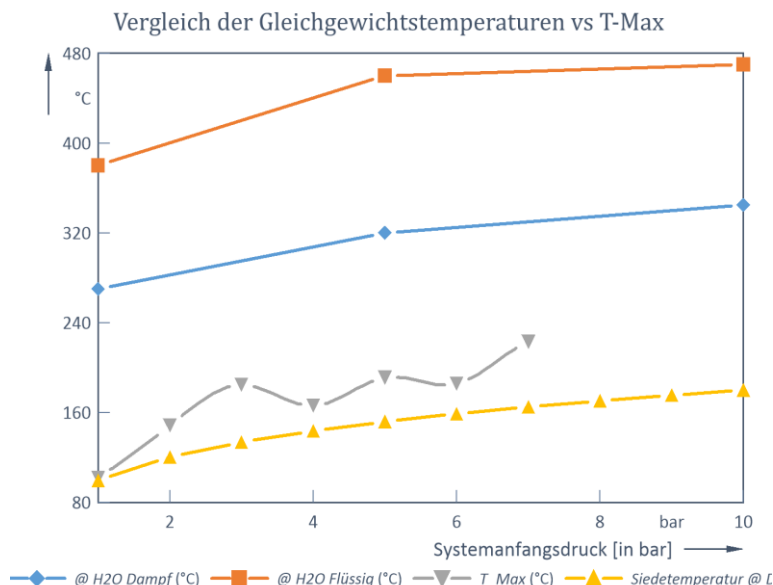


Abbildung 4-86: Vergleich der Gleichgewichtstemperaturen und der gemessenen Maximaltemperatur

Fazit:

Wenngleich theoretisch, aufgrund der gemessenen Temperatur, mindestens 90 % des Magnesiumoxides zu Magnesiumhydroxid hydratisieren müssten, ist die gemessene Abweichung zur theoretischen Reaktionsenthalpie bei mindestens 60 % (siehe Abbildung 4-83), und somit mit der Lage des chemischen Gleichgewichtes nicht erklärbar.

Im Anhang 6.2 sind die Gleichgewichtsplots verschiedener Systemzustände zusammengefasst.

4.9.1.3 Einfluss der Oberflächenverluste

Wenn ein Einfluss oder eine Beschränkung durch das **chemische Gleichgewicht weitgehend ausgeschlossen** werden kann, müssen für die Begründung des geringeren messbaren Energieumsatzes weitere Aspekte betrachtet werden.

Hierbei fällt das rasche Ende des Temperaturanstieges auf, welches nach etwa 50 Sekunden bei allen Reaktionen, unabhängig vom Systemdruck, auftritt. Es ist eine steiler werdende Tangente des Temperatursignals zu Beginn der Reaktion zu beobachten, gefolgt von einem Maximum. Nach dieser kurzen Phase der Temperaturerhöhung, ist eine wesentliche Änderung im System feststellbar, aufgrund eines noch zu eruiierenden Effektes, ist anschließend ein mehr oder minderer Temperaturabfall zu beobachten.

Zur Vorwärmung des Reaktanden MgO, ist der Reaktor wie oben beschrieben, als Doppelmantel ausgeführt. Im äußeren Rohr wird mittels eines Wärmeträgermediums (Luft, Wasser oder Thermoöl) der gesamte Reaktor temperiert. In den vorliegenden Versuchen wurde das System mittels Thermoöl (Solltemperatur $\vartheta_{\text{öl}} = 100 \text{ °C}$) auf eine Starttemperatur von 80 °C eingestellt.

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

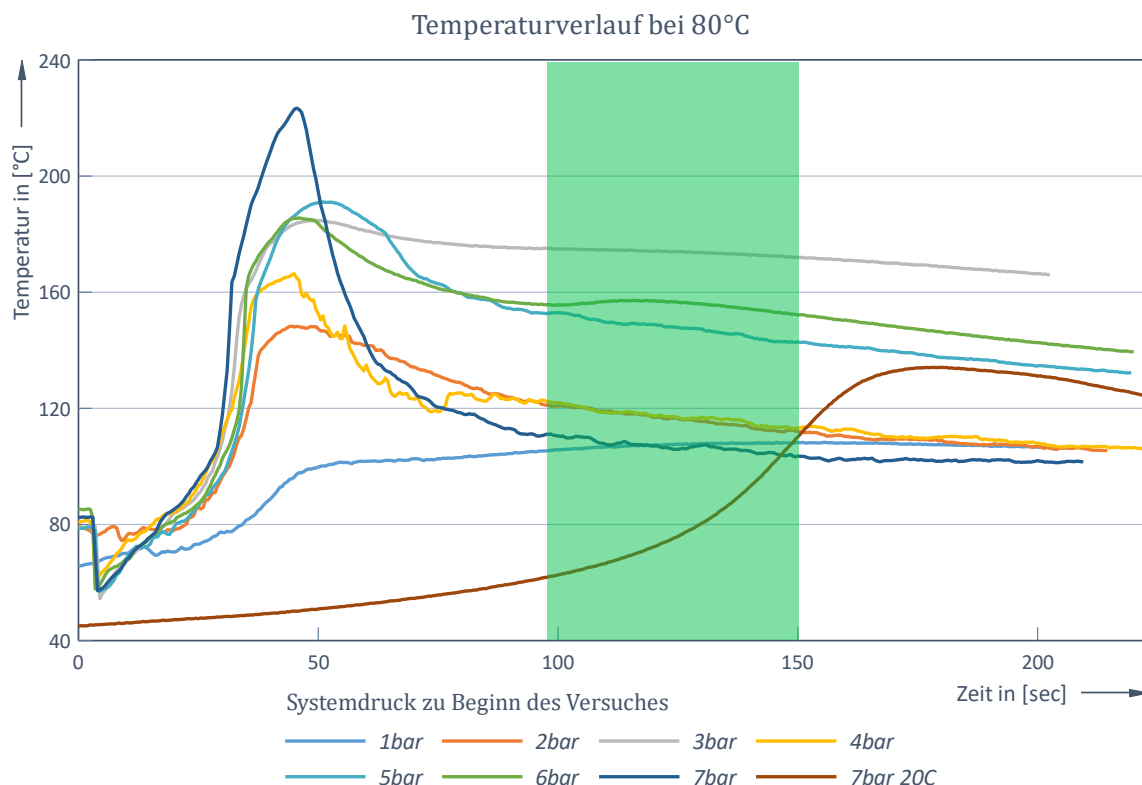


Abbildung 4-87: Auswertung Abkühlung

Aufgrund einer nicht funktionsfähigen Temperaturmessung des Thermalölrücklaufes ist eine Betrachtung der abgeführten Wärme während des Versuches über das Thermoöl nicht möglich.

Tabelle 4-21: Auswertung der Abkühlung in 50 sek

Druck	T @ 100sek	T @ 150 sek	ΔT	T _{mittel}	m _{Mg(OH)2Cp} (T _{mittel})	Q _{kühl}	Hr (T _{mittel})	Relation zu Hr	
[bar]	[°C]	[°C]	[K]	[°C]	[g]	[kJ/kg.K]	[kJ]	[kJ]	
1	105	108	3	107	146	1,53	0,67	98,07	1%
2	120	112	-8	116	146	1,55	-1,81	99,97	-2%
3	174	171	-3	173	146	1,64	-0,72	100,60	-1%
4	121	113	-8	117	146	1,55	-1,81	100,18	-2%
5	152	142	-10	147	146	1,60	-2,34	100,89	-2%
6	155	152	-3	154	146	1,61	-0,71	100,75	-1%
7	110	103	-7	107	146	1,53	-1,57	102,00	-2%
Mittelwerte			-5		146	1,58	-1,18		-1%

Über die Temperaturabnahme in der Abkühlphase (siehe Abbildung 4-87) wurde in Tabelle 4-21 versucht eine mittlere Kühlung über ebenfalls 50 sek zu berechnen. Dazu wurden die Temperaturen bei 100 s und 150 s nach Versuchsbeginn erfasst und über Formel 4-6 eine mittlere abgeführte Wärmemenge von 1,18 kJ bestimmt. Das heißt folglich, dass die Energieverluste über die Thermalölbeheizung/-kühlung und weitere Verluste über Oberflächen, etc., **rund 1-2 % der theoretischen Reaktionsenthalpie** bilden, und somit nicht die erwartete Erklärung für die starken Differenzen zwischen Reaktionsenthalpie und berechneter sensibler Wärme liefern.

4.9.1.4 Einfluss der Verdampfungsenthalpie

Eine mögliche Erklärung für die plötzliche Änderung der Temperaturkurve nach ca. 50 Sekunden ist das Erreichen des Siedepunktes bei aktuellem Systemdruck. Die Reaktion wird anhand des Temperaturverlaufes dazu in 3 Phasen aufgeteilt, alle 3 Phasen können bei jedem der 7 Druckversuche bei 80 °C Vorwärmtemperatur beobachtet werden. In Abbildung 4-88 sind alle Phasen mittels Rahmen eingezeichnet

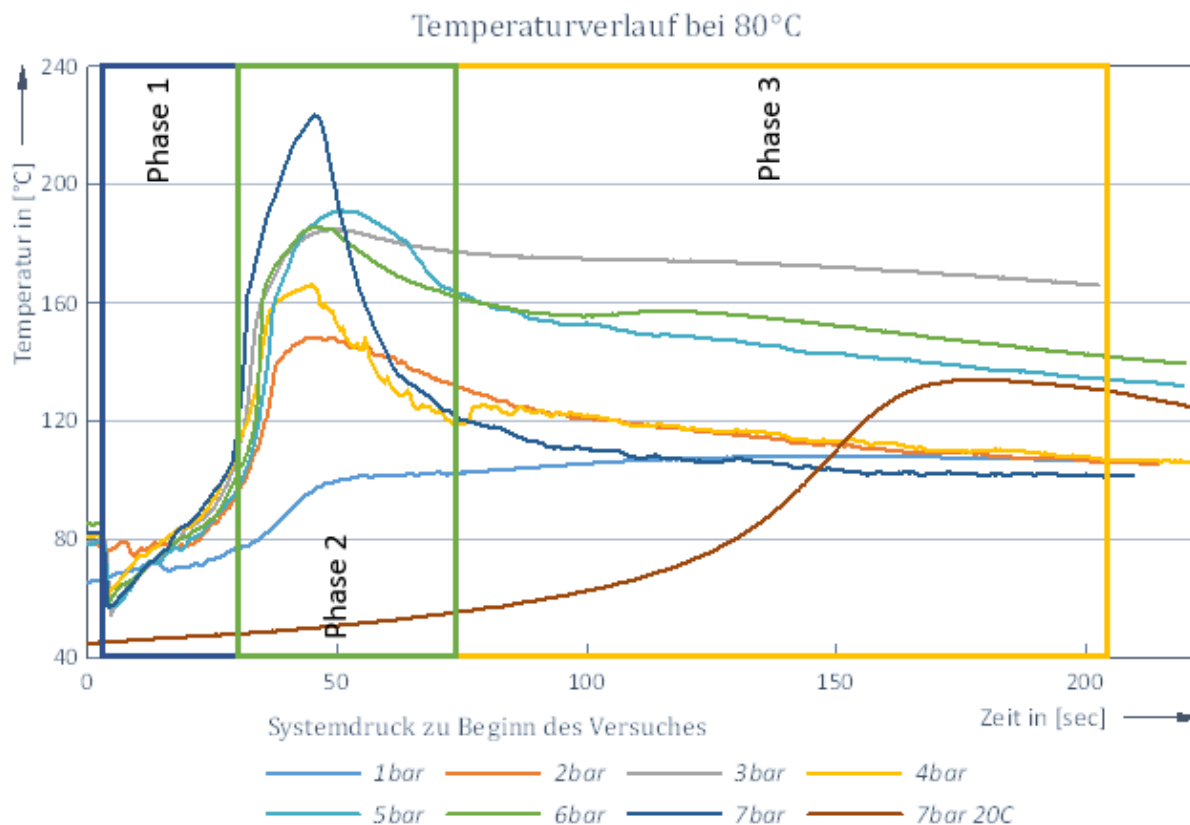


Abbildung 4-88: Phasen der Reaktion

Phase 1: heterogene fest-flüssig Reaktion

In der ersten Phase steigt, nach der Abkühlung der Schüttung durch den Wassereintritt, die Temperatur über alle Kurven in den ersten 50 Sekunden bis zum Maximum der Temperaturmessung. Hier zeigt sich die mögliche hohe Reaktionsgeschwindigkeit bei optimierten Bedingungen von MgO, welche im Bereich der CaO - Umsatzrate der Kaltversuche liegt.

Dazu können die bereits oben dargestellten Versuche im Acrylglaszylinder verglichen werden (Abbildung 4-89). In den unter atmosphärischen Bedingungen durchgeführten Kaltversuchen konnte eine CaO-Reaktion gezeigt werden, welche innerhalb von ca. 100 sek eine Maximaltemperatur von 173 °C erreichte.

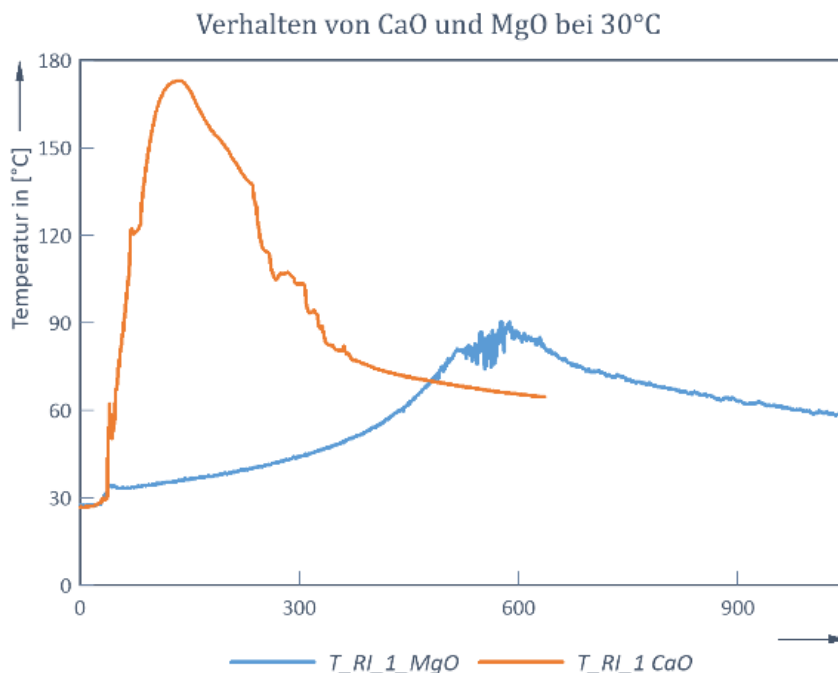


Abbildung 4-89: Temperaturverläufe der Kaltversuche im Acrylzylinder (siehe Abbildung 4-76: Vergleich CaO/MgO Druckreaktor bei Raumtemperatur (Michael Hammerschmidt, 2015)).

Inwieweit die tatsächliche Temperatur von der, durch die thermischer Trägheit (Masse Thermolement-Schutzrohr) beeinflussten, gemessenen Temperatur abweicht, lässt sich nicht feststellen. Die Temperaturkurve folgt dabei einer Exponentialfunktion, bis nach etwa 35 sek bzw. bei ca. 160 °C eine Abschwächung bzw. ein Wendepunkt der Temperatursteigerung erfolgt.

Weshalb der Wendepunkt bei allen Versuchen bei ca. 160 °C auftritt, kann nicht eindeutig beantwortet werden. Möglicherweise ist es eine Kombination aus Trägheit und Leckagen am Reaktor.

Phase 2: fest-flüssig Reaktion + Verdampfung + fest-Dampf Reaktion

Da eine exakte Interpretation der Ereignisse im Reaktor nicht möglich ist, wurden 2 Hypothesen für die inneren Abläufe entwickelt. Nachdem die Versuche allesamt ein höheres T_{max} als die Siedetemperaturen der Ausgangsdrücke erreichen, muss es zwangsläufig während der Reaktion zu einer Verdampfung des noch nicht reagierten Wassers kommen.

Hypothese 1: höhere Reaktionsgeschwindigkeit der flüssig-fest Reaktion

Der Wendepunkt ist ein Zeichen dafür, dass eine Nebenreaktion in messbarem Ausmaß auftritt. Mögliche Erklärung für diese Nebenreaktion sind:

- Die **einsetzende Verdampfung** ab ca. 160 °C (z.B.: 6 bar Versuch), dabei entzieht die Verdampfung dem Reaktionssystem Energie, welche pro Mol ungefähr der Reaktionsenthalpie der MgO-Hydratation entspricht.

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

- Der **Wechsel der Reaktionsmechanismen** von einer flüssig-fest Reaktion zu einer Dampf-fest Reaktion. Dadurch geschieht eine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit und somit eine Änderung des Temperaturanstieges.
- Eine mögliche Beschränkung des Temperaturanstieges, bei der Reaktion unter 7 bar, durch vorzeitiges **Erreichen der Gleichgewichtsbedingungen gilt als ausgeschlossen** (siehe Abbildung 4-86). Die Gleichgewichtstemperaturen liegen, auch bei geringen Drücken, jenseits von 250°C.

Tabelle 4-22: Vergleich der Enthalpieänderung

Reaktion bei 80°C	ΔH_r kJ/mol
I) $H_2O \rightarrow H_2O(g)$	41,7
II) $MgO + H_2O = Mg(OH)_2$	-39,0
III) $MgO + H_2O(g) = Mg(OH)_2$	-80,7

Die Reaktionen aus Tabelle 4-22 laufen ab dem Wendepunkt bis zum Temperaturmaximum parallel ab:

- Sobald die **Siedetemperatur** des Wassers bei dem voreingestellten Druck erreicht ist, muss es zwangsläufig zu einer **Verdampfung** des Wassers und somit zu einem Druckanstieg im inneren des Reaktors kommen. Die Voraussetzung für diese Verdampfung ist, dass sich zu diesem Zeitpunkt noch flüssiges, nicht reagiertes Wasser im Reaktor befindet.
- Durch diese Verdampfung wird ein Teil der freigesetzten Reaktionsenthalpie (I) aus der Reaktion mit MgO und H₂O in **latente Wärme** umgesetzt. Dieser Enthalpieanteil wird dadurch nicht als sensible Wärme (Temperaturanstieg) sichtbar.
- Aus Tabelle 4-22 ist ersichtlich, dass ein Mol MgO und ein Mol Wasser bei der Hydrationsreaktion (II) eine ähnliche Enthalpie liefern, welche die Verdampfung eines Mols H₂O benötigt.

Tabelle 4-23: Vergleich der Ausgangsdrücke- mit den Siedepunkten bei gemessener Maximaltemperatur

Ausgangsdruck	Siedepunkt @ Ausgangsdruck	T _{max}	Druck @ T _{max}	Druckerhöhung
[bar]	[°C]	[°C]	[bar]	
1	100	101,5	1,1	1,1
2	120	148,3	4,5	2,3
3	134	184,5	11	3,7
4	144	166,0	7	1,8
5	152	191,1	13	2,6
6	159	185,5	11	1,8
7	165	222,9	25	3,6

- Eine weitere Reaktion (III) von **Wasserdampf mit MgO** ist erwartbar, dabei wird eine höhere Reaktionsenthalpie freigesetzt. Limitierend wirkt hier der zur Verfügung stehende Wasserdampf.

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

Durch die stöchiometrische Einwaage des vorgelegten Wassers, wird bei vollständiger Reaktion am Ende des Versuches das Wasser bzw. der Wasserdampf verbraucht sein.

Dadurch ergibt sich folgendes:

- Im Zuge einer Verdampfung muss auch der Systemdruck im Reaktor ansteigen, solange nicht reagierter Wasserdampf vorhanden ist, wie in Abbildung 4-90 dargestellt.
- Ein Indikator für die Verdampfung sind die gemessenen Maximaltemperaturen, welche die Siedepunkte der jeweiligen Systemdrücke teils erheblich überschreiten (siehe Tabelle 4-23).
- Nach dem Verbrauch des Wasserdampfes, durch die Hydrationsreaktion, muss der Systemdruck wieder sinken.
- Aus den Erkenntnissen der Druckversuche mit flüssigem Wasser aus Abbildung 4-88, und **des, mit Materialanalysen, gemessenen vollständigen Umsatzes**, lässt sich ein vollständiger Verbrauch der Wasservorlage ableiten.

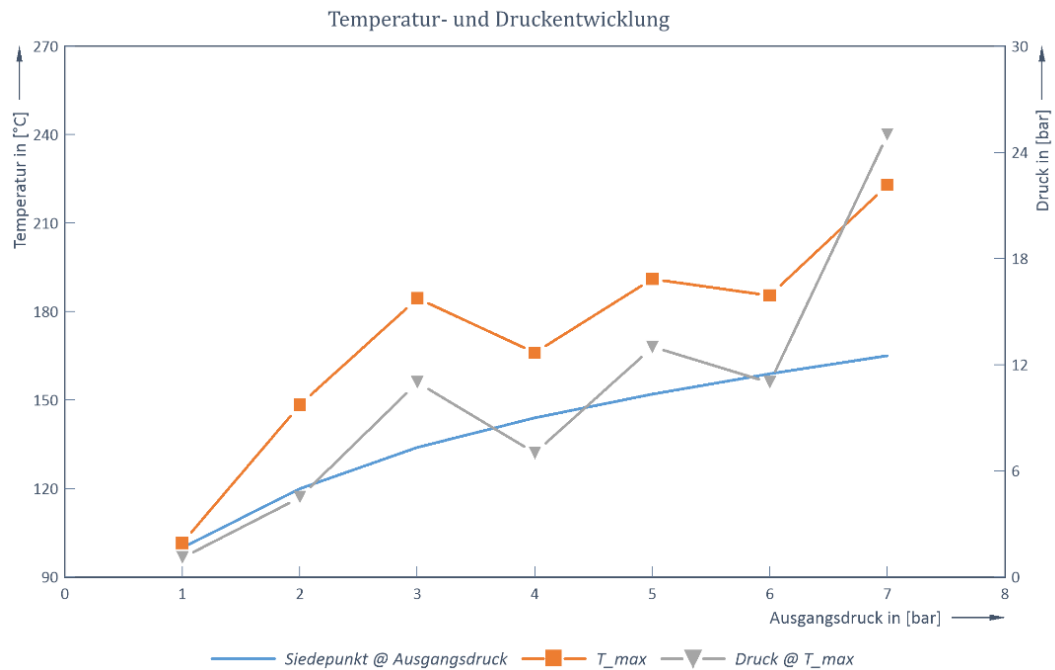


Abbildung 4-90: theoretischer Druck bei gemessener Maximaltemperatur

- Inwiefern die **Umsatzrate** von MgO mit Wasser bzw. Wasserdampf abnimmt bzw. die Verdampfungsrage zunimmt, **ist nicht quantifizierbar**, es lässt sich jedoch aufgrund der Abnahme der Steigung von einer Reduktion der Reaktionsgeschwindigkeit ausgehen.
- Ab dem **Temperaturmaximum** ist das Verhältnis Reaktion zu Abkühlung zugunsten der Abkühlung verschoben.
 - o Die Abkühlung kann durch Oberflächenverluste, Wasserdampfaustritt oder Verdampfung geschehen
- Anschließend endet vermutlich die MgO-Hydrationsreaktion, und somit auch die Energiefreisetzung, und damit ist Phase 2 abgeschlossen.

Zusammenfassend aus den obigen Überlegungen können folgende Thesen entwickelt werden:

- Das eingewogene Material hat vollständig reagiert.
- **Ab dem Siedepunkt tritt eine Verlangsamung der Reaktion** und somit des Temperaturanstieges ein, ob der Wasserdampf limitierend für die weitere Reaktion ist oder ob die Dampf-fest Reaktion von MgO langsamer abläuft, lässt sich nicht eindeutig feststellen.
- Aufgrund der fehlenden Druckmessung sind die vorangegangenen Überlegungen als eine Hypothese zu werten.

Hypothese 2: höhere Reaktionsgeschwindigkeit der **dampf-fest** Reaktion

Am Ende der Phase 1 ist ein drastischer Wechsel der Temperaturanstiegsrate zu sehen. Mit folgenden Annahmen, könnte aber auch die Dampf-fest Reaktion als schneller gegenüber der fest-flüssig Reaktion bewertet werden:

Annahmen:

- Der Siedepunkte ist bereits am Ende der Phase 1 (**vor** dem vertikalen Knick bei Sekunde 30) erreicht, aber aufgrund der Trägheit des Sensors wird die Messung verzögert, und somit kann dies nicht sofort erfasst werden.
Dann würde, aufgrund der Verdampfung, der Druckanstieg bereits zu diesem Zeitpunkt eintreten, (siehe Abbildung 4-88).
- Weiters wird der gesamte entstehende Wasserdampf bei der Reaktion verbraucht (kein entweichen). Somit hätte, am Ende des Versuchszeitraumes, nach Verdampfung und Reaktion, **der Druck wieder den Ausgangszustand erreicht**, (siehe Abbildung 4-91).

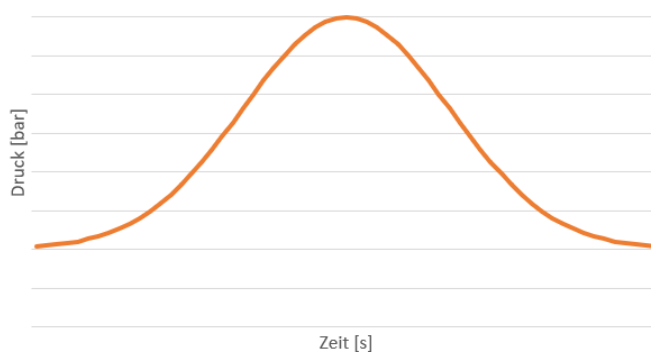


Abbildung 4-91: Hypothese 2: schematischer Druckverlauf

Schlussfolgerung:

- Aufgrund der attestierten **Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit**, überlagern sich die Temperatur und Druckeffekte zu einem annähernd vertikalen Temperaturanstieg.

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

- Ab dem Wendepunkt oben, wird der Wasserdampfanteil geringer, und somit fällt der Druck und auch die Reaktionsgeschwindigkeit, bis schließlich der Endumsatz und das Temperaturmaximum erreicht ist.
- Anschließend tritt eine langsame Abkühlung ein.

Fazit und abschließende Bewertung:

- **Hypothese 1** geht davon aus, dass die Reaktionsgeschwindigkeit im flüssig-fest Regime die schnellere ist, und auch den annähernd vertikalen Temperaturanstieg verursacht.
- Hingegen schreibt **Hypothese 2** die höhere Reaktionsgeschwindigkeit der Dampf-fest Reaktion zu, und diese verursacht den schnellen Temperaturanstieg, welcher nur Zeit versetzt gemessen werden kann.
- Aufgrund des eher moderaten Temperaturanstieges in den ersten 30 Sekunden und dem schnellen Ansprechverhalten der Temperaturmessung beim anfänglichen Wassereintritt (Temperaturknick nach unten) in Sekunde 5, gilt die **Hypothese 1 als die Wahrscheinlichere**.

Phase 3: Abkühlung

Es beginnt die Phase, in der die Wärmeübertragung nach außen dominierend wirkt und freigewordene Reaktionsenthalpie über die Reaktorwand die sensible Wärme nach außen in die Thermalölkühlung abgibt. Eine Temperaturabnahme im Inneren wird aufgrund der Abkühlung über die Reaktorwand sichtbar.

4.9.1.5 Weitere Einflussfaktoren der Wärmefreisetzung

Da weder die Kühlung des Reaktors über die Oberfläche, die Verdampfung noch das chemische Gleichgewicht für die große Differenz zwischen Temperaturhub und Reaktionsenthalpie verantwortlich sind, müssen noch andere Effekte wirksam sein:

Gemessene Umsatzrate

Auf Basis der Zyklenversuche in Abschnitt 4.9.2 (Tabelle 4-25 und Tabelle 4-26), wird davon ausgegangen, dass die zur Reaktion gebrachten Edukte einen Umsatz > 90 % erreichen. In diesen Versuchen wurden, über mehrere Zyklen, die Edukte vor der Reaktion und die Produkte nach der Reaktion nach einer Trocknung verwogen. Dabei konnte festgestellt werden, dass, anhand der Massenänderung, ein vollständiger Umsatz erfolgt sein muss. Das kann wie folgt interpretiert werden: Jedenfalls bei der Entnahme aus dem Reaktor ist die Hydratation der Magnesia erfolgt, wie schnell sie stattgefunden hat, ist daraus nicht ersichtlich.

Wärmekapazität der Apparatur

Abschließend folgt die Bewertung der Wärmekapazität des Reaktors. Der Aufbau des Doppelrohrreaktors ist dem Glasreaktormodell aus 4.6.3 ähnlich.

Unter der Annahme, dass sich nur das innenliegende Rohr mit der Schüttung miterwärmt, muss die Wärmekapazität der Stahlwand mitberechnet werden. Die anderen Bauteile wie

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

Vorschweißflansche und Blindflansche am Boden und Deckel des Reaktors werden für diese Abschätzung nicht bewertet.

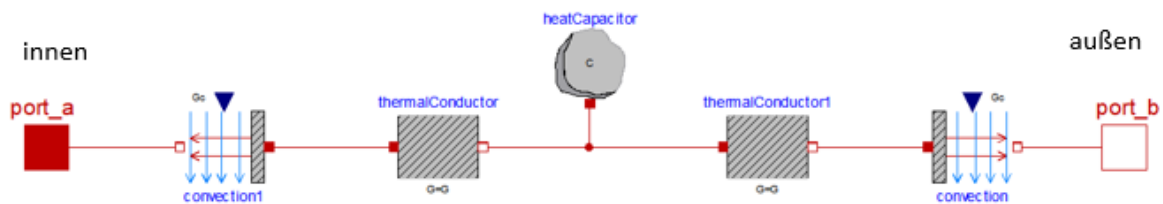


Abbildung 4-92: Modell Druckreaktor (vereinfacht)

Für die Berechnung der sensiblen Wärme wird eine Ausgangstemperatur, aufgrund der Vorwärmung des Thermalölbades, von 80 °C festgelegt. In Tabelle 4-24 ist dabei eine Wärmekapazität von 60,9 kJ für das innenliegende Rohr zu entnehmen, wenn dieses sich, während der Reaktion, von 80 °C ausgehend um 60 K erwärmt.

Tabelle 4-24: Wärmekapazität des Druckreaktors

Bauteil			Masse [kg]	Q [kJ]
Blindflansch	EN1092-1	DN50 PN40	3,2	91,6
Blindflansch	EN1092-1	DN50 PN40	3,2	91,6
Vorschweißflansch	EN1092-1	DN50 PN40	2,8	80,7
Vorschweißflansch	EN1092-1	DN50 PN40	2,8	80,7
Rohr	dl=60,3 s=3,6 h=375mm		2,1	60,9
Summe			14,2	405,5
cp			0,477	kJ/kg.K
dT			60	K

Im Vergleich zu Tabelle 4-18, können die auftretenden Wärmekapazitäten des Reaktors (z.B.: 60 kJ des Rohres), den fehlenden Betrag des vollständigen Umsatzes, zu der gemessenen Reaktionswärme von 38 kJ, erklären.

Eine Abhilfe für eine genauere Beurteilung könnte hier nur eine Temperaturmessung im Rücklauf des Thermalölkreises liefern. Um ähnlich wie in Kapitel 4.6.4 und Abbildung 4-57 eine äußere Energiebilanz über den Kühlkreislauf zu rechnen.

4.9.1.6 Zusammenfassung der Versuchsauswertung

Da die Ergebnisse nicht eindeutig sind, bleibt eine vollständige Interpretation der Ergebnisse ausständig. Man erkennt eine Überlagerung mehrerer Effekte wie die spontane Wärmeaufnahme des Reaktors, die Verdampfung, die Oberflächenverluste, nicht reagiertes Edukt und eine unvollständige Durchmischung.

4.9.2 Druckversuche zur Zyklenstabilität

In der 2. Versuchskampagne wurde auf Basis der bereits durchgeführten Versuche bei 80 °C, um die Vorwärmreihen bei 30, 100 und 150 °C erweitert. Zusätzlich wurden bei der 100 °C – Reihe, 2 Zykletests bei 1 und bei 4 bar durchgeführt, um das Verhalten des Materials bezüglich Alterung und Reaktionsfähigkeit zu untersuchen.

4.9.2.1 Druckversuche bei 30 °C

Die Versuchsreihe, mit einer Vorwärmung auf 30 °C, ist weitgehend den Erwartungen treu geblieben: Bei geringen Umgebungstemperaturen ist die Reaktionsgeschwindigkeit zu langsam bzw. die Kühlleistung zu hoch, um in ein günstiges Reaktionsregime zu gelangen, bei der die Reaktion spontan abliefe.

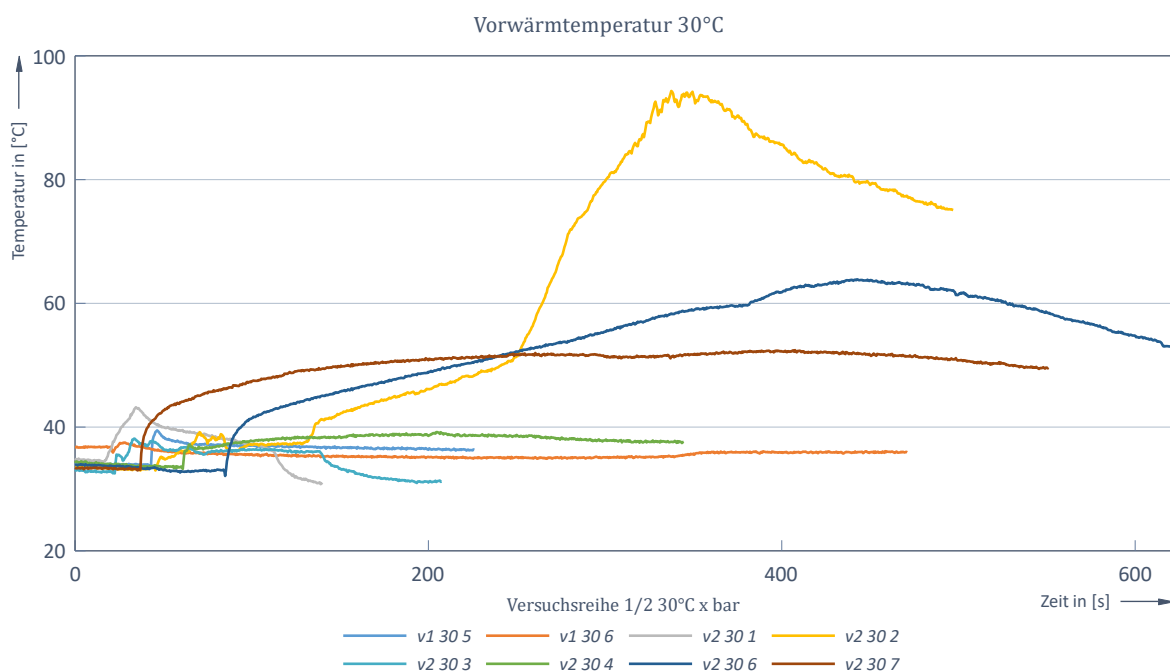


Abbildung 4-93: Temperaturverlauf bei 30°C Vorwärmtemperatur

Es bleibt die Frage, welche Bedingungen müssen herrschen, um wie in Abbildung 4-93 bei 2 bar Systemdruck sichtbar, die Reaktion bei 50 °C in eine schnelle Reaktion transformiert. Eine mögliche Erklärung wäre eine „Hot-Spot“-Bildung, in einem schlecht durchmischten Bereich, wie man es aus Aktivkohle-Schüttungen (RAUPENSTRAUCH, POSCH und STAUDINGER, 1994) kennt. Dabei wirkt die Schüttung isolierend, und somit wird der Bereich nicht durch Wand oder Material gekühlt, und eine höhere Temperatur, als durch das Thermoelement gemessen (da ebenfalls isoliert), kann erreicht werden.

Jedenfalls konnte dieser Temperaturhub in den weiteren Versuchen dieser Versuchsreihe (siehe Abbildung 4-93) nicht reproduziert werden. Wenn gleich hier der Ansatz, wie in 4.9.1.1 und Formel 4-6 beschrieben, aufgrund der langsam ablaufenden Reaktion bzw. des Temperaturanstieges nicht anwendbar erscheint, wird in Abbildung 4-94 ein Vergleich der Umsätze dargestellt. Es können, bis auf die nicht reproduzierbare Ausnahme, keine

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

Umsatzraten basierend auf einer schnellen Reaktion > 10 % festgestellt werden. Dadurch ist eine Speicharentladung bei Umgebungstemperatur ohne entsprechende Vorwärmung nicht darstellbar.

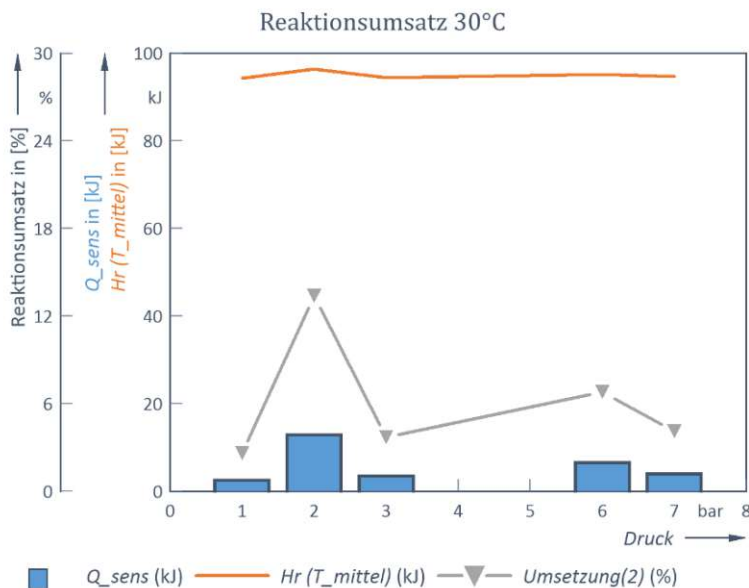


Abbildung 4-94: Vergleich der freigesetzten Wärme zur theoretischen Reaktionsenthalpie bei 30 °C

4.9.2.2 Druckversuche bei 100 °C

In der ersten Phase konnten die Maximaltemperaturen von der 80 °C-Reihe nicht erreicht werden, obwohl der Anstieg der Temperaturen in einer ähnlichen Geschwindigkeit erfolgte (Abbildung 4-95).

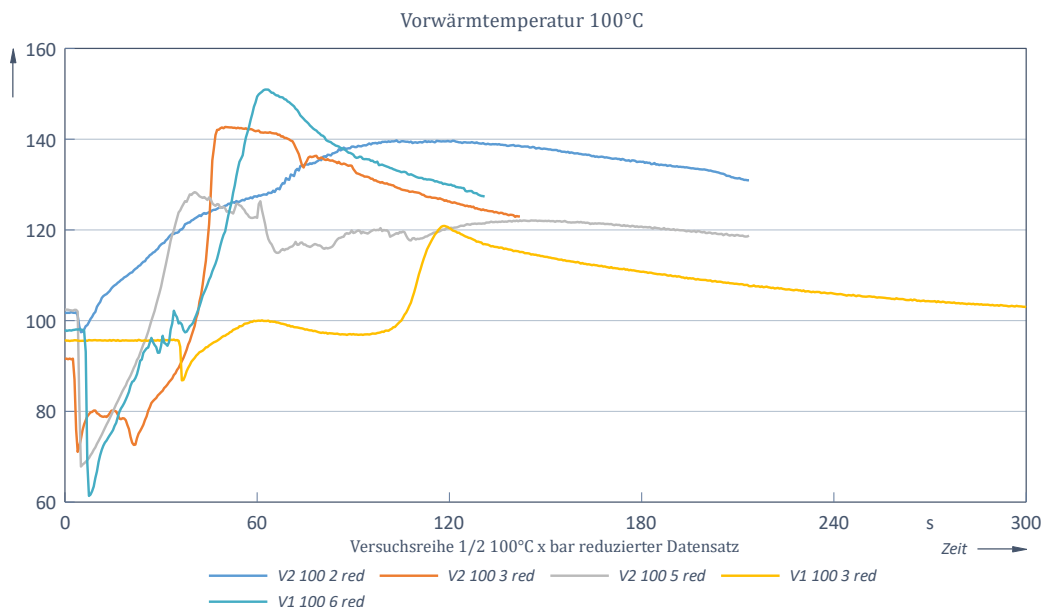


Abbildung 4-95: Temperaturverlauf der 100 °C – Versuchsreihe

Es fällt auf, dass durch das Einmischen des Hydrationswassers die Temperatur in der Schüttung um ca. 40 K sinkt, bevor das MgO zu reagieren beginnt, und die Temperatur über die

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

Vorwärmtemperatur steigt. Ähnlich den 80 °C-Kurven erreicht die Temperatur nach kurzer Zeit ein Plateau, von welchem es schnell wieder absinkt.

Zu erklären sind die geringeren Temperaturhübe, nur zum Teil, mit einer schlechter werdenden Dichtung im Reaktorkopf. Diese wurde durch das ständige Wechseln der Materialien und Öffnen des Reaktorkopfes in Mitleidenschaft gezogen. Wie weiter unten, in 4.9.2.5, erläutert wird, konnte ein positiver Trend von steigender Zykluszahl zur Maximaltemperatur gezeigt werden. In Abbildung 4-96 wird vorab gezeigt, wie bei den Zyklenversuchen von 1 und 4 bar im Zyklus 3 und 4 (#3 und #4), ein deutlich höherer Temperaturanstieg als im ersten Zyklus (#1) zu sehen war. Später wird erläutert, dass die Reaktionsfähigkeit des Eduktes über die Zyklusanzahl zunimmt und die Maximaltemperatur steigt.

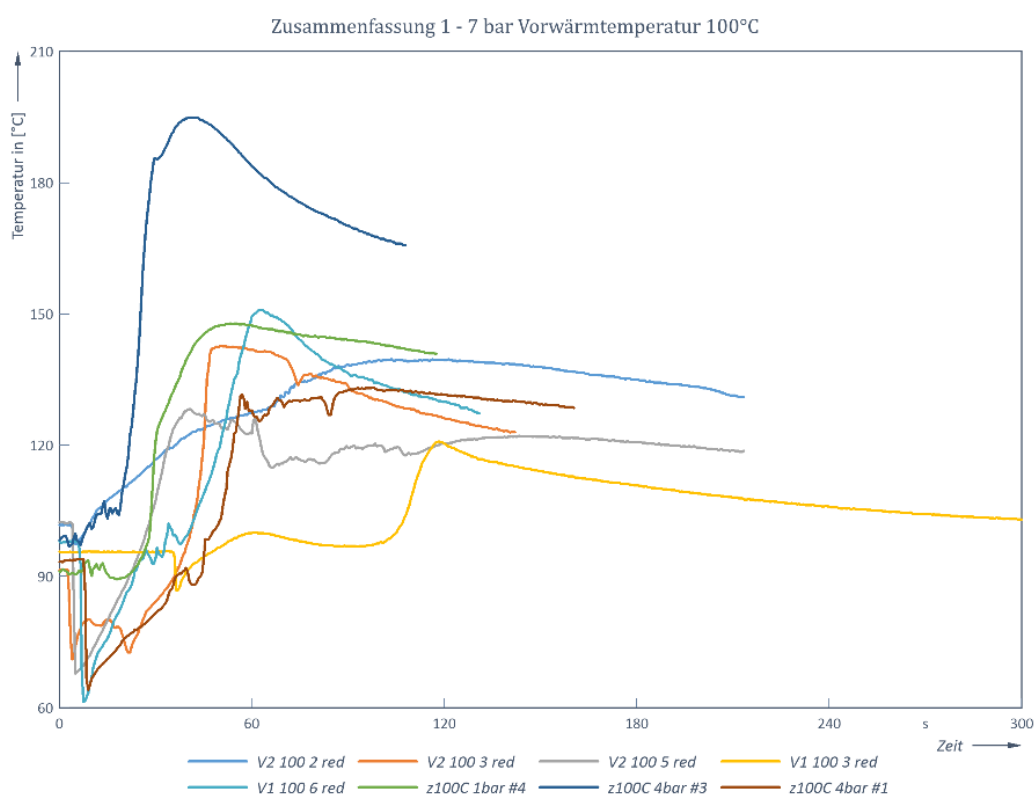


Abbildung 4-96: Temperaturverlauf der 100°C – Versuchsreihe, mit zusätzlichen Kurven des Zyklenversuches

Es reduziert sich, wie man am Versuch „z100 4bar #3“ erkennen kann, die Aktivierungszeit nach der Abkühlphase, gleichzeitig steigt der Gradient der Temperaturzunahme und letztendlich resultieren beide Verbesserungen in einer wesentlich höheren Maximaltemperatur.

Es müssen somit Effekte während der Hydratation bzw. der Dehydratation auftreten, welche die Reaktionseigenschaften wesentlich verbessern (siehe 3.4.3 und (Gravogl et al., 2018)). Diese Effekte beruhen vermutlich auf einer Verbesserung der Oberflächen-Eigenschaften.

Auch im Vergleich der messbaren Wärmefreisetzung ist diese Versuchsreihe, mit < 20 % theoretischen Reaktionsumsatz, mit der 80 °C-Versuchsreihe nicht vergleichbar (siehe Abbildung 4-97). Welche Gründe hierfür verantwortlich sind kann nicht eruiert werden.

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

Naheliegender sind neben den Druckverhältnissen und der schlechter werdenden Dichtung auch eine Änderungen in der Charakteristik des Ausgangsmaterials, welches aus einer anderen Charge bestand.

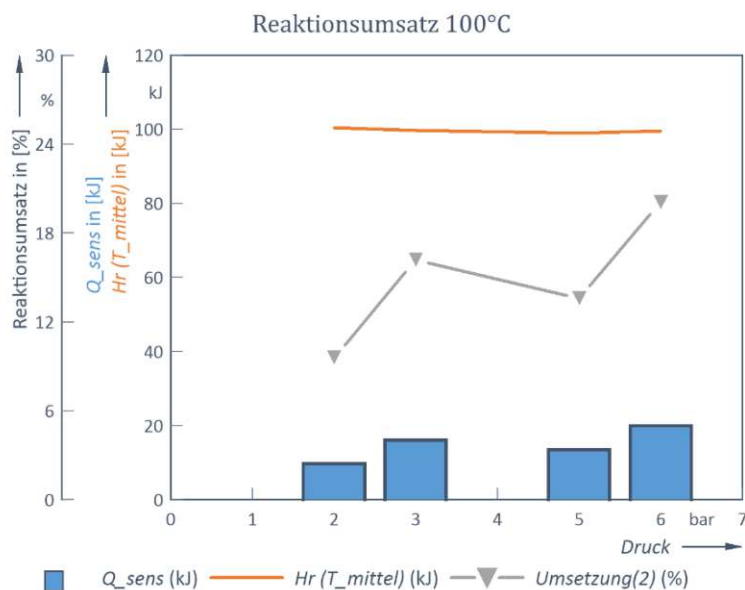


Abbildung 4-97: Vergleich der sensiblen Wärme zur theoretischen Reaktionsenthalpie bei 100 °C

4.9.2.3 Druckversuche bei 150 °C

Der Vollständigkeit halber werden auch die Ergebnisse der 150 °C Versuchsreihe noch dargestellt, diese blieben deutlich unter den Erwartungen. Es wurde sichtbar, dass die Einmischung, von nicht vorgewärmtem Wasser, hier am deutlichsten zu einer Verfälschung der Messergebnisse führt.

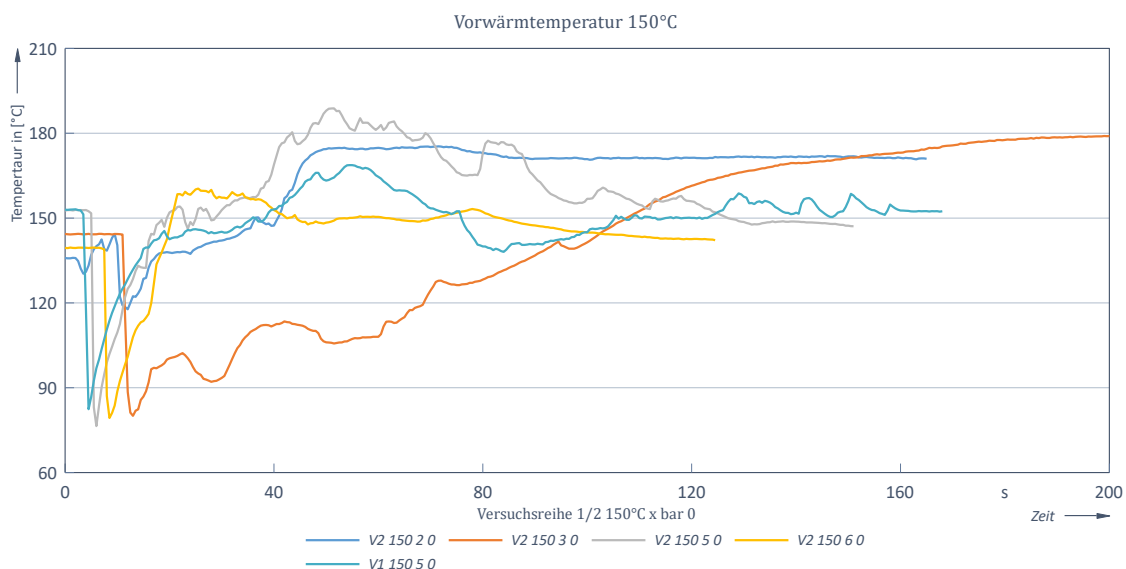


Abbildung 4-98: Temperaturverlauf der 150 °C – Versuchsreihe

Die starke Kühlung des Einmischvorganges, zu Beginn des Versuches, führt, wie in Abbildung 4-98 ersichtlich, zu einem Absinken der Systemtemperatur von $\Delta T > -50$ K. Ebenso ist hier bei Systemdrücken unterhalb von 5 bar aufgrund der fehlenden Druckmessung das

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

Reaktionsregime nicht erkennbar. Es ist davon auszugehen, dass die Versuche bei < 5 bar als Gasphasen-Versuche geschahen. Um die Verdampfung des Wassers bei einer Vorwärmtemperatur von 150 °C zu verhindern, ist ein Systemdruck von > 5 bar notwendig, welcher aufgrund der fehlenden Messung nicht nachgewiesen werden kann.

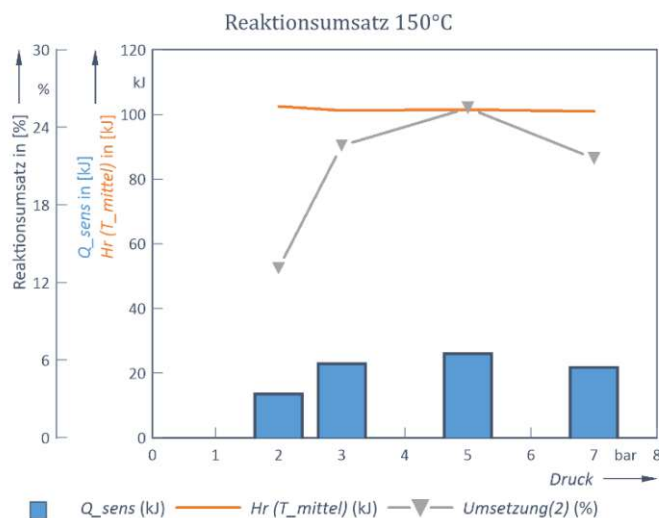


Abbildung 4-99: Vergleich der sensiblen Wärme zur theoretischen Reaktionsenthalpie bei 150°C

Aufgrund der hohen Temperatursprünge von der Minimaltemperatur zur Maximaltemperatur erscheint die freigesetzte Wärme im Vergleich zu den anderen Versuchen hoch (siehe Abbildung 4-99). Wobei auch hier der Reaktionsumsatz deutlich unter den 35 % aus dem 80 °C – Versuch bleibt.

4.9.2.4 Zusammenfassung Druckversuche

In Abbildung 4-100 werden die Temperaturkurven aller oben beschriebenen Versuchsreihen in einem Diagramm vergleichend dargestellt. Erkennbar ist, dass bei den Versuchen der Versuchsreihe 2 (30 / 100 / 150 °C) bei einigen Versuchen ein ähnlicher Temperaturhub gemessen wurde, (siehe schwarze Pfeile).

Im Gegensatz sind bei der Versuchsreihe 1 (80 °C Vorwärmtemperatur) höhere Temperatursprünge ersichtlich. Die absolute Zeit der x-Achse ist in diesem Diagramm irrelevant, sie dient dem Verschieben der Versuchsreihen zur besseren Vergleichbarkeit. Die relative Zeit (sprich die Versuchsdauer) hingegen ist die tatsächlich gemessene, dabei fällt auch auf, dass die Versuche der 80 °C-Versuchsreihe deutlicher schneller abliefen als die Versuche der Versuchsreihe 2 (30 / 100 / 150 °C).

Eine eindeutige Tendenz ist beim Vergleich der Umsatzraten der Versuche 30 / 100 / 150 °C zu erkennen, wie in Abbildung 4-101 gezeigt, steigt mit zunehmender Vorwärmtemperatur auch die errechnete Umsatzrate.

Für eine bessere Vergleichbarkeit wäre eine Reaktionswasservorwärmung unumgänglich, da nur so die Kühleffekte des Wassereintrittes vermieden werden könnten.

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

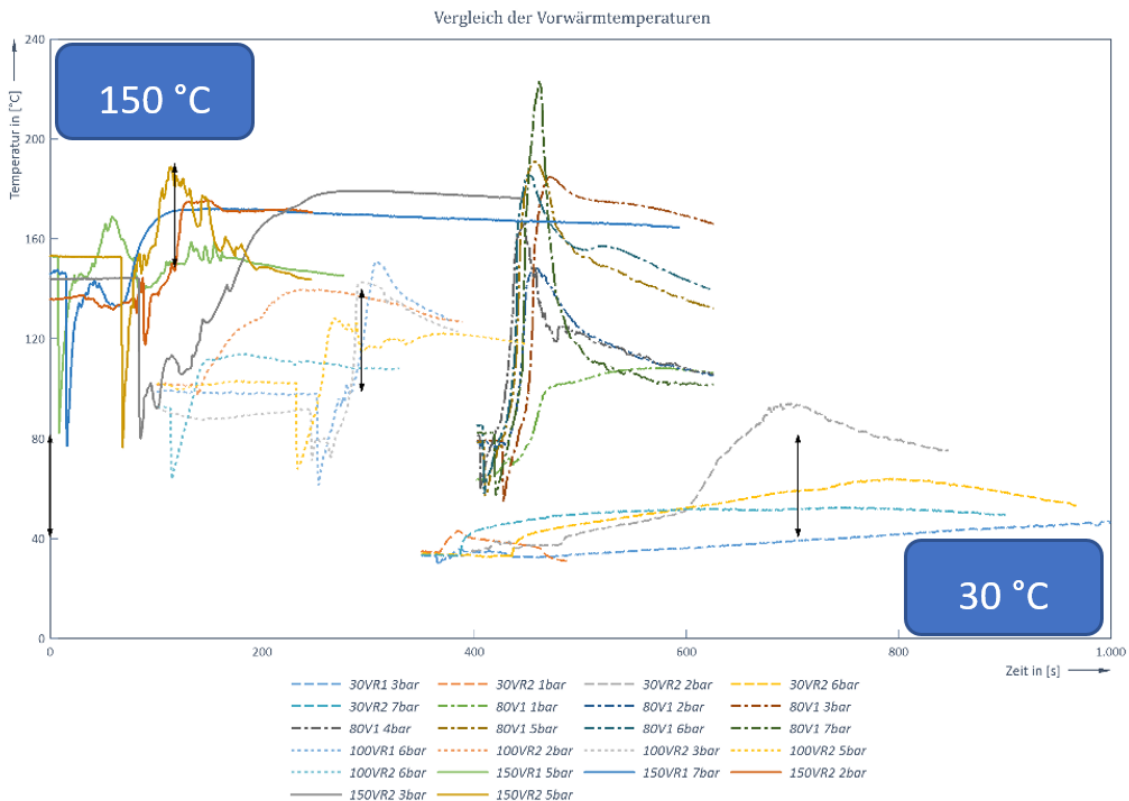


Abbildung 4-100: Vergleich der Temperaturkurven aller Versuchsreihen 30 / 80 / 100 / 150 °C

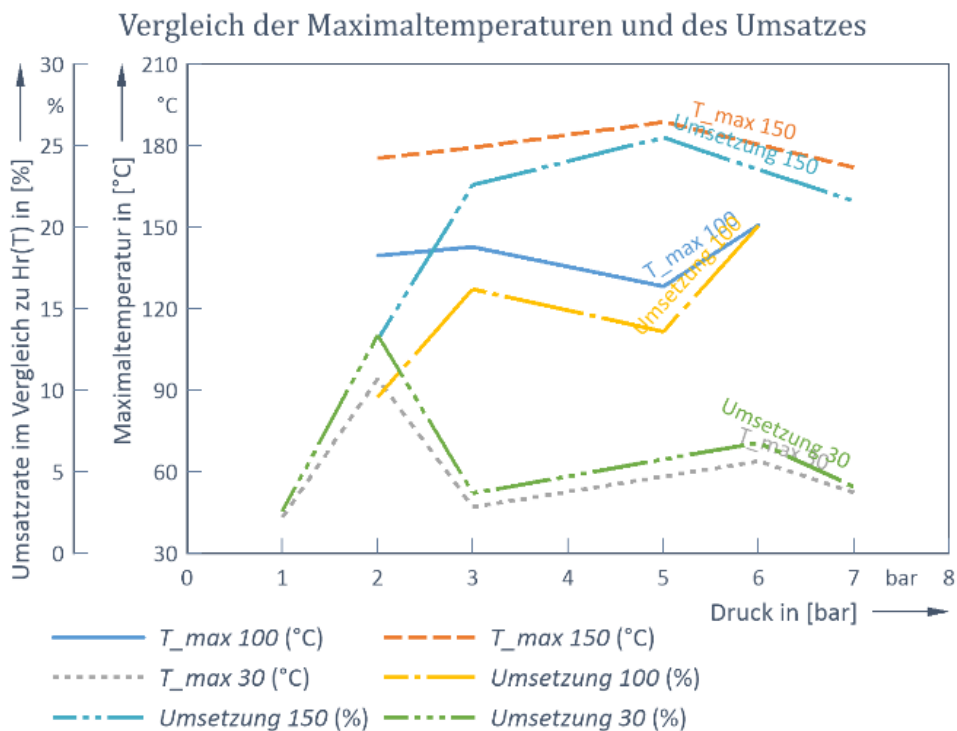


Abbildung 4-101: Vergleich der Umsatzraten 30 / 100 / 150 °C

4.9.2.5 Auswertung der Zyklenversuche bei 100 °C Vorwärmtemperatur

Die Zyklenversuche dienen dem Verständnis der Materialalterung und der, daraus resultierenden, Effekte auf die Speicher- und Entladekapazität. Dafür wurden in 2 Versuchsreihen je 6 Zyklen durchgeführt.

Die 2 Versuchsreihen sollten jeweils nach dem 2., 4. und 6. Brennvorgang (Dehydration im Muffelofen) eine Rückstellprobe für die Oberflächen- und Reaktionsanalyse liefern. Zudem wurde während der Hydrationsversuche, welche gleich wie die oben beschriebenen Versuche im Druckreaktor abliefen, ebenso die Temperaturkurven aufgezeichnet und ausgewertet.

Zyklusversuch 1 bar

In Tabelle 4-25 und Tabelle 4-26 werden die gravimetrischen Daten der Versuchsreihen aufgelistet. Dabei ist anzumerken, da nach jedem Hydrationsversuch das Reaktionsprodukt aus dem Reaktor für die Dehydration entnommen werden musste, hier das anteilmäßig meiste Material „verloren“ wurde. So ist der Hauptgrund für die „Differenz Reaktion“ zwischen Einwaage MgO – vor der Reaktion – und Rückwaage Mg(OH)₂ – nach der Reaktion – zu erklären. Diese Tabellen sind von links nach rechts und von oben nach unten zu lesen.

1. Zeile: Es wurden 146 g Mg(OH)₂ eingewogen und gebrannt, nach dem Brennen hätten 100,9 g MgO vorliegen müssen welches dem Moläquivalent von 146 g Mg(OH)₂ entspricht. Tatsächlich wurden 102 g gewogen, somit wurde 98 % des Hydroxides zu Magnesia umgesetzt. Es trat kein Verlust auf und es wurde nichts für Analysen rückgestellt. Für die Hydratation, in der nächste Zeile, stehen 102 g zur Verfügung. Dafür wird 45,6 g Wasser benötigt.
2. Zeile: nach der Reaktion wurden 146 g erwartet, tatsächlich konnten nur 135 g rückverwogen werden. Die Abnahme lässt sich durch eine nicht restlose Entleerung, Verluste beim Umfüllen und einen nicht vollständigen Umsatz erklären. Es fehlen somit 8 % der erwarteten Masse. Daraus würde eine Masse nach der Dehydration von 93,3 g erwartet tatsächlich wurden 94,6 g gewogen und somit eine Reaktion von 97 % Umsatz errechnet. Durch den hohen Umsatz ist auch ein Rückschluss auf die Differenz Reaktion von 8 % möglich. Es handelt sich um tatsächliche Verluste und keine Reaktionsverluste, da in diesem Fall nach der Dehydration wieder die ursprüngliche Menge erwartet werden würde. In der Spalte Verlust wird der Verlauf des Materialverlustes der gesamten Zyklenreihe dokumentiert. Nach Abzug der Rückstellprobe von 3 g, sind 91,6 g Magnesia für den nächsten Zyklus und die Hydratation bereit, welche 41 g Wasser für ein stöchiometrisches Verhältnis benötigen.
3. Zeile bis 6. Zeile: gleiches Schema

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

Tabelle 4-25: Zyklenversuche 100 °C @ 1 bar

Zyklenversuche 100°C bei 1 bar																		
Zyklus	Reaktion	nach Reaktion - Vorliegen als Mg(OH)2					nach dem Brennen - Vorliegen als MgO						für die Reaktion nötiges Wasser		Brenn- vorgänge			
		berechnet		Rückwaage		Differenz Reaktion	berechnet		Einwaage	Umsatz	Verlust an Material	Abzug für Analyse	für die Reaktion			berechnet		
#	#	g	mol	g	mol		g	mol	g	%	g	g	g	mol	g	mol	#	
Zyklus 1	Einwaage	146	2,5	146			100,9	2,5	102,0	98%	0%		102,0	2,5	45,6	2,5	nach Brennen 1	
Zyklus 2	nach Reaktion 1	146,0	2,5	135,0	2,3	-8%	93,3	2,3	94,6	97%	-7%	-3	91,6	2,3	41,0	2,3	nach Brennen 2	
Zyklus 3	nach Reaktion 2	132,6	2,3	124,0	2,1	-6%	85,7	2,1	87,0	97%	-15%		87,0	2,2	38,9	2,2	nach Brennen 3	
Zyklus 4	nach Reaktion 3	125,9	2,2	111,5	1,9	-11%	77,0	1,9	84,2	79%	-17%	-3	81,2	2,0	36,3	2,0	nach Brennen 4	
Zyklus 5	nach Reaktion 4	117,5	2,0	113,7	1,9	-3%	78,5	1,9	79,8	97%	-22%		79,8	2,0	35,6	2,0	nach Brennen 5	
Zyklus 6	nach Reaktion 5	115,4	2,0	103,7	1,8	-10%	71,7	1,8	76,4	85%	-25%	-3	73,4	1,9	34,2	1,9	nach Brennen 6	
													Gesamtreduktion		28,6 g			
													Verlust ohne Analyse		19,6 g			

In Zyklus 4 und 6 lässt sich eine hohe Differenz der Rückwaage zur berechneten Massenzunahme (-11 und -10 %) feststellen, jedoch auch ein niedriger Dehydrationsumsatz (von 79 und 85%). In diesen beiden Fällen, wurde wie oben beschrieben und anders als bei den restlichen Zyklen, bei der Hydratation ein nicht vollständiger Umsatz erreicht. Das zeigt sich auch in Abbildung 4-102, darin, dass die sonst steigende Maximaltemperatur im 6. Zyklus (nach Reaktion 5 - #5), diese erheblich geringer ausfällt als erwartet.

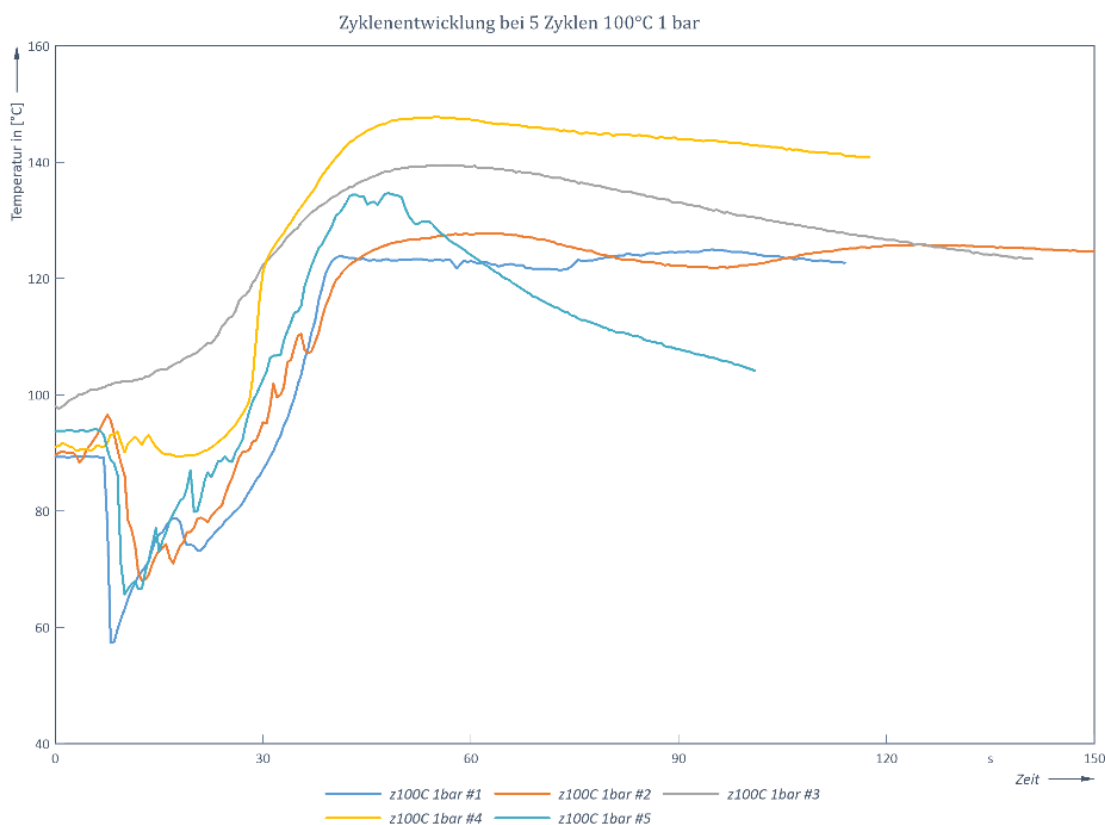


Abbildung 4-102: Entwicklung der Temperatur während der Zyklenversuche bei 1 bar Systemdruck (die Nummerierung entspricht der Spalte Reaktion # inTabelle 4-25)

Zyklusversuch 4 bar

Im Zyklenversuch bei 4 bar, dargestellt in Tabelle 4-26, zeigt sich ein ähnliches Bild, wobei die Dehydrationsumsätze etwas geringer sind als in Tabelle 4-25. Es konnte nur im Zyklus #3 eine vollständige Dehydratation erreicht werden. Diese vollständige Umsetzung wirkte sich auch

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

umgehend auf die Hydrationskurve des Zyklus #4 / nach Reaktion 3 #3 aus. Wie in Abbildung 4-103 ersichtlich wird, ist die Kurve #3, jene mit der etwas höheren erwarteten Maximaltemperatur.

Tabelle 4-26: Zyklenversuche 100 °C @ 4 bar

Zyklenversuche 100°C bei 4 bar																
Zyklus #	Reaktion #	nach Reaktion - Vorliegen als Mg(OH)2				Differenz Reaktion	nach dem Brennen - Vorliegen als MgO					für die Reaktion nötiges Wasser		Brennvorgänge #		
		berechnet		Rückwaage			berechnet		Einwaage	Umsatz	Verlust an Material	Abzug für Analyse	für die Reaktion		berechnet	
		g	mol	g	mol	g	mol	g	%	g	g	g	mol	g	mol	
Zyklus 1	Einwaage	150	2,6	150		103,7	2,6	105,9	95%	0%	-2	103,9	2,6	47,3	2,6	nach Brennen 1
Zyklus 2	nach Reaktion 1	150	2,6	126,75	2,2	87,6	2,2	96,5	77%	-9%		96,5	2,4	43,1	2,4	nach Brennen 2
Zyklus 3	nach Reaktion 2	140	2,4	133,47	2,3	92,2	2,3	92,3	100%	-13%		92,3	2,3	41,2	2,3	nach Brennen 3
Zyklus 4	nach Reaktion 3	134	2,3	121,21	2,1	83,8	2,1	89,0	86%	-16%	-3	86,0	2,1	38,4	2,1	nach Brennen 4
Zyklus 5	nach Reaktion 4	124	2,1	113,34	1,9	78,3	1,9	84,7	82%	-20%		84,7	2,1	37,9	2,1	nach Brennen 5
Zyklus 6	nach Reaktion 5	123	2,1	109,53	1,9	75,7	1,9	82,1	81%	-22%		79,1	2,0	36,7	2,0	nach Brennen 6
												Gesamtreduktion		26,8 g		
												Verlust ohne Analyse		18,8 g		

Temperaturverläufe

Zur großen Überraschung konnte, während der Zyklenversuche, trotz abnehmender Reaktionsmasse eine Steigerung der Maximaltemperatur von Zyklus zu Zyklus beobachtet werden. In Abbildung 4-102 ist eine geringe Steigung bei 1 bar ersichtlich, wobei bis auf Zyklus #5 ein eindeutiger Trend zu einer höheren Maximaltemperatur erkennbar ist. Interessanterweise ist bei Zyklus #3 und #4 kein Temperaturabfall bei der Wassereindüsung feststellbar, dadurch ergaben sich die höchsten Maximaltemperaturen, jedoch nicht die höchsten Temperaturhübe, und somit auch nicht die höchste Wärmefreisetzung.

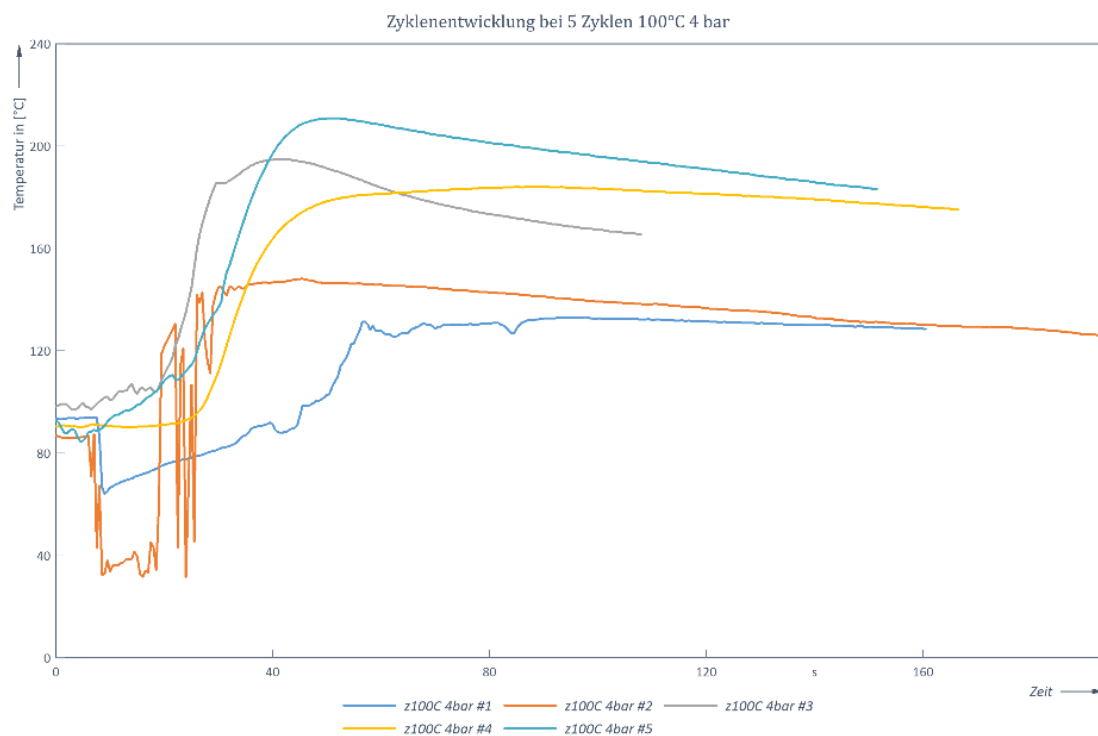


Abbildung 4-103: Entwicklung der Temperatur während der Zyklenversuche bei 4 bar Systemdruck (die Nummerierung entspricht der Spalte Reaktion # in Tabelle 4-26)

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

Dieser Effekt könnte durch eine schnellere Reaktion, bessere Durchmischung oder langsamere Wassereinbringung erklärt werden. Dass die Reaktionen generell je Zyklus schneller werden, lässt sich anfangs vermuten, wird aber durch den Versuch #5 nicht bestätigt.

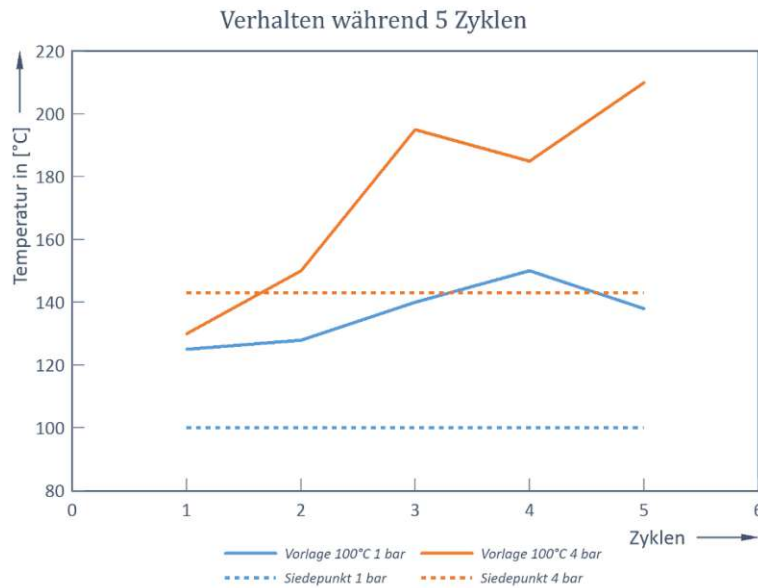


Abbildung 4-104: Übersicht der Maximaltemperaturen der Versuchsreihen

Einen wesentlich deutlicheren Anstieg der Maximaltemperatur kann man aus den Daten der Versuchsreihe bei 4 bar Anfangsdruck in Abbildung 4-103 erkennen. Auch hier lief der Zyklus #3, #4 und #5 ohne den Temperaturabfall der Wassereindüsung ab und ermöglichte hohe Maximaltemperaturen. Bei den Zyklen 1 und 2 kam es konstruktionsbedingt zu einem Stocken des Rührers.

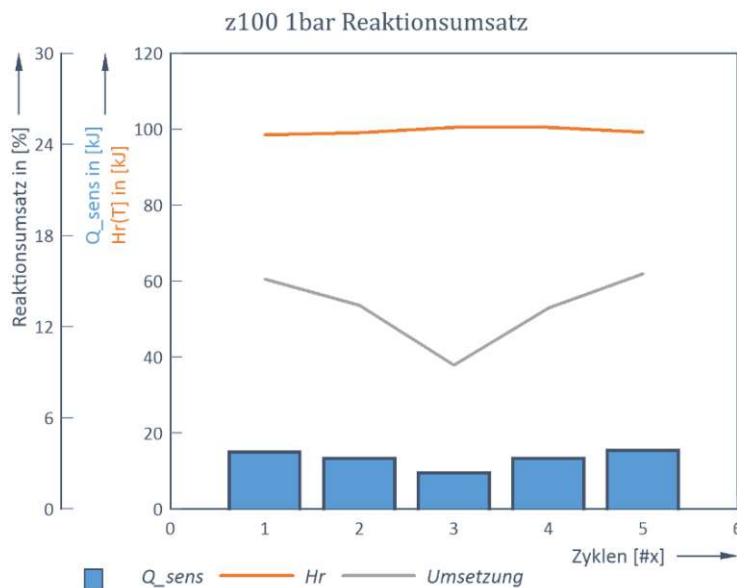


Abbildung 4-105: Reaktionsumsatz der Zyklenversuche bei 1 bar

Es war eine Änderung der Korngröße, hin zu einem größeren Partikeldurchmesser, mit der steigenden Anzahl der Zyklen, erkennbar, und damit einhergehend auch eine bessere

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

Rührbarkeit. Um das Verhalten der Maximaltemperaturen zu verdeutlichen, wurden in Abbildung 4-104 die Werte der beiden Versuchsreihen über der Zyklenzahl dargestellt, und mit der Siedetemperatur verglichen.

Im Gegensatz zu den Versuchen bei Umgebungsdruck, ist der Zyklusversuch bei 4 bar mit einem deutlich höheren Temperaturanstieg gemessen worden.

Im nächsten Absatz wird der Einfluss der Maximaltemperaturen auf den Reaktionsumsatz analysiert.

Reaktionsumsatz

Unter dem oben gewählten Ansatz, den Umsatz über die freigesetzte Energie bzw. über die Temperaturerhöhung zu bestimmen, ist das, in Abbildung 4-105 ersichtliche, relativ gleichmäßige Ergebnis erklärbar. Der fehlende Temperaturabfall in Zyklus 3 und 4 kann durch die Maximaltemperatur nicht ausgeglichen werden. Es bleibt ein konstanter Umsatz von 12-16 %.

Die Versuche bei 4 bar zeigen einen höheren Reaktionsumsatz von 16-29 %, wobei eine steigende Tendenz zur Zyklenzahl erkennbar ist. Zusammenfassend stellt sich, aus dem Vergleich der Temperaturkurven sowie des Reaktionsumsatzes, dar, dass die Reaktionsfähigkeit von MgO, bei höheren Drücken, besser ausgebildet ist als bei Umgebungsdruck.

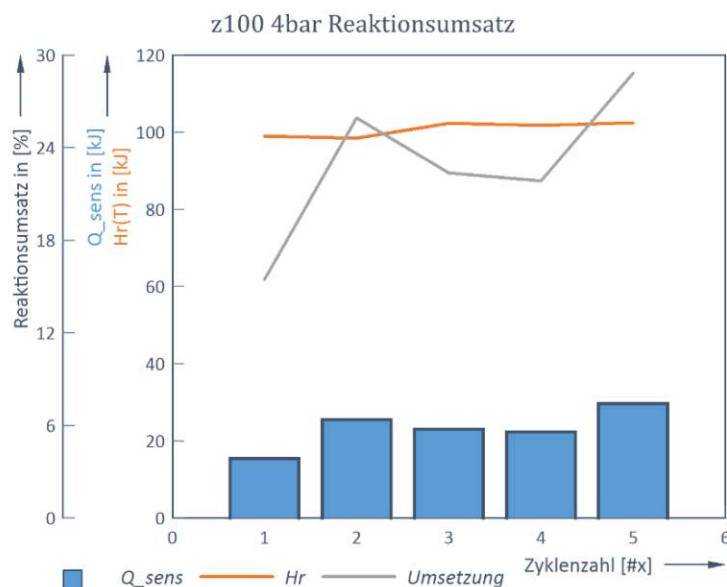


Abbildung 4-106: Reaktionsumsatz der Zyklusversuche bei 4 bar

Diese deutlichen Temperaturanstiege und die verbesserten Eigenschaften mit steigender Zykluszahl, ließen einige Fragen aufkommen:

1. Welcher Effekt verursacht die besser werdenden Reaktionsergebnisse (Oberfläche, Wasseranteil bei Massenabnahme, Strukturänderung)?
2. Warum kommen die Ergebnisse mit steigender Zykluszahl, den Ergebnissen der 80 °C-Versuchen näher (welcher Materialvorbereitung bedarf es)?

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

3. Wie weit ist dieser Trend fortsetzbar, gibt es ein oberes Limit?
4. Tritt eine chemische Änderung auf? Ist das eine Verunreinigung durch das Wasser denkbar?
 - Mögliche Kalzium-Einbindung, bzw. Eisen-Einbindung durch die Reaktion mit Leitungswasser, (siehe (Müller et al., 2018))
 - Knoll und Kato berichten über eine Deaktivierung (Kato, Nakahata und Yoshizawa, 1999, Kato, Kobayashi und Yoshizawa, /3, Christian Knoll, 2017)

Analysen zur Reaktionsfähigkeit

Um das Materialverhalten während der Versuche zu dokumentieren, wurde nach 1, 4 und 6 Zyklen mittels BET- und Zitrattests versucht, die Eigenschaften der Schüttung zu dokumentieren.

Während der BET-Test auf die Änderung der inneren Oberfläche der Schüttung abzielt, sollte der Zitrat-Test die generelle Reaktionsfähigkeit des Materials nachweisen.

Der Zitrat-Test beruht auf (van der Merwe, Strydom und Botha, 2004), sie beschreibt in der Literatur, dass dieser Test für die Charakterisierung der Reaktivität von MgO verwendet wird. Dabei werden 2 g MgO in 100 ml einer 0,4 N Zitronensäure eingerührt, die Zeit, die der ebenfalls hinzugegebene Phenolphthalein-Indikator zum Umschlag von weiß auf violett benötigt, gilt als Neutralisationszeit und gibt die erwähnte Auskunft über die Reaktivität des Magnesiumoxides.

Dabei werden folgende 4 Fälle unterschieden:

Tabelle 4-27: MgO Reaktivität nach Zitrat-Test

Reaktivität MgO	Neutralisationszeit
Dead-burnt MgO	> 900 sek
Low reactivity	> 600 sek
Medium reactivity	180 – 300 sek
High reactivity	< 60 sek

Die Ergebnisse des Zitrat-Tests der Zyklenversuche ergeben, dass der verwendete Kauster zu Beginn höchst reaktiv mit 6 sek. Neutralisationszeit war (Abbildung 4-107) und in beiden Versuchsreihen mit voranschreitenden Zyklen die charakteristische Reaktionszeit höher, und somit im Sinne des Zitrat-Tests die Reaktivität des verwendeten Materials bei 1 und 4 bar schlechter wurde, wobei es sich noch immer um hoch reaktives MgO handelte.

Dieses merkwürdige Ergebnis, welches aufgrund der Versuche und der Maximaltemperatur, anders erwartet wurde, konnte durch eine anschließende BET-Analyse (nach DIN ISO 9277) ebenfalls bestätigt werden. Bei der 4 bar-Versuchsreihe reduzierte sich die BET-Oberfläche innerhalb von 6 Zyklen um ca. 18 %.

4. Magnesiumsystem - Experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

Somit können mittels der beiden Analysen, ein negativer Einfluss der Oberflächenveränderung auf die Reaktivität attestiert werden, und weiters müssen andere Effekte als die Oberfläche für die Zunahme der Maximaltemperaturen / Energieausbeute verantwortlich gemacht werden, welche zusätzlich noch die Oberflächen- und Reaktivitätsverluste kompensieren, (siehe 3.4.4).

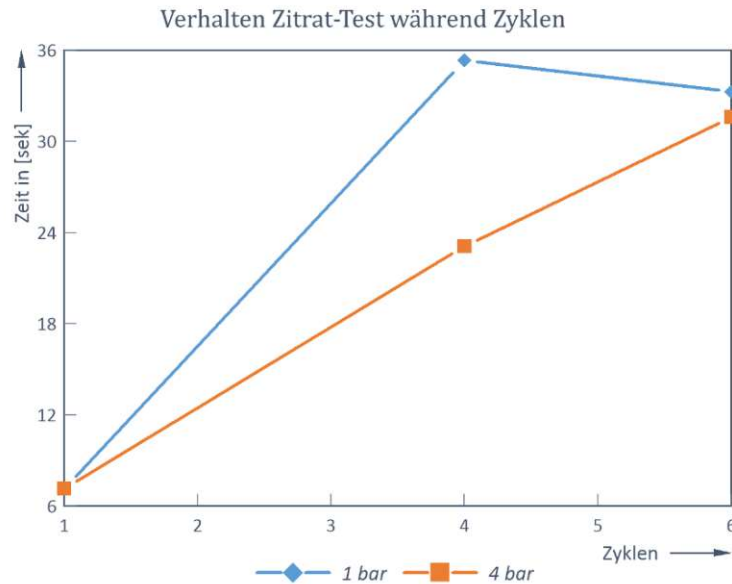


Abbildung 4-107: Ergebnisse des Zitrattests

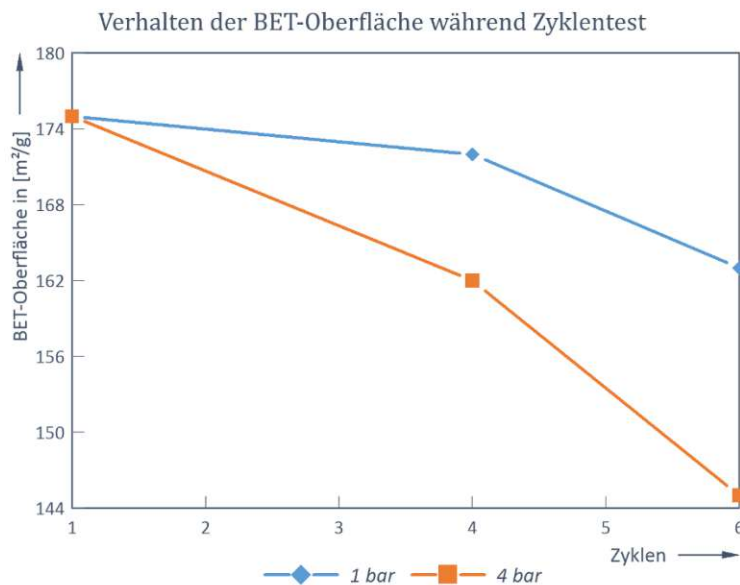


Abbildung 4-108: BET-Analyse der Zyklenversuche

Strukturänderung

Aus den Zyklenversuchen ist ebenfalls bekannt, dass die Körner optisch „leichter, gröber und scharfkantiger“ werden. Das soll bedeuten, dass die Schüttdichte aufgrund der größeren Körnung ab- und die Rieselfähigkeit zunimmt. Jedoch wurden im Zuge dieser Analysen keine SEM- bzw. Korngrößenanalysen durchgeführt.

4.9.3 Fazit

Es konnte gezeigt werden, dass mit den fest-flüssig Versuchen sehr schnelle Reaktionen und hohe Umsätze erreichbar sind. Dabei begünstigt die Vorwärmtemperatur die Reaktionsgeschwindigkeit, vor allem unter 80 °C Vorwärmung sind keine schnellen Reaktionen sichtbar und der Systemdruck hat einen wesentlichen Einfluss auf die erzielbare Maximaltemperatur und den Reaktionsumsatz der Hydratation von MgO.

Einen weiteren positiven Einfluss hat die mehrmalige Verwendung des Materials auf die Energiefreisetzung, wie es scheint spielt dieser Effekt bei höheren Drücken, eine wesentlichere Rolle als bei Atmosphärendruck.

Nicht vollständig geklärt werden konnte:

1. Welche Effekte, im Detail, einen wesentlichen Beitrag zur Umsetzung lieferten, es ist nach wie vor der Unterschied in den Versuchen bei 80 °C und jenen bei 100 °C und 150 °C nicht nachvollziehbar.
2. Inwiefern die Strukturänderung und die Farbänderung des Materials die Eigenschaften des Magnesiumoxides auf die Reaktionsfähigkeit beeinflusst.
3. Welche Maximaldrücke erreicht werden konnten.
4. Ob die Reaktion in ausschließlichen Flüssigregime stattfand oder ob auch ein Anteil Gasphasen unentdeckt mitwirkte.

5. Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Frage der optimalen Verwendung von MgO als thermochemischer Speicher. Dabei galt es Reaktoren im Labormaßstab für die Bestimmung der Eigenschaften zu entwerfen, zu bauen und zu betreiben und entsprechende MgO-Materialien zu finden und zu testen und die optimalen Bedingungen für einen zum Einsatz kommenden Reaktor zu finden.

Das Ziel war es, Umstände zu finden bei denen das theoretisch vielversprechende MgO sinnvoll als Abwärmespeicher nutzbar wird. Dazu wurde es, aus den Vorüberlegungen heraus, unverzichtbar Versuchsstände zu entwerfen mit denen anders als in der TGA, die Reaktion in einem, an ein Festbett angenäherten, Reaktor nachzustellen.

Diese Mikroreaktoren wurden gebaut, um das reale Verhalten der Schüttung besser als in den Standardmethoden zu bewerten. Dafür wurden im Laufe des Projektes Versuchsstände für die **Dampf-Fest Reaktion (Wasserdampf-MgO)** und für die **Flüssig-Fest Reaktion (Wasser-MgO)** entwickelt und verglichen.

5.1. Theoretische Betrachtung

Die anfängliche, optimistische und vielversprechende Einschätzung über Magnesiumoxid und die Nutzbarmachung von industrieller Abwärme, wurde im Laufe der Arbeit eingeschränkt. Anfangs wurden folgende Eigenschaften gesehen:

- Geringe Kosten für einen in hohem Ausmaß verfügbaren Grundstoff,
- Reaktionstemperatur < 400 °C,
- Einfacher Reaktionsmechanismus,
- Ähnlich dem Kalklöschen.

Nach näherer Betrachtung wurden die Randbedingungen deutlicher. Vor allem die Reaktionskinetik des Magnesiumalöschens war stark unter den Erwartungen geblieben, egal ob die Reaktion im Dampf- oder im Wasserregime ablief. Es musste somit eine Materialaktivierung vorgenommen werden und zusätzlich die Umgebung für eine erhöhte Umsatzrate gefunden werden.

Auch wurde in den Energiebilanzen über das Speichern und Entladen sichtbar, dass nur wer ein gutes Konzept für die sensible Energie des Speicherns und Entladens, sowie für die latente Energie des entstehenden Wasserdampfes beim Beladen hat, das Potential der thermochemischen Speicherung voll ausnutzen kann.

Dabei können chemisch (langfristig) nur etwa 52 % der Reaktionsenthalpie der Einspeicherung für die Entladung bei 80 °C genutzt werden (siehe Abbildung 5-1).

Daraus ist ersichtlich, dass auch bei TCS, ähnlich wie bei Power-to-X, eine Wirkungsgraddebatte geführt werden muss, und je nach Abwärmequelle und Umgebungsbedingungen unterschiedliche Konzepte sinnvoll sein können.

5. Zusammenfassung

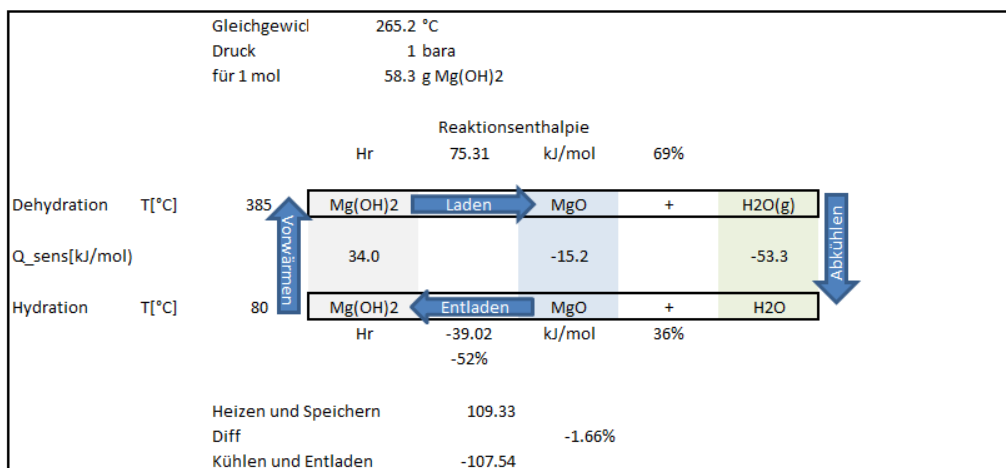


Abbildung 5-1: Bilanz MgO-Speicherzyklus

5.2. Optimierung Magnesia

Die Modifizierungsmöglichkeiten zur Optimierung des Speicherverhaltens von Magnesia sind reichlich und komplex. Einige davon konnten in dieser Arbeit und den darauffolgenden Veröffentlichungen betrachtet werden.

Es wurden Versuche bei verschiedenen Brenn- bzw. Regenerationstemperaturen durchgeführt, weiters wurde das Herstellungsverfahren beleuchtet:

- Magnesia aus Magnesit
- Magnesia aus Brucit (aus Meerwasser gefälltes oder aus gebranntem Magnesit und anschließend gelöscht)
- Magnesia aus Magnesium-Oxalat

Die Auswirkungen der dadurch entstandenen spezifischen Oberfläche und der Korn- und Kristallitgrößen wurden beleuchtet (siehe 3.4.1). Anschließend wurden die Auswirkungen der Reinheit bzw. durch eine Dotierung untersucht. Dabei wurden natürliche Magnesitquellen mit Eisen- und Calziumeinlagerungen mit einer synthetischen Ca-Dotierung verglichen, und ein teils erheblicher Einfluss auf die Kinetik und Zyklenstabilität konnte nachgewiesen werden (siehe 3.4.3, 3.4.5 und 3.4.2).

Eine wesentliche Erkenntnis auf die Reaktionsfähigkeit durch die Struktur konnte nachgewiesen werden, dabei wurde eine hexagonale Grundstruktur aus brucitstämmiger Magnesia als vorteilhaft entdeckt.

Bei den Zyklenversuchen (siehe 3.4.3 und 4.9.2) konnte eine Aktivierung der Magnesia über die Zyklen erkannt werden, bei gleichzeitiger Reduktion der Kristallitgröße (siehe 3.4.4).

Zusammenfassend ließen sich 4 Stufen zur Optimierung der Kinetik identifizieren (siehe 3.4.5.3 und Abbildung 5-2):

- 1.) Kalziniertes Material (Brucit / Magnesit) im Bereich von: $0 \div 1e-4 \text{ s}^{-1}$
- 2.) Optimierung durch die Vorbehandlung im Bereich von: $1 \div 2e-4 \text{ s}^{-1}$
- 3.) Optimierung durch Dotierung im Bereich von: $2 \div 3e-4 \text{ s}^{-1}$

5. Zusammenfassung

4.) Optimierung des Stoffüberganges im Bereich von: $3 \div 4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

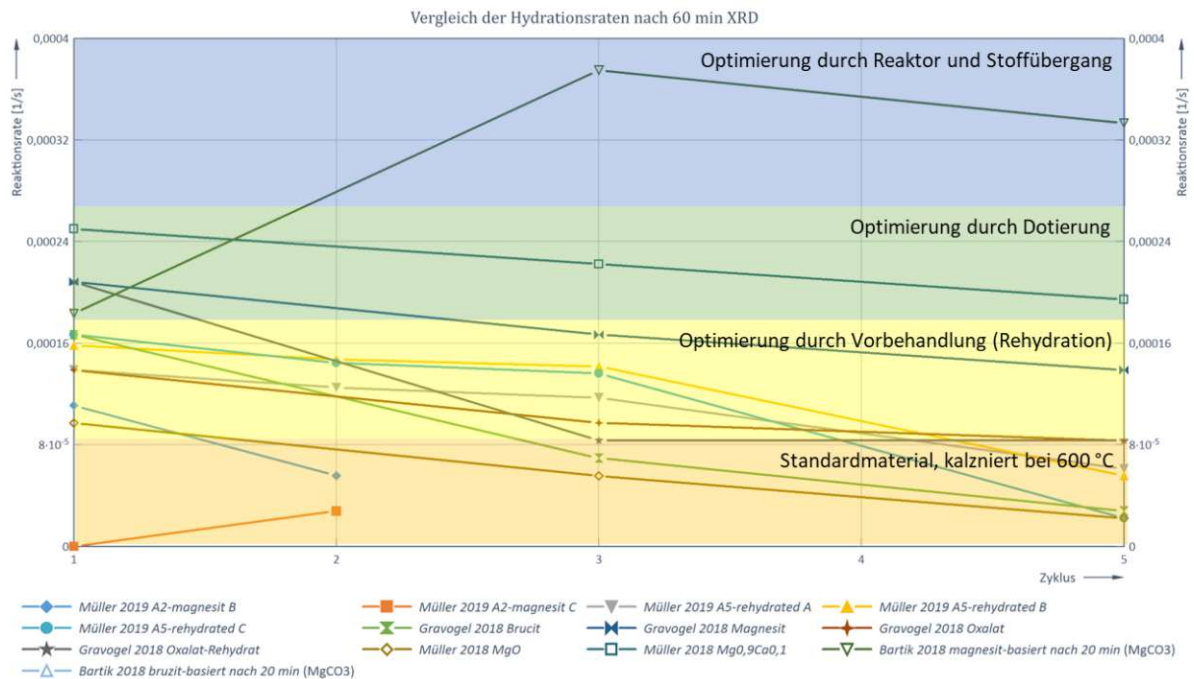


Abbildung 5-2: Vergleich der Hydrationsraten

5.3. Reaktoren und Versuche

Anfängliche Versuche konnten keine schnellen Reaktionen in einen fest-flüssig Regime nachweisen, somit wurde nach besseren Vorversuchen auf eine Reaktion von Wasserdampf und Magnesia gesetzt. Die ersten Versuche waren als Festbett konzipiert, und sollten, in einem 100 g-Maßstab, die Reaktionsverläufe unterschiedlicher Magnesiapulver aufzeichnen.

Aufgrund des geringen Durchflusses und des hohen Oberflächen-zu-Volumen Verhältnisses, waren die Herausforderungen im richtigen Aufbau des Versuches, um die gewünschten Temperaturen einstellen zu können, und Kondensation zu vermeiden. Dafür benötigte es mehrerer Versuchskonzepte, um schlussendlich ein zufriedenstellendes Ergebnis zu erhalten.

Der Aufbau als Festbettreaktor, angelehnt an eine TGA, bereitete unerwartete Komplikationen, da durch die geringe mittlere Korngröße und die enge Korngrößenverteilung, ein sogenannter „Channeling“-Effekt zu sehen war, welcher zu einer inhomogenen Durchströmung der Schüttung führte. Infolgedessen konnte weder die gesamte Schüttung aktiviert werden, noch das Potential der Reaktionsenthalpie ausgeschöpft werden. Abhilfe hätte hier eine Granulation der Materialien geschafft, dazu hätte es weiterer Arbeitspakete hinsichtlich Pulverdesign benötigt.

Erkenntnisse für Versuchsaufbauten im Labormaßstab:

Für einen Versuchsaufbau müssen in der Planungsphase folgende Dinge beantwortet werden können:

- Ist der Wärmeverlust aufgrund der Oberfläche beherrschbar?

5. Zusammenfassung

- Kann die Beeinflussung des Messsignals, während der Wägeversuche als klein oder reproduzierbar erachtet werden? (Dichteänderung, Momenteintrag durch Verbindungsstellen)
- Was bewirken Dichteänderung und thermische Ausdehnung während des Versuches aufgrund der Temperaturschwankungen?
- Ist das System durch einen einfachen und reproduzierbaren Versuch kalibrierbar?
- Können die erwarteten Temperaturänderungen beim Eintritt- und Austritt genau genug gemessen werden um anschließend eine belastbare Energiebilanzierung zu erstellen?
 - o Es sind kostenintensive kalibrierte PT100 nötig, meist aufgrund der trägen Reaktion und somit der geringen auftretenden Temperaturdifferenzen.

Parallel wurde weiter an Reaktoren und Versuchsaufbauten für die fest-flüssig Reaktion gearbeitet. Die ersten Versuche in einem Doppelmantel-Glasreaktor blieben dabei erfolglos, ebenso erste Optimierungsversuche mit Zitronensäure und Reaktionen mit Alkoholaten (Methanol und Ethanol).

Der **Umstieg von drucklosen Reaktionen auf Überdruck in Kombination mit MgO-Kauster** brachte im zweiten Ansatz schließlich die gewünschten Ergebnisse. Dabei wurde anfänglich ein handelsüblicher Laborautoklav verwendet, welcher anschließend durch einen beheizbaren Doppelmantel-Reaktor, inklusive Rührapparat und Messtechnik, abgelöst wurde.

Die Reaktionen mit vorgewärmtem Wasser und Reaktor verliefen, sehr viel schneller als jene bei Raumtemperatur, womit auch die anfängliche negativen Versuchsergebnisse mit flüssigem Wasser erklärbar wurden. Als Problem bei der Bilanzierung der Versuche stellte sich die nicht quantifizierbare Verdampfung und die Wärmekapazität des Mantels heraus.

Die Zyklenversuche entwickelten über 6 Zyklen eine höher werdende Maximaltemperatur und laut dem Citrat-Test eine geringere Reaktivität.

Bei den Reaktionen mit flüssigem Wasser, ist darauf zu achten, dass dieses nicht überstöchiometrisch hinzugegeben wird, da ansonsten die entstehende Masse eine betonartige Substanz entwickelt.

5.4. Erkenntnisse aus den Versuchen

Schlussendlich muss eine pessimistische Bewertung des $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ – Systems ausgestellt werden, aufgrund :

- Eines schwierig nutzbaren Potentials,
- eines hohen apparativen Aufwand, für eine Feststoffreaktion mit Befeuchtung, Wärmevershub und Kondensationsanlage,
- einer schlussendlich geringen Speicherkapazität im Vergleich zu fossilen Energieträgern.
- Die Abwärme kann für die Reaktionswärme nur bis zu einer Temperatur $> 250\text{ °C}$ genutzt werden.
- Die Entladung erfolgt bei geringen Temperaturen $< 200\text{ °C}$, das heißt der Exergieanteil reduziert sich.
- Das Material hat sich in den Zyklenversuchen ständig verändert, es konnte noch kein stabiler Punkt erreicht werden.

6. Anhang

6.1. Stoffdatenberechnung

Anbei handelt es sich um die Koeffizienten der Shomate-Gleichungen, welche in Kapitel 2.1.1 verwendet werden.

Tabelle 6-1: Stoffdaten aus (NIST) Chemistry Webbook

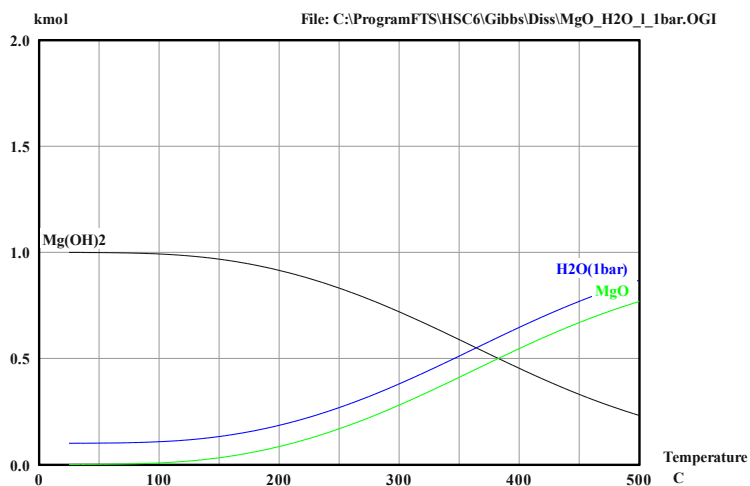
	MgO	Mg(OH) ₂	CaO	Ca(OH) ₂	H ₂ O(g)
Temperatur (K)	298 - 3105	298 - 1000	298 - 3200	298 - 1000	500 - 1700
A	47,25995	84,9034	49,95403	130,8253	30,09
B	5,68162	74,44005	4,88792	-82,69216	6,83
C	-0,87267	-68,92805	-0,35206	122,769	6,79
D	0,10430	26,63242	0,04619	-50,3921	-2,53
E	-1,05396	-2,174907	-0,82510	-2,513146	0,08
F	-619,13160	-960,0439	-652,97180	-1030,841	-250,88
G	76,46176	134,3269	92,56096	247,1857	223,40
H	-601,24080	-924,664	-635,08940	-986,0851	-241,83

6.2. Gleichgewichtsplots in Abhängigkeit zur Temperatur

In Kapitel 4.9.1.2 wird der Einfluss des chemischen Gleichgewichtes auf den Reaktionsumsatz untersucht, hier werden die detaillierten Diagramme zu oben dargestellt.

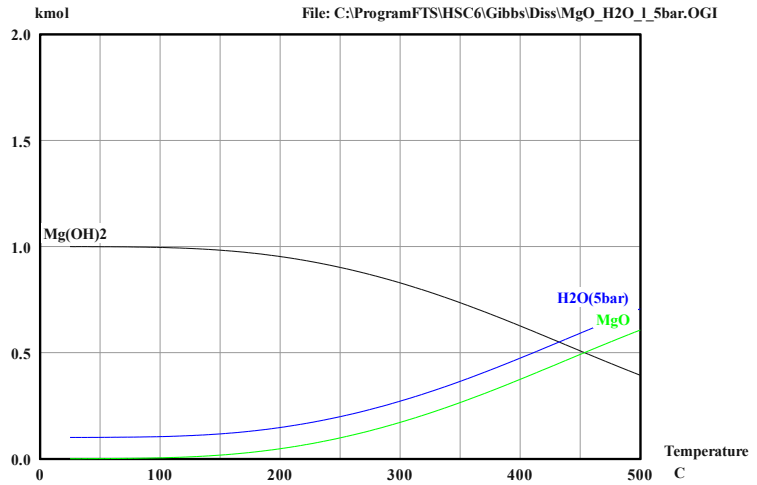
Gleichgewichtsplot $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Mg(OH)}_2$ für **flüssiges** Wasser (Quelle: HSC 6.1)

1 bar flüssig

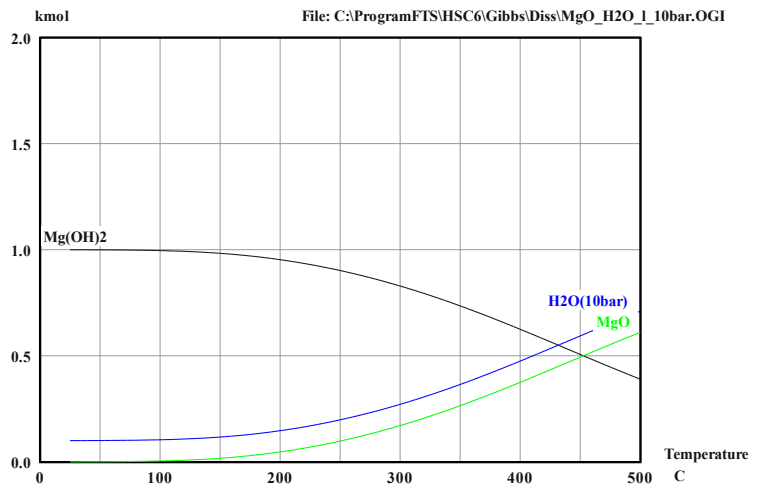


6. Anhang

5 bar flüssig

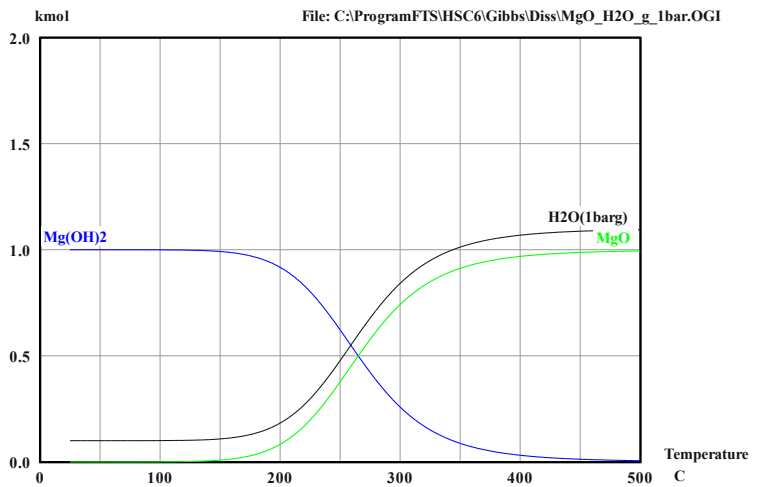


10 bar flüssig



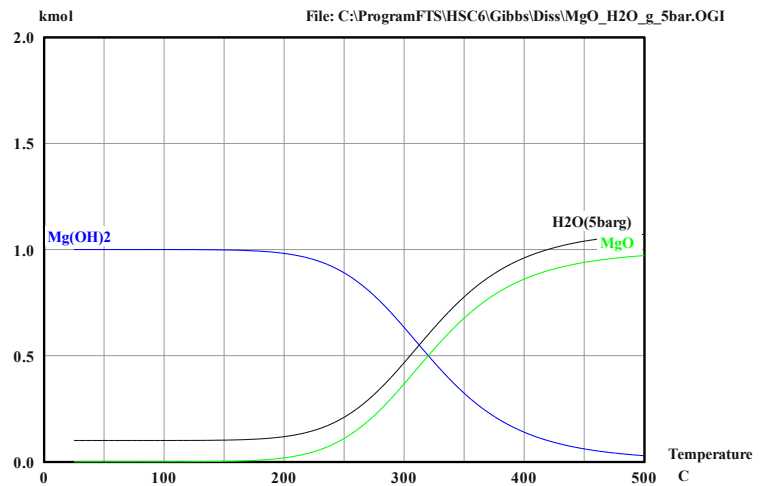
Gleichgewichtsplot $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \leftrightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$ für **dampfförmiges** Wasser (Quelle: HSC 6.1)

1 bar Dampf

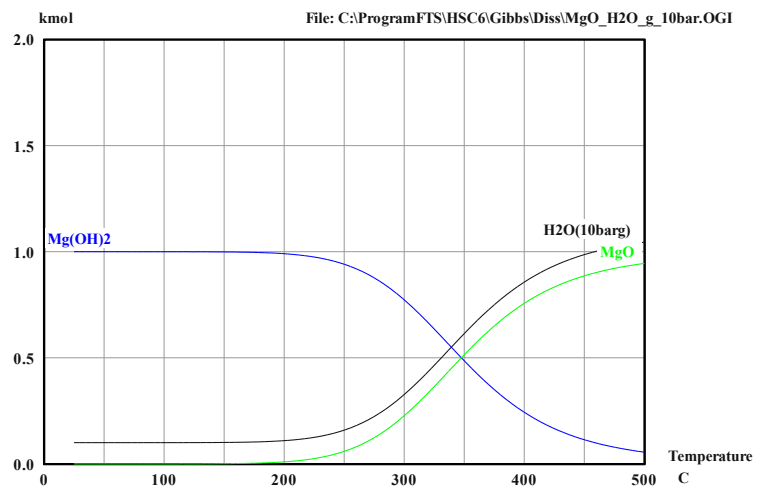


6. Anhang

5 bar Dampf



10 bar Dampf

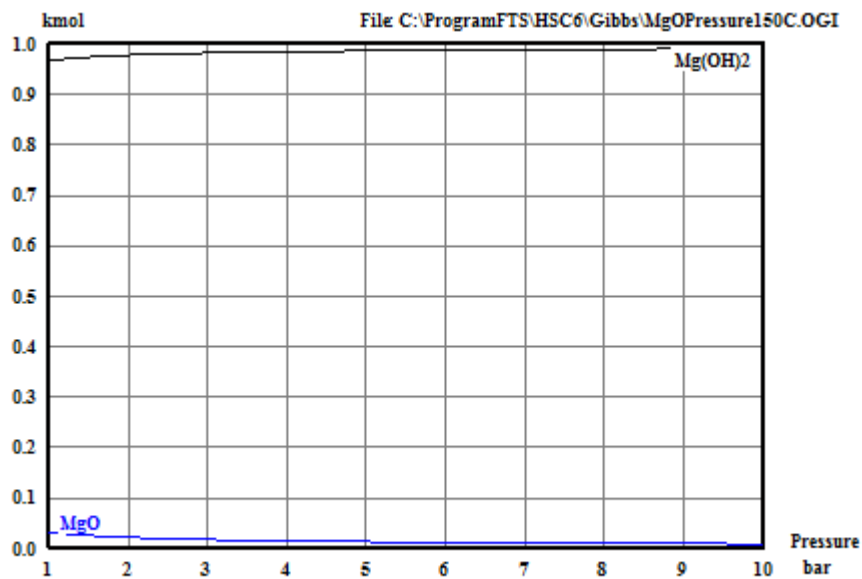


6.3. Gleichgewichtsplots in Abhängigkeit zum Druck

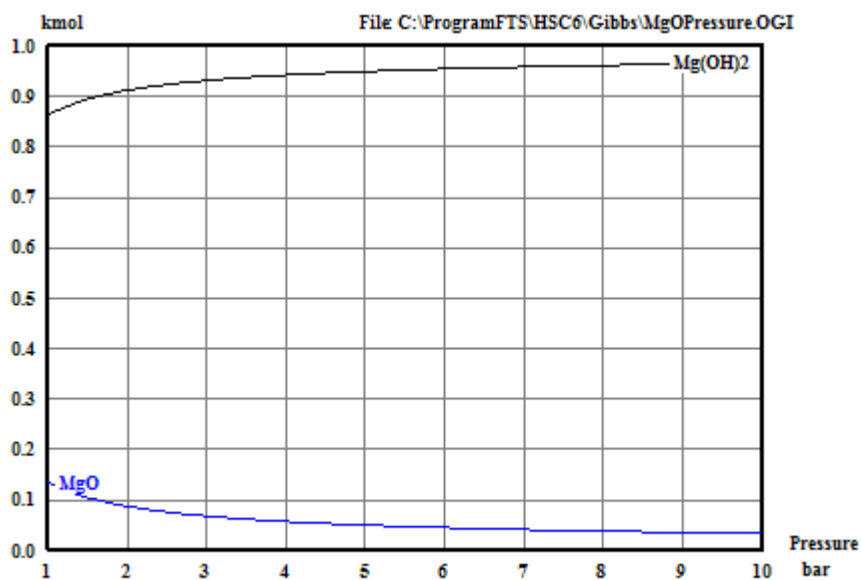
Gleichgewichtsplot $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{Mg(OH)}_2$ für **dampfförmiges** Wasser druckabhängig (Quelle: HSC 6.1)

6. Anhang

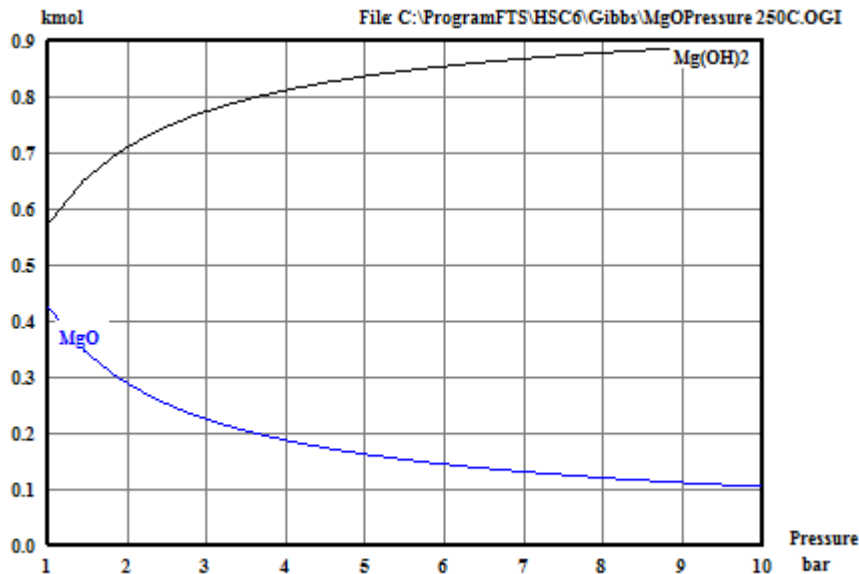
Bei 150°C



Bei 200°C



Bei 250°C



6.4. Energiebilanz der Speichersysteme

Anbei die Berechnungstabelle zu den in Kapitel 2.4 dargestellten und beschriebenen Energiebilanzen einzelner TCS-Speichersysteme

	Q_heat	Q_Laden	Q_Entladen	Q_Kühlen	Q_Kondensation und	Heizen und Speichern	Kühlen und Entladen	Diff	Anteil Speichern an Heizenergie	Anteil Entladen an Kühlenergie	Abnahme der Entladekapazität zur Ladekapazität
MgO + H2O = Mg(OH)2	34	75	-39	-15	-53	109	-108	-2%	69%	36%	-48%
CaO + H2O = Ca(OH)2	65	98	-67	-28	-64	163	-158	-3%	60%	42%	-32%
MgO + H2O(g) = Mg(OH)2	34	75	-81	-15	-12	109	-108	-2%	69%	75%	7%
MgO + CO2(g) = MgCO3	50	98	-101	-16	-18	148	-135	-9%	66%	75%	3%
CaO + H2O(g) = Ca(OH)2	65	98	-108	-28	-22	163	-158	-3%	60%	69%	11%
CaO + CO2(g) = CaCO3	121	164	-178	-47	-51	284	-276	-3%	58%	65%	9%
B2O3 + 3H2O(g) = 2H3BO3	35	130	-190	-25	-7	164	-223	26%	79%	85%	47%
2Cu2O + O2(g) = 4CuO	62	256	-281	-91	-39	318	-412	23%	80%	68%	10%
2PbO + O2(g) = 2PbO2	34	125	-129	-24	-15	159	-168	6%	79%	77%	4%
6CoO + O2(g) = 2Co3O4	183	371	-398	-53	-33	553	-483	-14%	67%	82%	7%

6.5. Ergebnisse Druckversuche 30/80/100/150°C

Anbei die Auflistung aller Druckversuche inkl. T_min und T_max und die daraus nach Methode 1 berechneten Werte für den Reaktionsumsatz und die freigesetzte sensible Energie Q_sens (siehe Abschnitt 4.9.2).

6. Anhang

Tabelle 6-2: theoretische Reaktionsenthalpie vs. messbare sensible Wärmefreisetzung der Versuche

Versuch	Temperatur [°C]	Druck [bar]	T_min [°C]	T_max [°C]	T_mittel [°C]	m_Mg(OH) ₂ [g]	Cp (T_mittel) [kJ/kg.k]	Q_sens [kJ]	Hr (T_mittel) [kJ]	Umsetzung [%]
30VR1 3bar	30	3	29,7	47,1	38,43	146	1,37	3,48	94,4	3,69%
30VR2 1bar	30	1	30,8	43,2	36,99	146	1,36	2,47	94,3	2,62%
30VR2 2bar	30	2	33,0	94,3	63,65	146	1,44	12,90	96,4	13,38%
30VR2 6bar	30	6	32,1	63,9	47,99	146	1,40	6,50	95,2	6,83%
30VR2 7bar	30	7	33,0	52,4	42,70	146	1,38	3,92	94,7	4,14%
80V1 1bar	80	1	63,0	108,3	85,67	146	1,49	9,86	98,1	10,05%
80V1 2bar	80	2	74,5	148,3	111,37	146	1,54	16,60	100,0	16,60%
80V1 3bar	80	3	54,5	184,8	119,62	146	1,56	29,68	100,6	29,51%
80V1 4bar	80	4	60,1	166,3	113,20	146	1,55	24,04	100,1	24,01%
80V1 5bar	80	5	57,0	191,1	124,04	146	1,57	30,73	100,9	30,45%
80V1 6bar	80	6	57,8	185,6	121,67	146	1,56	29,11	100,7	28,90%
80V1 7bar	80	7	57,3	223,4	140,31	146	1,59	38,56	102,0	37,80%
80V1 7bar	80	7	45,1	134,1	89,60	146	1,50	19,50	98,4	19,81%
100VR1 6bar	100	6	61,3	150,9	106,14	146	1,53	20,01	99,6	20,09%
100VR2 2bar	100	2	97,4	139,7	118,58	146	1,56	9,64	100,5	9,59%
100VR2 3bar	100	3	71,1	142,7	106,87	146	1,54	16,11	99,7	16,16%
100VR2 5bar	100	5	67,8	128,3	98,07	146	1,52	13,42	99,0	13,56%
100VR2 6bar	100	6	63,7	113,9	88,76	146	1,50	11,00	98,4	11,18%
150VR1 5bar	150	5	82,4	168,7	125,56	146	1,57	19,79	101,0	19,59%
150VR1 7bar	150	7	77,1	172,1	124,60	146	1,57	21,78	100,9	21,58%
150VR2 2bar	150	2	117,7	175,4	146,54	146	1,60	13,46	102,5	13,14%
150VR2 3bar	150	3	80,0	179,3	129,69	146	1,58	22,90	101,3	22,61%
150VR2 5bar	150	5	76,4	188,8	132,60	146	1,58	25,92	101,5	25,54%

6.6. Vergleich der BET-Oberflächen

Hier die Auflistung aus der gesichteten Literatur für das vergleichende Diagramm in Abschnitt 3.4.5.2.

Tabelle 6-3: Vergleich der BET-Oberflächen der angeführten Literaturquellen

calcination temperature	liu		müller 2019	Pimminger 2	Gravogel 2018	Zyklen Fleiß	@ 450°C		
	Liu 2007 - natural	Liu 2007 - basic	Müller 2019	Pimminger 2	Gravogel 2018	Gravogel 2018 - MgCO3 re	Zyklus		
	ssa	bei 375 nach Aktivierung	calcination	rehydration			1	4	6
	m ² /g								
0	2,25	34,5		4,42					
300			60						
350			260	220	317				
375			280	200	250				
400			270	180				174	172
445							174		163
450			150				172		
455							163		
500		158,8		160					
550					80	180			
600	104,2	117,7	60		160	200			
650					100	160			
700	71,1	80,46		40					
750									
800	43,6	49,37		25					
900	32,5	50,9							
1000	13,3	40,8		10					

6.7. Vergleich der Kristallitgrößen

Die Zusammenfassung der Literaturquellen für das Diagramm in Kapitel 3.4.5.4.

Tabelle 6-4: Vergleich der Kristallitgrößen

calcination temperature	liu		müller 2019	Fellner	Aumeyr		
	natural	basic			Kristallitgröße (nm)		
	crystal size		nm=10A		Zyklenversuch	MgO	Mg(OH)2
0							
330			6,5			31	28
350			7	7,1		11	19
400			8			7	8
500		8,6					
600	16,1	12,5	11				
700	26,2	19,1					
800	39,6	30,6					
900	57,4	32,4					
1000	98,1	40,4					

7. Verzeichnisse

7.1. Literaturverzeichnis (DIN ISO 690:2013-10)

ALEXANDER BARTIK, 2018. *MgO/Mg(OH)₂ as thermochemical energy storage materials in a fluidized bed reactor*. Diplomarbeit. Wien.

ALYA BADAWI, 2013. *Ökobilanz und experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung*. Master thesis. Wien.

ATKINS, P.W. und J. de PAULA, 2020. *Physikalische Chemie* [online]. 5. Auflage. Weinheim: Wiley-VCH GmbH. ISBN 9783527833191. Verfügbar unter: http://hauptfach-wiley.ciando.com/shop/book/short/index.cfm?fuseaction=short&bok_ID=2939334

BARRETT, E.P., L.G. JOYNER und P.P. HALENDA, 1951. The Determination of Pore Volumen and Area Distributions in Porous Substances [online]. *J. Am. Chem. Soc.*, **Vol. 73**(Jan), 373-380. ISSN 0002-7863. Verfügbar unter: <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>

BENJAMIN FLEIß, 2016. *Untersuchung von thermochemischer Speicherung mittels MgO*. Bachelorarbeit. Wien.

BLÖMER, S., CHRISTIAN GÖTZ und MARTIN PEHNT, 2019. *EnEff:Wärme - netzgebundene Nutzung industrieller Abwärme (NENIA). Kombinierte räumlich-zeitliche Modellierung von Wärmebedarf und Abwärmeangebot in Deutschland Schlussbericht im Auftrag des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie*. Heidelberg.

BONAR MARBUN, 2006. *Kinetik der Hydratation von CaO und MgO* [online]. Dissertation. Clausthal [Zugriff am: 9. Oktober 2020]. Verfügbar unter: <https://d-nb.info/979684390/34>

BRANDA, M.M., A.H. RODRÍGUEZ, P.G. BELELLI und N.J. CASTELLANI, 2009. Ethanol adsorption on MgO surface with and without defects from a theoretical point of view [online]. *Surface Science*, **603**(8), 1093-1098. ISSN 0039-6028. Verfügbar unter: [doi:10.1016/j.susc.2009.02.021](https://doi.org/10.1016/j.susc.2009.02.021)

BRUNAUER, S., P.H. EMMET und E. TELLER, 1938. Adsorption of Gasis in Multimolecular Layers [online]. *J. Am. Chem. Soc.*, **Vol. 60**(Feb), 309-319. ISSN 0002-7863. Verfügbar unter: <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>

Chemisches Gleichgewicht (Kinetische Ableitung), 2007. In: H.P. LATSCHA und H.A. KLEIN, Hg. *Anorganische Chemie: Chemie-Basiswissen I*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, S. 263-270. ISBN 978-3-540-69865-4.

CHRISTIAN AUMEYR, 2014. *Systematic research for thermochemical energy storage materials*. Salzburg: Universität Salzburg, 14. April 2014. WACÖ 2014 - 8. Workshop für Anorganische Chemie in Österreich.

CHRISTIAN KNOLL, 2017. *Investigations of the reaction kinetics of thermochemical energy storage materials*. Dissertation. Wien.

7. Verzeichnisse

CHRISTOPH RATHGEBER, EBERHARD LÄVEMANN und ANDREAS HAUER, 2015. Economic top-down evaluation of the costs of energy storages—A simple economic truth in two equations [online]. *Journal of Energy Storage*, **2**, 43-46. ISSN 2352-152X. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.est.2015.06.001

CRISTINA PRIETO, ALFONSO RODRÍGUEZ, DAVID PATIÑO und LUISA F. CABEZA, 2018. Thermal energy storage evaluation in direct steam generation solar plants [online]. *Solar Energy*, **159**, 501-509. ISSN 0038092X. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.solener.2017.11.006

DANIEL KLOIMSTEIN, 2014. *Redesign eines Reaktors zur Analyse thermochemischer Speichermaterialien*. Diplomarbeit. Wien.

DANIEL LAGER, 2017. *Evaluation of thermophysical properties for thermal energy storage materials - determining factors, prospects and limitations*. Dissertation. Wien.

DAVID WINTER, 2014. *Konzeptionierung eines thermochemischen Reaktors*. Bachelorarbeit. Wien.

DINÇER, İ. und M. ROSEN, 2011. *Thermal energy storage: systems and applications, second edition*. 2nd ed. Chichester, West Sussex, U.K: Chichester, West Sussex, U.K: John Wiley & Sons Ltd. ISBN 0470970731.

DOERTE LAING, CARSTEN BAHL, THOMAS BAUER, DOROTHEA LEHMANN und WOLF-DIETER STEINMANN, 2011. Thermal energy storage for direct steam generation [online]. *Solar Energy*, **85**(4), 627-633. ISSN 0038092X. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.solener.2010.08.015

FELDERHOFF, M., R. URBANCZYK und S. PEIL, 2013. Thermochemical Heat Storage for High Temperature Applications – A Review [online]. *Green*, **3**(2), 113-123. ISSN 1869-8778. Verfügbar unter: doi:10.1515/green-2013-0011

FELIX LIPP, 2013. *Literaturstudie und thermodynamische Berechnungen für thermochemische Speicherung*. Bachelorarbeit. Wien.

FELLNER, T., 2012. *Selection of appropriate materials and reactor design for thermochemical energy storage (TCS)* [online]. Potsdam: ProcessNet, 9. Oktober 2012 [Zugriff am: 27. Januar 2022]. Verfügbar unter: https://dechema.de/events_media/Bilder/Aufraeumen/Sabolo/Programm_ESAT+_TDY_2012-p-4932.pdf

FELLNER, T., 2012. *Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung* [online]. Diplomarbeit. Wien. Verfügbar unter: <https://resolver.obvsg.at/urn:nbn:at:at-ubtuw:1-49926>

FLORIAN NIEDERBERGER, 2015. *Inbetriebnahme eines Versuchsstandes zur thermochemischen Energiespeicherung*. Bachelorarbeit. Wien.

GELDART, D., Hg., 1986. *Gas fluidization technology*. Chichester: Wiley. ISBN 0471908061.

GEORG STORCH, 2010. *Materialwissenschaftliche Untersuchungen an zeolithischen Adsorbentien für den Einsatz in oenen Sorptionssystemen zur Wärmespeicherung* [online].

7. Verzeichnisse

Dissertation. München [Zugriff am: 22. August 2020]. Verfügbar unter:
<https://mediatum.ub.tum.de/doc/820976/820976.pdf>

GERARD LLUVERAS MATAS, 2012. *Experimental analysis of chemical heat storage technology*. Diplomarbeit. Wien.

GRAVOGL, G., C. KNOLL, J.M. WELCH, W. ARTNER, N. FREIBERGER, R. NILICA, E. EITENBERGER, G. FRIEDBACHER, M. HARASEK, A. WERNER, K. HRADIL, H. PETERLIK, P. WEINBERGER, D. MÜLLER und R. MILETICH, 2018. Cycle Stability and Hydration Behavior of Magnesium Oxide and Its Dependence on the Precursor-Related Particle Morphology [online]. *Nanomaterials (Basel, Switzerland)*, **8**(10), 795. ISSN 2079-4991. Verfügbar unter: doi:10.3390/nano8100795

IAN WILSON, 2013. *Global Update of Magnesit resources* [online]. Oslo, 2013. MagMin 2013 [Zugriff am: 1. November 2020]. Verfügbar unter:
<https://www.sbg.ac.at/gew/Rohstoffgeologie/Industrial%20Minerals%202016/3%20WILSON%20MagMin%202013.pdf>

JOHANNES WIDHALM, 2016. *Die thermochemische Energiespeicherung bezogen auf realitätsnahe Anwendungsfälle*. Dissertation. Wien.

JULIAN MESSNER, 30. Januar 2020. *Untersuchungen zur chemischen Speicherung thermischer Energie im Temperaturbereich bis 400 °C mittels Magnesiumhydroxid*. Dissertation. Erlangen.

KATO, Y., J. NAKAHATA und Y. YOSHIZAWA, 1999. Durability characteristics of the hydration of magnesium oxide under repetitive reaction [online]. *Journal of Materials Science*, **34**(3), 475-480. ISSN 0022-2461. Verfügbar unter: doi:10.1023/A:1004530309298

KATO, Y., K. KOBAYASHI und Y. YOSHIZAWA, /3. Durability to repetitive reaction of magnesium oxide/water reaction system for a heat pump [online]. *Applied Thermal Engineering*, **18**(3-4), 85-92. ISSN 1359-4311. Verfügbar unter: doi:10.1016/S1359-4311(97)00058-6

KATO, Y., N. YAMASHITA, K. KOBAYASHI und Y. YOSHIZAWA, 1996. Kinetic study of the hydration of magnesium oxide for a chemical heat pump [online]. *Applied Thermal Engineering*, **16**(11), 853-862. ISSN 1359-4311. Verfügbar unter: doi:10.1016/1359-4311(96)00009-9

KATO, Y., R. TAKAHASHI, T. SEKIGUCHI und J. RYU, 2009. Study on medium-temperature chemical heat storage using mixed hydroxides [online]. Progress in Sorptive Cooling Systems. *International Journal of Refrigeration*, **32**(4), 661-666. ISSN 0140-7007. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.ijrefrig.2009.01.032

KERSKES, H., F. BERTSCH, B. METTE, A. WÖRNER und F. SCHAUBE, 2011. Thermochemische Energiespeicher [online]. Thermochemical Energy Storage. *Chemie Ingenieur Technik*, **83**(11), 2014-2026. ISSN 1522-2640. Verfügbar unter: doi:10.1002/cite.201100091

KOLBE, B., J. GMEHLING, M. KLEIBER und J. RAREY, 2019. *Chemical thermodynamics for process simulation* [online]. Second, completely revised and enlarged edition. Weinheim:

7. Verzeichnisse

Wiley-VCH. ISBN 9783527809448. Verfügbar unter:

<https://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&scope=site&db=nlebk&db=nlabk&AN=2089006>

KONRAD FRIEDRICH, 2013. *Thermochemische Energiespeicher*. Diplomarbeit. Wien.

LANGE, M.F. de, T.J. VLUGT, J. GASCON und F. KAPTEIJN, 2014. Adsorptive characterization of porous solids: Error analysis guides the way [online]. *Microporous and Mesoporous Materials*, **200**, 199-215. ISSN 1387-1811. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.micromeso.2014.08.048

LÄVEMANN, E. und A. BAYER, 2015. *Mobile Sorptionsspeicher zur industriellen Abwärmenutzung Grundlagen und Demonstrationsanlage : MobS II ; Schlussbericht ; Laufzeit des Vorhabens: 01.12.2009 - 30.09.2014* [online]. Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung, Energiespeicherung, Hoffmeier Industrieanlagen GmbH + Co. KG. Garching [u.a.]. Verfügbar unter: <https://www.tib.eu/de/suchen/id/TIBKAT%3A842226583>

LIU, B., P.S. THOMAS, A.S. RAY und J.P. GUERBOIS, 2007. A TG analysis of the effect of calcination conditions on the properties of reactive magnesia [online]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **88**(1), 145-149. ISSN 1388-6150. Verfügbar unter: doi:10.1007/s10973-006-8106-0

MARKUS DEUTSCH, DANNY MÜLLER, CHRISTIAN AUMEYR, CHRISTIAN JORDAN, CHRISTIAN GIERL-MAYER, PETER WEINBERGER, FRANZ WINTER und ANDREAS WERNER, 2016. Systematic search algorithm for potential thermochemical energy storage systems [online]. *Applied Energy*, **183**, 113-120. ISSN 03062619. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.apenergy.2016.08.142

METTE, B., 2. Mai 2014. *Experimentelle und numerische Untersuchungen zur Reaktionsführung thermochemischer Energiespeicher*. Dissertation. Stuttgart.

MICHAEL HAMMERSCHMIDT, T.P., 2015. *Inbetriebnahme eines Druckreaktors und Untersuchungen zur thermochemischen Wärmespeicherung mittels MgO*. Bachelorarbeit. Wien.

MÜLLER, D., C. KNOLL, G. GRAVOGL, W. ARTNER, J.M. WELCH, E. EITENBERGER, G. FRIEDBACHER, M. SCHREINER, M. HARASEK, K. HRADIL, A. WERNER, R. MILETICH und P. WEINBERGER, 2019a. Tuning the performance of MgO for thermochemical energy storage by dehydration – From fundamentals to phase impurities [online]. *Applied Energy*, **253**, 113562. ISSN 03062619. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.apenergy.2019.113562

MÜLLER, D., C. KNOLL, G. GRAVOGL, W. ARTNER, J.M. WELCH, E. EITENBERGER, G. FRIEDBACHER, M. SCHREINER, M. HARASEK, K. HRADIL, A. WERNER, R. MILETICH und P. WEINBERGER, 2019b. Tuning the performance of MgO for thermochemical energy storage by dehydration – From fundamentals to phase impurities [online]. *Applied Energy*, **253**, 113562. ISSN 03062619. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.apenergy.2019.113562

7. Verzeichnisse

MÜLLER, D., C. KNOLL, T. RUH, W. ARTNER, J.M. WELCH, H. PETERLIK, E. EITENBERGER, G. FRIEDBACHER, M. HARASEK, P. BLAHA, K. HRADIL, A. WERNER und P. WEINBERGER, 2018. Calcium Doping Facilitates Water Dissociation in Magnesium Oxide [online]. *Advanced Sustainable Systems*, **2**(1), 1700096. ISSN 23667486. Verfügbar unter: doi:10.1002/adsu.201700096

NIST. *NIST Chemistry WebBook* [online] [Zugriff am: 28.11.11]. Verfügbar unter: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>

OGURA, H., 2003. Efficiencies of CaO/H₂O/Ca(OH)₂ chemical heat pump for heat storing and heating/cooling [online]. *Energy*, **28**(14), 1479-1493. ISSN 03605442. Verfügbar unter: doi:10.1016/S0360-5442(03)00119-1

PALENZUELA, P., 2015. *Concentrating Solar Power and Desalination Plants. Engineering and Economics of Coupling Multi-Effect Distillation and Solar Plants* [online]. Cham: Springer International Publishing AG. ISBN 9783319205359. Verfügbar unter: <https://ebookcentral.proquest.com/lib/kxp/detail.action?docID=4068071>

PIMMINGER, H., G. HABLER, N. FREIBERGER und R. ABART, 2016. Evolution of nanostructure and specific surface area during thermally driven dehydration of Mg(OH)₂ [online]. *Physics and Chemistry of Minerals*, **43**(1), 59-68. ISSN 1432-2021. Verfügbar unter: doi:10.1007/s00269-015-0774-5

RAUPENSTRAUCH, H., M. POSCH und G. STAUDINGER, 1994. ChemInform Abstract: Spontaneous Ignition of Active Charcoal Filters in a Flow Air [online]. *ChemInform*, **25**(22). ChemInform. Verfügbar unter: doi:10.1002/chin.199422277

RESCH, H., 2015. *Untersuchung von reversiblen thermochemischen Reaktionen zur Wärmespeicherung für die Aufheizung des Katalysators mit gespeicherter Abgaswärme* [online]. Diplomarbeit. Wien. Verfügbar unter: <https://resolver.obvsg.at/urn:nbn:at:at:ubtuw:1-83732>

ROUQUEROL, J., 1994. RECOMMENDATIONS FOR THE CHARACTERIZATION OF POROUS SOLIDS [online]. Technical Report. *Pure & Appl. Chern.*, **VOI.66**(No. 8), 1739-1758. *Pure & Appl. Chern.* [Zugriff am: 30. November 2020]. Verfügbar unter: <http://list.iupac.org/publications/pac/1994/pdf/6608x1739.pdf>

SARAH BRÜCKNER, 22. Juni 2016. *Industrielle Abwärme in Deutschland. -Bestimmung von gesichertem Aufkommen und technischer bzw. wirtschaftlicher Nutzbarkeit-*. Dissertation. München.

SCHAUBE, F., A. WORNER und R. TAMME, 2011. High Temperature Thermochemical Heat Storage for Concentrated Solar Power Using Gas--Solid Reactions [online]. *Journal of Solar Energy Engineering*, **133**(3), 31006-31007. *Journal of Solar Energy Engineering*. Verfügbar unter: doi:10.1115/1.4004245

7. Verzeichnisse

SCHERRER, P., 1912. Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. In: R. ZSIGMONDY, Hg. *Kolloidchemie Ein Lehrbuch*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, S. 387-409. ISBN 978-3-662-33915-2.

SCHLÄGNER, C., 2018. *Aufbau einer Makro-Thermowaage zur Untersuchung von Schüttungsreaktionen* [online]. Diplomarbeit. Wien. Verfügbar unter: <https://resolver.obvsg.at/urn:nbn:at:at-ubtuw:1-107519>

SCOTT A SPEAKMAN, P., 23.2.23. *Introduction to X-Ray Powder Diffraction Data Analysis* [online]. Verfügbar unter: <http://prism.mit.edu/xray/introduction%20to%20xrpd%20data%20analysis.pdf>

SHI, H., Y. ZHAO und W. LI, 2002. Effects of temperature on the hydration characteristics of free lime [online]. *Cement and Concrete Research*, **32**(5), 789-793. ISSN 0008-8846. Verfügbar unter: doi:10.1016/S0008-8846(02)00714-7

STEINMANN, W.-D., 2022. *Thermal Energy Storage for Medium and High Temperatures. Concepts and Applications*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden; Imprint Springer. ISBN 9783658020040.

STEPHAN PFEIFFER, 2015. *Theoretische und experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen und sorptiven Energiespeicherung*. Diplomarbeit. Wien.

STERNER, M. und I. STADLER, 2014. *Energiespeicher - Bedarf, Technologien, Integration* [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. ISBN 9783642373800. Verfügbar unter: <http://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-epflicht-1524955>

STERNER, M. und I. STADLER, Hg., 2017. *Energiespeicher - Bedarf, Technologien, Integration*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. ISBN 978-3-662-48892-8.

SUNKU PRASAD, J., P. MUTHUKUMAR, F. DESAI, D.N. BASU und M.M. RAHMAN, 2019. A critical review of high-temperature reversible thermochemical energy storage systems [online]. *Applied Energy*, **254**, 113733. ISSN 03062619. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.apenergy.2019.113733

SVANTE ARRHENIUS, 1889. Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren [online]. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **4U**(1), 226-248. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. Verfügbar unter: doi:10.1515/zpch-1889-0416

TAKHAM, N. und N. TIPPAYAWONG, 2018. Experimental Investigation of hot Water Generation from Small CaO/Ca(OH)₂ Thermochemical Energy Storage System [online]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, **159**, 12002. ISSN 1755-1307 [Zugriff am: 30. Mai 2020]. Verfügbar unter: doi:10.1088/1755-1315/159/1/012002

THOMAS DRNEK, 2018. Magnesit im Überblick [online]. *res montanarum*, **2018**(58), 4-11. *res montanarum* [Zugriff am: 13. Oktober 2020]. Verfügbar unter: https://www.researchgate.net/publication/327550613_Magnesit_im_Uberblick

7. Verzeichnisse

VAN DER MERWE, E.M., C. STRYDOM und A. BOTHA, 2004. Hydration of medium reactive industrial magnesium oxide with magnesium acetate [online]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **77**(1), 49-56. ISSN 1388-6150. Verfügbar unter:

doi:10.1023/B:JTAN.0000033187.61971.1d

WHIFFEN, T. und S. RIFFAT, 2012. A review of PCM technology for thermal energy storage in the built environment: Part II [online]. *International Journal of Low-Carbon Technologies*, **8**, 147-158. International Journal of Low-Carbon Technologies. Verfügbar unter:

doi:10.1093/ijlct/cts021

WONGSUWAN, W., S. KUMAR, P. NEVEU und F. MEUNIER, 2001. A review of chemical heat pump technology and applications [online]. *Applied Thermal Engineering*, **21**(15), 1489-1519. ISSN 1359-4311. Verfügbar unter: doi:10.1016/S1359-4311(01)00022-9

XRD Basics [online], 23 Februar 2023 [Zugriff am: 23. Februar 2023]. Verfügbar unter:

<https://www.physics.upenn.edu/~heiney/datasqueeze/basics.html>

YAN, Y., K. WANG, P.T. CLOUGH und E.J. ANTHONY, 2020. Developments in calcium/chemical looping and metal oxide redox cycles for high-temperature thermochemical energy storage: A review [online]. *Fuel Processing Technology*, **199**, 106280. ISSN 0378-3820. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.fuproc.2019.106280

7.2. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 0-1: industrielles Abwärmepotential in Deutschland als Summenkurve bei T in Bezug auf eine Referenztemperatur (Sarah Brückner, 22. Juni 2016).....	xii
Abbildung 0-2: mögliche Energiespeicherorte in elektrischen Netzen (GSG)	xiii
Abbildung 1-1: Klassifizierung nach (Dinçer und Rosen, 2011)	1
Abbildung 1-2: Stationäre Energiespeicheranwendungen nach (Steinmann, 2022).....	2
Abbildung 1-3: Mobile Energiespeicheranwendungen nach (Steinmann, 2022)	2
Abbildung 1-4: Klassifizierung nach Speicherdauer nach (Sternner und Stadler, 2017)	3
Abbildung 1-5: Speicherarten im Vergleich nach Speicherkapazität und Ausspeicherdauer (Ragone-Diagramm): Die Datenwolken repräsentieren in Deutschland existierende Anlagen im Jahr 2016 (Sternner und Stadler, 2017)	4
Abbildung 1-6: Wirkungsgrad vs. Energiedichte von Speichertechnologien nach (Sternner und Stadler, 2017)	4
Abbildung 1-7: Zusammenfassung thermische Energiespeicher (Sternner und Stadler, 2014)..	5
Abbildung 1-8: Klassifizierung von PCM – Substanzen nach (Whiffen und Riffat, 2012)	6
Abbildung 1-9: Einsatzbereich ausgewählter Phasenwechselmaterialien (Whiffen und Riffat, 2012).....	6
Abbildung 1-10: Klassifizierung thermochemische Energiespeicher (Sunku Prasad et al., 2019)	7
Abbildung 1-11: Zusammenfassung Reaktionsablauf verschiedener thermochemischer Materialgruppen (Yan et al., 2020)	7
Abbildung 1-12: SCC (storage capacity costs) vs. jährliche Speicherzyklen (Christoph Rathgeber, Eberhard Lävemann und Andreas Hauer, 2015)	9
Abbildung 1-13: Schema der Energiespeicherung (Markus Deutsch et al., 2016)	14
Abbildung 1-14: Darstellung eines Nutzungskreislaufes, dargestellt für eine Hydrationsreaktion (Fellner, 2012)	15
Abbildung 1-15: speicherunterstützte Wärmeauskopplung eines Zementwerkes in ein Fernwärmenetz (Fellner, 9. Oktober 2012)	16
Abbildung 1-16: Wärmeauskopplung für die Verwendung mit zwischengelagertem Transport (Fellner, 9. Oktober 2012)	17
Abbildung 2-1: temperaturabhängige Reaktionsenthalpie	19
Abbildung 2-2: temperaturabhängige Reaktionsentropie	20
Abbildung 2-3: temperaturabhängige $\Delta S_R \cdot T$	21
Abbildung 2-4: temperaturabhängige freie Reaktionsenthalpie	21

7. Verzeichnisse

Abbildung 2-5: Arrhenius Plot: Vergleich MgO / CaO bei $\Delta G_R(T) = 0$	23
Abbildung 2-6: Anwendungspotential Thermochemie.....	23
Abbildung 2-7: Arrhenius-Plot für das System CaO – Ca(OH) ₂ (Julian Messner, 30. Januar 2020)	24
Abbildung 2-8: Prinzip der chemischen Wärmepumpe (Wongsuwan et al., 2001).....	25
Abbildung 2-9: Prinzip der chemischen Wärmepumpe (Ogura, 2003).....	25
Abbildung 2-10: Dehydration in einem geschlossenen System (in Anlehnung an (Kato et al., 1996))	26
Abbildung 2-11: Hydratation in einem geschlossenen System (in Anlehnung an (Kato et al., 1996))	26
Abbildung 2-12: Gleichgewichts- / Arrhenius-Plot von Erdalkali- / Metalloxiden (Kato et al., 2009).....	27
Abbildung 2-13: Gleichgewichtsdiagramm thermochemischer Speicherprozess MgO/Mg(OH) ₂ - System (Kato et al., 1996)	27
Abbildung 2-14: Kreislauf eines thermochemischen Speicherstoffes, auf Basis 1 mol Ca(OH) ₂ (Felderhoff, Urbanczyk und Peil, 2013).....	30
Abbildung 2-15: Vergleich der Speicherkapazitäten (Felix Lipp, 2013)	32
Abbildung 2-16: Screenshot der Materialdatenbank.....	33
Abbildung 2-17: Ablauf (aus Projektantrag SH Basic)	35
Abbildung 2-18: Ablauf (Markus Deutsch et al., 2016)	35
Abbildung 2-19: Ergebniszusammenfassung (Markus Deutsch et al., 2016).....	36
Abbildung 2-20: Reaktionsenthalpie in Abhängigkeit der Gleichgewichtstemperatur (Quelle: (Markus Deutsch et al., 2016), eigene Darstellung).....	37
Abbildung 2-21: Reaktionsenthalpie in Abhängigkeit der Gleichgewichtstemperatur → BEREICH 2 (Quelle: (Markus Deutsch et al., 2016), eigene Darstellung)	38
Abbildung 2-22: CaO-Kreislauf (Takham und Tippayawong, 2018)	39
Abbildung 2-23: CaO-Kreislauf II (Felderhoff, Urbanczyk und Peil, 2013)	39
Abbildung 2-24: CaO-Kreislauf III (inkl. Legende)	40
Abbildung 2-25: MgO-Reaktionssystem mit Phasenwechsel.....	41
Abbildung 2-26: MgO-Reaktionssystem ohne Phasenwechsel.....	42
Abbildung 2-27: energetischer Vergleich der Speichersysteme	43
Abbildung 3-1: Synthetischer Prozess zur Gewinnung von Magnesia aus Bischofit (www.premierpericlase.com)	46

7. Verzeichnisse

Abbildung 3-2: Spezifische Oberfläche in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur (0°C entspricht dem Ausgangsstoff / natural = 80 % MgO aus Magnest / basic =98 % aus AR-grade MgCO ₃) (Liu et al., 2007).....	49
Abbildung 3-3: Porengrößenverteilung nach BJH	50
Abbildung 3-4: Vergleich der Mikro- und Mesoporen (t-plot).....	50
Abbildung 3-5: Maximaltemperaturen nach Hydrationsversuchen im Becherglas bei 40ml Wasser und 10g Edukt.....	51
Abbildung 3-6: Verlauf der STA-Kurven für RHI 1 & 4.....	55
Abbildung 3-7: XRD-Ergebnis 2theta(°) vs. Counts vs Temperatur (°C)	56
Abbildung 3-8: 2D Darstellung der XRD-Kurven.....	57
Abbildung 3-9: XRD – Reaktionsverlauf (inkl. Faktor 10 bei MgO)	58
Abbildung 3-10: Arrhenius-Plot der XRD-Versuche	61
Abbildung 3-11: BET-Analyse der Zyklenversuche	64
Abbildung 3-12: (Pimminger et al., 2016) spez. Oberfläche während der Dehydration in Zeit und Umsetzung [%]	65
Abbildung 3-13: links: a) SEM unbehandeltes Mg(OH) ₂ b) MgO bei 400°C / rechts: TEM-Aufnahme MgO-Körner bei 350°C in einem Brucit-hexagonalen Plättchen. (Pimminger et al., 2016).....	65
Abbildung 3-14: obere Reihe Precursor a) Mg(OH) ₂ b) MgCO ₃ c) MgC ₂ O ₄ ·2H ₂ O untere Reihe MgO aus den entsprechenden darüberliegenden Precursormaterialien nach der Kalzinierung bei 375°C	66
Abbildung 3-15: Umsatzrate in Abhängigkeit des Wasserdampfmassenstroms (Gravogl et al., 2018).....	67
Abbildung 3-16: Vergleich der Zyklenstabilität in Abhängigkeit der Precursor (Gravogl et al., 2018).....	68
Abbildung 3-17: erweiterter Zyklusversuch für brucit- und magnesitstämmiges Magnesia (Gravogl et al., 2018).....	69
Abbildung 3-18: Entwicklung von lamellaren Plättchen während der Zyklen und Regenerationsversuche (Gravogl et al., 2018) // kalzinierten MgO aus a) Brucit und d) Magnesit // nach 5 Zyklen b) brucit- e) magnesitstämmig // nach der 24-stündigen Regenerationshydratation in flüssigem Wasser c) brucitstämmige Struktur f) magnesitstämmig.	69
Abbildung 3-19: Zyklen-Umsatz von unbehandeltem MgO (Müller et al., 2018).....	70
Abbildung 3-20: STA-Analysen mit größer werdenden Ca-Mischungsanteilen (Müller et al., 2018).....	71

7. Verzeichnisse

Abbildung 3-21: Zyklenversuche mit $Mg_{0,9}Ca_{0,1}O$ (Müller et al., 2018) links: 6 Zyklen rechts: 14 Zyklen inkl. Rehydratation.....	71
Abbildung 3-22: Dehydratation von MgO in P- XRD (Müller et al., 2019a) und die Auswertung der Reaktionsrate r (rechts)	72
Abbildung 3-23: Hydrationsversuche von (Müller et al., 2019b) bei verschiedenen Dehydratationstemperaturen und Ausgangsmaterialien	73
Abbildung 3-24: SEM-Aufnahmen: Partikelmorphologie der Dehydratation in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur (Müller et al., 2019b)	73
Abbildung 3-25: SEM-Aufnahme nach Kalzinierung bei $600^{\circ}C$ aus Magnesit (Müller et al., 2019a).....	75
Abbildung 3-26: SEM-Aufnahme nach der 24 stündigen Aktivierung in flüssigem Wasser und Dehydratation bei $375^{\circ}C$ (Müller et al., 2019a)	75
Abbildung 3-27: Wirbelschichtversuchsanlage (Alexander Bartik 2018).....	76
Abbildung 3-28: Spezifische Oberfläche vs. Dehydrationsdauer (Alexander Bartik, 2018).....	76
Abbildung 3-29: Zyklenversuch Magnesit--basiertes Magnesia (Alexander Bartik, 2018).....	77
Abbildung 3-30: Zyklenversuch Brucit-basiertes Magnesia (Alexander Bartik, 2018).....	77
Abbildung 3-31: Umsatzrate vs. spezifischer Oberfläche (Alexander Bartik, 2018)	78
Abbildung 3-32: SSA/Umsetzungsgrad zur Dehydratationstemperatur	78
Abbildung 3-33: Vergleich der Dehydrationsversuche	79
Abbildung 3-34: Vergleich der Reaktionsfortschrittes nach 60min	81
Abbildung 3-35: Vergleich der Auswirkung der Kalzinierungstemperatur zur spez. Oberfläche	82
Abbildung 3-36: Vergleich der Hydrationsraten	83
Abbildung 3-37: Vergleich der Kristallitgrößen vs. Temperatur	85
Abbildung 4-1: Vorversuch 1 (Fellner, 2012)	87
Abbildung 4-2: Schema Vorversuch 1 (Fellner, 2012).....	88
Abbildung 4-3: Versuchsergebnisse VV1 – Hydratation (Fellner, 2012)	89
Abbildung 4-4: Schema Gasphasenreaktor I.....	91
Abbildung 4-5: Visualisierung Gasphasenreaktor I in LabVIEW®.....	93
Abbildung 4-6: Ansicht von oben auf den 2 - teiligen Reaktoraufbau.....	94
Abbildung 4-7: Strahlungsschild.....	94
Abbildung 4-8: Aufbau der Mess- und Steuerungstechnik NI cDAQ 9178	95
Abbildung 4-9: Aufbau Gasphasenreaktor I.....	96

7. Verzeichnisse

Abbildung 4-10: Aufbau Gasphasenreaktor I – Ansicht 2	96
Abbildung 4-11: mit angeschlossenen Schläuchen (Konrad Friedrich, 2013).....	97
Abbildung 4-12: ohne Schläuche (Konrad Friedrich, 2013)	97
Abbildung 4-13: Strömungskanäle der Schüttung	98
Abbildung 4-14: Typen der Fluidisierung nach Geldart (Geldart, 1986).....	99
Abbildung 4-15: Geldart Pulver Klassifizierung (Geldart, 1986)	99
Abbildung 4-16: Differenzdruck-Verhalten und Durchflussrate über Zeit in [sek] (Konrad Friedrich, 2013)	100
Abbildung 4-17: Fluisierungsversuch Magnesia.....	101
Abbildung 4-18: Modularer Versuchsstand mit aufgebautem Thermalölreaktor (Resch, 2015)	103
Abbildung 4-19: R&I des modularen Versuchsaufbaues inkl. Thermalölreaktor	104
Abbildung 4-20: Schnittdarstellung Thermalölreaktor	105
Abbildung 4-21: eingebauter Thermalölreaktor	105
Abbildung 4-22: Hydratation von Zeolith 13X_BF (Florian Niederberger, 2015)	106
Abbildung 4-23: Vergleich Zeolithe bei konstantem Volumenstrom im Thermalölreaktorversuche (Resch, 2015).....	107
Abbildung 4-24: Vergleich des Einflusses der Korngröße am Beispiel 13X (Resch, 2015).....	108
Abbildung 4-25: MgO - Hydratation im Thermalölreaktor mit Channeling (Florian Niederberger, 2015).....	109
Abbildung 4-26: MgO - Hydratation im Thermalölreaktor bei höherer Aktivität (Resch, 2015)	110
Abbildung 4-27: MgO / LiCl- Hydratation im Thermalölreaktor (Resch, 2015).....	111
Abbildung 4-28: CaO - Hydratation im Thermalölreaktor mit reduziertem Channeling (Resch, 2015).....	112
Abbildung 4-29: Vergleich der Thermalölreaktorversuche (Resch, 2015).....	112
Abbildung 4-30: Grundsätzlicher Aufbau des Wägereaktors, inkl. Gasweg in orange (Daniel Kloimstein, 2014).....	116
Abbildung 4-31: Heizrippen an der Außenseite des Reaktoreinsatzes (Daniel Kloimstein, 2014)	117
Abbildung 4-32: R&I des Siphonreaktors	118
Abbildung 4-33: Wägereaktor während der Montage	118

7. Verzeichnisse

Abbildung 4-34: Wägereaktor während der Inbetriebnahme inkl. Abgasverrohrung (Florian Niederberger, 2015).....	119
Abbildung 4-35: Beeinflussung des Wägesignals durch die Begleitheizung (Stephan Pfeiffer, 2015).....	120
Abbildung 4-36: Siphonreaktor (rot) mit Waage (orange), weiterer Durchflusserhitzer (gelb) und LabJack-Messstation (grün) (Stephan Pfeiffer, 2015).....	120
Abbildung 4-37: IB-Versuch 4A_BF: Einfluss der Reaktortemperatur auf die Waage (Florian Niederberger, 2015).....	121
Abbildung 4-38: IB-Versuch 13X_BF (Florian Niederberger, 2015)	122
Abbildung 4-39: IB-Versuch MgO / Sand-Gemisch (Florian Niederberger, 2015)	122
Abbildung 4-40: IB-Versuch Wägesignal vs. Volumenstrom.....	123
Abbildung 4-41: IB-Versuch Regression Wägesignal vs. Volumenstrom	123
Abbildung 4-42: Wägesignal bei 80g Sand bei 5l/min	124
Abbildung 4-43: MgO IB Versuch 0 – 80 g bei 5 slm	125
Abbildung 4-44: Zeolith 13xBFK IB Versuch – 80 g bei 8 slm	125
Abbildung 4-45: Wiederholungsversuche MgO #1 bis MgO #4.....	127
Abbildung 4-46: Vergleich Versuchsdauer	128
Abbildung 4-47: Vergleich Temperaturanstieg	128
Abbildung 4-48: Vergleich der Massenzunahme	128
Abbildung 4-49: Channeling im Wägereaktor (Stephan Pfeiffer, 2015)	130
Abbildung 4-50: Versuchsaufbau Glasmantelreaktor (Alya Badawi, 2013).....	131
Abbildung 4-51: Skizze Glasreaktor.....	132
Abbildung 4-52: Gesamtmodell Glasreaktor (Konrad Friedrich, 2013)	132
Abbildung 4-53: Modellierung Glaswand (Konrad Friedrich, 2013)	133
Abbildung 4-54: Vergleich Modell – Experiment CaO in Wasser (links V1 – rechts V2) (Konrad Friedrich, 2013)	134
Abbildung 4-55: Zusammenfassung MgO	135
Abbildung 4-56: Starttemperatur vs. Reaktionsgeschwindigkeit bei CaO	136
Abbildung 4-57: Versuchsverlauf anhand CaCl ₂ bei 200 g und 60 °C Vorwärmung.....	136
Abbildung 4-58: Vergleich weich- und totgbranntes MgO (Bonar Marbun, 2006)	140
Abbildung 4-59: Alkoholatversuche: Ethanol mit MgO bei 60°C und 60g	141
Abbildung 4-60: Alkoholatversuche: Ethanol mit CaO bei 60°C und 200g	142

7. Verzeichnisse

Abbildung 4-61: Vergleich der Reaktionsraten: MgO in Wasser	143
Abbildung 4-62: Zusammenfassung der Versuche MgO und CaO und CaCl ₂	145
Abbildung 4-63: Säurereaktion MgO (Bonar Marbun, 2006).....	145
Abbildung 4-64: Berghof BR-300 Druckversuche bei 5 und 10 bar	146
Abbildung 4-65: Temperaturanstieg von MgO-Kauster in Abhängigkeit des Druckes in Berghof Autoklav BR-300	147
Abbildung 4-66: Temperaturrating PN63 bei 550°C (https://www.aci24.com/de/service/tools/druck-temperatur-zuordnung-din.html)	148
Abbildung 4-67: Durchströmung des Heizfluides des Druckreaktors	149
Abbildung 4-68: Druckreaktor Zusammenbau	150
Abbildung 4-69: modularer Versuchsstand inkl. Druckreaktor	150
Abbildung 4-70: Rührergebnis ohne Luft nach 30 sek	151
Abbildung 4-71: Rührergebnis mit Luft nach 30 sek	151
Abbildung 4-72: Auswirkung der Wasseraufgabe (Michael Hammerschmidt, 2015)	153
Abbildung 4-73: Thermographie - Wasseraufgabe unterhalb der Schüttung, im zeitlichen Verlauf von links	154
Abbildung 4-74: Thermographie - Wasseraufgabe oben/unterhalb im zeitlichen Verlauf ...	154
Abbildung 4-75: Temperaturanstieg im Acrylreaktor	155
Abbildung 4-76: Vergleich CaO/MgO Druckreaktor bei Raumtemperatur (Michael Hammerschmidt, 2015).....	157
Abbildung 4-77: Temperaturverläufe der 1 bar Versuche (80-150°C) (Michael Hammerschmidt, 2015).....	158
Abbildung 4-78: Temperaturverlauf der 80 °C – Versuchsreihe.....	160
Abbildung 4-79: max. Reaktionstemperatur vs. Systemdruck.....	161
Abbildung 4-80: Temperaturverlauf Ebene 1 vs. Wasservorlage	162
Abbildung 4-81: Temperaturverlauf Ebene 2 vs. Wasservorlage	163
Abbildung 4-82: Messbare Wärmefreisetzung durch die Reaktionsenthalpie bei der 80°C-Versuchsreihe nach Methode 1	164
Abbildung 4-83: Vergleich der sensiblen Wärme zur theoretischen Reaktionsenthalpie.....	165
Abbildung 4-84: Gleichgewichtsplot Wasser dampfförmig bei 1 bar in Reaktion mit MgO (Quelle: HSC 6.1)	167
Abbildung 4-85: Gleichgewichtsplot Wasser dampfförmig bei 5 bar in Reaktion mit MgO (Quelle: HSC 6.1)	167

7. Verzeichnisse

Abbildung 4-86: Vergleich der Gleichgewichtstemperaturen und der gemessenen Maximaltemperatur	168
Abbildung 4-87: Auswertung Abkühlung	169
Abbildung 4-88: Phasen der Reaktion	170
Abbildung 4-89: Temperaturverläufe der Kaltversuche im Acrylzylinder (siehe Abbildung 4-76: Vergleich CaO/MgO Druckreaktor bei Raumtemperatur (Michael Hammerschmidt, 2015)).	171
Abbildung 4-90: theoretischer Druck bei gemessener Maximaltemperatur	173
Abbildung 4-91: Hypothese 2: schematischer Druckverlauf.....	174
Abbildung 4-92: Modell Druckreaktor (vereinfacht).....	176
Abbildung 4-93: Temperaturverlauf bei 30°C Vorwärmtemperatur	177
Abbildung 4-94: Vergleich der freigesetzten Wärme zur theoretischen Reaktionsenthalpie bei 30 °C	178
Abbildung 4-95: Temperaturverlauf der 100 °C – Versuchsreihe.....	178
Abbildung 4-96: Temperaturverlauf der 100°C – Versuchsreihe, mit zusätzlichen Kurven des Zyklusversuches	179
Abbildung 4-97: Vergleich der sensiblen Wärme zur theoretischen Reaktionsenthalpie bei 100 °C	180
Abbildung 4-98: Temperaturverlauf der 150 °C – Versuchsreihe.....	180
Abbildung 4-99: Vergleich der sensiblen Wärme zur theoretischen Reaktionsenthalpie bei 150°C	181
Abbildung 4-100: Vergleich der Temperaturkurven aller Versuchsreihen 30 / 80 / 100 / 150 °C	182
Abbildung 4-101: Vergleich der Umsatzraten 30 / 100 / 150 °C.....	182
Abbildung 4-102: Entwicklung der Temperatur während der Zyklusversuche bei 1 bar Systemdruck (die Nummerierung entspricht der Spalte Reaktion # inTabelle 4-25)	184
Abbildung 4-103: Entwicklung der Temperatur während der Zyklusversuche bei 4 bar Systemdruck (die Nummerierung entspricht der Spalte Reaktion # in Tabelle 4-26)	185
Abbildung 4-104: Übersicht der Maximaltemperaturen der Versuchsreihen.....	186
Abbildung 4-105: Reaktionsumsatz der Zyklusversuche bei 1 bar	186
Abbildung 4-106: Reaktionsumsatz der Zyklusversuche bei 4 bar	187
Abbildung 4-107: Ergebnisse des Zitrattests.....	189
Abbildung 4-108: BET-Analyse der Zyklusversuche.....	189

7. Verzeichnisse

Abbildung 5-1: Bilanz MgO-Speicherzyklus.....	192
Abbildung 5-2: Vergleich der Hydrationsraten	193

7.3. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1-1: Klassifizierung von Energiespeichern	1
Tabelle 1-2: Nomenklatur der Reaktionspartner	10
Tabelle 1-3: Klassifizierung der Temperaturbereiche	12
Tabelle 1-4: Klassifizierung der chemischen Speichergruppen.....	12
Tabelle 2-1: Auswahl thermochemischer Reaktionen nach Reaktionstyp und Temperatur ...	31
Tabelle 2-2: Ergebnis des Screenings aus HSC Chemistry® (Christian Aumeyr, 14. April 2014)	34
Tabelle 2-3: Ergebnis des Screenings (Markus Deutsch et al., 2016)	36
Tabelle 3-1: Namensklärung	44
Tabelle 3-2: Modifikationen von Magnesia	44
Tabelle 3-3: Weltweites Vorkommen von Magnesit (Ian Wilson, 2013).....	45
Tabelle 3-4: Verbrauch pro Jahr von Magnesia (Thomas Drnek, 2018).....	45
Tabelle 3-5: BET-Analysen der verschiedenen Ausgangsmaterialien in (APS und SSA)	49
Tabelle 3-6: SEM – Aufnahmen I	52
Tabelle 3-7: SEM – Aufnahmen II	53
Tabelle 3-8: SEM - Aufnahme (Liu et al., 2007) – in 40.000 und 10.000-facher Vergrößerung	54
Tabelle 3-9: Reaktionsraten der STA-Versuche.....	56
Tabelle 3-10: Berechnung der Kristallitgröße	58
Tabelle 3-11: Abschätzung der Reaktionsraten $r_{\text{Mg(OH)}_2}$ aus den Mg(OH)_2 -Peaks der P-XRD Versuchen für die Dehydratation von Brucit.....	59
Tabelle 3-12: Abschätzung der Reaktionsraten aus den MgO-Peaks der P-XRD Versuchen für die Dehydratation von Brucit	59
Tabelle 3-13: Arrhenius – Faktoren.....	60
Tabelle 3-14: Versuch 1: Verlauf der Kristallitgröße im STA-Zyklusversuch.....	62
Tabelle 3-15: Versuch 1: SEM- Aufnahmen Zyklusversuch STA	63
Tabelle 3-16: Gitterparameter der Precursor (Gravogl et al., 2018)	66
Tabelle 3-17: Mischtemperatur in Abhängigkeit zur Wasserbeladung während der XRD- Hydratation (Gravogl et al., 2018).....	67
Tabelle 3-18: Mischtemperatur in Abhängigkeit zur Wasserbeladung während der XRD- Hydratation (Müller et al., 2019a).....	74

7. Verzeichnisse

Tabelle 3-19: Zusammensetzung der natürlichen Magnesitquellen (Müller et al., 2019a)	74
Tabelle 4-1: Ausgewählte Materialien der Experimente (Resch, 2015)	106
Tabelle 4-2: Versuchsdaten MgO	108
Tabelle 4-3: Schätzung - Wasseraufnahme	109
Tabelle 4-4: Resultate Wiederholungsversuche	126
Tabelle 4-5: Vergleich Feuchtemessung zu Wägesignal	129
Tabelle 4-6: Eigenschaften Glasreaktor	133
Tabelle 4-7: Versuchsparameter CaO in Wasser	133
Tabelle 4-8: Versuchsmatrix Wasser	134
Tabelle 4-9: Reaktionsenergie Glasreaktor	139
Tabelle 4-10: Messtoleranzen und Konsequenzen auf die relativen Fehler	139
Tabelle 4-11: Versuchsmatrix Ethanol	141
Tabelle 4-12: Versuchsplan Druckreaktor	152
Tabelle 4-13: Einwaage Kaltversuch Druckreaktor	156
Tabelle 4-14: Auswertung der Kaltversuche Druckreaktor nach Methode 1	157
Tabelle 4-15: Siedetemperatur	160
Tabelle 4-16: Vergleich der Enthalpieänderung	161
Tabelle 4-17: Werte zur Berechnung der sensiblen Wärme	164
Tabelle 4-18: Vergleich der gemessenen sensiblen Wärmeumsetzung zur Reaktionsenthalpie	165
Tabelle 4-19: Chem. Gleichgewicht in Abhängigkeit des Systemdruckes (Quelle: HSC 6.1) .	166
Tabelle 4-20: Maximaltemperatur der Druckversuche	167
Tabelle 4-21: Auswertung der Abkühlung in 50 sek	169
Tabelle 4-22: Vergleich der Enthalpieänderung	172
Tabelle 4-23: Vergleich der Ausgangsdrücke- mit den Siedepunkten bei gemessener Maximaltemperatur	172
Tabelle 4-24: Wärmekapazität des Druckreaktors	176
Tabelle 4-25: Zyklenversuche 100 °C @ 1 bar	184
Tabelle 4-26: Zyklenversuche 100 °C @ 4 bar	185
Tabelle 4-27: MgO Reaktivität nach Zitratstest	188
Tabelle 6-1: Stoffdaten aus (NIST) Chemistry Webbook	196

7. Verzeichnisse

Tabelle 6-2: theoretische Reaktionsenthalpie vs. messbare sensible Wärmefreisetzung der Versuche.....	201
Tabelle 6-3: Vergleich der BET-Oberflächen der angeführten Literaturquellen.....	202
Tabelle 6-4: Vergleich der Kristallitgrößen.....	202

7.4. Formelverzeichnis

Formel 1-1: Sensible Wärme	5
Formel 1-2: latente Wärme	5
Formel 1-3: Reaktionsenthalpie	6
Formel 1-4: Reaktion CaO/CaCO_3	10
Formel 1-5: Reaktion $\text{Fe}/\text{Fe}(\text{OH})_3$	10
Formel 1-6: Reaktion $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$	11
Formel 1-7: Hydrationsreaktion als Flüssig-Fest-Reaktion	14
Formel 1-8: Hydrationsreaktion als Gasphasen-Reaktion	14
Formel 2-1: Wärmekapazität nach (NIST) – Shomate Equation	18
Formel 2-2: Definition isobare Wärmekapazität (Kolbe et al., 2019)	18
Formel 2-3: ΔH_B – Bildungsenthalpie (Kolbe et al., 2019)	19
Formel 2-4: allgemeine Definition ΔH_R - Reaktionsenthalpie	19
Formel 2-5: ΔH_R – Reaktionsenthalpie $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$	19
Formel 2-6: Definition der Entropie dS (Kolbe et al., 2019, Atkins und Paula, 2020).....	20
Formel 2-7: ΔS_B - Bildungsentropie	20
Formel 2-8: allgemeine Definition ΔS_R – Reaktionsentropie.....	20
Formel 2-9: ΔS_R – Reaktionsentropie $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$	20
Formel 2-10: allgemeine Definition ΔG_R - Freie Reaktionsenthalpie / Gibbs-Energie (Kolbe et al., 2019).....	21
Formel 2-11: Gibbs-Energie und K_p (Atkins und Paula, 2020)	22
Formel 2-12: Gleichgewichtskonstante K_p (Atkins und Paula, 2020)	22
Formel 2-13: Definition Gleichgewichtskonstante K_p (<i>Chemisches Gleichgewicht (Kinetische Ableitung)</i> , 2007).....	22
Formel 2-14: Bezug K_p zu Partialdruck H_2O	22
Formel 2-15: Bezug ΔG_R zu Partialdruck H_2O	22
Formel 3-1: Scherrer-Gleichung (Scherrer, 1912)	57
Formel 3-2: Reaktionsrate r	59
Formel 3-3: Herleitung der Beziehung Reaktionsrate r zur Geschwindigkeitskonstante k	60
Formel 3-4: Arrhenius-Ansatz (Svante Arrhenius, 1889)	60
Formel 3-5: Logarithmieren des Arrhenius-Ansatz und Geradengleichung	60

7. Verzeichnisse

Formel 4-1: Methode 1 zur Berechnung der freigesetzten Reaktionsenthalpie	137
Formel 4-2: Methode 2 zur Berechnung der freigesetzten Reaktionsenthalpie	137
Formel 4-3: Ermittlung der entstandenen Wärme über die Temperaturdifferenz des Kühlmediums.....	138
Formel 4-4: Temperaturverlustkompensation über einen stabilen Zeitraum vor Reaktionsstart (x-sekunden).....	138
Formel 4-5: gespeicherte Wärme aufgrund der Temperaturdifferenz des Reaktorinhalts zu Ende und Beginn der Versuche	138
Formel 4-6: sensible Wärme	164

8. CV

Curriculum Vitae

Name:	Thomas Fellner Dipl.-Ing.
Adresse:	██████████ ██████████
E-Mail:	██████████
Telefon	██████████
Geburtsdatum u. Ort:	██████████
Staatsbürgerschaft:	██████████

**Ausbildung:**

Zeitraum	Schultyp	Ort	Abschluss
2000-2005	HTL Braunau – Technische Informatik	Braunau/Inn	Matura
2006-2010	Bachelorstudium Verfahrenstechnik	TU Graz	Graduierung BSc.
2010-2012	Masterstudium Verfahrenstechnik <u>Schwerpunkt:</u> Chemieingenieurwesen / Umwelt und Ressourcen	TU Wien	Graduierung Dipl.-Ing.
2012-2015	Dissertation am IET Thema: Energiewandlung und -speicherung mittels heterogenen Reaktionen	TU Wien – Institut für Energietechnik und Thermodynamik	Frühjahr 2023

Berufstätigkeit:

2011-2015	<p>Projektassistent TU Wien – Institut für Energietechnik und Thermodynamik (IET) im Zuge des <i>Forschungsprojektes SOLIDHEAT</i> (thermochemische Energiespeicherung)</p> <ul style="list-style-type: none"> - Abwicklung des Projektes - Konzeptentwicklung - Aufbau eines Versuchsstandes - Simulation <p><u>sowie Betreuung von Drittmittelprojekten:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Simulation von Fernwärmenetzen und –kessel für prädiktive Regelung - Rauchgasanalysen - Dichtheitsprüfungen von Vitrinen - Trocknung von Schüttgütern - Betreuung von Diplomarbeiten
2014-2015	<p>Teilzeitbeschäftigung bei VOIGT+WIPP Industrial Research GmbH:</p> <p>Anlagenoptimierung von</p> <ul style="list-style-type: none"> - Biomasseheizwerken mit Fernwärmenetzen

8. CV

- Prozess(energie)netze und industrieller Abwärme

Projektmanagement von:

- Heizwerkoptimierungen

- Forschungsprojekten

2015-2018

Scheuch GmbH - F&E

Projektleiter von Entwicklungsprojekten:

- Quecksilberabscheidung in Zementwerken
- Heißgasfiltration bis 800°C
- Entschwefelung mittels Trockenverfahren
- Müll- und Klärschlammvergasung
- div. Rauchgasreinigungsprojekte, ...

Administration:

- Patenteinreichung und Verfahren
- Umsetzung von EN61511 (funktionale Sicherheit)
- Ex-Schutz

2018-2022

Scheuch GmbH – Head of Technology

F&E Abteilung

- **R&D Kooperationen Katalyse**
 - **R&D Kooperation CO₂**
 - **Schwermetallabscheidung**
 - **VOC-Behandlung**
-

Diplomarbeit: Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung an der TU Wien – IET

Laufende Ausbildung

MBA-LIMAK 2021-2022

Kenntnisse

Sprachen: Deutsch (Muttersprache), Englisch (gut)

Publikationen:

T. Fellner, J. Widhalm, A. Werner, F. Holzleithner, M. Haider, F. Winter

“Selection of appropriate materials and reactor design for thermochemical energy storage (TCS)”

Thermodynamik – Kolloquium Potsdam (2012)

J. Widhalm, T. Fellner, A. Werner, M. Haider, F. Winter, TU Wien, Vienna/A

“SOLIDHEAT-Materials, reactors and process integration for thermochemical energy storage.”

3rd International Conference on Energy Process Engineering (Juni 2013)

Jordan, C., Fellner, T. and Aumeyr, C. (2014),

„Systematische Materialforschung für thermochemische Energiespeicher – SolidHeat Basic“.

Chemie Ingenieur Technik, 86: 1428. doi: 10.1002/cite.201450570

C.Aumeyr, T. Fellner (2014),

“Systematische Materialforschung zur thermochemischen Energiespeicherun“

Workshop für Anorganische Chemie in Österreich“ (WACÖ) 14. und 15. April 2014

Johannes Widhalm, Thomas Fellner, Markus Deutsch, Andreas Werner, Franz Winter

“Thermochemical energy storage as a way to increase the sustainability of energy generation”

Asian Conference on Sustainability, Energy and the Environment 13.06.2015

8. CV

Markus Deutsch, Christian Aumeyr, Thomas Fellner, Johannes Widhalm, Peter Weinberger, Andreas Werner, Franz Winter

„Systematic identification of low-temperature energy storage materials”,

Vienna young Scientists Symposium, Juli 25.-26. 2015, Vienna, Austria

Markus Deutsch, Thomas Fellner, Johannes Widhalm, Peter Weinberger, Andreas Werner, Franz Winter

“Kinetic analysis of the decomposition of H_3BO_3 and $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ for thermochemical energy storage”

1st Chemistry in Energy Conference (1st CEC), 20th-22nd July 2015