



**TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN**
Vienna University of Technology

DIPLOMARBEIT

aus Energie- und Messtechnik

Theoretische und experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen und sorptiven Energiespeicherung

ausgeführt zur Erlangung des akademischen Grades eines Diplom-Ingenieurs

unter der Betreuung von

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

und Mitbetreuung von

Projektass. Dipl.-Ing. Thomas Fellner

Institut für Energietechnik und Thermodynamik

Eingereicht an der Technischen Universität Wien

Fakultät für Physik

von

Stephan Pfeiffer

0925168 (E 066 460)

3034 Maria Anzbach

Erstellt im Oktober 2015

Kurzfassung

Neben der Erschließung von erneuerbaren Energiequellen ist auch die Speicherung der gewonnenen Energie von fundamentaler Wichtigkeit, um im Angesicht des weltweit steigenden Primärenergieverbrauches in den kommenden Jahren weiterhin für eine effiziente und zuverlässige Abdeckung des Energiebedarfes zu sorgen. Die thermochemische Energiespeicherung ist eine vielversprechende Methode mit großem Potential, mithilfe von reversiblen Reaktionen Energie über lange Zeiträume verlustfrei zu speichern und nach Belieben wieder freizusetzen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden experimentelle und theoretische Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung durchgeführt. An einem Prüfstand für thermochemische Speichermaterialien wurden neben der Inbetriebnahme, Kalibrierung und Testversuchen die reversible Reaktion der Hydratation und Dehydratation von Magnesiumoxid als auch unterschiedliche Zeolithe thermogravimetrischen Analysen unterzogen. Zudem wurden Hydrationsversuche dieser Materialien an einem weiteren Reaktor und Experimente an einem Druckreaktor durchgeführt. Die Messergebnisse wurden auf Konsistenz untersucht und die Funktionstauglichkeit des Versuchstandes bewertet sowie Fehlerquellen und zukünftige Verbesserungsmöglichkeiten ausgemacht. Mithilfe des Programmes Dymola, basierend auf der Programmiersprache Modelica, wurde ein dynamisches Modell des Vorganges der chemischen Reaktion erstellt, wobei Reaktionskinetik und Wärmeübertragung berücksichtigt wurden.

Abstract

Aside from the acquirement of renewable energy sources the storing of the recovered energy is also of fundamental importance to ensure the uphold of an efficient and reliable coverage of the energy demand in the coming years in the face of rising global primary energy consumption. The thermochemical energy storage is a promising method with big potential to save energy over long periods of time without losses and release it again at will by the use of reversible reactions.

In this study, experimental and theoretical investigations of the thermochemical energy storage were performed. On a test bench for thermochemical storage materials in addition to the start-up, calibration and test experiments, the reversible reaction of the hydration and dehydration of magnesium oxide as well as different zeolites were subjected thermogravimetric analyses. Further hydration tests on another reactor and experiments on a pressure reactor were carried out. The measurement results were examined for consistency and the functional capability of the test stand was assessed, together with the identification of sources of errors and possibilities for future improvement. Using the program Dymola, based on the programming language Modelica, a dynamic model of the process of the chemical reaction was created, wherein the reaction kinetics and heat transfer were considered.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	6
2	Thermische Energiespeicher	9
2.1	Sensible Wärmespeicher	9
2.2	Latentwärmespeicher	9
2.3	Thermochemische Wärmespeicher und Sorptionsspeicher	10
2.3.1	Auswahl an Materialien und Reaktionen	12
3	Versuchsstand	16
3.1	Siphonreaktor	17
3.2	Unbeheizter Reaktor	19
3.3	Druckreaktor	20
4	Kalibrierung und Tests	21
4.0.1	Auslegung des PID-Reglers	21
4.1	Siphonreaktor	23
4.1.1	Optimierung der Waage	23
4.1.2	Aufheizphase	26
4.1.3	Versuch mit Sand	27
4.1.4	Versuch mit MgO	28
4.1.5	Versuch mit Zeolithen	29
4.1.6	Mischversuche	32

5	Experimentelle Untersuchungen	34
5.1	Versuche am Siphonreaktor	34
5.1.1	Linearisierung der Thermospannungen	34
5.1.2	Auswahl der optimalen Parameter	36
5.1.3	Sand	43
5.1.4	MgO Probe 2	44
5.1.5	Zeolithe	51
5.1.6	Kanalbildung	53
5.1.7	Thermische Verluste	54
5.2	Versuche am unbeheizten Reaktor	56
5.2.1	Zeolith 4 A BFK	56
5.2.2	Zeolith 13 X BFK	61
5.2.3	Zeolith Na Y BFK	64
5.2.4	MgO Probe 1	67
5.2.5	MgO Probe 2	71
5.3	Druckversuche	83
6	Simulation mit Modelica	87
6.0.1	Reaktionskinetik und verwendete Parameter	87
6.0.2	Aufbau des Modelles	89
6.0.3	Ergebnisse	91
7	Zusammenfassung, Verbesserungspotential und Ausblick	96
7.1	Zusammenfassung	96
7.2	Verbesserungspotential	97
7.3	Ausblick	98
8	Literaturverzeichnis	99

Nomenklatur

Symbol	Bezeichnung	Einheit
Q	Wärmemenge	J
m	Masse	kg
c_p	spezifische isobare Wärmekapazität	J/(kg.K)
T	Temperatur	K, °C
E_ρ	Energiespeicherdichte	J/m ³
ΔH_R	Reaktionsenthalpie	J/mol
ΔH_R^0	Standardreaktionsenthalpie	J/mol
$\rho_{Schütt}$	Schüttdichte	kg/m ³
M	molare Masse	kg/mol
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	1/s
A	Frequenzfaktor	1/s
E_a	Aktivierungsenergie	J/mol
R	universelle Gaskonstante	J/(K.mol)
n	Molzahl	mol
t	Zeit	s
v	Reaktionsgeschwindigkeit	mol/s
P	Leistung	J/s
G	thermische Konduktivität	W/K
G_c	thermische Konvektivität	W/K
k_G	Materialkonstante der Konduktivität	W/(m.K)
l	Länge	m
r	Radius	m
A_G	Konvektionsfläche	m ²
h	Wärmeübergangskoeffizient der Konvektion	W/(m ² .K)

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Während der weltweite Primärenergiebedarf rapide zunimmt, steigen auch der Preis der Ressourcen und die Bedenken über erhöhte Emission von CO₂, weshalb die Effizienzsteigerung von Energiesystemen von zunehmendem Interesse ist, sowohl aus wirtschaftlicher als auch aus ökologischer Sicht [40]. Erneuerbare Energieträger haben oft den Nachteil, wetterbedingt Energie bei Bedarf nicht zuverlässig zur Verfügung stellen zu können. Die Fähigkeit, Energie während niedrigen Verbrauchsperioden zu speichern und während erhöhter Nachfrage beziehen zu können trägt fundamental zur Effizienz eines Energiesystems bei. Ein wichtiger Bestandteil der zukünftigen Energiewirtschaft ist daher das Vorhandensein eines zuverlässigen Energiespeichers, welcher auch leistungsfähige und wirtschaftliche Voraussetzungen erfüllt.

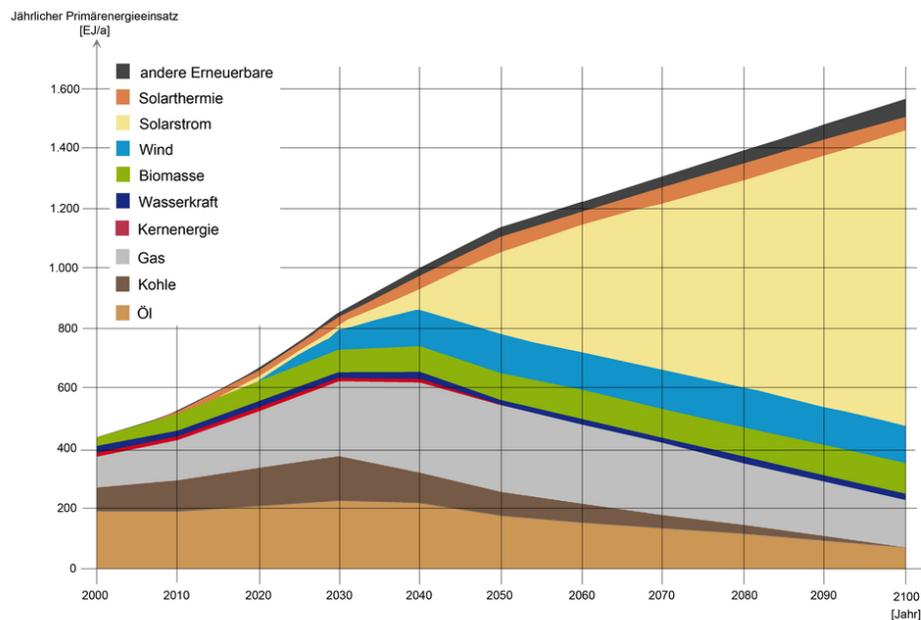


Abbildung 1.1: Verlauf des weltweiten Primärenergieverbrauches mit prognostizierter Entwicklung [40].

Allgemein bietet sich eine Vielzahl an möglichen Technologien zur Speicherung von Energie, welche man beispielsweise wie folgt einteilen kann [33]:

- Thermische Energiespeicher: sensible, latente, thermochemische, sorptive.
- Chemische Energiespeicher: Akkumulatoren, Elektrolyse, chemische Brennstoffe.
- Biologische Energiespeicher: Biomasse, fossile Brennstoffe.
- Mechanische Energiespeicher: Pumpspeicher, Schwungräder, Druckluftspeicher.
- Elektrische Energiespeicher: Kondensatoren, supraleitende Magnetspulen.

Diese Arbeit befasst sich mit der thermochemischen Energiespeicherung, welche eine vielversprechende Methode darstellt, Abwärme aus der Industrie über längere Zeiträume als sensible Wärmespeicher zu speichern und an gewünschten Orten wieder freizusetzen. Bei dieser Technologie wird Wärme durch eine reversible thermochemische Reaktion in Form von mehreren chemischen Komponenten gespeichert, welche durch eine endothermische Reaktion aus einem Stoff erzeugt werden. Die Energiefreisetzung erfolgt durch eine exotherme Reaktion dieser Komponenten, wodurch der Ausgangsstoff hergestellt und die Reaktionswärme wieder freigesetzt wird. Durch dieses Verfahren ist eine theoretisch verlustfreie Lagerung der thermischen Energie möglich. Aufgrund der wesentlichen Merkmale der hohen Speicherdichte und der verlustfreien Speicherung rückt die thermochemische Energiespeicherung zunehmend in den Fokus der Wissenschaft. Da sich außerdem eine breite Vielfalt an Möglichkeiten der verwendeten Stoffe und Reaktionen anbietet, wird der thermochemischen Energiespeicherung großes Potenzial zugesprochen.

Auch die Kombination mit erneuerbaren Energieträgern wie beispielsweise Windkraft, Solarthermie und Photovoltaik bietet sich an, da das größte Problem dieser Formen der Energiegewinnung darin besteht, dass sie wetterbedingt keine konstante und zuverlässige Energieversorgung garantieren können. Durch Integration eines effizienten Speichers basierend auf thermochemischen Reaktionen kann die tagsüber und bei guter Witterung gewonnene Primärenergie gespeichert werden und steht bei Bedarf, beispielsweise nachts oder während Schlechtwetterperioden, jederzeit zur Verfügung, ohne unnötig Energie verschwendet zu haben. Dadurch kann die Effizienz des Energiesystemes drastisch gesteigert werden.

Weitere Anwendungsgebiete finden sich in der Haustechnik. Thermochemische Speicher können für die Innenraumklimatisierung, zum Heizen und zur Warmwasseraufbereitung verwendet werden [1, 29]. Die Firma Vaillant bietet bereits ein kombiniertes Zeolith-Gas-Wärmepumpen-System für Privathaushalte an, welches für die Raumheizung und zur Bereitstellung von Warmwasser eingesetzt wird [35].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Versuchsstand für experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung, an welchem verschiedene Gasphasenreaktoren installiert sind, in Betrieb genommen und Versuche durchgeführt. Die untersuchte Energiespeicherung basiert auf einer reversiblen Reaktion, in welcher Magnesiumoxid, MgO , durch Hydratation zu Magnesiumhydroxid, $Mg(OH)_2$, exothermisch reagiert und durch thermische Dehydratation endothermisch wieder in MgO umgewandelt wird (2.3). Zusätzlich wurden auch einige Zeolithe untersucht. Mit dem Computerprogramm Dymola, welches auf der freien Programmiersprache Modelica basiert, wurde eine Simulation erstellt, in der die Reaktionskinetik nachgebildet und Wärmeübertragung berücksichtigt wurde.

Es wurden im Detail folgende Tätigkeiten durchgeführt:

- Inbetriebnahme eines Versuchsstandes für experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung.
- Durchführung von Vorversuchen und Tests zur Beurteilung der Funktionsfähigkeit des Versuchsstandes, des Siphonreaktors und der verwendeten Materialien.

- Identifikation von sich auf das Messergebnis auswirkenden Fehlerquellen, Einflussfaktoren und Effekten.
- Planung und Umsetzung von zum Betrieb und Durchführung von aussagekräftigen Versuchen nötigen Änderungen.
- Thermogravimetrische Untersuchungen der reversiblen Reaktion der Hydratation von Magnesiumoxid zu Magnesiumhydroxid.
- Untersuchungen des Verhaltens der Hydratation von unterschiedlichen zeolithischen Adsorbentien.
- Ermittlung der optimalen Parameter für Beheizung, Ölstand und Volumenstrom beim Betrieb des Siphonreaktors.
- Durchführung von Hydratationsexperimenten an einem unbeheizten Reaktor.
- Testen des Druckreaktors und Beurteilung des Verhaltens und der ersten Ergebnisse.
- Erstellung eines Modelles des Vorganges der chemischen Reaktion unter Berücksichtigung der Reaktionskinetik und Wärmeübertragung mithilfe des Programmes Dymola.
- Ermittlung von weiteren Verbesserungsmöglichkeiten für den zukünftigen Betrieb des Versuchstandes.

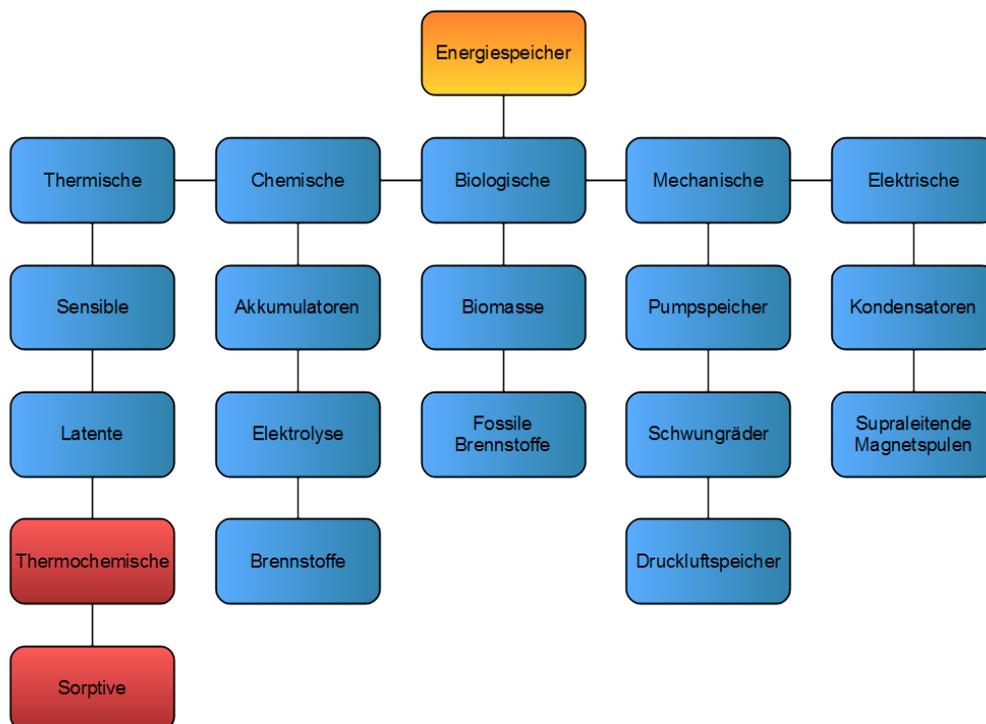


Abbildung 1.2: Einteilung von bestehenden Speichertechnologien nach Energieform. Eigene Darstellung, Informationen aus [33].

2 Thermische Energiespeicher

Allgemein gliedern sich die Möglichkeiten zur thermischen Energiespeicherung in sensible Wärmespeicher, Latentwärmespeicher, thermochemische Wärmespeicher und Sorptionsspeicher.

2.1 Sensible Wärmespeicher

Bei der sensiblen Wärmespeicherung wird die Energie auf ein festes oder flüssiges Medium übergeführt und dessen Temperatur dadurch erhöht. Einflussparameter für die speicherbare Wärmemenge sind unter anderem die spezifische Wärmekapazität und die Masse des verwendeten Materials. Sensible Speicher weisen eine maximale Energiedichte von 50-60 kWh/m³ auf [9, 27].

Die speicherbare Wärmemenge lässt sich wie folgt berechnen:

$$Q = m \cdot \int_{T_A}^{T_E} c_p dT. \quad (2.1)$$

Hier bezeichnet m die Masse des Speichermediums in kg, c_p die spezifische Wärmekapazität in J/(kg.K) und $T_E - T_A$ die zwischen Be- und Entladung erreichte Temperaturdifferenz in K. Um eine hohe Energiespeicherdichte zu erreichen ist es also von Vorteil, wenn jede dieser Größen einen möglichst hohen Wert annimmt.

Aufgrund der hohen Verfügbarkeit und spezifischen Wärmekapazität wird Wasser oft als flüssiges Medium verwendet, bei Temperaturen über 100 °C finden Öle und geschmolzene Salze Anwendung. Weitere Möglichkeiten bieten Steine, Beton, Keramik und Sand [31]. Zur Anwendung kommen sensible Wärmespeicher in der Haustechnik, der Solarthermie, bei Hochtemperatur-Solkraftwerken [31] und in der Stahlindustrie. Vorteil hierbei sind die niedrigen Kosten, die sich aus der einfachen Technologie ergeben, jedoch ist die spezifische Speicherkapazität sehr gering und aufgrund der Temperaturdifferenz zur Umgebung kommt es zu Wärmeverlusten.

2.2 Latentwärmespeicher

Latentwärmespeicher haben den Vorteil eines geringeren Volumen- und Massenbedarfs als sensible Wärmespeicher. Sie besitzen eine maximale Energiedichte von 50-120 kWh/m³ [9, 27]. Bei dieser Technologie wird Wärme dazu verwendet, bei einer konstanten Phasenübergangstemperatur ein Medium in eine

höherenergetische Phase überzuführen, weshalb die verwendeten Materialien auch als Phasenwechselmaterialien (englisch Phase Change Materials, PCM) bezeichnet werden. Beispiele sind Wasser, Paraffin, Salzhydrate und Zuckeralkohole [29], manchmal auch Metalle [31]. Latentwärmespeicher finden genau wie sensible Wärmespeicher Anwendung in der Haustechnik, Solarthermie, außerdem werden sie zur Innenraumklimatisierung verwendet [31]. Sie werden in Kombination mit solarthermischen Kraftwerken eingesetzt, da die tagsüber anfallende Überschusswärme gespeichert und in der Nacht zur Stromerzeugung wieder abgegeben werden kann. Hier können in einem geringen Temperaturbereich große Wärmemengen gespeichert werden, welche für den Phasenübergang verwendet werden. Dies führt zu höheren Energiespeicherdichten als bei sensiblen Wärmespeichern, allerdings ergeben sich dadurch auch höhere Kosten [31]. Der Nachteil von Latentwärmespeichern besteht darin, dass die Speichermaterialien eine geringe Wärmeleitfähigkeit aufweisen, wodurch die Leistungen beim Laden und Entladen limitiert bleiben und es zu längeren Lade- und Entladezeiten kommt. Auch die Langzeitstabilität hat bisher nicht in allen Fällen das gewünschte Niveau erreicht [29].

2.3 Thermochemische Wärmespeicher und Sorptionsspeicher

Die Entwicklung von thermochemischen Energiespeichern ist noch nicht so weit fortgeschritten wie bei sensiblen und Latenwärmespeichern [31], zeichnet sich jedoch aufgrund ihrer theoretisch höheren Energiespeicherdichte von mindestens 200-250 kWh/m³ [9, 27] bis über 500 kWh/m³ [29] und ihres enormen Potenziales aus. Neben der sehr hohen Speicherdichte in einem großen Temperaturbereich können gleichzeitig die Verluste sehr gering gehalten werden. Somit kann eine dauerhafte und zuverlässige Speicherung der Wärmeenergie in Form von chemischen Stoffen gewährleistet werden. Allerdings ist diese Technologie komplexer und teurer, beispielsweise das Reaktordesign stellt eine große Herausforderung dar.

Allgemein beruht die thermochemische Energiespeicherung auf verschiedenen Prinzipien. Eine Möglichkeit ist die Verwendung von reversiblen chemischen Reaktionen. Die Beladung des Speichers erfolgt hier durch Wärmezufuhr bei einer endothermen Reaktion, wodurch es zur Separation von zuvor zusammengeführten Reaktionspartnern kommt. Führt man diese wieder zusammen, kommt es zur exothermen Rückreaktion wodurch die gespeicherte Wärme wieder frei wird. Durch die räumliche Trennung der Reaktionspartner kann die Energie über lange Zeiträume hinweg verlustfrei in chemischer Form gespeichert und transportiert werden.

Die Energiespeicherdichte E_ρ mit der Einheit J/m³ ergibt sich aus

$$E_\rho = \Delta H_R \cdot \frac{\rho_{\text{Schütt}}}{M}, \quad (2.2)$$

wobei ΔH_R die Reaktionsenthalpie in J/mol, $\rho_{Schütt}$ die Schüttdichte des Materiales in kg/m³ und M die molare Masse in kg/mol bezeichnet. Die Speicherdichte ist also direkt proportional zur Reaktionsenthalpie und profitiert von einer hohen Dichte sowie niedrigen Molmasse des verwendeten Materiales. Abbildung 2.1 zeigt den Speicher- und Entladevorgang eines thermochemischen Speichers schematisch dargestellt.

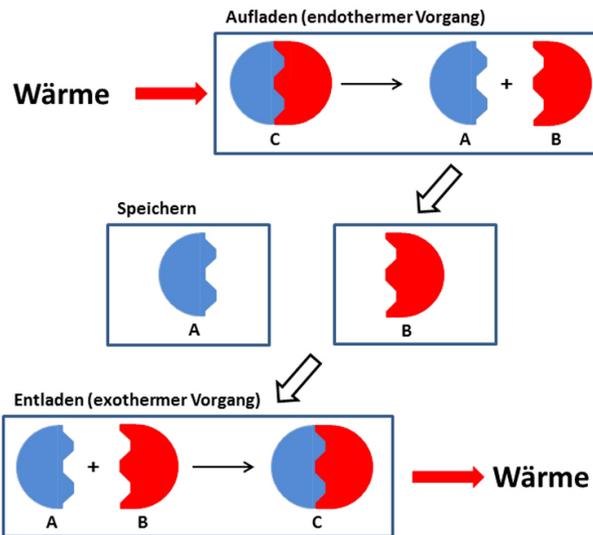


Abbildung 2.1: Schematischer Ablauf der Speicherung und Entladung bei der thermochemischen Energiespeicherung [38].

Eine weitere Möglichkeit zur thermochemischen Energiespeicherung sind Sorptionsspeicher, welche auf der physikalischen und chemischen Adsorption von Molekülen an einem Feststoff basieren. Adsorption bezeichnet allgemein die Anreicherung von Stoffen an einer Phasengrenzfläche, im Unterschied zur Absorption, bei der die Stoffe in das Innere der absorbierenden Phase eintreten. Die Wärmeentwicklung entsteht bei Sorptionsspeichern durch die Übertragung der kinetischen Energie der Moleküle an den Feststoff, es kommt hier also zu keiner chemischen Umwandlung der Reaktionspartner, sondern zu einer physikalischen Energieübertragung, wobei dies ein exothermer Vorgang ist. Hier wird also die Energie einer Oberflächenbindung freigesetzt und steht zur weiteren Nutzung zur Verfügung. Bei einer schwachen Wechselwirkung durch beispielsweise elektrostatische Kräfte wie Van-der-Waals-Wechselwirkungen spricht man von Physisorption, findet eine starke chemische Bindung statt bezeichnet man dies als Chemisorption. Als Sorptionsmaterial werden beispielsweise Zeolithe verwendet, welche aufgrund ihrer Porosität eine große Oberfläche besitzen und somit viel Wasser aufnehmen können. Eine weitere Möglichkeit für verwendbares Sorptionsmaterial stellen Silicagele dar.

Durch einen Luftstrom durch das Adsorbens ist es möglich, die Wärme und den Wasserdampf in und aus der Schüttung zu transportieren. Der Sorptionsprozess beeinflusst hierbei die Temperatur der Luft und deren Wasserdampfpartialdruck. Die Entladung des Speichers erfolgt durch Einbringen von Wasserdampf

in die Schüttung durch den Luftstrom. Das Wasser wird vom Zeolith adsorbiert, die Adsorptionswärme freigesetzt und an die Luft abgegeben. Bei der Desorption wird Wärme von außen zugeführt, welche das Adsorbens erhitzt und das adsorbierte Wasser verdampft. Dieses wird danach durch den Luftstrom abtransportiert [1]. Der Vorgang der Adsorption ist reversibel, durch die Desorption kommt es also zu einer neuerlichen Aufladung des Speichers. In Abbildung 2.2 ist dieser Vorgang graphisch dargestellt.

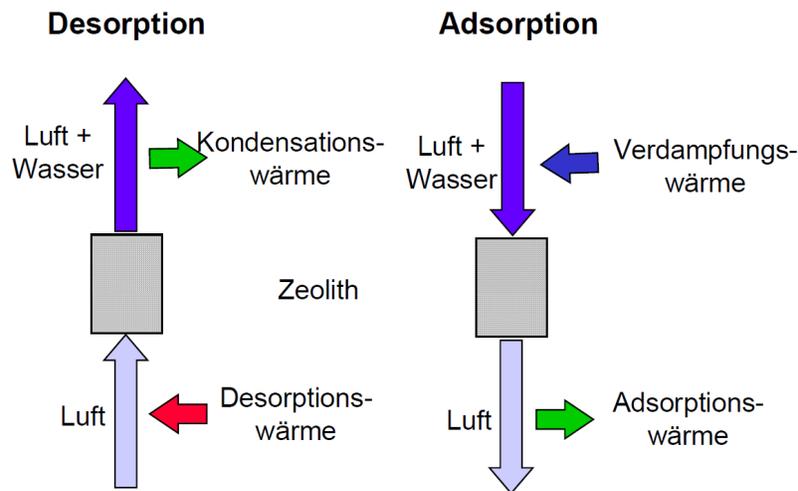


Abbildung 2.2: Funktionsweise eines Sorptionsspeichers [1].

2.3.1 Auswahl an Materialien und Reaktionen

Bei der Auswahl der Materialien zur thermochemischen Energiespeicherung sind unter anderem folgende Parameter der Stoffe zu berücksichtigen:

- Aus wirtschaftlicher Sicht ist eine hohe Energiespeicherdichte von Vorteil, nicht zuletzt, um Transportkosten gering zu halten.
- Die Reaktion muss in einem Temperaturbereich stattfinden, der mit der Anwendung vereinbar ist.
- Die Reaktionskinetik hat Einfluss auf die Lade- und Entladezeiten. Eine hohe Wärmeleitfähigkeit ist hier von Vorteil.
- Aus ökologischen Gründen ist auch die Toxizität der auszuwählenden Materialien zu berücksichtigen, um unbedenklich mit ihnen hantieren und sie umweltfreundlich entsorgen zu können.
- Die Entflammbarkeit sollte aus Sicherheitsgründen so gering wie möglich sein.
- Der Preis und die Verfügbarkeit in großen Mengen sind wichtige Größen, um eine konsistente Versorgung zu gewährleisten.

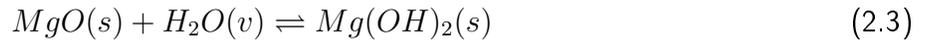
- Die Reaktionen müssen reversibel sein und unter möglichst geringen Verlusten ablaufen.
- Um eine langfristige Verwendung zu erreichen ist die Zyklenstabilität von großer Bedeutung.
- Um gespeicherte Energie an beliebigen Orten wieder freisetzen zu können, ist eine gute Transportfähigkeit von Vorteil.
- Auch bei einer Speicherung über lange Zeiträume ist es wichtig, dass diese verlustfrei erfolgt.

Weiters ist es günstig, wenn die Reaktionspartner in unterschiedlichen Aggregatzuständen vorliegen, um diese leichter trennen zu können. Es ergibt sich in unterschiedlichen Temperaturbereichen eine Vielzahl an möglichen Reaktionen, welche Potenzial für die Verwendung in thermochemischen Speichern aufweisen. Tabelle 2.1 zeigt einige Beispiele hierfür.

Reaktionstyp	Reaktion	Temperaturbereich [°C]
Dehydratisierung von Salzhydraten	$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 6 \text{H}_2\text{O}$	100 - 150
	$\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 5 \text{H}_2\text{O}$	100 - 130
	$\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 5 \text{H}_2\text{O}$	150 - 200
	$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 4 \text{H}_2\text{O}$	120 - 160
	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	210 - 260
Deammonierung von Ammoniakaten anorganischer Chloride	$\text{CaCl}_2 \cdot 8 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{CaCl}_2 \cdot 4 \text{NH}_3 + 4 \text{NH}_3$	25 - 100
	$\text{CaCl}_2 \cdot 4 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_3 + 2 \text{NH}_3$	40 - 120
	$\text{MnCl}_2 \cdot 6 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{MnCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_3 + 4 \text{NH}_3$	40 - 160
Thermische Dehydrierung von Metallhydriden	$\text{MgH}_2 \rightleftharpoons \text{Mg} + \text{H}_2$	200 - 400
	$\text{Mg}_2\text{NiH}_4 \rightleftharpoons \text{Mg}_2\text{Ni} + 2 \text{H}_2$	150 - 300
Dehydratisierung von Metallhydroxiden	$\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$	250 - 350
	$\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$	450 - 550
	$\text{Ba}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{BaO} + \text{H}_2\text{O}$	700 - 800
Decarboxilierung von Metallcarbonaten	$\text{ZnCO}_3 \rightleftharpoons \text{ZnO} + \text{CO}_2$	100 - 150
	$\text{MgCO}_3 \rightleftharpoons \text{MgO} + \text{CO}_2$	350 - 450
	$\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$	850 - 950

Tabelle 2.1: Beispiele für mögliche Reaktionen zur Verwendung für die thermochemische Energiespeicherung [4].

Magnesiumoxid



Magnesiumoxid, MgO, erfüllt alle oben erwähnten Voraussetzungen und bietet sich somit für Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung an. In dieser Arbeit wurde die reversible Reaktion von Magnesiumoxid MgO zu Magnesiumhydroxid Mg(OH)₂ durch Hydratation untersucht. Die endotherme Rückreaktion findet in einem Temperaturbereich von 250-350° C statt, aufgrund der theoretisch erreichbaren Temperatur von über 300 °C im verwendeten Versuchsreaktor ist diese Reaktion für Untersuchungen gut geeignet. Hier besteht der Vorteil einer guten Verfügbarkeit, eines geringen Preises sowie der Nichttoxizität des Materiales. Ein Nachteil besteht in der sehr geringen Korngröße des ursprünglich vorhandenen Materials, wodurch es zu einer schlechten Durchströmung kommt und es schwierig ist, das Material einheitlich zu begasen. Die Vorversuche in Kapitel 4 wurden mit einer Standardprobe durchgeführt, bei späteren Versuchen wurde eine von der Herstellerfirma modifizierte, für diese Versuche besser geeignete Probe mit größerer Korngröße verwendet, wodurch es zu einer besseren Durchströmung und Wärmeübertragung kommt.

Die Energiespeicherdichte, die gespeicherte Energie pro Volumen, ist direkt proportional zur Reaktionsenthalpie (2.2). Die Standardreaktionsenthalpie ΔH_R^0 der Hydratation von Magnesiumoxid berechnet sich aus den Reaktionsenthalpien der Produkte und Edukte wie folgt:

$$\Delta H_R^0 = \Delta H_{\text{Mg}(\text{OH})_2}^0 - (\Delta H_{\text{MgO}}^0 + \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^0) \quad (2.4)$$

$$\Delta H_R^0 = -924,7 - (-601,8 - 241,8) = -81,1 \text{ kJ/mol} \quad (2.5)$$

Abbildung 2.3 zeigt die Reaktion graphisch dargestellt.

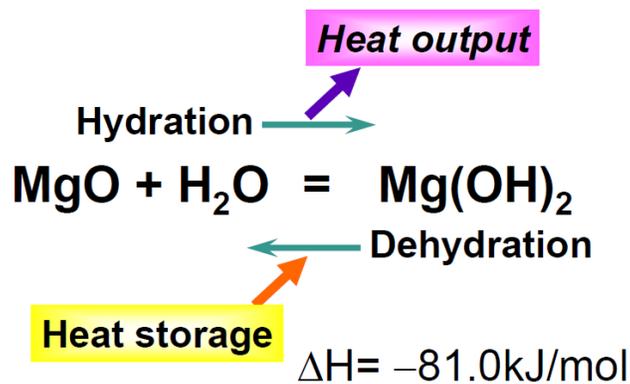


Abbildung 2.3: Funktionsweise der Energiespeicherung durch Hydratation und Dehydratation von Magnesiumoxid [30].

Zeolithe

Des Weiteren wurden Versuche mit Zeolithen 4 A BFK, 13 X BFK und Na Y BFK durchgeführt. Hierbei handelt es sich um synthetisch hergestellte, kugelförmige Pellets. BF bedeutet, dass diese keine Bindemittel enthalten und daher mehr Volumen für die Zeolithe zur Verfügung steht, wodurch sie eine bessere Leistungsfähigkeit gegenüber bindemittelbehafteten aufweisen. Zeolithe sind kristalline Aluminosilikate mit der chemischen Zusammensetzung $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot z H_2O$ (M = austauschbares Kation, meistens Alkali oder Erdalkali; n = Kationenwertigkeit). Die hier erwähnten Zeolithe enthalten positive Natriumionen. Die Struktur von Zeolith A ist in Abbildung 2.4 dargestellt, im Unterschied dazu besitzt Zeolith Y Faujasit-Struktur. Zeolith A besitzt eine Porengröße von etwa 0,4 nm, Zeolithe X und Y hingegen 0,8 nm [5]. Aufgrund der höheren Porengröße weist Zeolith 13 X BFK eine bessere Wasseraufnahme im Vergleich zu 4 A BFK auf, was zu einer höheren Speicherdichte führt [3]. Wie bereits erwähnt, handelt es sich bei diesen Zeolithen um Sorptionsmaterialien, welche durch physikalische Adsorption von Wasser an der festen Oberfläche Wärmeentwicklung aufzeigen. Wegen ihrer Hydrophilie kommt es bei der Hydratation zu einem großen Temperaturanstieg, zur Desorption des Wasser ist jedoch eine entsprechend große Wärmemenge vonnöten. Die frei werdende Reaktionsenthalpie bei der Hydratation beträgt für Zeolith 4A 65 kJ/mol und für Zeolith 13X 61 kJ/mol [23].

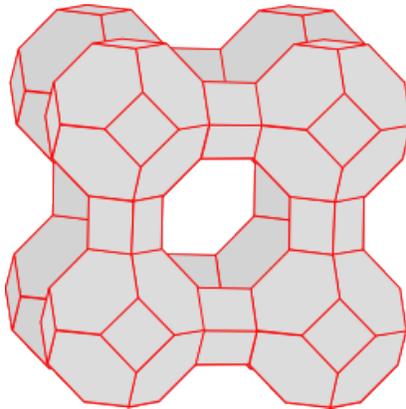


Abbildung 2.4: Struktur des Zeolithen vom Typ A [39].

Neben den bereits erwähnten Materialien gibt es noch weitere Möglichkeiten, welche Potenzial für die Verwendung in thermochemischen Speichern aufweisen, beispielsweise Silicagel, Magnesiumchlorid, Lithiumchloride, Lithiumsulfate und Calciumsulfate.

3 Versuchsstand

Der Versuchsstand wurde am Institut für Energietechnik und Thermodynamik der TU Wien angefertigt, mit dem Ziel, verschiedene Materialien auf ihre Eignung zur Verwendung in thermochemischen Energiespeichern zu untersuchen. Er besteht aus mehreren Versuchsreaktoren, welche über Ventile verbunden sind und mit Luft durchströmt werden können. Diese kann zusätzlich befeuchtet, sowie der Volumenstrom durch das System verändert werden. Über ein computergesteuertes Ventil ist es möglich, einen trockenen Luftstrom direkt zum Durchflusserhitzer, oder davor über eine durch ein Umwälzthermostat heizbare Befeuchtungsstrecke zu leiten. Zahlreiche Thermoelemente vom Typ K NiCrNi sowie Volumenstrom- und Feuchtesensoren liefern alle nötigen Messdaten zur Auswertung der Ergebnisse. Es stehen ein Siphonreaktor mit Waage, ein Druckreaktor und ein kleinerer unbeheizter Reaktor zur Verfügung, an welchen Versuche durchgeführt wurden. Gesteuert werden kann das gesamte System am PC mithilfe eines LabVIEW-Programmes. In Abbildung 3.1 ist die Visualisierung der LabVIEW-Steuerung und somit der Aufbau der Anlage zu erkennen.

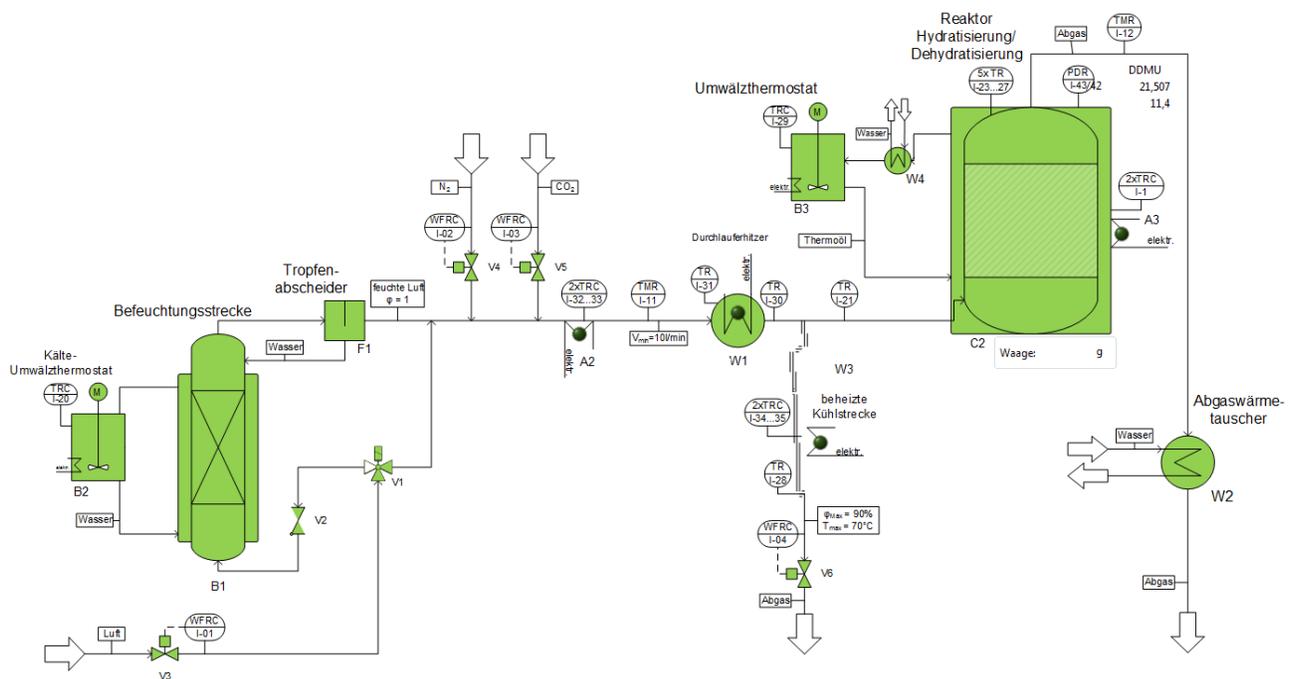


Abbildung 3.1: Visualisierung der LabVIEW-Steuerung der Versuchsanlage.

Im Zuge dieser Arbeit war es zu Beginn nötig, den Versuchsstand in Betrieb zu nehmen, zu testen, Kalibrierungsversuche durchzuführen und gegebenenfalls Modifikationen vorzunehmen. Nach einer Reihe Vorversuche, welche in Kapitel 4 beschrieben werden, fand ein Umbau der Anlage statt. Unter anderem wurden die verschiedenen Reaktoren mit Ventilen verbunden, um ein leichtes Umschalten zwischen jenen zu ermöglichen. Zusätzlich wurden weitere Heizungen sowie ein zweiter Durchflusserhitzer vor dem Siphonreaktor angebracht, um ein schnelles Aufheizen zu gewährleisten. Die Verkabelung wurde

verbessert und der Siphonreaktor wurde mit besseren Heizschnüren ausgestattet. Die Abbildung 3.2 zeigt eine Aufnahme des Versuchszustandes nach dem Umbau.



Abbildung 3.2: Durchflusserhitzer (gelb), unbeheizter Reaktor (orange) und Siphonreaktor (rot).

3.1 Siphonreaktor

Der Siphonreaktor befindet sich auf einer Waage und ist über kontaktfreie Verbindungen mit Thermoöl, einer synthetischen Wärmeträgerflüssigkeit der Firma Fragol, vom restlichen System mechanisch entkoppelt, wodurch es möglich ist, die Massenänderung während der Hydratation und Dehydratation des verwendeten Materials aufzuzeichnen. Dies wird als thermogravimetrische Analyse bezeichnet. Der Durchmesser und die Höhe der Innenkammer betragen jeweils 10 cm, woraus sich ein nutzbares Volumen von $785,4 \text{ cm}^3$ ergibt. Da auch die Verkabelung wie in Kapitel 4 beschrieben zur Beeinflussung des Messsignals führt, wurde zur Datenübertragung eine LabJack-Messstation verwendet, welche sich auch auf der Waage befindet und kabellos mit dem PC verbunden ist. Es befinden sich Thermoelemente am Eintritt, Austritt und an der Außenseite des Reaktors, sowie 5 Thermoelemente im Inneren, wovon 2 an der Wand anliegen und eines in das Material ragt. Die Durchströmung erfolgt durch eine Sinterplatte. Aufgrund der Verbindungen mit Thermoöl ist der maximale Volumenstrom hier auf 5 l/min limitiert, da es darüber zum Austreten des Öles kommt. Mehrere Heizungen sowie Durchflusserhitzer sollen das Aufheizen des Reaktors auf Temperaturen über 300 °C ermöglichen, was nötig ist, da die Dehydratation der untersuchten Materialien $\text{Mg}(\text{OH})_2$ und der Zeolithe erst bei dieser Temperatur stattfinden. Die Abbildungen 3.3 bis 3.5 zeigen einige Fotos des Siphonreaktors und der nötigen Komponenten.

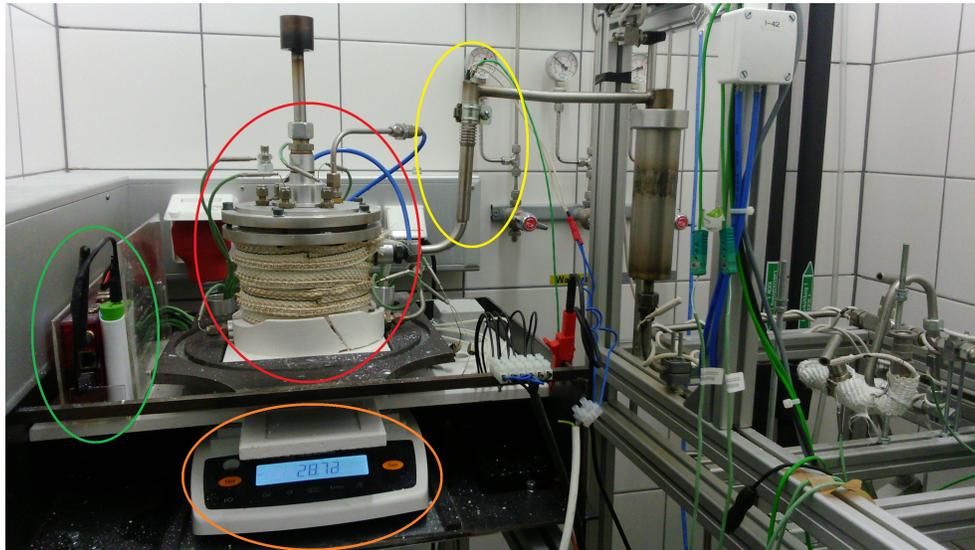


Abbildung 3.3: Siphonreaktor (rot) mit Waage (orange), kleiner Durchflusserhitzer (gelb) und LabJack-Messtation (grün).



Abbildung 3.4: LabJack-Messtation mit Akku.



Abbildung 3.5: Temperaturregulierende Station von Barnant Company zur Vermeidung der Überhitzung des kleinen Durchflusserhitzers.

3.2 Unbeheizter Reaktor

Es wurden auch Versuche an einem weiteren Reaktor durchgeführt, welcher einen Durchmesser von 4 cm und eine Höhe von 6 cm besitzt und dadurch ein nutzbares Volumen von $75,4 \text{ cm}^3$ aufweist. Dieser ist nicht beheizbar, sondern nur mit einer Isolierschicht versehen. Durch eine Sinterplatte ist die Befeuchtung bei einem Volumenstrom von bis zu 10 l/min möglich. Es befinden sich 3 Thermoelemente im Inneren des Reaktors, sowie jeweils eines am Eintritt und am Austritt. Da hier keine Wägemessung erfolgt, ist es notwendig, das zu untersuchende Material vor und nach der Befeuchtung abzuwiegen, um aus der Massendifferenz Schlüsse auf das Reaktionsverhalten und den Umsatz ziehen zu können. Der Vorteil dieses Reaktors liegt in der einfachen und schnellen Handhabung, wodurch eine Vielzahl an Versuchen in einer zum Siphonreaktor vergleichsweise kurzen Zeit möglich ist. Abbildung 3.6 zeigt eine Aufnahme des unbeheizten Reaktors.



Abbildung 3.6: Unbeheizter Reaktor mit Umstellventil und Thermoelementen.

3.3 Druckreaktor

Wie aus dem Namen ersichtlich ist, bietet der Druckreaktor die Möglichkeit, Druckluft in das Innere des Reaktors zu leiten und somit den Druck zu erhöhen. Die Druckluftleitung ist auf 7 bar beschränkt, durch das Anschließen der Stickstoffleitung können auch höhere Drücke erreicht werden. Die Druckerhöhung ist von Vorteil, da daraus eine Erhöhung des Siedepunktes von Wasser folgt, wodurch eine Befeuchtung bei höheren Temperaturen als 100 °C möglich ist, ohne dass das Wasser vor Erreichen des Materiales verdampft. Außerdem sollte es aufgrund des höheren Druckes zu einem besseren Reaktionsverhalten kommen. Der Durchmesser der Innenkammer beträgt 5 cm, ihre Höhe 35 cm, das nutzbare Volumen ergibt sich zu 687,2 cm³. Da der Reaktor mit Thermoöl beheizt wird, müssen zur Abdichtung Graphitdichtungen eingesetzt werden. Über einen Vorlagebehälter ist es möglich, Wasser einzufüllen und dieses durch Umstellen eines Ventiles in den Reaktor einzulassen. Ein elektrisch betriebener Rührer sorgt für eine gute Durchmischung des Materiales und somit für eine gleichmäßige Verteilung des Wassers. Die Abbildung 3.7 zeigt eine Aufnahme des Druckreaktors.



Abbildungen 3.9 und 3.10: Aufnahmen des Druckreaktors mit Thermoölbeheizung (weißer Schlauch), Druckluftzufuhr (blauer Schlauch), Magnetkupplung (gelb), Vorlagebehälter (rot) und Einlassventil (orange).

4 Kalibrierung und Tests

4.0.1 Auslegung des PID-Reglers

Um eine möglichst effiziente Ansteuerung der gewünschten Temperatur des Durchflusserhitzers zu gewährleisten, war es nötig, optimierte Werte für den PID-Regler zu berechnen.

Regler haben die Aufgabe, eine Regelgröße zu messen, diese mit dem Sollwert zu vergleichen und bei Abweichungen die Größe anzupassen, bis sie mit dem Sollwert übereinstimmt oder die Differenz minimal wird. PID-Regler bestehen aus 3 Teilen, einem P-Anteil, einem I-Anteil und einem D-Anteil, wobei P für proportional, I für integral und D für differentiell wirkend steht.

Der P-Regler ist nicht zeitabhängig und nur Proportional dem Eingangssignal. Er reagiert schnell, jedoch ungenau, weshalb weitere Komponenten verwendet werden. Der I-Regler integriert die Regelabweichung einer Stellgröße über die Zeit, wodurch sich eine genauere, jedoch langsamere Regelung ergibt. Das D-Glied wird nur in Verbindung mit P- und I-Reglern eingesetzt und reagiert nicht auf eine Regelabweichung, sondern nur auf deren Änderungsgeschwindigkeit, weshalb er nur differenzieren und nicht regeln kann [36, 37].

Die Berechnung der PID-Werte erfolgte mithilfe des Computerprogrammes Matlab. Als Referenztemperatur wurde 300 °C gewählt, woraus sich die in Tabelle 4.1 angegebenen PID-Werte ergaben.

Parameter	Wert
P	1,774
I	0,0078019
D	0

Tabelle 4.1: Berechnete PID-Werte für eine Referenztemperatur von 300 °C.

Abbildung 4.1 zeigt die Temperaturverläufe des Durchflusserhitzers innen und außen aufgrund der erhaltenen PID-Werte.

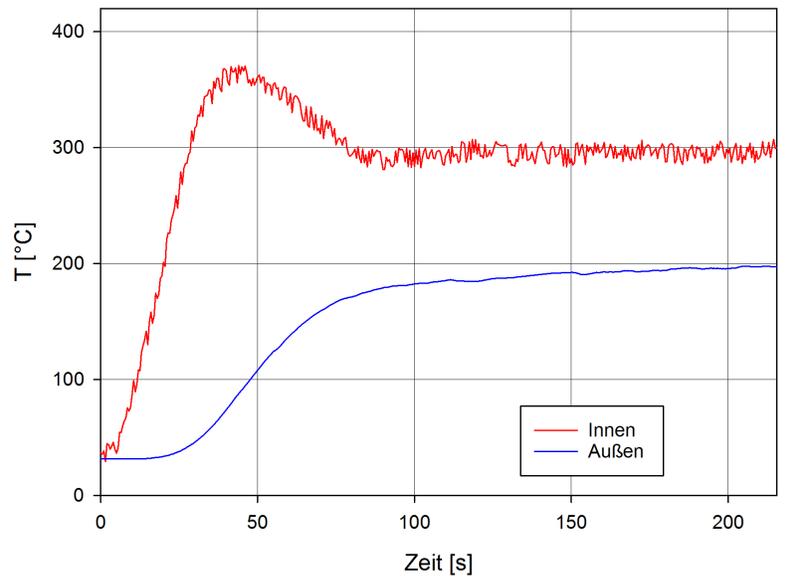


Abbildung 4.1: Temperaturverläufe des Durchflusserhitzers bei der Regelung auf eine Innentemperatur von 300 °C aufgrund der neu berechneten PID-Werte.

Zu erkennen ist ein leichtes Überschwingen auf eine Temperatur von 360 °C, nach 90 Sekunden ist die gewünschte Solltemperatur erreicht und stabil. Beim Betrieb bei 300 °C im Inneren beträgt die Außentemperatur 200 °C. Da aus Sicherheitsgründen und um eine Überhitzung zu vermeiden die maximale Außentemperatur des Durchflusserhitzers auf 300 °C limitiert ist, kommt es bei Überschreitung dieses Wertes zum automatischen Abschalten. Abbildung 4.2 zeigt das Verhalten bei gleichen PID-Werten, jedoch einer Zieltemperatur von 400 °C.

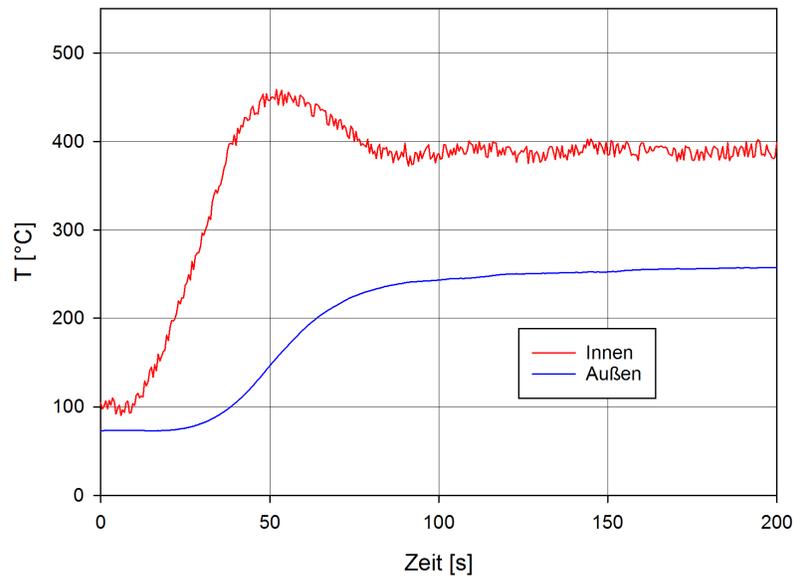


Abbildung 4.2: Temperaturverläufe des Durchflusserhitzers bei der Regelung auf eine Innentemperatur von 400 °C aufgrund der neu berechneten PID-Werte.

Zu sehen ist ein Überschwingen auf 450 °C. Die für 300 °C berechneten PID-Werte eignen sich auch zur Verwendung für 400 °C, allerdings liegt die erreichte Temperatur etwas unter der gewünschten, weshalb hierfür eine Neuberechnung der Werte von Vorteil ist. Es ist zu erkennen, dass ein Betrieb bei einer inneren Solltemperatur von 400 °C möglich ist, ohne das Limit einer Außentemperatur von 300 °C zu überschreiten.

4.1 Siphonreaktor

Um spätere Versuche besser interpretieren und unerwünschte Einflussfaktoren reduzieren zu können, war es notwendig, erste Tests bezüglich Aufheizphase und Befeuchtung durchzuführen und das Verhalten des Versuchsstandes dabei zu untersuchen. Es sei vorweggenommen, dass nach den in diesem Kapitel beschriebenen Tests und Versuchen ein Umbau des Versuchsstandes stattfand, durch welchen versucht wurde, eine Verbesserung des Aufbaues und eine Verringerung äußerer Einflüsse zu erreichen. Beispielsweise kam bei den Messungen in diesem Kapitel noch keine drahtlose Datenübertragung zum Einsatz. Später wird genauer auf die Änderungen im Zuge des Umbaus eingegangen.

4.1.1 Optimierung der Waage

Bei der Beheizung des Reaktors mit der äußeren Begleitheizung und 100 % Heizleistung kam es aus Sicherheitsgründen beim Erreichen einer Außentemperatur von 300 °C zum automatischen Abschalten

der Reaktorheizung. Nach Abfallen auf unter 250 °C erfolgte wiederum die Einschaltung. Später wurde das Limit der Außentemperatur auf 400 °C geändert, um höhere Temperaturen im Reaktor erreichen zu können. Bei den ersten Kalibrierversuchen wurde festgestellt, dass sich dieses periodische Verhalten der Heizung auf das Wägesignal auswirkt. Als Ursache konnte die thermische Ausdehnung der Heizkabel identifiziert werden. Abbildung 4.3 zeigt das Verhalten der Waage aufgrund dessen graphisch dargestellt. Es kam zu einem Schwingen des Signales im Bereich von etwa 20 g.

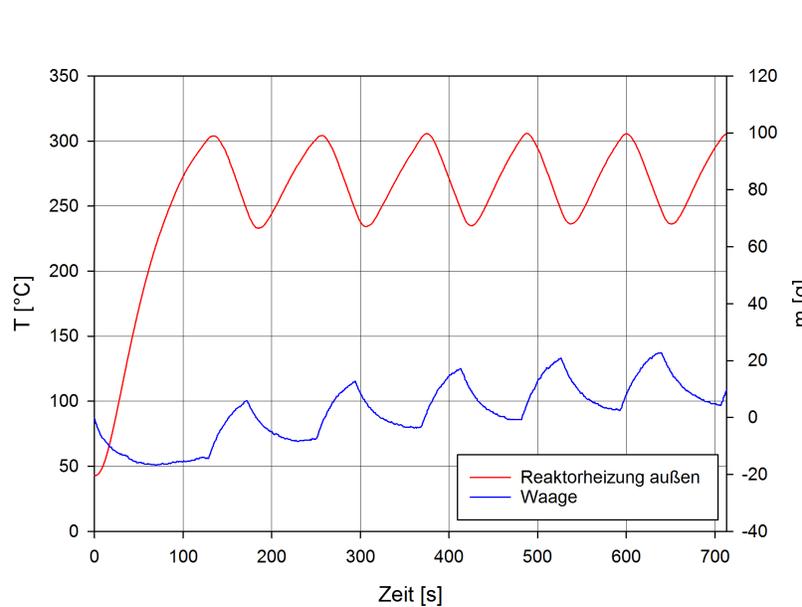


Abbildung 4.3: Schwingen des Wägesignals aufgrund der thermischen Ausdehnung der Heizkabel.

In Abbildung 4.3 ist außerdem ein Trend der Massenzunahme während der Beheizung zu erkennen. Dies wurde als thermische Ausdehnung des Thermoöles interpretiert. Durch die Beheizung der Anlage kommt es zur Erwärmung des Siphongefäßes und des darin befindlichen Öles. Dieses dehnt sich aus wobei die Dichte abnimmt, was zu einem geringeren Auftrieb führt. Die Siphonverbindung auf der Waage sinkt etwas ab, woraus sich vermutlich die beobachtete Massenzunahme ergibt.

Um dem Einfluss der thermischen Ausdehnung der Kabel zu reduzieren, wurden diese bestmöglich fixiert, wodurch es einer Verringerung dieses Einflusses kam. Es ist jedoch nicht möglich, diesen Störfaktor vollständig zu eliminieren. Abbildung 4.4 zeigt den Verlauf des Wägesignales aufgrund der Beheizung nach Fixieren der Heizkabel. Die in diesem Kapitel beschriebenen Tests fanden vor dem Umbau und der Kompensation dieses Einflusses statt, wodurch das Schwingen der Waage noch deutlich zu erkennen ist.

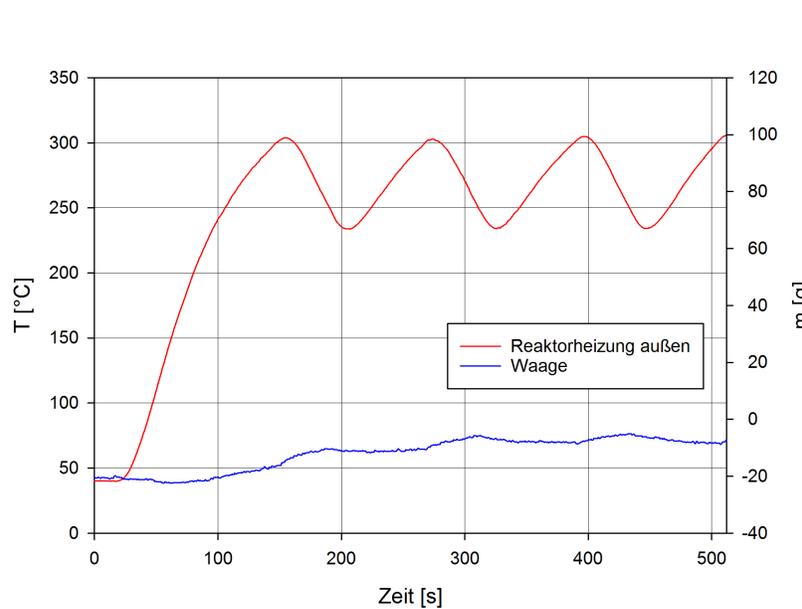


Abbildung 4.4: Reduziertes Schwingen des Wägesignals durch Vermeidung des Einflusses der thermischen Ausdehnung der Heizkabel.

Der Siphonreaktor dient dazu, thermogravimetrische Analysen von Materialien durchzuführen, welche potentiell für die thermochemische Energiespeicherung eingesetzt werden können. Es soll die Massenänderung der Materialien während der Hydratation und Dehydratation untersucht werden. Ein Versuchszyklus ergibt sich demnach aus folgenden Phasen:

- Aufheizphase: Zu Beginn war es nötig, sowohl das Gas im Inneren des Reaktors, als auch die Befeuchtungsstrecke auf eine konstante Temperatur zu bringen, bei der die Befeuchtung stattfinden sollte.
- Befeuchtungsphase: Hat die Temperatur im Inneren des Reaktors sowie der Befeuchtungsstrecke einen konstanter Wert erreicht, sollte die Befeuchtung über einen festgelegten Zeitraum erfolgen, um die Ergebnisse vergleichen zu können.
- Trockenphase: Um das Material zu dehydratisieren und somit für eine weitere Entladung wieder aufzuladen, muss zuerst die Zieltemperatur erreicht werden, welche mindestens 350 °C betragen sollte, diese wird für mehr als eine Stunde gehalten.
- Abkühlphase: Da der nächste Zyklus wieder bei der Ausgangstemperatur starten sollte, muss das System wieder auf die Ausgangstemperatur abgekühlt werden, was durch eine Erhöhung des Volumenstromes durch das System sowie zukünftig durch das Einspritzen von Wasser beschleunigt werden kann.

Nach Möglichkeit sollten mindestens zwei derartige Zyklen direkt hintereinander durchgeführt werden. Nachfolgend werden zunächst einige Testversuche aufgelistet, um einen Überblick über das Verhalten des

Versuchsstandes zu bekommen, im nächsten Kapitel werden dann konkretere Versuche durchgeführt, um genauere Werte beispielsweise für Temperaturen der Beheizung, nötige Befeuchtungszeit sowie weitere Parameter für einen optimalen Versuchsablauf aufzufinden. Generell wurde als Ziel gesetzt, die Befeuchtung bei einer Innentemperatur von 70° C durchzuführen und es wurde daher darauf geachtet, die Versuche bestmöglich bei dieser Temperatur ablaufen zu lassen.

4.1.2 Aufheizphase

In diesem Versuch wurde die im Inneren des Reaktors erreichbare Maximaltemperatur bestimmt. Diese ist nötig, um feststellen zu können, ob es möglich ist, nach der Hydratation des zu untersuchenden Materiales auch anschließend die Dehydratation durchzuführen und somit mehrere Zyklen von Hydratation und Dehydratation nacheinander ablaufen zu lassen. Dabei kann das Wägesignal über die Zyklen hinweg beobachtet werden. Nach Beendigung der Dehydratation und Abschluss eines Zyklus sollte dann wieder die Ausgangsmasse vor der Hydratation erreicht werden. Im Idealfall kann nach Eliminierung anderer Einflussfaktoren möglicherweise sogar auf die Zyklenstabilität des Materiales geschlossen werden. Allerdings stellt dies den optimalen Fall dar, in dem derzeitigen Aufbau des Versuchsstandes wird das Wägesignal noch von einigen Faktoren beeinflusst, wie im Folgenden erläutert wird. Für die Dehydratation von den in dieser Arbeit untersuchten Materialien, Magnesiumoxid und Zeolithe, ist eine Temperatur von etwa 350 °C über eine Dauer von mindestens einer Stunde nötig. Abbildung 4.5 zeigt den Verlauf der Temperaturen im und außerhalb des Reaktors sowie des Wägesignales während der Aufheizphase ohne Schüttung. Der Durchflusserhitzer wurde hier bei einer Temperatur von 400 °C betrieben.

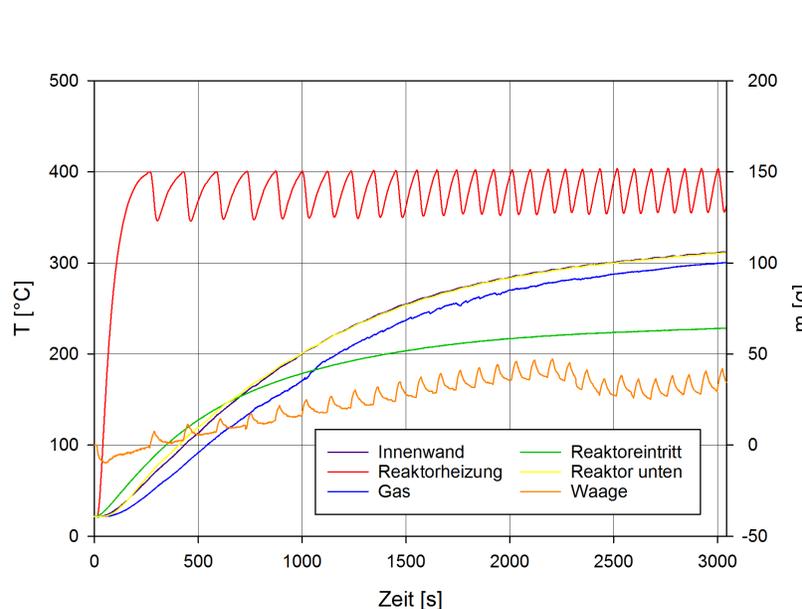


Abbildung 4.5: Temperaturverläufe im Reaktor sowie Wägesignal während der Aufheizphase.

Im ersten Versuch ohne Befüllung des Reaktors wurde nach etwa einer Stunde Aufheizen eine Maximal-

temperatur von über 300 °C im Reaktor erreicht. Hier ist das Schwingen der Waage noch deutlich zu erkennen, außerdem ist eine steigende Tendenz des Wägesignals zu sehen. Wie bereits beschrieben ist die mögliche Ursache die Ausdehnung des Thermoöles, der Abfall des Wertes der Waage gegen Ende der Messung kann als Aufsteigen einer Blase im Öl gedeutet werden.

4.1.3 Versuch mit Sand

Zur Kalibrierung wurde ein Versuch mit Sand durchgeführt, bei dem dieser bei etwa 70° C befeuchtet wurde, wodurch der Sand Wasser aufnehmen und es zu einer Zunahme des Wägesignales kommen sollte. Anschließend wurde die Befeuchtung beendet und der Reaktor auf eine Innentemperatur von 150 °C beheizt, was zu einer Trocknung des Sandes und somit zum Erreichen der Ausgangsmasse führen sollte. Abbildung 4.6 zeigt das Ergebnis dieses Versuches. Die erste Feuchtemessung befindet sich nach der Befeuchtungstrecke, die zweite nach dem Austritt des Reaktors.

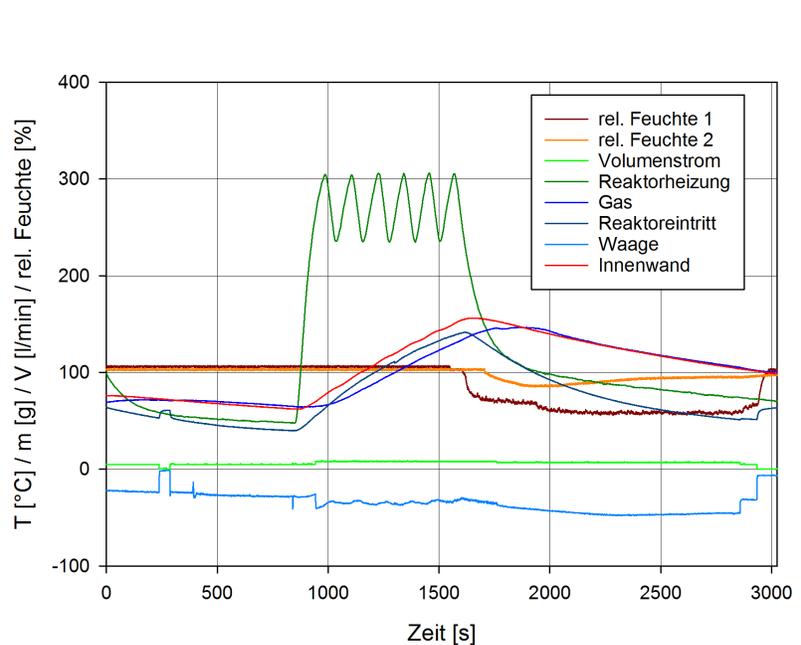


Abbildung 4.6: Verlauf der Temperaturen, der relativen Feuchte, des Volumenstromes und des Wägesignals bei Befeuchtung und anschließender Trocknung von Sand.

Bei diesem Versuch konnte noch keine Massenänderung aufgrund der Befeuchtung festgestellt werden. Die Waage zeigt über den Versuchszeitraum hinweg eine abfallende Tendenz, während der Trockenphase ist wiederum ein Schwingen der Waage zu beobachten. Hier wurde der Volumenstrom testweise einige Male variiert, da es noch ungewiss war, welche Werte hierfür möglich sind. Diese Änderung hat starke Auswirkungen auf das Wägesignal, da es durch den Druckunterschied zu einer Anhebung oder Senkung der Siphonverbindung kommt.

4.1.4 Versuch mit MgO

Nach Befüllung des Reaktors mit 38 g Magnesiumoxid wurde ein weiteres Mal die erreichbare Maximaltemperatur bestimmt. Abbildung 4.7 zeigt den Verlauf der Temperaturen und des Wägesignales. Für die Temperatur des Durchflusserhitzers wurde wieder 400 °C gewählt.

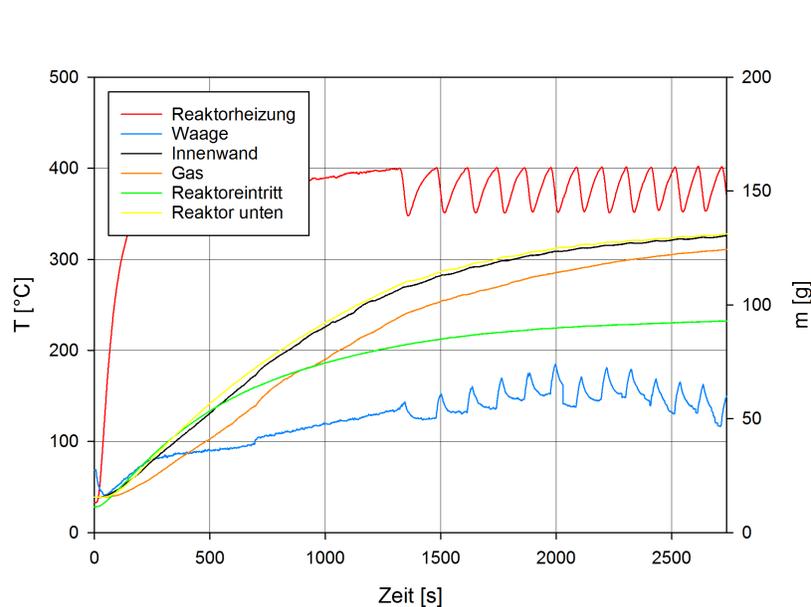


Abbildung 4.7: Verlauf der Temperaturen und des Wägesignals beim Aufheizen mit 38 g Magnesiumoxid.

Hier kam es zu einem ähnlichen Verlauf wie im oben beschriebenen Versuch mit Sand. Nach 3000 Sekunden konnte eine Innentemperatur von etwa 330 °C erreicht werden.

Als nächsten Schritt wurde die Luft über die beheizte Befeuchtungsstrecke geleitet, wodurch es zu einer exothermen Reaktion des Magnesiumoxides mit Wasser und dadurch zu einem leichten Temperaturanstieg von einigen °C kam. Abbildung 4.8 zeigt dies graphisch dargestellt. Auch hier wurde der Volumenstrom testweise variiert, die Änderung der Waage aufgrund dessen ist deutlich zu erkennen.

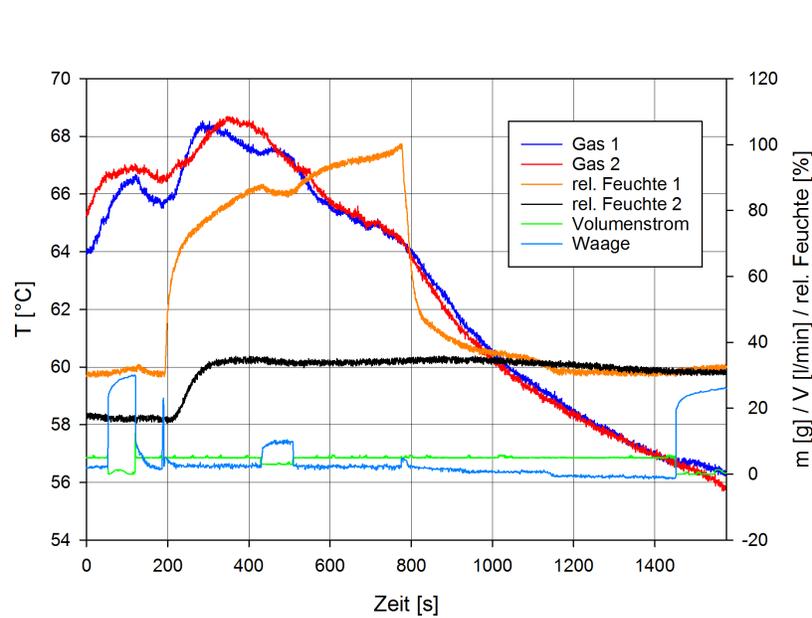


Abbildung 4.8: Verlauf der Temperaturen, der relativen Feuchte, des Volumenstromes und des Wägesignals aufgrund der Befeuchtung von 38 g Magnesiumoxid.

4.1.5 Versuch mit Zeolithen

Es wurden auch einige Tests mit Zeolithen durchgeführt. In Abbildung 4.9 ist zu erkennen, dass es aufgrund der Befeuchtung von 60 g Zeolith 4ABFK bei einer konstanten Temperatur von etwa 70 °C zu einem deutlichen Temperaturanstieg auf über 100 °C kam. Eine sinnvolle Beurteilung des Wägesignales war hier jedoch noch nicht möglich, da noch zu viele Einflussfaktoren auftraten.

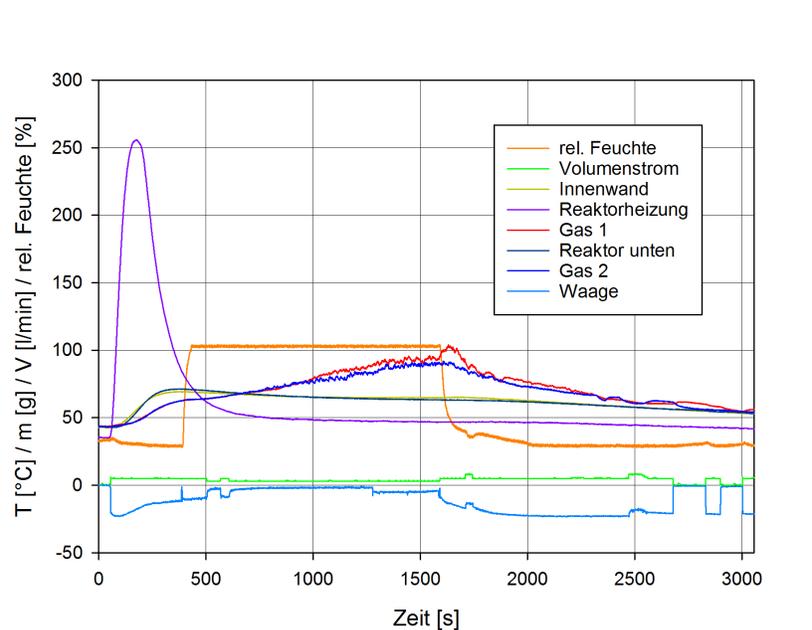


Abbildung 4.9: Verlauf der Temperaturen, der relativen Feuchte, des Volumenstromes und des Wägesignals beim Befeuchten von 60 g Zeolith 4ABFK bei einer Temperatur von 70 °C.

Nach Abschalten der Heizung wurde die Schüttung erneut befeuchtet, wodurch es wieder zu einem Temperaturhub von einigen °C kam. In dieser Messung zeigten die beiden Messfühler im Inneren des Reaktors außerdem einen Temperaturunterschied, was auf eine ungleichmäßige Durchströmung und Reaktivität des Materials schließen lässt. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.10 zu sehen.

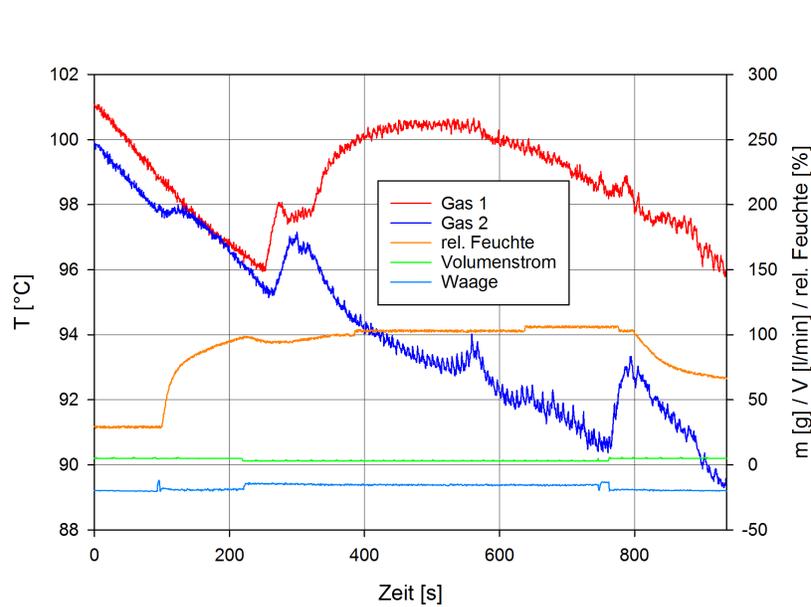


Abbildung 4.10: Verlauf der Temperaturen, der relativen Feuchte, des Volumenstromes und des Wägesignals beim Befeuchten von 60 g Zeolith 4ABFK bei ausgeschalteter Heizung.

Bei dem in Abbildung 4.11 dargestellten Versuch wurden 60 g Zeolith 13XBFK bei 70 °C befeuchtet. Es wurden 120 °C im Reaktor aufgrund der Reaktion erreicht. Danach wurde die Befeuchtung gestoppt und der Reaktor mit maximaler Heizleistung beheizt, allerdings konnten die zur Dehydratisierung nötige Temperatur von 350 °C nicht erreicht werden. Der Verlauf der Waage konnte noch nicht sinnvoll interpretiert werden, es kam jedoch zu einer abnehmenden Tendenz in der Trockenphase. Der Volumenstrom musste während des Versuches geändert werden, um Austreten des Thermoöles zu verhindern, was wiederum auch die Waage stark beeinflusste, was am Ende des Versuches in der Abbildung deutlich zu erkennen ist.

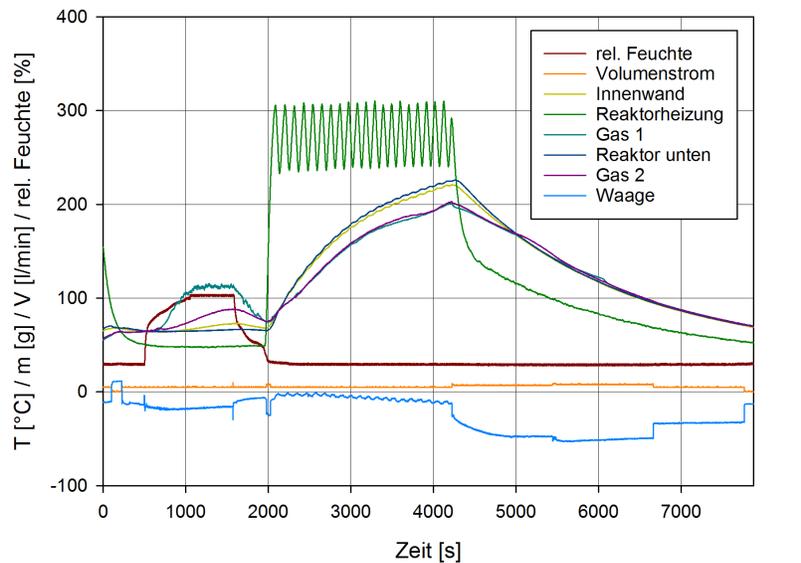


Abbildung 4.11: Verlauf der Temperaturen, der relativen Feuchte, des Volumenstromes und des Wägesignals beim Befeuchten von 60 g Zeolith 13XBFK bei einer Temperatur von 70 °C.

Abbildung 4.12 zeigt, dass es durch die Befeuchtung von 60 g Zeolith bei 70 °C zu einem Anstieg der Temperatur um etwa 15 °C kam. Die Waage zeigt während dieses Vorganges eine Massenzunahme an, aufgrund der nicht zu interpretierenden Verläufe der Vorgängerversuche ist es jedoch fraglich, ob die Ursache hierfür die Hydratation des Zeolithes ist.

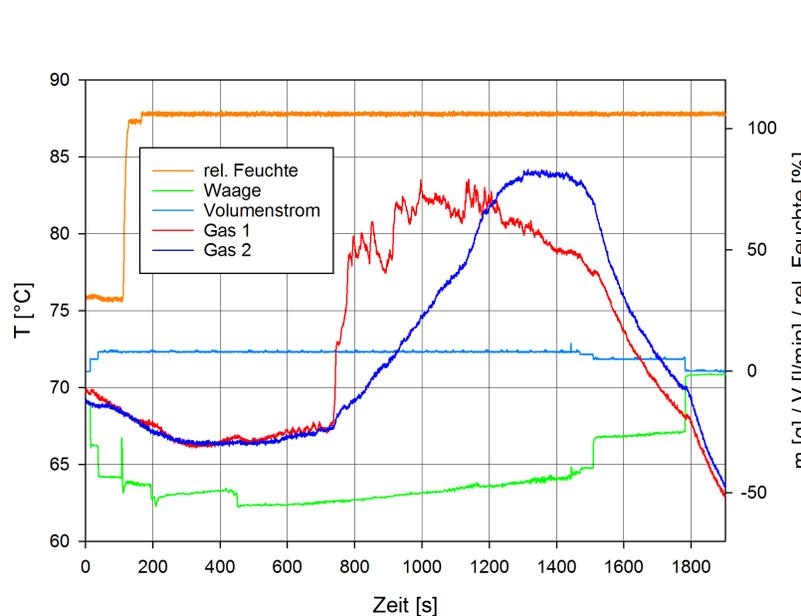


Abbildung 4.12: Verlauf der Temperaturen, der relativen Feuchte, des Volumenstromes und des Wägesignals beim Befeuchten von 60 g Zeolith 13XBFK bei einer Temperatur von 70 °C.

4.1.6 Mischversuche

Die bereits beschriebenen Versuche wurden mit einer Mischung von 38 g Magnesiumoxid und 30 g Zeolith 4ABFK wiederholt. Da MgO eine sehr geringe Korngröße aufweist und es aufgrund dessen zu einer schlechten Durchströmung kommt, wurde erhofft, durch Beimischung von Zeolith diesen Umstand zu verbessern. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 4.13 und 4.14 zu sehen. Die erreichte Maximaltemperatur betrug hier 250 °C, während der Aufheizung blieb das Wägesignal bis auf das Schwingen aufgrund der Begleitheizung konstant. Bei der Hydratation bei 70 °C kam es zu einem Temperaturanstieg von etwa 15 °C, wobei die Waage keine Massenänderung anzeigte.

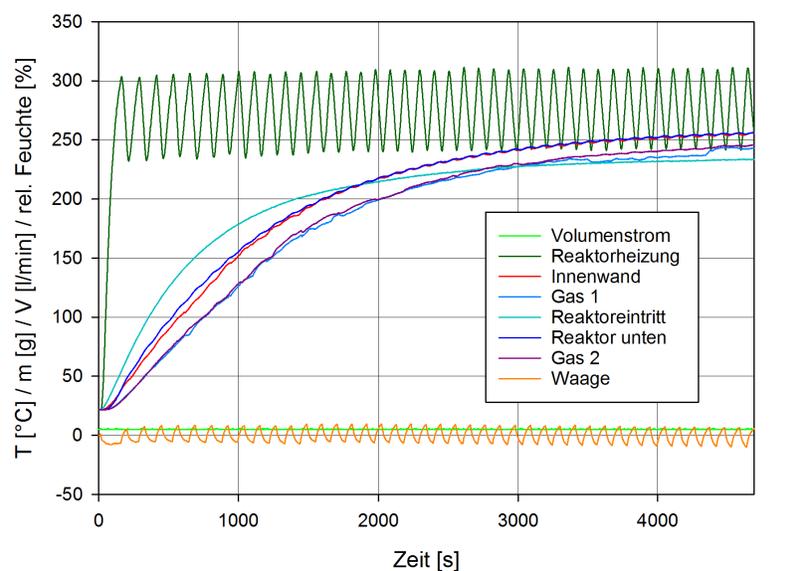


Abbildung 4.13: Verlauf der Temperaturen, des Volumenstromes und des Wägesignales beim Aufheizen mit einer Mischung von 38 g Magnesiumoxid und 30 g Zeolith 4ABFK.

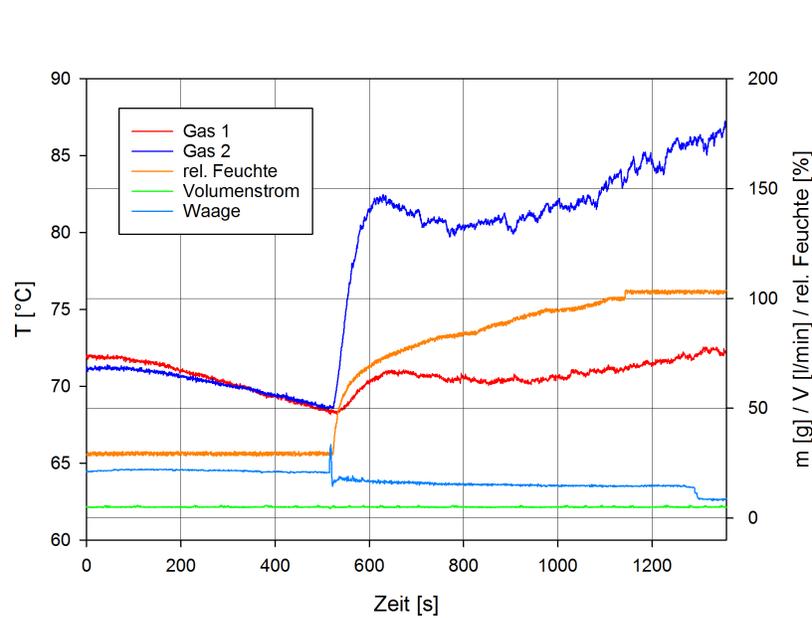


Abbildung 4.14: Verlauf der Temperaturen, der relativen Feuchte, des Durchflusses und des Wägesignals beim Befeuchten einer Mischung von 38 g Magnesiumoxid und 30 g Zeolith 4ABFK bei einer Temperatur von 70 °C.

Zusammenfassend konnte aufgrund dieser ersten Testversuche gesagt werden, dass es noch nicht möglich war, die gewünschte Innentemperatur von 350 °C im Inneren des Reaktors zu erreichen. Auch die Interpretation des Verlaufes des Wägesignales stellte sich als schwierig heraus, da hier noch keine drahtlose Datenübertragung stattfand und es auch aufgrund der Thermoölverbindungen zu unerwünschten Effekten kam. Nach Abschluss dieser Tests wurde der Versuchsstand modifiziert, um diese Umstände zu verbessern und den erwähnten Problemen entgegenzuwirken. Der Siphonreaktor wurde mit einer neuen Begleitheizung ausgestattet, um die nötigen Temperaturen zur Dehydratation der Materialien erreichen zu können. Es wurde zwischen Thermoölverbindung und Reaktoreintritt ein weiterer, kleinerer Durchflusserhitzer installiert, welcher auch bei Temperaturen bis zu 400 °C betrieben werden kann. Zur Vermeidung der Überhitzung wurde die in Abbildung 3.5 abgebildete temperaturregulierende Station installiert. Zu einem späteren Zeitpunkt wäre es sinnvoll, diese Regulierung auch in das LabVIEW-Programm einzubinden. Durch diese Maßnahmen wurde erhofft, eine höhere Innentemperatur im Reaktor erreichen sowie die Aufheiz- und Trockenphasen beschleunigen zu können. Es wurde weiters eine LabJack-Messstation installiert, welche auf der Waage platziert wurde und die Messdaten drahtlos über WLAN an den PC überträgt. Dadurch konnte der Einfluss von Kabeln auf das Wägesignal reduziert werden, eine vollständige Eliminierung ist jedoch nicht möglich, beispielsweise kann auf die Heizbänder der Reaktorheizung nicht verzichtet werden. Des Weiteren wurden Ventile installiert, um das einfache Umschalten zwischen den verschiedenen Reaktoren zu ermöglichen sowie die Verkabelung verbessert. Das Gefäß der Thermoölverbindung wurde vergrößert, wodurch ein höherer Ölstand ermöglicht wurde. Im nachfolgenden Kapitel wird durch weitere Versuche nach dem Umbau beschrieben, wie sich dieser auf das Verhalten des Versuchsstandes auswirkte.

5 Experimentelle Untersuchungen

5.1 Versuche am Siphonreaktor

5.1.1 Linearisierung der Thermospannungen

Da wie in Kapitel 3 erwähnt die Übertragung der Messwerte kabellos durch die LabJack-Messtation erfolgte, diese zu dem Zeitpunkt der ersten Versuche noch nicht in das LabVIEW-Programm eingebunden war, wurde das offizielle Labjack Programm zur Temperaturmessung verwendet. Dieses gibt jedoch nur die gemessenen Thermospannungen aus, daher war es nötig, diese in Temperaturen umzurechnen. Für die Linearisierung der Messwerte wurde folgendes Polynom verwendet, welches von der Firma BMC Messsysteme GmbH [34] ermittelt wurde:

$$T(x) = ax^4 + bx^3 + cx^2 + dx + e, \quad (5.1)$$

wobei x die gemessene Thermospannung in mV bezeichnet, T die Temperatur in °C und die Parameter $a - e$ die in Tabelle 5.1 angegebenen Werte aufweisen.

Parameter	Wert
a	$-5,00055 \cdot 10^{-5}$
b	-0,000780486
c	0,0230817
d	24,4718
e	-0,0164727

Tabelle 5.1: Verwendete Werte der Parameter a - e zur Berechnung der Thermospannungen.

Abbildung 5.1 zeigt die berechneten Temperaturen über der Thermospannung, in Tabelle 5.2 sind einige Thermospannungen sowie ihre aufgrund dieses Polynoms berechneten zugehörigen Temperaturen zu sehen.

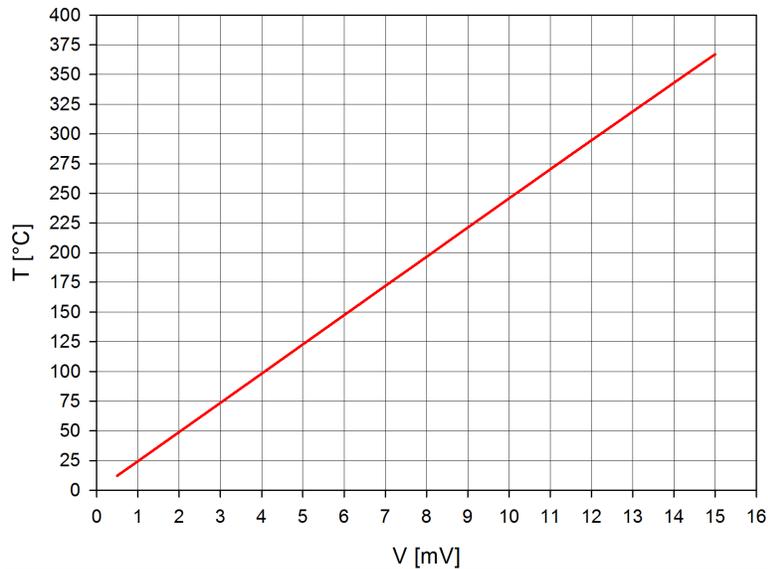


Abbildung 5.1: Mithilfe von (5.1) aus den Thermospannungen errechnete Temperaturen.

Thermospannung in mV	Temperatur in °C
1	24,477
2	49,012
3	73,581
4	98,177
5	122,790
6	147,411
7	172,029
8	196,630
9	221,202
10	245,729
11	270,195
12	294,583
13	318,874
14	343,05
15	367,088

Tabelle 5.2: Einige Beispiele für mit (5.1) berechnete Temperaturen bei verwendeten Typ K Thermoelementen.

Im Reaktionsraum selbst befinden sich 5 Thermoelemente, wovon 2 direkt an der Innenwand anliegen und eines im Material eingebracht ist. Durch mehrere Thermoelemente ist es möglich, Temperaturgradienten aufzufinden.

5.1.2 Auswahl der optimalen Parameter

Um möglichst konsistente, vergleichbare Versuche zu liefern, ist es sinnvoll, Parameter festzulegen, unter welchen alle Versuche ablaufen sollen und darauf zu achten, nicht von diesen abzuweichen. Es ist wünschenswert, die Temperaturen und den Volumenstrom möglichst groß zu wählen, gleichzeitig die nötige Dauer für Befeuchtung und Trocknung so gering wie möglich halten zu können. Wie nachfolgend zu sehen ist, sind bei der Auswahl der Parameter jedoch einige Phänomene zu berücksichtigen. Für folgende Parameter wurden verschiedene Werte getestet:

- Durchflusserhitzer-Temperatur: Es wurden unterschiedliche Temperaturen beider Durchflusserhitzer getestet, jeweils 100 °C, 200 °C und 300 °C sowie Kombinationen dieser Temperaturen.
- Heizleistung der Begleitheizung zwischen Durchflusserhitzer und Siphon: Getestet wurden 0%, 30%, 50% und 100% der Heizleistung.
- Volumenstrom: Es wurden Versuche bei 3 l/min und 5 l/min durchgeführt.
- Befeuchtungszeit: Es wurde so lange befeuchtet, bis sich ein konstanter Wert der Waage einstellte.
- Trockentemperatur und -zeit: Es wurde ein weiterer Test durchgeführt, um zu ermitteln, welche Temperatur im Reaktor aufgrund der neuen Heizbänder erreichbar ist und wie lange zu heizen ist, um die Maximaltemperatur zu erreichen.
- Ölstand im Siphon: Tests wurden durchgeführt bei 20%, 50% und 80% Ölstand.
- Verwendete Masse des Materiales: Um Thermoelemente im Material platzieren zu können, ist eine gewisse Schütthöhe vonnöten, weshalb für alle nachfolgenden Versuche eine Probenmasse von 80 g gewählt wurde.

Nach dem Umbau wurden einige Versuche wiederholt, um zu überprüfen, ob es zu einer Verbesserung der Umstände kam. Hierzu wurde der Reaktor mit 80 g Sand befüllt. Durch Installation eines größeren Ölgefäßes und Reduktion unerwünschter Störfaktoren konnten Effekte aufgrund der oben beschriebenen Parameter beobachtet werden. Abbildung 5.2 zeigt beispielsweise, dass es bei zu hohem Ölstand und zu hoher Temperatur zu einem starken Schwingen des Wägesignales aufgrund der Ausdehnung des Thermoöles und erhöhter Blasenbildung kommt.

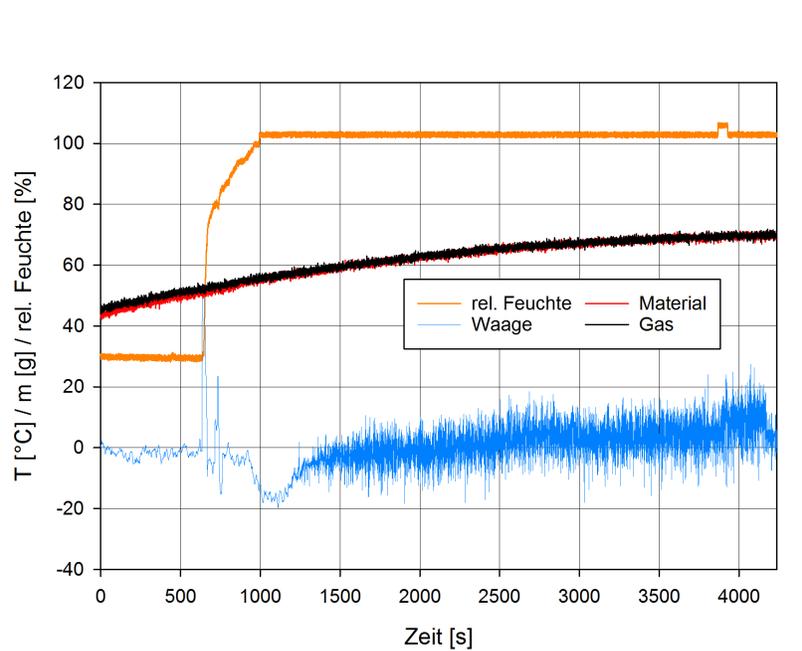


Abbildung 5.2: Starkes Schwingen des Wägesignals bei der Befeuchtung von 80 g Sand bei 100 °C Durchflusstemperatur und 5 l/min Volumenstrom aufgrund eines zu hohen Ölstandes und der Ausdehnung und verringerten Dichte des Thermoöles durch die Beheizung, wodurch es zu einer erhöhten Blasenbildung kam.

Um sicherzustellen, dass das Schwingen der Waage durch die Thermoölverbindung hervorgerufen wird, wurde diese abgekoppelt und der Reaktor ohne Volumenstrom aufgeheizt. In Abbildung 5.3 ist zu sehen, dass sich das Signal der Waage dadurch wie erwartet kaum änderte und sich die Vermutung der Ursache des Schwingens durch das Öl als richtig herausstellte.

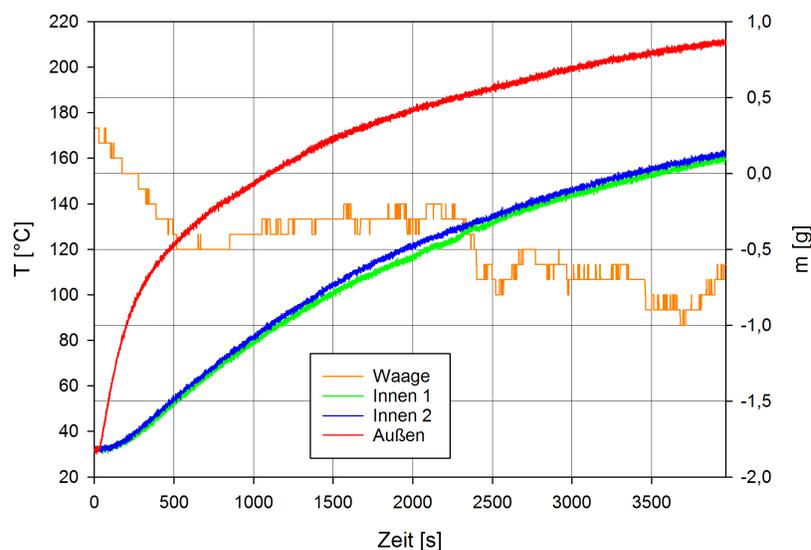


Abbildung 5.3: Verlauf des Wägesignales beim Aufheizen des Reaktors nach Abkoppelung der Thermoölverbindung.

Da es vorgesehen war, nach der Hydratation von MgO den Reaktor auf 350 °C aufzuheizen und somit das Material wieder zu dehydratisieren, wurde ein Test durchgeführt, um zu überprüfen, ob diese Temperatur nun erreichbar ist. Abbildung 5.4 zeigt den Verlauf der Temperaturen aufgrund der Beheizung bei 400 °C in beiden Durchflusserhitzern und 100 % Heizleistung der Begleitheizungen. Es wurden 220 °C an der Außenseite des Reaktors und 180 °C im Inneren erreicht, somit ist die Dehydratation von MgO im derzeitigen Versuchsaufbau nicht möglich. Hierzu bedarf es einer leistungsfähigeren Beheizung und einer besseren Wärmeisolierung. In Kapitel 5.1.6 sind einige Infrarotaufnahmen zu finden, die zeigen, dass der Einfluss der Durchlauferhitzer minimal ist, da es zu großen thermischen Verlusten kommt.

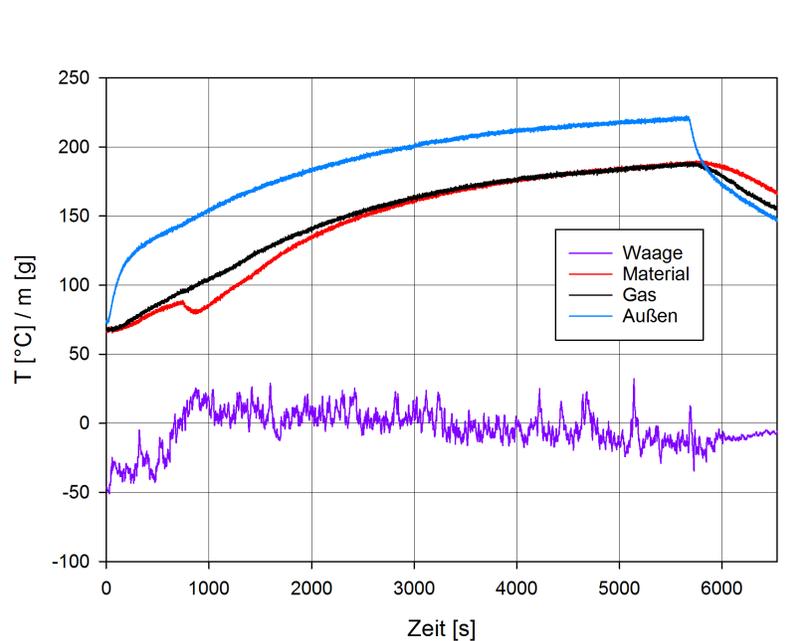
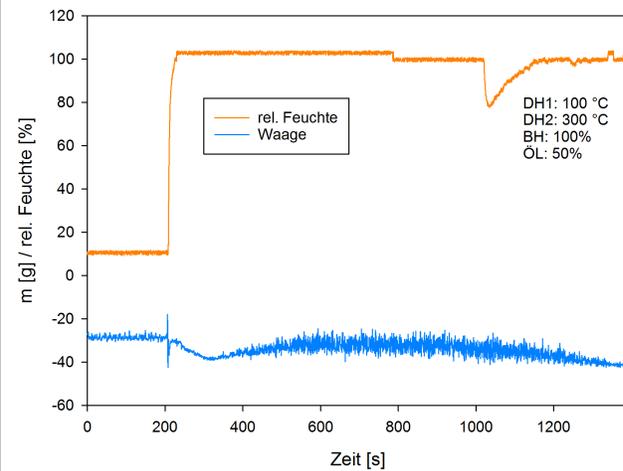
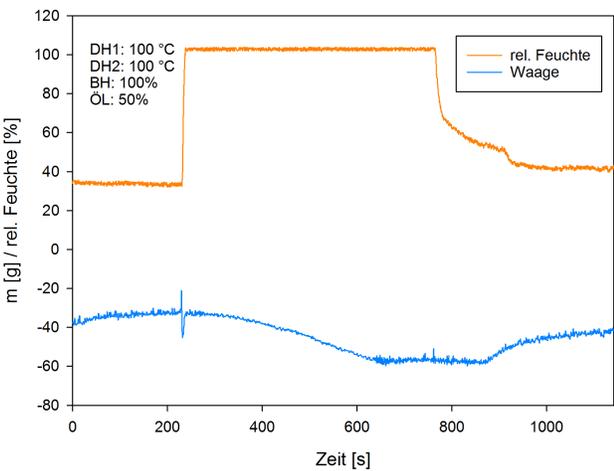
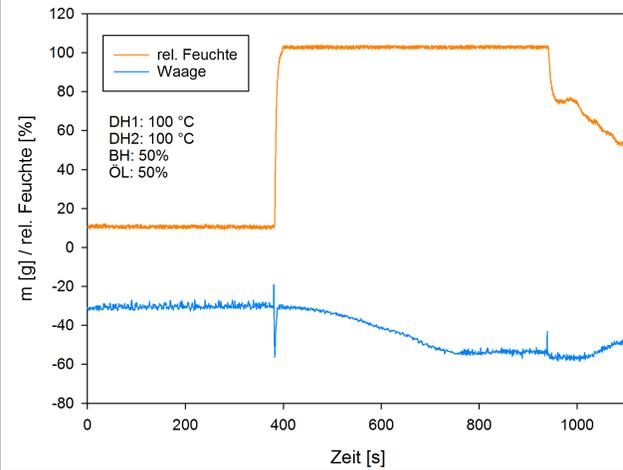
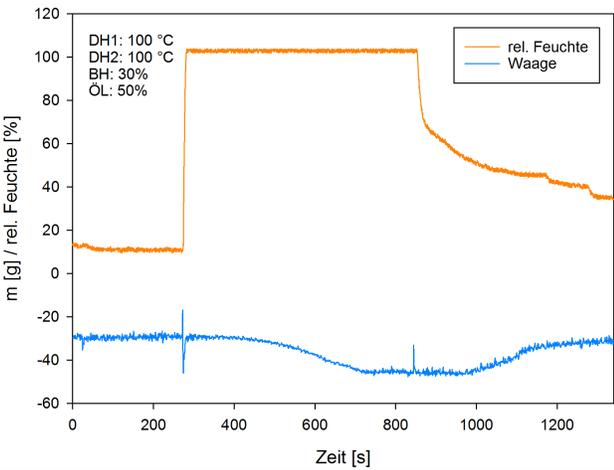
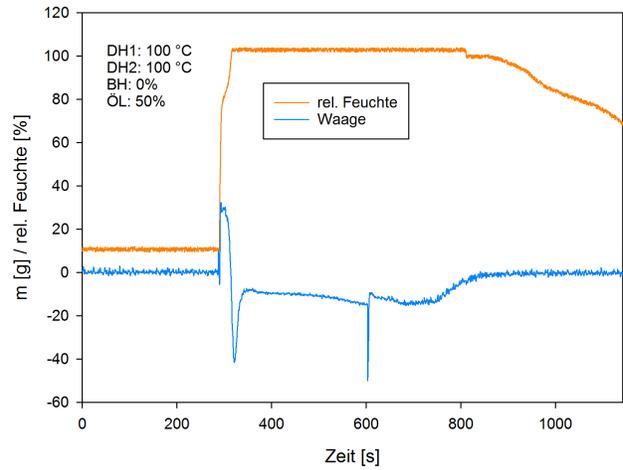
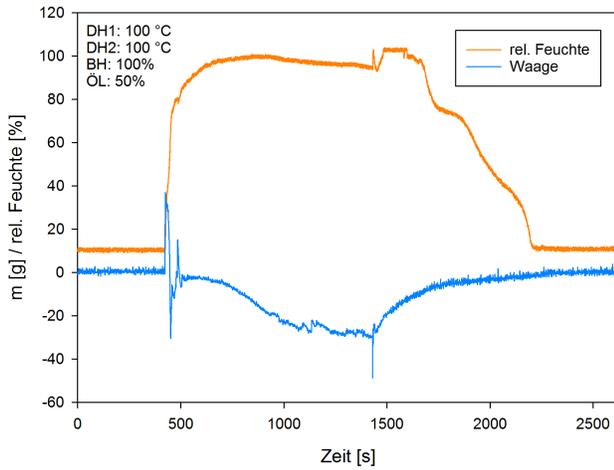
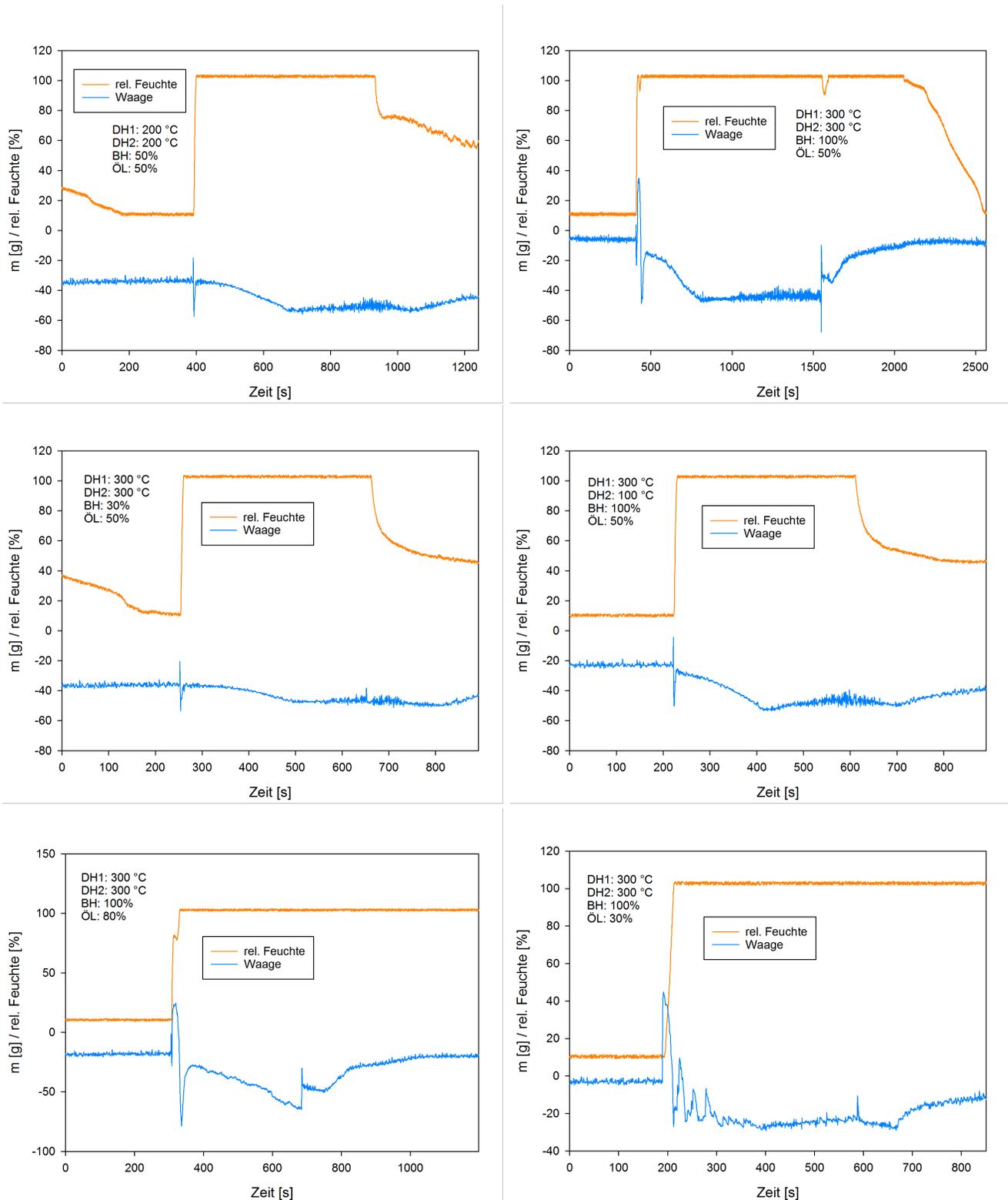


Abbildung 5.4: Erreichbare Maximaltemperaturen im Reaktor mit 400 °C in beiden Durchflusserhitzern und 100 % Heizleistung der Begleitheizungen.

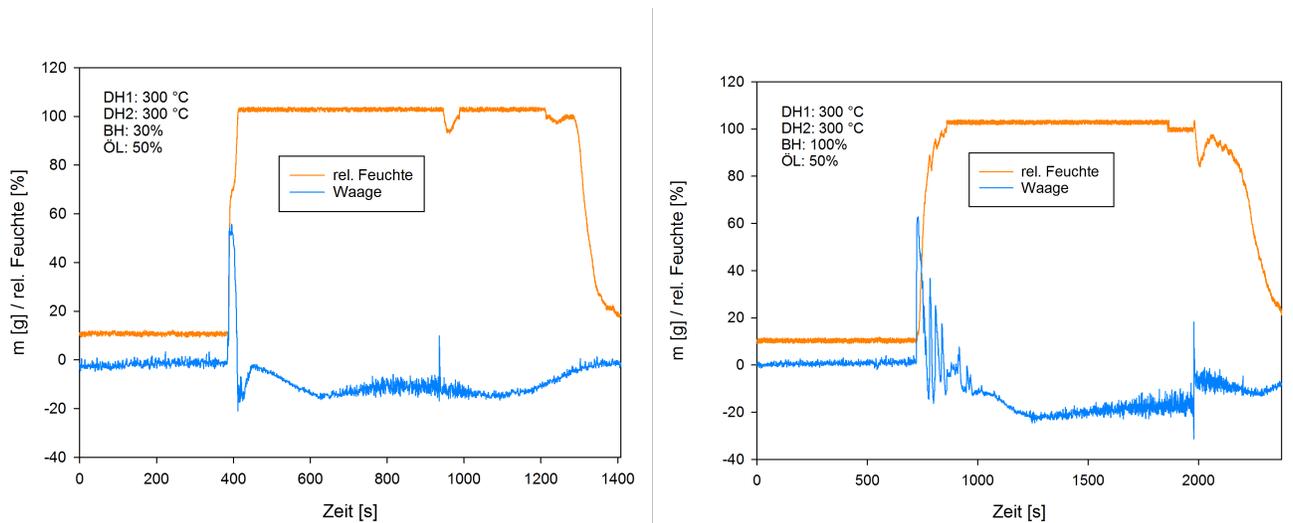
Da das System aus Waage und Thermoölverbindungen sehr empfindlich ist, ist es wichtig, die optimalen Parameter für Ölstand, Volumenstrom und Beheizung zu ermitteln, um die äußeren Störfaktoren bestmöglich zu reduzieren und möglichst konsistente Versuche zu ermöglichen. Bei zu hohem Volumenstrom kommt es zu einer starken Blasenbildung im Thermoöl, was sich in deutlichem Schwingen des Wägesignales äußert, ist er jedoch zu gering, stellte sich das System als zu träge heraus, wodurch es zu lange dauert, bis es zu einer Befeuchtung im Reaktor kommt. Bei höheren Temperaturen kann die Luft mehr Wasser aufnehmen oder dieses sogar als Dampf zugeführt werden, allerdings kommt es hier zu einer thermischen Ausdehnung des Thermoöles, wodurch dessen Dichte abnimmt und es wiederum zu einer Blasenbildung und Beeinflussung der Waage kommt. Zur Ermittlung der optimalen Werte für weitere Versuche wurde eine Reihe Tests durchgeführt, die Ergebnisse sind in den Abbildungen 5.5 bis 5.19 zu sehen. DH bedeutet hierbei die eingestellte Temperatur des entsprechenden Durchflusserhitzers, BH die Heizleistung der Begleitheizung und ÖL bezeichnet den Füllstand des Thermoöles im Siphongefäß.



Abbildungen 5.5 bis 5.10: Verläufe des Wägesignals bei einer bei verschiedenen Temperaturen, Heizleistungen und Ölständen durchgeführten Versuchsreihe zur Ermittlung der bestmöglichen Parameter für weitere Versuche.



Abbildungen 5.11 bis 5.16: Verläufe des Wägesignals bei einer bei verschiedenen Temperaturen, Heizleistungen und Ölständen durchgeführten Versuchsreihe zur Ermittlung der bestmöglichen Parameter für weitere Versuche.



Abbildungen 5.17 und 5.18: Verlauf des Wägesignales bei der Befeuchtung von 80 g Sand bei 5 l/min Volumenstrom, 300 °C Durchflusstemperatur und 30 % Heizleistung der Begleitheizung bzw. 100 % Heizleistung der Begleitheizung.

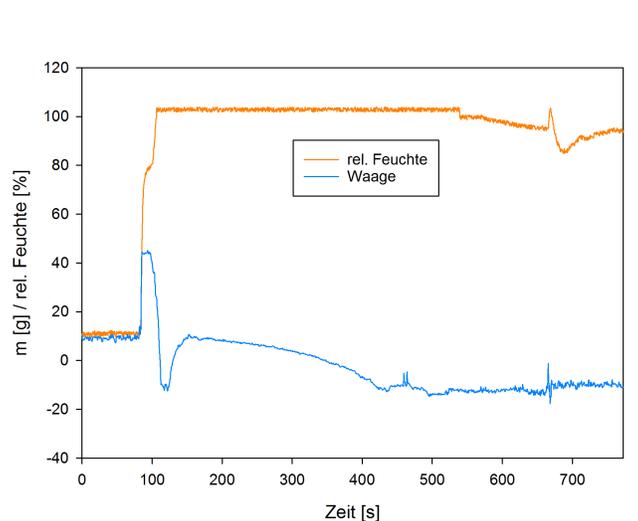


Abbildung 5.19: Verlauf der Temperaturen, der relativen Feuchte und des Wägesignales bei der Befeuchtung von 80 g MgO Probe 2 bei einem Volumenstrom von 5 l/min, 100 °C Durchflusstemperatur und 50 % Heizleistung der Begleitheizung.

Auffällig ist, dass es nach Umstellen des Ventiles zur Befeuchtung zu einer Massenabnahme kommt. Als Ursache hierfür wurde die Vergrößerung des Volumens der feuchten Luft befunden, wodurch es zu erhöhtem Druck und Anheben der Waage kommt. Bei erhöhten Temperaturen findet dieser Prozess schneller statt, nach einigen Minuten stellt sich wieder ein konstanter Wert des Wägesignales ein. Die optimalen Parameter wurden wie folgt ermittelt:

- 5 l/min für den Volumenstrom. 3 l/min wurde als zu träge befunden, der Abfall des Wägesignales aufgrund der Volumenänderung durch die Befeuchtung findet hier zu langsam statt, wobei dieser

Effekt über den Versuchszeitraum hinweg anhält und dadurch keine Massenzunahme aufgrund der Reaktionen feststellbar ist, wie die Abbildungen 5.22 bis 5.24 zeigen. Mehr als 5 l/min sind problematisch, da es hier zu starker Blasenbildung im Thermoöl kommt, was die Waage deutlich beeinflusst und es auch zum Austreten des Öles kommen kann.

- 100 °C für die Beheizung durch beide Durchflusserhitzer. Um den Partialdruck des Wasser in der Luft und somit deren Wasseraufnahme zu verbessern, ist es sinnvoll, das System zu beheizen. Obwohl wie in Kapitel 5.1.4 beschrieben auch bei 300° C gute Ergebnisse erhalten wurden, konnte festgestellt werden, dass es nach längerer Beheizung zu hohen Temperaturen des Siphons und somit zu einer stärkeren Ausdehnung und Dichteverringering des Thermoöles kommt, was sich auch auf die Waage auswirkt. Die Tests haben ergeben, dass es speziell bei einer höheren Temperatur des zweiten Durchflusserhitzers zu einer starken Erwärmung des Ölgefäßes kommt, was zu stärkerem Schwingen der Waage führt. Um all dem entgegenzuwirken, wurde 100 °C als optimale Solltemperatur der beiden Durchflusserhitzer befunden.
- 50 % für die Beheizung durch die Begleitheizung. Hier gelten die selben Voraussetzungen wie für die Durchflusserhitzer. Eine zu hohe Temperatur führt zu einer unerwünschten Erwärmung des Thermoöles, weshalb dieser Wert gewählt wurde.
- 50 % für den Ölstand. Um der Blasenbildung mit möglichst großem Druck entgegenzuwirken, ist ein hoher Ölstand wünschenswert. Da jedoch die Ausdehnung des Öles durch die Beheizung zu berücksichtigen ist, darf dieser nicht zu hoch gewählt werden, um ein Austreten des Öles zu vermeiden. Die Versuche zur Bestimmung dieses Parameters zeigten allgemein bessere Ergebnisse bei niedrigerem Ölstand, daher wurde dieser Wert als Standard festgelegt.

Aufgrund des veränderten Druckes kommt es bei Variation des Volumenstromes wie schon zuvor erwähnt zu einer starken Beeinflussung des Wägesignales. Abbildung 5.20 zeigt den hierzu durchgeführten Test. Die Erhöhung des Volumenstromes um 1 l/min führt zu einer Abnahme des Wägesignales um etwa 10 g.

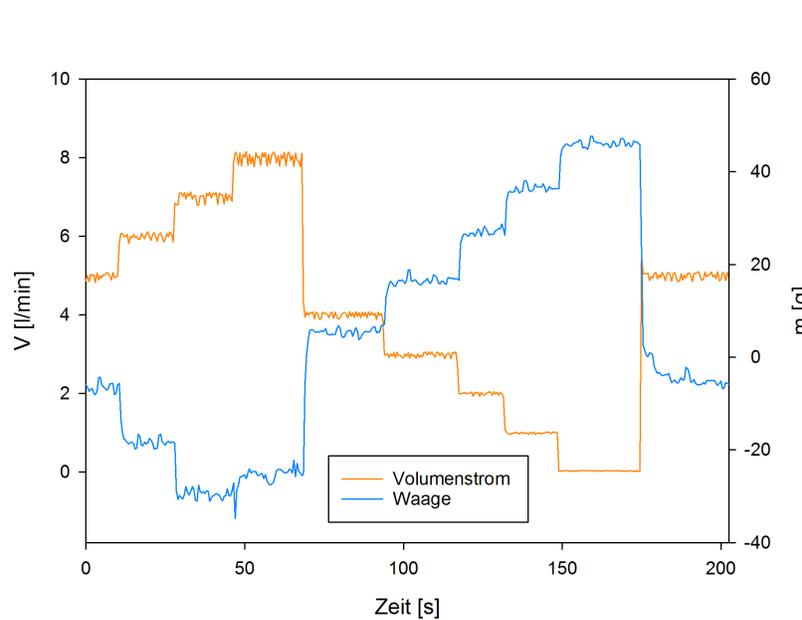


Abbildung 5.20: Verlauf des Wägesignales bei Variation des Volumenstromes.

5.1.3 Sand

Abbildung 5.21 zeigt den Verlauf des Wägesignales bei der Befeuchtung von 80 g Sand bei 5 l/min Volumenstrom, 100 °C Durchflusstemperatur und 50 % Heizleistung der Begleitheizung.

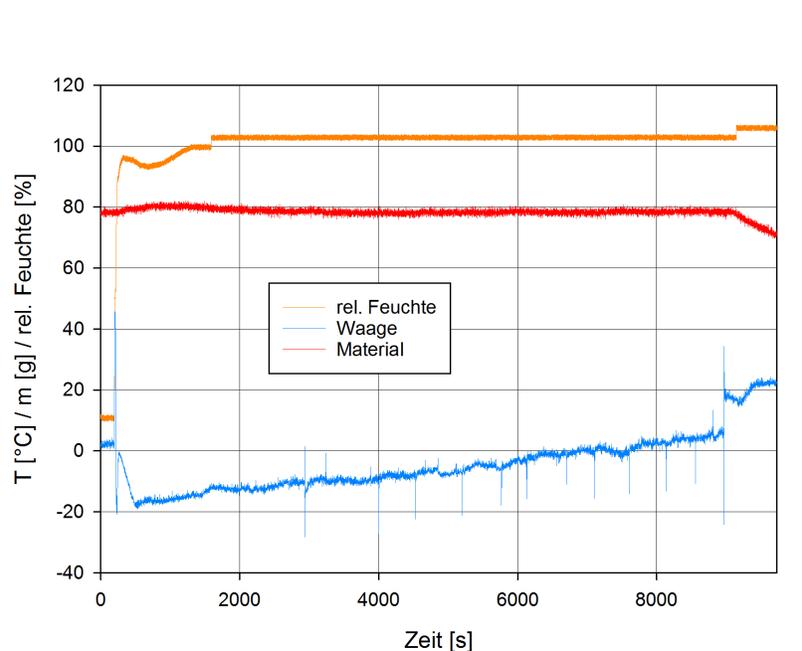


Abbildung 5.21: Verlauf des Wägesignales bei der Befeuchtung von 80 g Sand bei 5 l/min Volumenstrom, 100 °C Durchflusstemperatur und 50 % Heizleistung der Begleitheizung.

Es kam zu einer Massenzunahme von 25 g nach einer Befeuchtungszeit von über 2 Stunden. Der Verlauf

der Massenzunahme ist annähernd linear. Nach Öffnen des Reaktors wurden nasse sowie trockene Stellen im Sand ausgemacht, woraus zu schließen ist, dass es hier zu einer Art Kanalbildung kam. Nach Durchmischung des Sandes war dieser vollständig durchnässt, es wurde also ausreichend Wasser zugeführt.

5.1.4 MgO Probe 2

Einige der nachfolgenden Versuche wurden vor Ermittlung der oben erwähnten Parameter durchgeführt, daher wurden nicht immer die optimalen Werte verwendet. Die Abbildungen 5.22 bis 5.24 zeigen die Ergebnisse der Befeuchtung von MgO bei einem Volumenstrom von 3 l/min. Auch hier bestätigte sich die Tatsache, dass dieser Wert nicht ausreichend ist und es über den beobachteten Zeitraum zu keiner gewünschten Massenzunahme, sondern zu einer Abnahme oder zu einem konstanten Wägesignal kam, da aufgrund der trägen Befeuchtung die Volumenänderung der Luft so langsam stattfindet, dass dies über den gesamten Versuchszeitraum beobachtbar ist und dieser Einfluss der Massenzunahme aufgrund der Hydratisierung überwiegt.

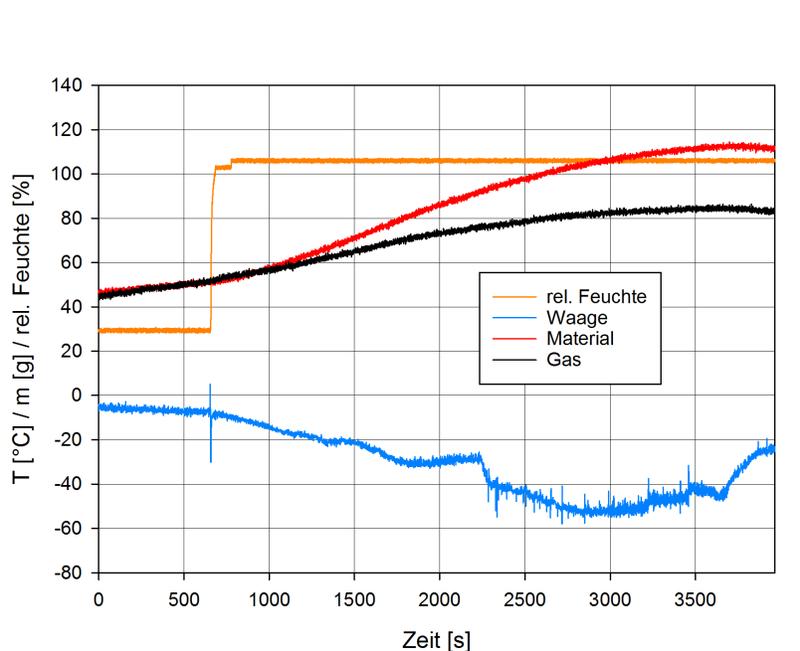


Abbildung 5.22: Verlauf der Temperaturen, der relativen Feuchte und des Wägesignales bei der Befeuchtung von 80 g MgO Probe 2 bei einem Volumenstrom von 3 l/min und 300 °C Durchflusstemperatur.

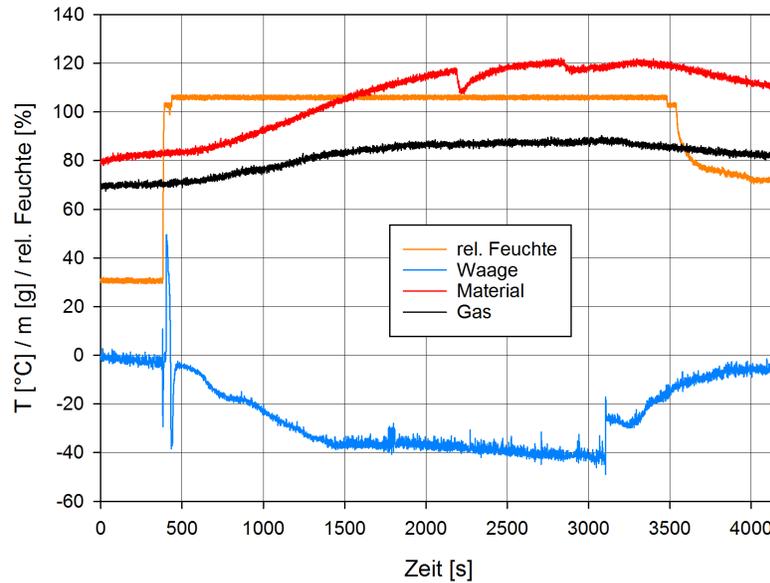


Abbildung 5.23: Verlauf der Temperaturen, der relativen Feuchte und des Wägesignales bei der Befeuchtung von 80 g MgO Probe 2 bei einem Volumenstrom von 3 l/min und 300 °C Durchflusstemperatur.

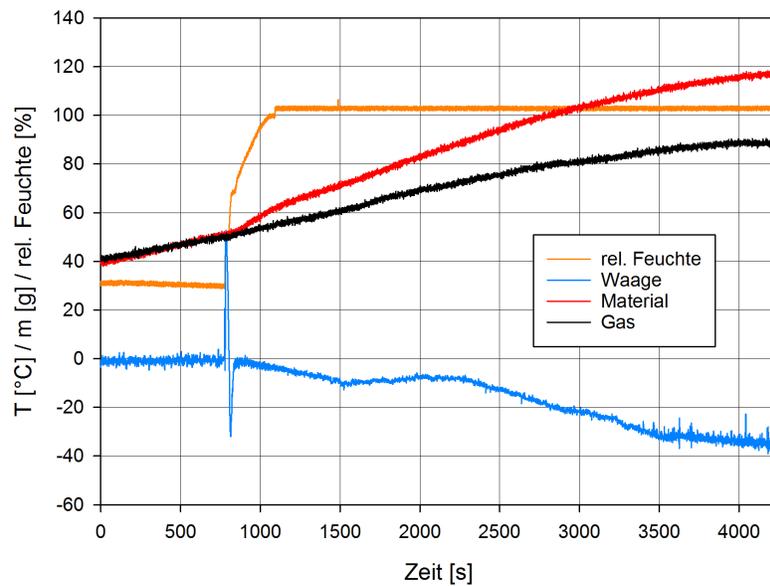


Abbildung 5.24: Verlauf der Temperaturen, der relativen Feuchte und des Wägesignales bei der Befeuchtung von 80 g MgO Probe 2 bei einem Volumenstrom von 3 l/min und 300 °C Durchflusstemperatur.

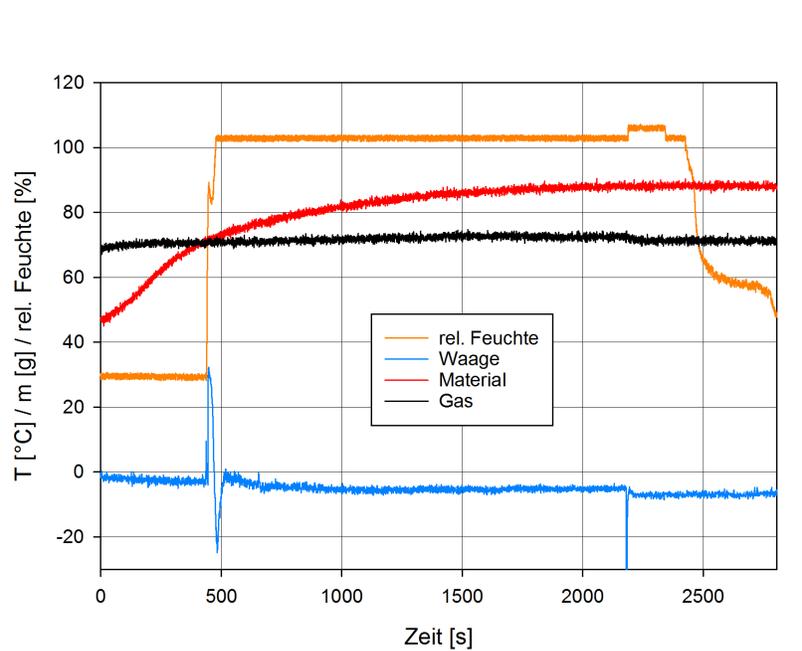


Abbildung 5.25: Verlauf der Temperaturen, der relativen Feuchte und des Wägesignales bei der Befeuchtung von 80 g MgO Probe 2 bei einem Volumenstrom von 3 l/min und 100 °C Durchflusstemperatur.

In Abbildung 5.25 kam es zu keinem Abfall des Wägesignales, aufgrund vorhergehender Versuche dürfte noch Feuchtigkeit vorhanden gewesen sein, wodurch die Luft ihre maximale Ausdehnung erreicht hatte.

Im Folgenden wurde für alle Versuche ein Volumenstrom von 5 l/min verwendet, was zu deutlich besseren Ergebnissen führte. In Abbildung 5.26 ist das Ergebnis der Befeuchtung von 80 g MgO Probe 2 bei einem Volumenstrom von 5 l/min und 300 °C Durchflusstemperatur zu sehen.

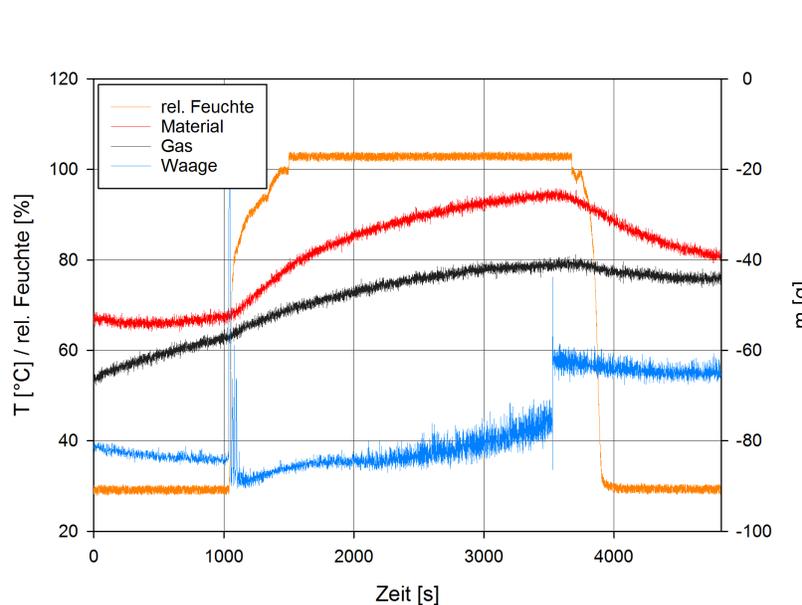


Abbildung 5.26: Verlauf der Temperaturen, der relativen Feuchte und des Wägesignales bei der Befeuchtung von 80 g MgO Probe 2 bei einem Volumenstrom von 5 l/min und 300 °C Durchflusstemperatur.

Aufgrund der hohen Temperatur kam es zu deutlichem Schwingen der Waage, jedoch ist eine Massenzunahme beobachtbar. Diese beträgt etwa 20 g, da die Molmasse von MgO 40,3 g beträgt und jene von Wasser 18 g, müsste es bei vollständigem Umsatz bei der Reaktion von 80 g MgO zu einer Massenzunahme von ca. 36 g kommen. In diesem Versuch kann also ein Umsatz von etwas über 55% beobachtet werden. Durch längere Befeuchtungszeit ist dieser vermutlich noch zu erhöhen, aufgrund der starken Blasenbildung im Thermoöl und des dadurch hervorgerufenen Schwingens der Waage konnte dieser Versuch jedoch nicht länger durchgeführt werden. Durch die exotherme Reaktion kam es zu einem Temperaturanstieg von etwa 20 °C.

Abbildung 5.28 zeigt einen weiteren bei den gleichen Parametern wiederholten Versuch.

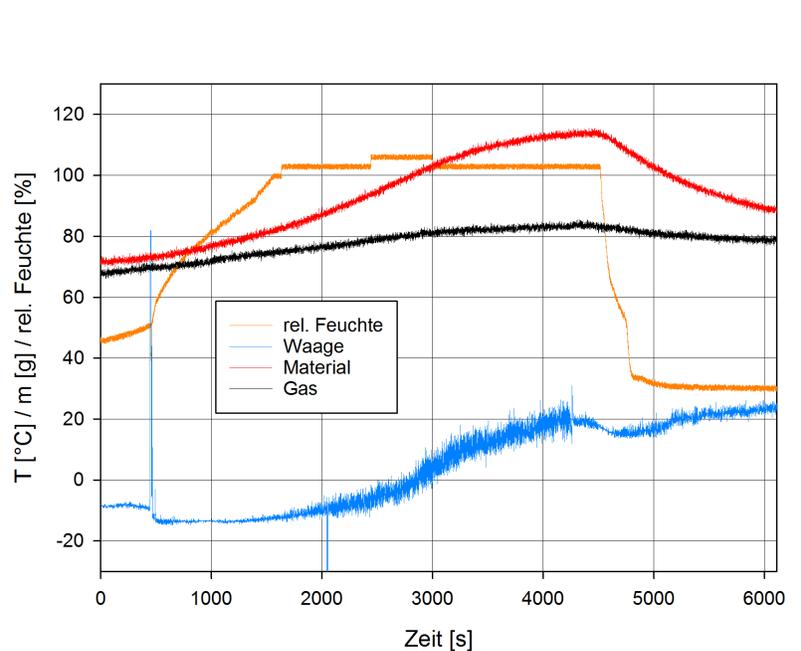


Abbildung 5.28: Verlauf der Temperaturen, der relativen Feuchte und des Wägesignales bei der Befeuchtung von 80 g MgO Probe 2 bei einem Volumenstrom von 5 l/min und 300 °C Durchflusstemperatur.

Auch hier konnte eine deutliche Massenzunahme von über 30 g nachgewiesen werden, woraus sich ein Umsatz von etwa 84% ergibt. Die Befeuchtung wurde bei 70 °C durchgeführt, die Schüttung erreichte eine Temperatur von 110 °C.

Nicht bei allen Versuchen kam es zu derart guten Ergebnissen. In den Abbildungen 5.29 und 5.30 ist bei Vergleich der Waage am Beginn und Ende der Versuche keine deutliche Massendifferenz feststellbar. In Abbildung 5.29 ist jedoch ein besonders hoher Temperaturanstieg zu sehen, nach der Befeuchtung bei 70 °C erwärmte sich das Material auf 130 °C.

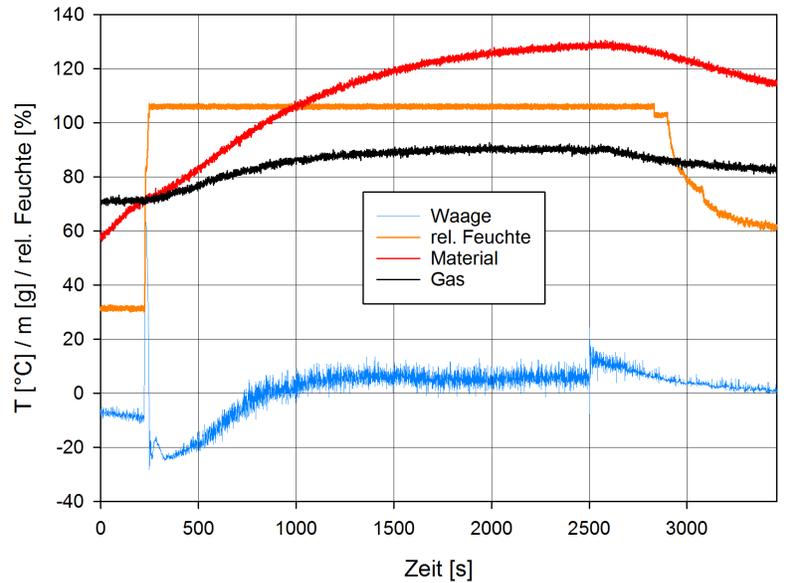


Abbildung 5.29: Verlauf der Temperaturen, der relativen Feuchte und des Wägesignales bei der Befeuchtung von 80 g MgO Probe 2 bei einem Volumenstrom von 5 l/min und 300 °C Durchflusstemperatur.

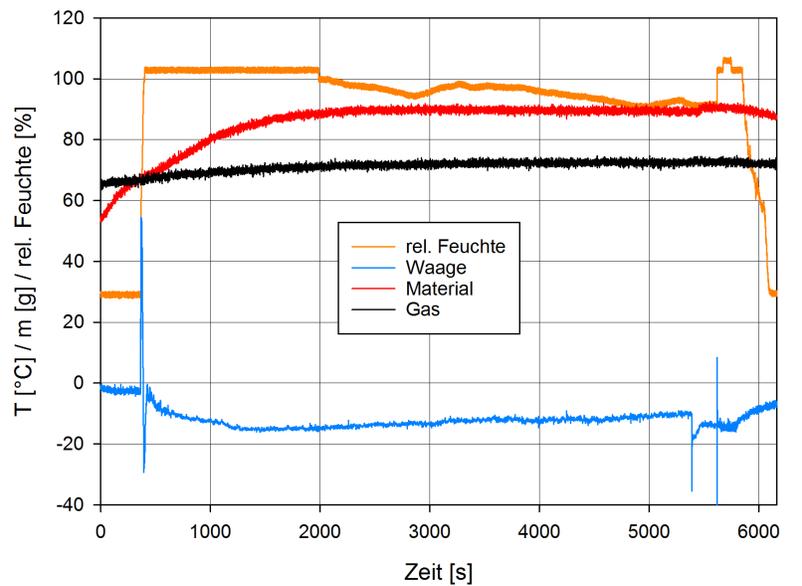


Abbildung 5.30: Verlauf der Temperaturen, der relativen Feuchte und des Wägesignales bei der Befeuchtung von 80 g MgO Probe 2 bei einem Volumenstrom von 5 l/min und 100 °C Durchflusstemperatur.

In Abbildung 5.31 ist während der Hydratation keine eindeutige Tendenz des Waagensignales zu erkennen, nach Beendigung jener kam es jedoch zu einer Massendifferenz von 20 g.

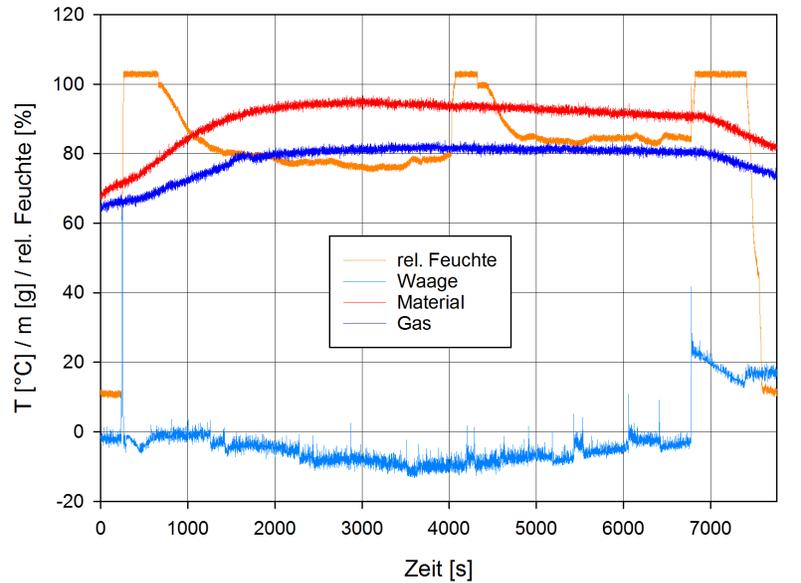


Abbildung 5.31: Verlauf der Temperaturen, der relativen Feuchte und des Wägesignales bei der Befeuchtung von 80 g MgO Probe 2 bei einem Volumenstrom von 5 l/min, 100 °C Durchflusstemperatur und 50 % Heizleistung der Begleitheizung.

In Abbildung 5.32 ist zu erkennen, dass es nach lokalen Zunahmen des Waagensignales zu anschließenden Einbrüchen kam. Ursache ist die Ausdehnung des Thermoöles und nachfolgend dessen Austritt, wodurch es zu einer Beeinflussung der Waage kam. Die Massenzunahme hier betrug 10 g, ohne Einfluss des Öles wäre vermutlich ein deutlich höherer Wert zu beobachten gewesen.

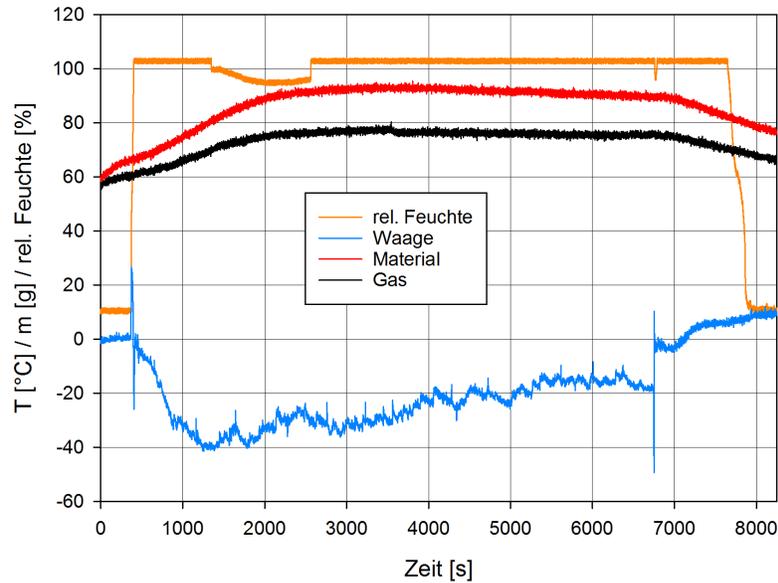


Abbildung 5.32: Verlauf der Temperaturen, der relativen Feuchte und des Wägesignales bei der Befeuchtung von 80 g MgO Probe 2 bei einem Volumenstrom von 5 l/min, 100 °C Durchflusstemperatur und 50 % Heizleistung der Begleitheizung.

In Abbildung 5.33 ist der Verlauf der Temperaturen, der relativen Feuchte und des Wägesignales bei der Befeuchtung von 80 g MgO Probe 2 bei einem Volumenstrom von 5 l/min, 100 °C Durchflusstemperatur und 50 % Heizleistung der Begleitheizung dargestellt.

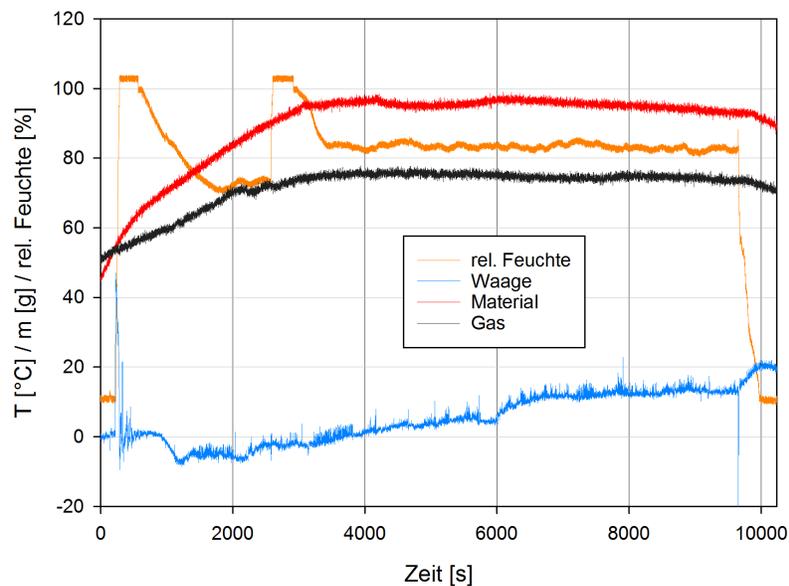


Abbildung 5.33: Verlauf der Temperaturen, der relativen Feuchte und des Wägesignales bei der Befeuchtung von 80 g MgO Probe 2 bei einem Volumenstrom von 5 l/min, 100 °C Durchflusstemperatur und 50 % Heizleistung der Begleitheizung.

Hier kam es zu einem annähernd linearen Verlauf des Wägesignales und zu einer Massenzunahme von 20 g. Es wurde eine Temperatur von etwas unter 100 °C erreicht.

Allgemein führten die Versuche der Hydratation von MgO zu sehr unterschiedlichen Ergebnissen, oft kam es aufgrund äußerer Einflüsse zu keinen sinnvollen Resultaten. In einigen Versuchen konnte jedoch ein deutlicher Umsatz des MgOs beobachtet werden. Im besten Fall kam es zu einem Umsatz von 84%, in anderen erfolgreichen Versuchen wurden 55% beobachtet.

5.1.5 Zeolithe

Da Zeolithe kugelförmige Gestalt aufweisen, sollte es aufgrund besserer Durchströmung bei deren Hydratation zu einer rapideren Reaktion und Massenzunahme kommen. Die Abbildungen 5.34 bis 5.36 zeigen die hierzu durchgeführten Versuche.

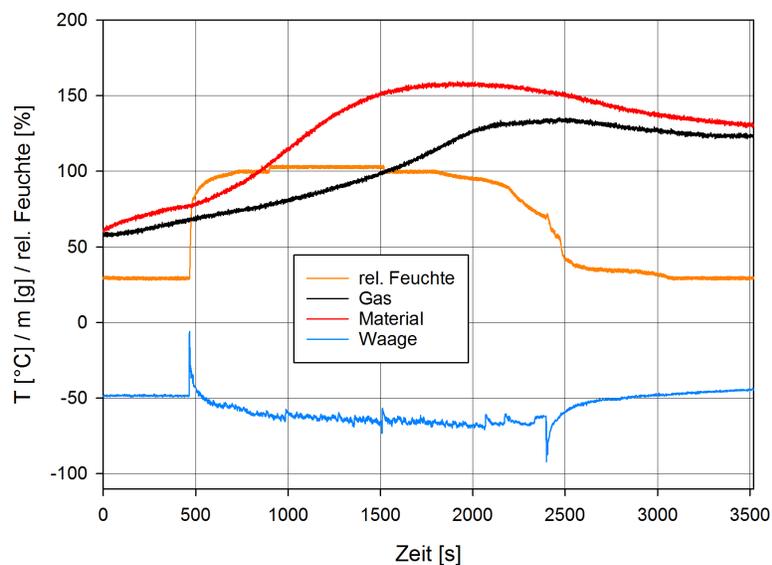


Abbildung 5.34: Verlauf der Temperaturen, der relativen Feuchte und des Wägesignales bei der Befeuchtung von 80 g Zeolith 4ABFK bei einem Volumenstrom von 8 l/min und 200 °C Durchflusstemperatur.

Bei dem in Abbildung 5.34 dargestellten Versuch der Befeuchtung von 80 g Zeolith 4ABFK konnte keine Massenzunahme aufgrund der Adsorption von Wasser beobachtet werden, jedoch kam es zu einem Temperaturanstieg auf über 155 °C.

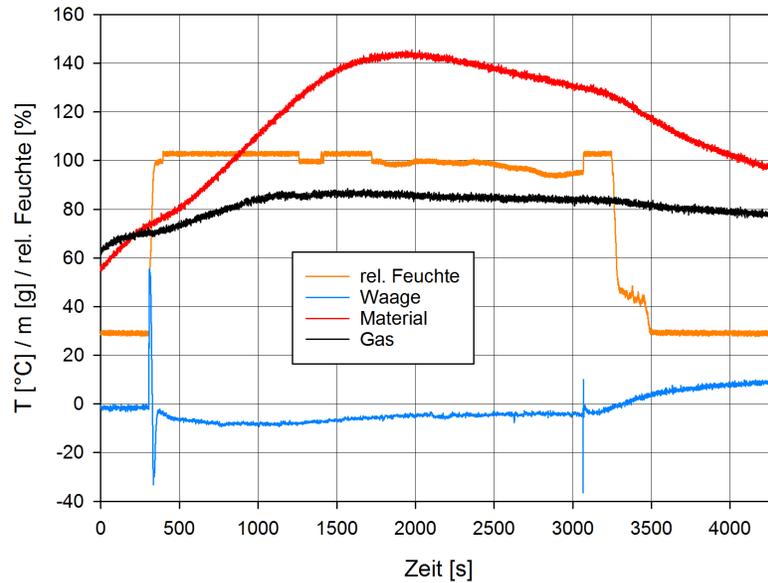


Abbildung 5.35: Verlauf der Temperaturen, der relativen Feuchte und des Wägesignales bei der Befeuchtung von 80 g Zeolith NaYBFK bei einem Volumenstrom von 5 l/min, 100 °C Durchflusstemperatur und 100 % Heizleistung der Begleitheizung.

Bei der Befeuchtung von 80 g Zeolith NaYBFK wurde eine Materialtemperatur von über 140 °C erreicht, die Massenzunahme fand allerdings relativ träge statt und betrug nur etwa 10 g. Abbildung 5.35 zeigt das Ergebnis graphisch dargestellt.

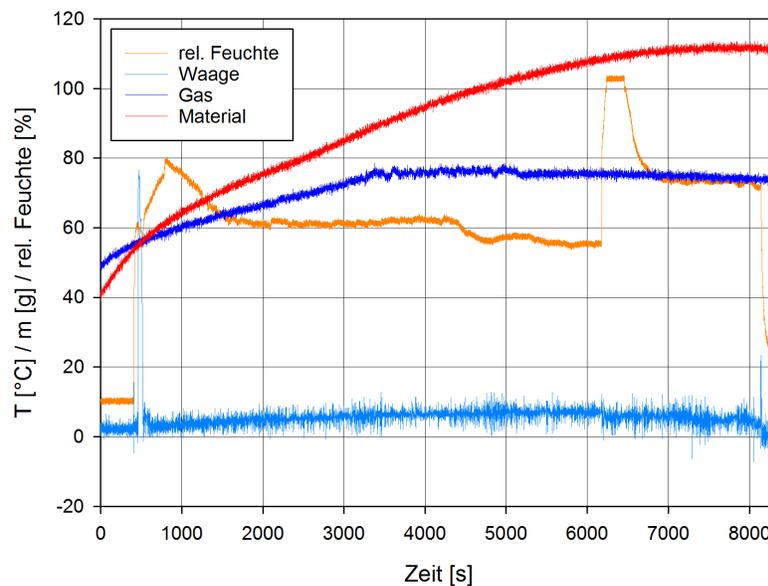


Abbildung 5.36: Verlauf der Temperaturen, der relativen Feuchte und des Wägesignales bei der Befeuchtung von 80 g Zeolith 13XBFK bei einem Volumenstrom von 3 l/min, 100 °C Durchflusstemperatur und 50 % Heizleistung der Begleitheizung.

Im Versuch der Befeuchtung von 80 g Zeolith 13XBFK, zu sehen in Abbildung 5.36, kam es zu starkem Schwingen der Waage, es zeigte sich ein deutlicher Temperaturanstieg, jedoch konnte keine Massenzunahme beobachtet werden. Aufgrund eines Problems der Befeuchtungsstrecke wurde hier auch nicht die optimale Feuchte erreicht.

5.1.6 Kanalbildung

Bei den mit Magnesiumoxid durchgeführten Versuchen kam es nicht immer zu der gewünschten Reaktivität und Wärmefreisetzung. Eine Ursache hierfür war die Tatsache, dass es durch die längere Lagerung schon zu einer Sättigung durch die Luftfeuchtigkeit gekommen ist. Daher wurden bei weiteren Versuchen die Proben zuvor im Ofen auf 350 °C erhitzt, wonach sich ein deutlich besseres Verhalten zeigte. Ein weiterer Grund für die schlechte Reaktivität zeigte sich nach Öffnen des Reaktors. Das Material weist eine sehr geringe Korngröße auf, wodurch es zu einer schlechten Durchgasung der Schüttung kam. Die Abbildungen 5.37 und 5.38 zeigen Fotos der Reaktorkammer nach abgeschlossenen Versuchen. Es sind deutlich gebildete Kanäle zu erkennen. Bei einem weiteren Versuch wurde deshalb dem Magnesiumoxid Sand beigemischt, um die Porosität der Schüttung zu erhöhen und somit für eine bessere Durchströmung zu sorgen, was allerdings zu keiner Verbesserung der Reaktivität führte.



Abbildung 5.37: Foto der Reaktorinnenkammer nach Versuchsdurchführung. Gebildete Kanäle sind blau eingekreist.

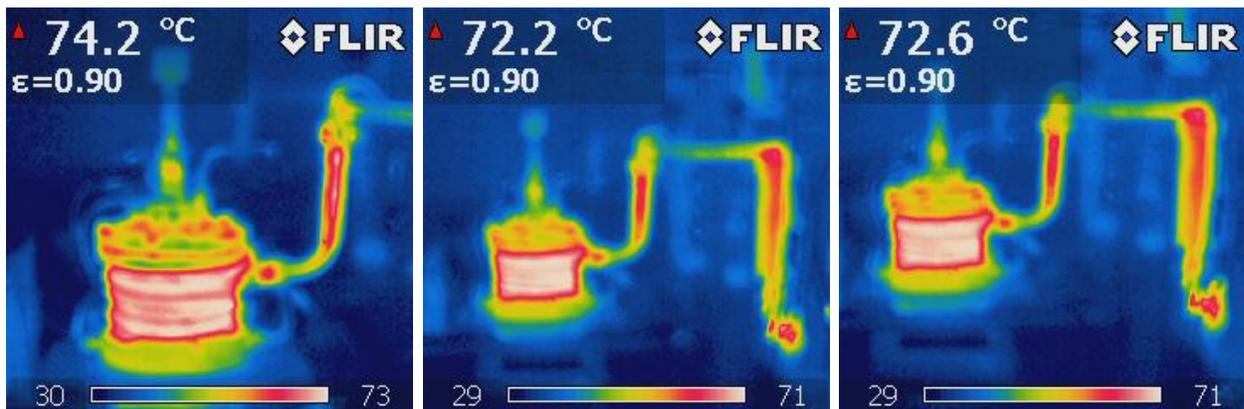


Abbildung 5.38: Foto der Reaktorinnenkammer nach Versuchsdurchführung. Gebildete Kanäle sind blau eingekreist.

Um die Kanäle zu zerstören, wurde versucht, während der Hydratation das Material mit einem Rührer umzuwälzen. Dies beeinflusst jedoch die Waage, außerdem wurde festgestellt, dass es nach ausreichender Befeuchtungszeit trotz Kanalbildung zu einer ausreichenden Durchströmung kam. Um nicht noch weitere Einflüsse auf die Waage zu erzeugen, wurde auf den Einsatz eines Rührers verzichtet.

5.1.7 Thermische Verluste

Obwohl sich direkt vor dem Reaktoreingang ein Durchflusserhitzer befindet und dieser während der Experimente auf bis zu 300 °C erhitzt wurde, betrug die erreichte Temperatur im Reaktorinneren aufgrund thermischer Verluste lediglich 70 °C. Um Aufschlüsse über diese und die Wärmeleitung zu erhalten und in Folge darauf zu schließen, wo es noch einer besseren Isolierung bedarf, wurden einige Aufnahmen mit einer Infrarot-Wärmebildkamera gemacht. Zu sehen sind diese in den Abbildungen 5.39-5.41.



Abbildungen 5.39 bis 5.41: Infrarotaufnahmen des Siphonreaktors.

Zu sehen ist, dass es in unbeheizten Rohrleitungen ohne Isolierung zu starken thermischen Verlusten kommt. Selbst bei Beheizung des Durchflusserhitzers vor dem Reaktor auf 300 °C ist dessen Beitrag zur

Temperaturerhöhung im Inneren des Reaktors minimal. Hier bedarf es noch einer besseren Isolierung, welche allerdings in einer Art angebracht werden muss, durch die es zu keinem Einfluss auf die Waage kommt. In den Fotos ist auch zu erkennen, dass sich das Siphongefäß sowie das darin befindliche Thermoöl stark erwärmen, wodurch es wie zuvor erwähnt zu einer thermischen Ausdehnung dessen kommt. Der veränderte Ölstand wie auch die erhöhte Blasenbildung haben einen unerwünschten Einfluss auf die Messergebnisse.

Zusammenfassend konnte durch den Umbau des Versuchsstandes einigen der zuvor erwähnten Problemen entgegengewirkt werden. Es wurde noch nicht die gewünschte Temperatur von 350 °C im Siphonreaktor erreicht, jedoch kam es zu einer Reduzierung der Einflüsse auf die Waage, wodurch einige erfolgreiche Versuche mit Sand und Magnesiumoxid durchgeführt werden konnten. Bei Untersuchungen der Hydratation von Magnesiumoxid konnte ein Umsatz von bis zu 84% beobachtet werden. Nach einer Testreihe war es auch möglich, optimale Parameter für den zukünftigen Betrieb der Anlage auszuwählen. Es konnten Effekte des Abfallens des Wägesignals aufgrund der Befeuchtung ausgemacht werden, welche bei Messungen zu berücksichtigen sind. Auch wurde festgestellt, dass es im Reaktor zu Kanalbildung kommt, wodurch die Schüttung nicht gleichmäßig durchströmt wird. Es kommt weiters zu großen thermischen Verlusten bei der Beheizung und aufgrund der Erwärmung des Ölgefäßes zu unerwünschten Effekten durch thermische Ausdehnung. In Kapitel 7 wird im Zuge des Ausblickes genauer auf Möglichkeiten zur zukünftigen Verbesserung dieser Umstände eingegangen.

5.2 Versuche am unbeheizten Reaktor

Der Vorteil dieses Reaktors liegt in der einfachen und schnellen Handhabung. In kurzer Zeit können die Versuche des Siphonreaktors hier nachgestellt und die Ergebnisse verglichen werden. Der Nachteil besteht darin, dass die Massenänderung während der Reaktion nicht nachvollzogen werden kann. Aus diesem Grund wurde das verwendete Material vor und nach den Versuchen separat abgewogen.

Bei einigen Messungen am unbeheizten Reaktor ist zu sehen, dass die Temperatur im Inneren bereits vor der Befeuchtung ansteigt, was auf eine mögliche Restfeuchtigkeit oder -wärme von vorhergehenden Versuchen zurückzuführen ist. Auch auffallend ist, dass die von den im Inneren angebrachten Thermoelementen gemessenen Temperaturen teilweise stark voneinander abweichen. Daraus ist zu folgern, dass die Wärmeentwicklung sehr lokal stattfindet und die Wärmeleitung eher gering ist.

Aus der gemessenen Massendifferenz der Proben vor und nach der Befeuchtung wurde der Umsatz berechnet. Die molare Masse von H_2O beträgt 18 g, jene von MgO 40,3 g, bei vollständigem Umsatz müsste es demnach zu einer Massenzunahme von 44,7% kommen. In den Versuchen mit Zeolithen wurden allgemein Werte zwischen 15% und 25% beobachtet. Nachfolgend werden die Versuchsergebnisse graphisch dargestellt und kommentiert.

5.2.1 Zeolith 4 A BFK

In den Abbildungen 5.42 bis 5.48 sind die Versuche der Hydratation von Zeolith 4 A BFK graphisch dargestellt.

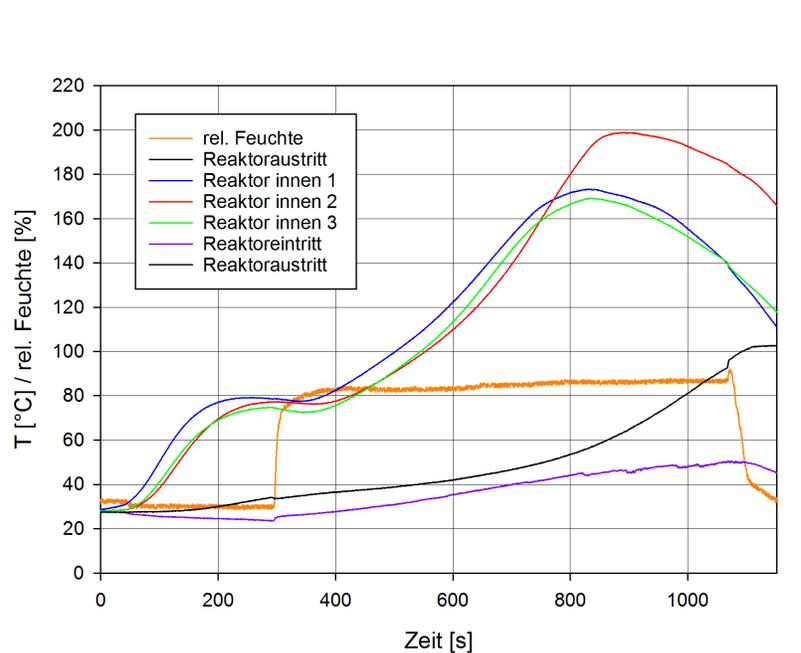


Abbildung 5.42: Temperaturverläufe bei der Befeuchtung von 40 g Zeolith 4ABFK bei einem Volumenstrom von 10 l/min.

Beim ersten Versuch der Befeuchtung von 40 g Zeolith 4ABFK bei einer Eintrittstemperatur von 30 °C und einem Volumenstrom von 10 l/min, zu sehen in Abbildung 5.42, zeigte ein Thermoelement einen Temperaturanstieg auf 200 °C, die beiden anderen im Inneren erreichten 180 °C. Hier kam es zu einer Massenzunahme von 7,2 g, was 18% der Ausgangsmasse entspricht.

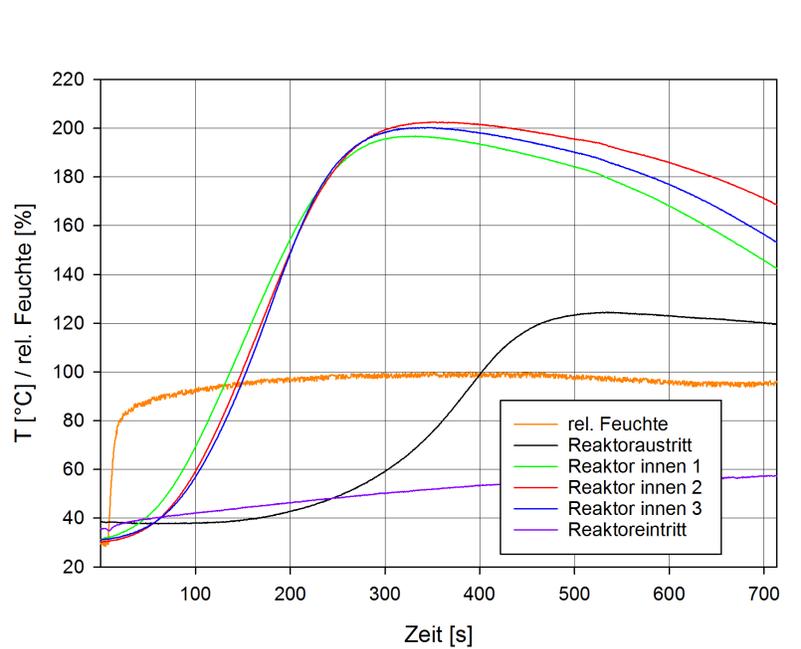


Abbildung 5.43: Temperaturverläufe bei der Befeuchtung von 40 g Zeolith 4ABFK bei einem Volumenstrom von 10 l/min.

Beim zweiten Versuch der Befeuchtung von 40 g Zeolith 4ABFK bei einer Temperatur von 30 °C und einem Volumenstrom von 10 l/min, dargestellt in Abbildung 5.43, zeigen alle drei Thermoelemente im Inneren einen Temperaturanstieg auf 200 °C. Es kam zu einer Massenzunahme von 6,5 g. Dies entspricht 16,25% der Ausgangsmasse.

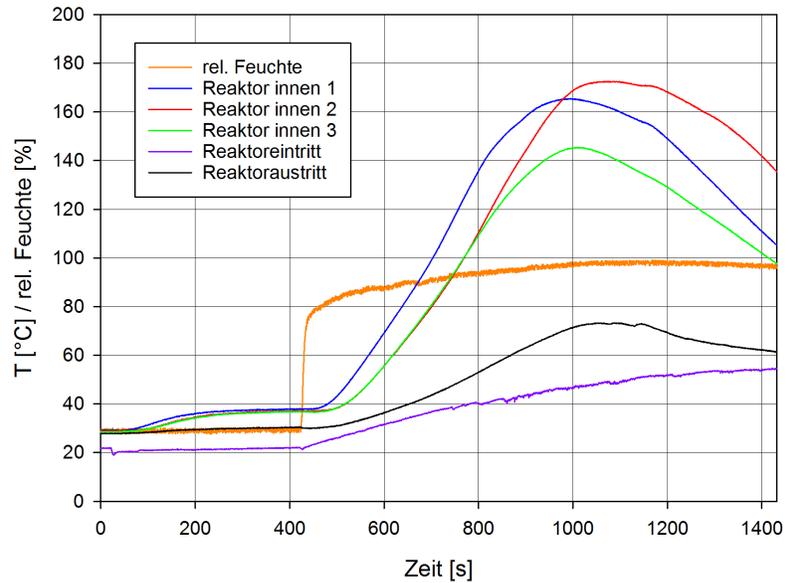


Abbildung 5.44: Temperaturverläufe bei der Befeuchtung von 20 g Zeolith 4ABFK bei einem Volumenstrom von 10 l/min.

Bei der in Abbildung 5.44 dargestellten Befeuchtung von 20 g Zeolith 4ABFK bei einer Temperatur von 30 °C und einem Volumenstrom von 10 l/min betragen die erreichten Temperatur zwischen 140 °C und 170 °C. Die Masse der Probe nach der Befeuchtung betrug 25,15 g, was einer Zunahme von 25,75% entspricht.

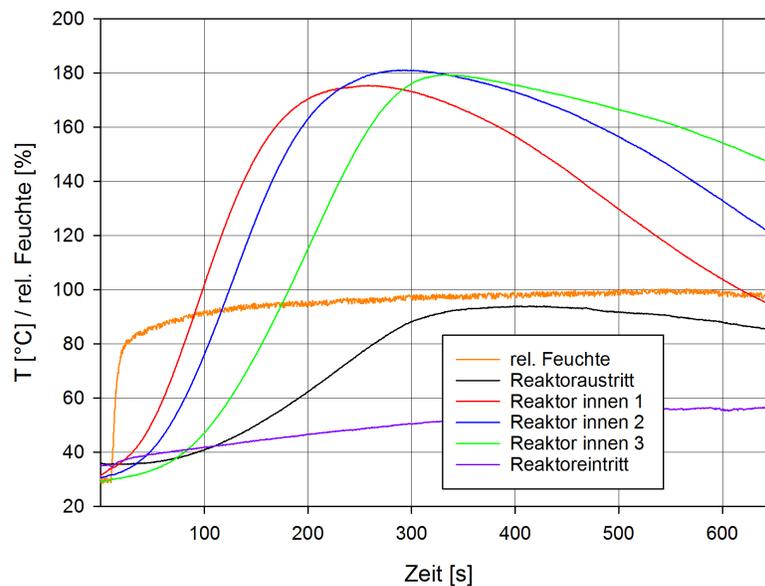


Abbildung 5.45: Temperaturverläufe bei der Befeuchtung von 20 g Zeolith 4ABFK bei einem Volumenstrom von 10 l/min.

Bei der Befeuchtung von 20 g Zeolith 4ABFK bei etwa 30 °C und einem Volumenstrom von 10 l/min, zu sehen in Abbildung 5.45, betrug die erreichte Temperatur 180 °C. Die Masse der Probe nach der Befeuchtung betrug 24,4 g, was einer Zunahme von 22% entspricht.

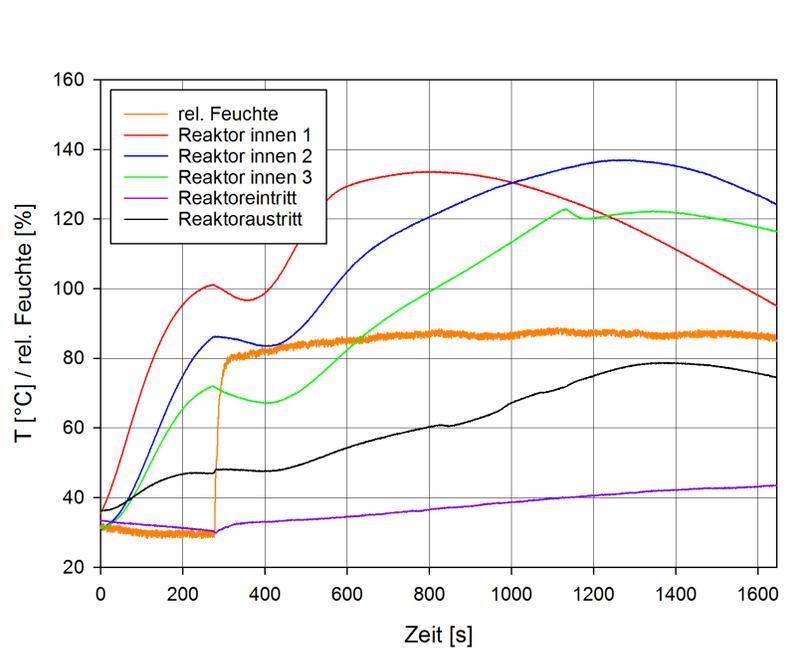


Abbildung 5.46: Temperaturverläufe bei der Befeuchtung von 20 g Zeolith 4ABFK bei einem Volumenstrom von 5 l/min.

Bei dem Versuch der Befeuchtung von 20 g Zeolith 4ABFK bei einem Volumenstrom von 5 l/min, dargestellt in Abbildung 5.46, zeigten die Thermoelemente einen Temperaturanstieg auf 120 °C bis über 130 °C. Hier kam es zu einer Massenzunahme von 4,4 g, was 22% der Ausgangsmasse entspricht.

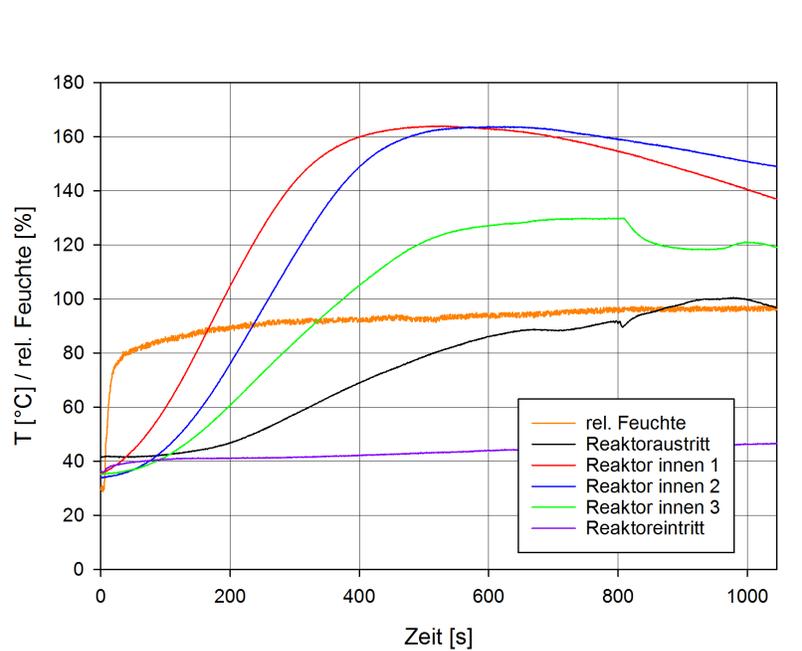


Abbildung 5.47: Temperaturverläufe bei der Befeuchtung von 20 g Zeolith 4ABFK bei einem Volumenstrom von 5 l/min.

Beim zweiten Versuch der Befeuchtung von 20 g Zeolith 4ABFK bei einem Volumenstrom von 5 l/min, dargestellt in Abbildung 5.47, zeigten zwei Thermoelemente einen Temperaturanstieg auf 160 °C, ein weiteres allerdings nur 130 °C. Es kam zu einer Massenzunahme von 3,6 g. Dies entspricht 18% der Ausgangsmasse.

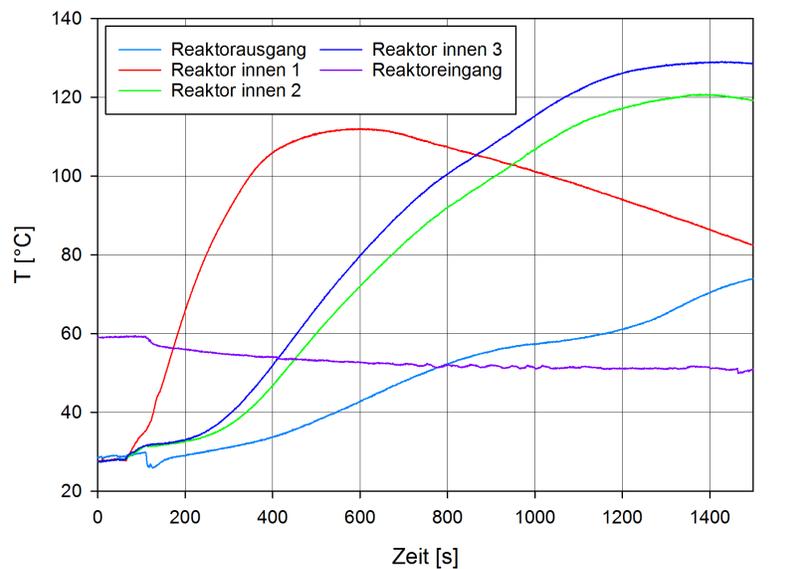


Abbildung 5.48: Temperaturverläufe bei der Befeuchtung von 20 g Zeolith 4ABFK bei einem Volumenstrom von 5 l/min.

Beim Versuch der Befeuchtung von 20 g Zeolith 4ABFK bei einer Eintrittstemperatur von 60 °C, einer Materialtemperatur von 30 °C und einem Volumenstrom von 5 l/min zeigte ein Thermoelement einen Temperaturanstieg auf über 110 °C, danach zwei weitere zeitversetzt einen auf 120 und 130 °C. Dies ist zu sehen in Abbildung 5.48. In diesem Versuch wurde der Reaktor direkt während laufender Befeuchtung auf den Versuchsstand aufgesetzt, um unerwünschte Effekte aufgrund der Restfeuchtigkeit und -wärme zu umgehen, weshalb hier der Verlauf der relativen Luftfeuchtigkeit nicht abgebildet ist. Es kam zu einer Massenzunahme von 4 g. Dies entspricht 20% der Ausgangsmasse.

5.2.2 Zeolith 13 X BFK

Die Abbildungen 5.49 bis 5.53 zeigen die Ergebnisse der Hydratation von Zeolith 13XBFK bei unterschiedlichen Probenmassen, Volumenströmen und Reaktoreingangstemperaturen.

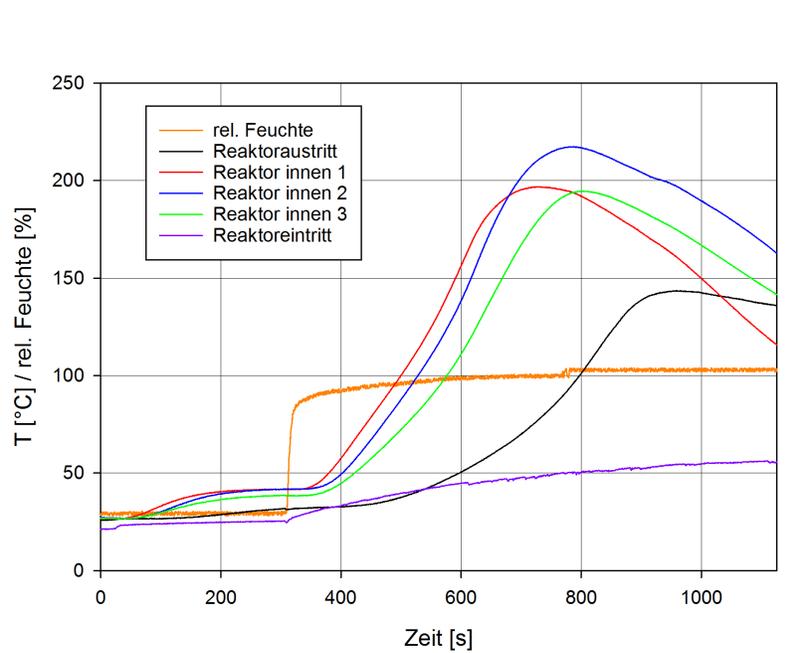


Abbildung 5.49: Temperaturverläufe bei der Befeuchtung von 40 g Zeolith 13XBFK bei einem Volumenstrom von 10 l/min.

Beim Versuch der Befeuchtung von 40 g Zeolith 13XBFK bei einer Eintrittstemperatur von 30 °C und einem Volumenstrom von 10 l/min zeigte ein Thermoelement einen Temperaturanstieg auf 220 °C, die beiden anderen erreichten 200 °C. Hier kam es zu einer Massenzunahme von 8,4 g, was 21% der Ausgangsmasse entspricht. Der Verlauf der Temperaturen ist in Abbildung 5.49 graphisch dargestellt.

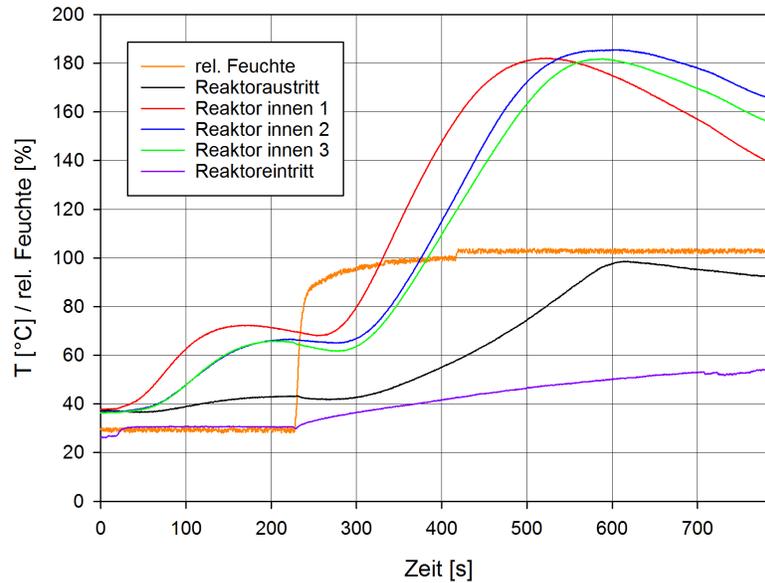


Abbildung 5.50: Temperaturverläufe bei der Befeuchtung von 20 g Zeolith 13XBFK bei einem Volumenstrom von 10 l/min.

Beim Versuch der Befeuchtung von 20 g Zeolith 13XBFK bei einer Temperatur von 40 °C und einem Volumenstrom von 10 l/min zeigen alle drei Thermoelemente im Inneren einen Temperaturanstieg auf 180 °C. Es kam zu einer Massenzunahme von 4,3 g. Dies entspricht 21,5% der Ausgangsmasse. Der Verlauf der Temperaturen ist in Abbildung 5.50 graphisch dargestellt.

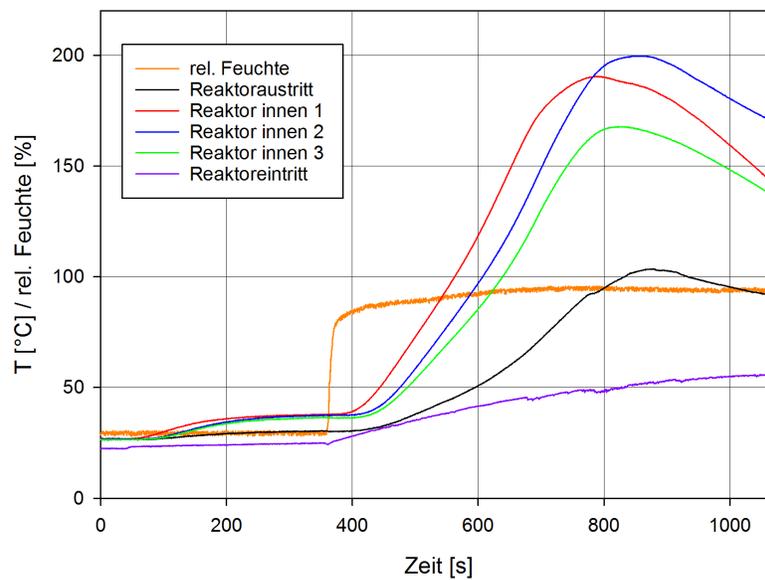


Abbildung 5.51: Temperaturverläufe bei der Befeuchtung von 20 g Zeolith 13XBFK bei einem Volumenstrom von 10 l/min.

Bei dem Versuch der Befeuchtung von 20 g Zeolith 13XBFK bei einer Temperatur von 30 °C und einem Volumenstrom von 10 l/min betrug die erreichte Temperatur zwischen 160 °C und 200 °C. Die Masse der Probe nach der Befeuchtung betrug 25 g, was einer Zunahme von 25% entspricht. Der Verlauf der Temperaturen ist in Abbildung 5.51 graphisch dargestellt.

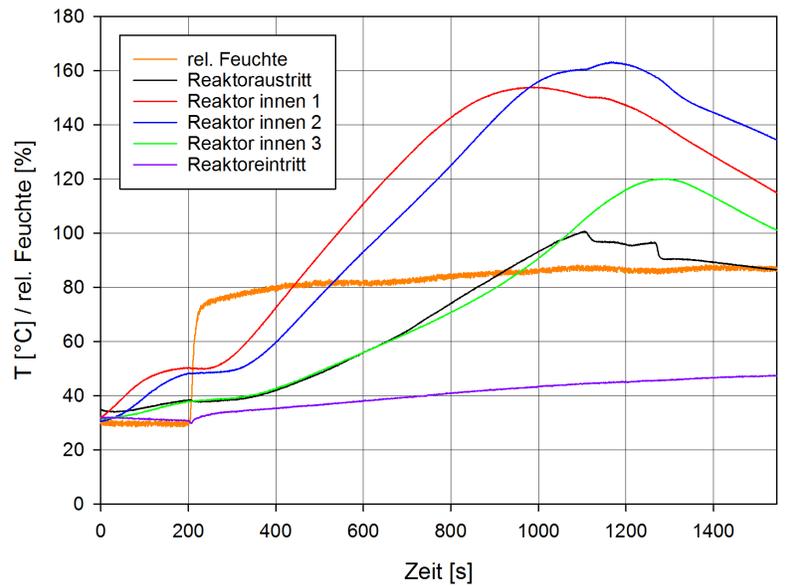


Abbildung 5.52: Temperaturverläufe bei der Befeuchtung von 20 g Zeolith 13XBFK bei einem Volumenstrom von 5 l/min.

Beim Versuch der Befeuchtung von 20 g Zeolith 13XBFK bei einer Eintrittstemperatur von 30 °C und einem Volumenstrom von 5 l/min zeigten die Thermoelemente einen Temperaturanstieg auf 120 °C bis 160 °C. Hier kam es zu einer Massenzunahme von 4,2 g, was 21% der Ausgangsmasse entspricht. Der Verlauf der Temperaturen ist in Abbildung 5.52 graphisch dargestellt.

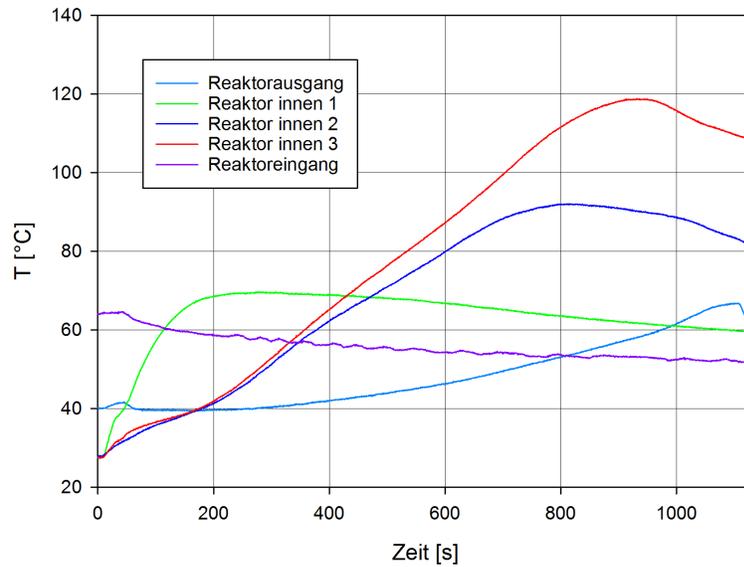


Abbildung 5.53: Temperaturverläufe bei der Befeuchtung von 20 g Zeolith 13XBFK bei einem Volumenstrom von 5 l/min.

Beim Versuch der Befeuchtung von 20 g Zeolith 13XBFK bei einer Eintrittstemperatur von 60 °C, einer Materialtemperatur von 30 °C und einem Volumenstrom von 5 l/min zeigte ein Thermoelement einen Temperaturanstieg auf 120 °C, während ein anderes nur 70 °C erreichte. In diesem Versuch wurde der Reaktor direkt während laufender Befeuchtung auf den Versuchsstand aufgesetzt, um unerwünschte Effekte aufgrund der Restfeuchtigkeit und -wärme zu umgehen, weshalb hier der Verlauf der relativen Luftfeuchtigkeit nicht abgebildet ist. Es kam zu einer Massenzunahme von 1,8 g. Dies entspricht 9% der Ausgangsmasse. Der Verlauf der Temperaturen ist in Abbildung 5.53 graphisch dargestellt.

5.2.3 Zeolith Na Y BFK

In den Abbildungen 5.54 bis 5.57 sind die Ergebnisse der Untersuchungen der Hydratation von Zeolith Na Y BFK graphisch dargestellt.

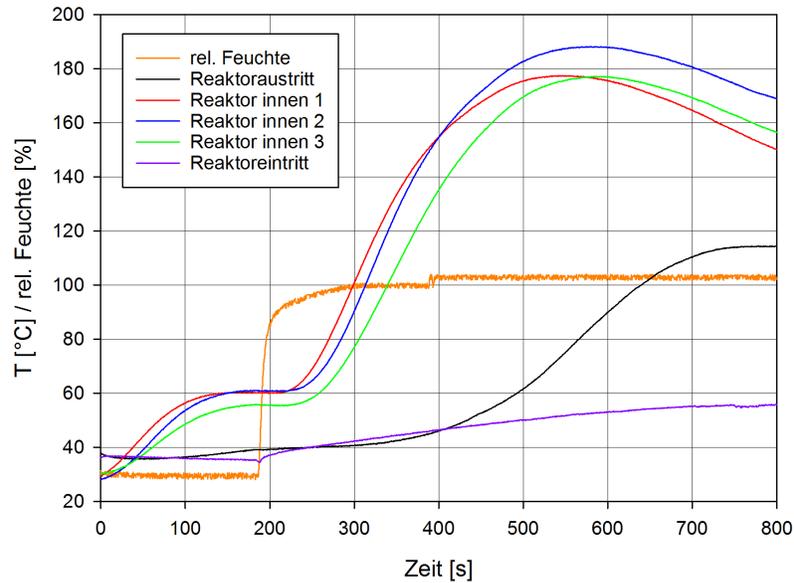


Abbildung 5.54: Temperaturverläufe bei der Befeuchtung von 40 g Zeolith NaYBFK bei einem Volumenstrom von 10 l/min.

Beim ersten Versuch der Befeuchtung von 40 g Zeolith NaYBFK bei einer Temperatur von 30 °C und einem Volumenstrom von 10 l/min zeigten die Thermoelemente einen Temperaturanstieg auf 180 °C. Hier kam es zu einer Massenzunahme von 6,3 g, was 15,75% der Ausgangsmasse entspricht. Das Ergebnis dieses Experimentes ist in Abbildung 5.54 graphisch dargestellt.

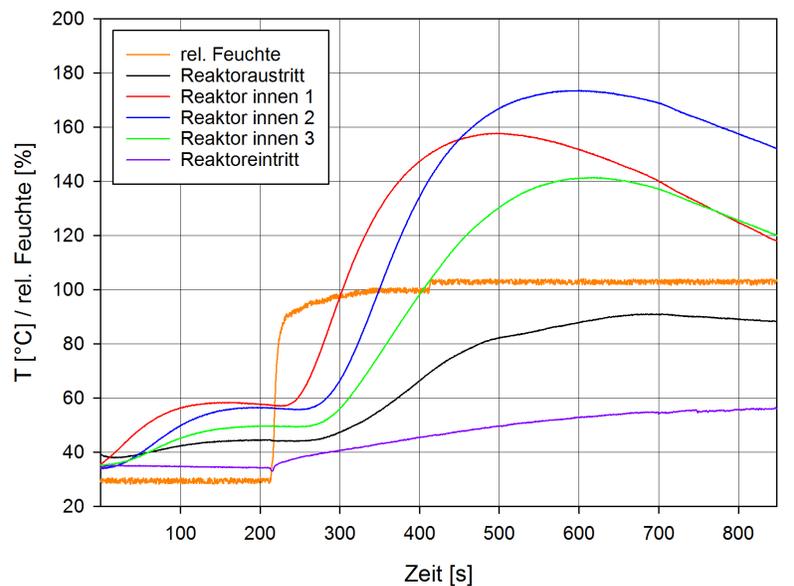


Abbildung 5.55: Temperaturverläufe bei der Befeuchtung von 20 g Zeolith NaYBFK bei einem Volumenstrom von 10 l/min.

Beim zweiten Versuch der Befeuchtung von 40 g Zeolith NaYBFK bei einer Eintrittstemperatur von 35 °C und einem Volumenstrom von 10 l/min zeigen die drei Thermoelemente im Inneren einen Temperaturanstieg auf 140 °C bis über 170 °C. Es kam zu einer Massenzunahme von 4,6 g. Dies entspricht 23% der Ausgangsmasse. Das Ergebnis dieses Experimentes ist in Abbildung 5.55 graphisch dargestellt.

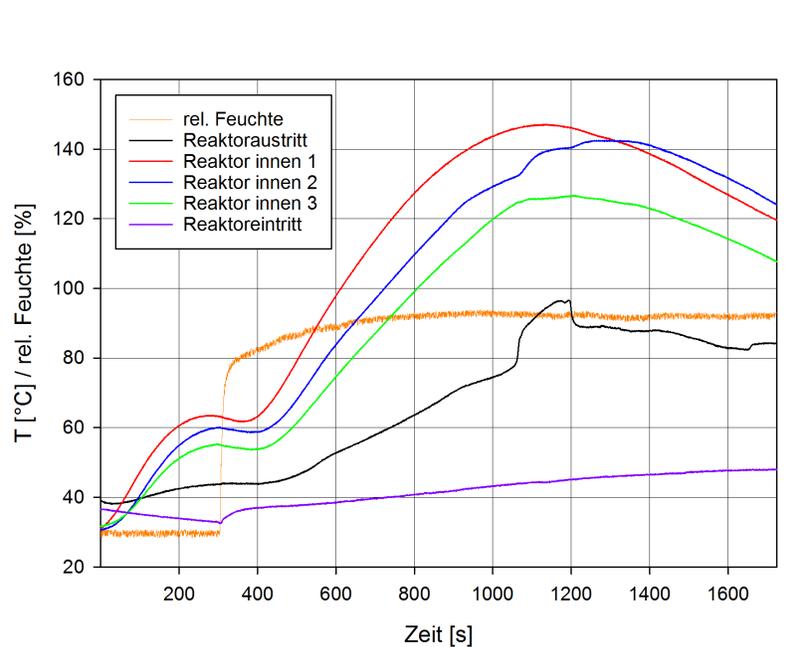


Abbildung 5.56: Temperaturverläufe bei der Befeuchtung von 20 g Zeolith NaYBFK bei einem Volumenstrom von 5 l/min.

Bei der Befeuchtung von 20 g Zeolith NaYBFK bei einer Eintrittstemperatur von 40 °C und einem Volumenstrom von 10 l/min betrug die erreichte Temperatur 120 °C bis etwa unter 150 °C. Die Masse der Probe nach der Befeuchtung betrug 24,15g, was einer Zunahme von 20,75% entspricht. Das Ergebnis dieses Experimentes ist in Abbildung 5.56 graphisch dargestellt.

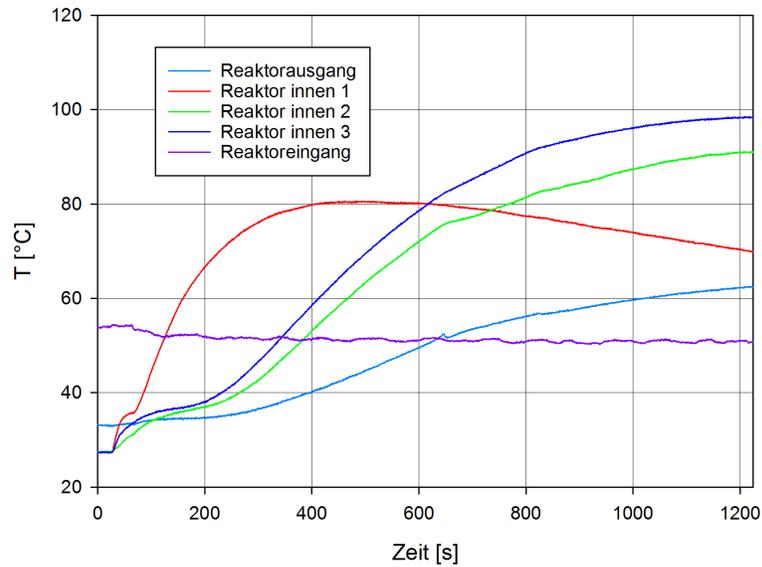


Abbildung 5.57: Temperaturverläufe bei der Befeuchtung von 20 g Zeolith NaYBFK bei einem Volumenstrom von 5 l/min.

Beim Versuch der Befeuchtung von 20 g Zeolith NaYBFK bei einer Eintrittstemperatur von etwa 50 °C, einer Materialtemperatur von 30 °C und einem Volumenstrom von 5 l/min zeigte ein Thermoelement einen Temperaturanstieg auf 100 °C, ein anderes 80 °C. In diesem Versuch wurde der Reaktor direkt während laufender Befeuchtung auf den Versuchsstand aufgesetzt, um unerwünschte Effekte aufgrund der Restfeuchtigkeit und -wärme zu umgehen, weshalb hier der Verlauf der relativen Luftfeuchtigkeit nicht abgebildet ist. Es kam zu einer Massenzunahme von 2,9 g, was 14,5% der Ausgangsmasse entspricht. Das Ergebnis dieses Experimentes ist in Abbildung 5.57 graphisch dargestellt.

5.2.4 MgO Probe 1

Die Probe 1 des in nachfolgenden Versuchen verwendeten Magnesiumoxides wurde im Zuge des Herstellungsverfahrens bei einer Temperatur von 400 °C gebrannt. Die Abbildungen 5.58 bis 5.62 zeigen die Versuchsergebnisse.

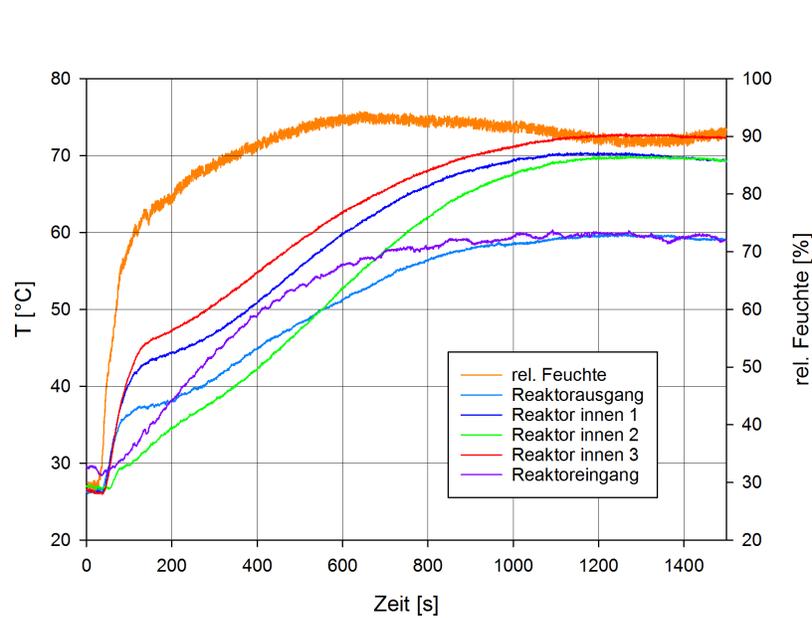


Abbildung 5.58: Temperaturverläufe bei der Befeuchtung von 20 g MgO Probe 1 bei einem Volumenstrom von 10 l/min.

Beim Versuch der Befeuchtung von 20 g MgO der Probe 1 bei einem Volumenstrom von 10 l/min, dargestellt in Abbildung 5.58, zeigten die Thermoelemente einen Temperaturanstieg auf 70 °C, was ca. 10 °C über dem Reaktoreingang liegt. Hier kam es zu einer Massenzunahme von 3,3 g, was 16,5% der Ausgangsmasse entspricht.

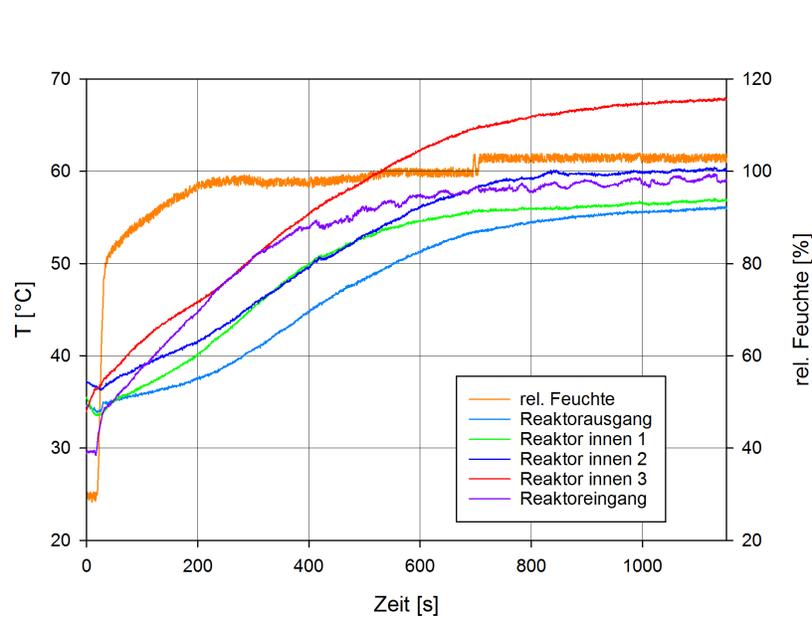


Abbildung 5.59: Temperaturverläufe bei der Befeuchtung einer Mischung von 10 g MgO Probe 1 und 10 g Sand bei einem Volumenstrom von 10 l/min.

Bei einem weiteren Versuch wurden 10 g MgO der Probe 1 und 10 g Sand für eine bessere Durch-

strömung vermischt und bei einem Volumenstrom von 10 l/min befeuchtet. Ein Thermoelement zeigte im Inneren einen Temperaturanstieg auf 70 °C, was 10 °C höher ist als am Eintritt des Reaktors. Es kam zu einer Massenzunahme von 4 g. Dies entspricht 20% der Ausgangsmasse. Dargestellt ist dies in Abbildung 5.59.

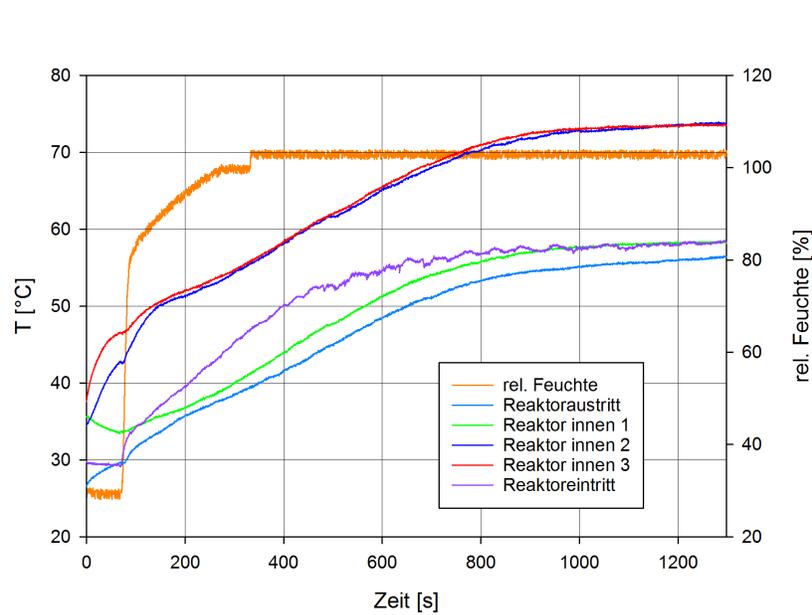


Abbildung 5.60: Temperaturverläufe bei der Befeuchtung von 20 g MgO Probe 1 bei einem Volumenstrom von 10 l/min.

Beim nächsten Versuch der Befeuchtung von 20 g MgO der Probe 1 bei einem Volumenstrom von 10 l/min, dargestellt in Abbildung 5.60, betrug die erreichte Temperatur 70 °C, was 10 °C über dem Reaktoreingang liegt. Die Probe wurde vor dem Befeuchten 1 Stunde lang im Ofen bei 350 °C erhitzt. Die Masse der Probe nach der Befeuchtung betrug 23,4 g, was einer Zunahme von 17% entspricht.

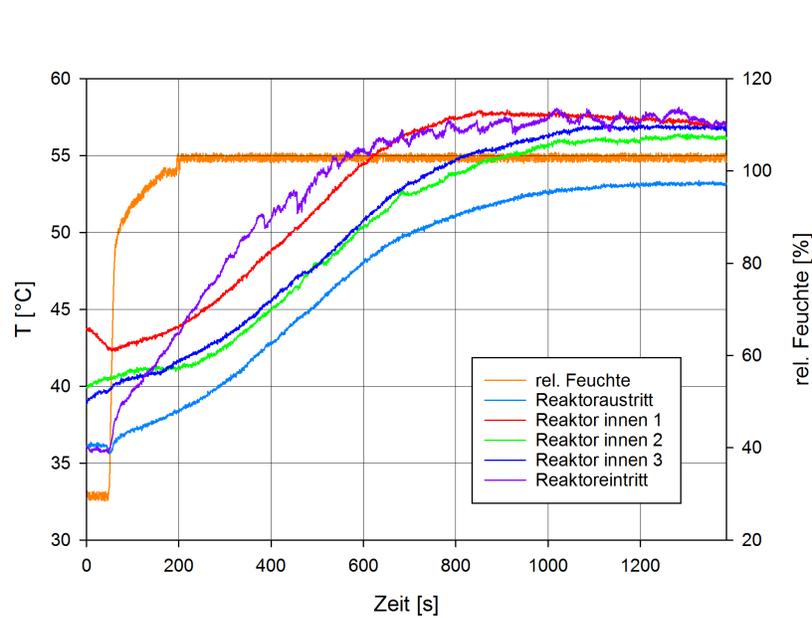


Abbildung 5.61: Temperaturverläufe bei der Befeuchtung von 10 g MgO Probe 1 bei einem Volumenstrom von 10 l/min.

Beim Versuch der Befeuchtung von 10 g MgO der Probe 1 bei einem Volumenstrom von 10 l/min, dargestellt in Abbildung 5.61, zeigten die Thermoelemente einen Temperaturanstieg auf über 55 °C, was jedoch der Reaktoreingangstemperatur entspricht und es somit zu keiner nennenswerten Wärmeentwicklung kam. Die Probe wurde vor dem Befeuchten im Ofen 1 Stunde lang bei 350 °C erhitzt. Hier betrug die Massenzunahme 3 g, was 15% der Ausgangsmasse entspricht.

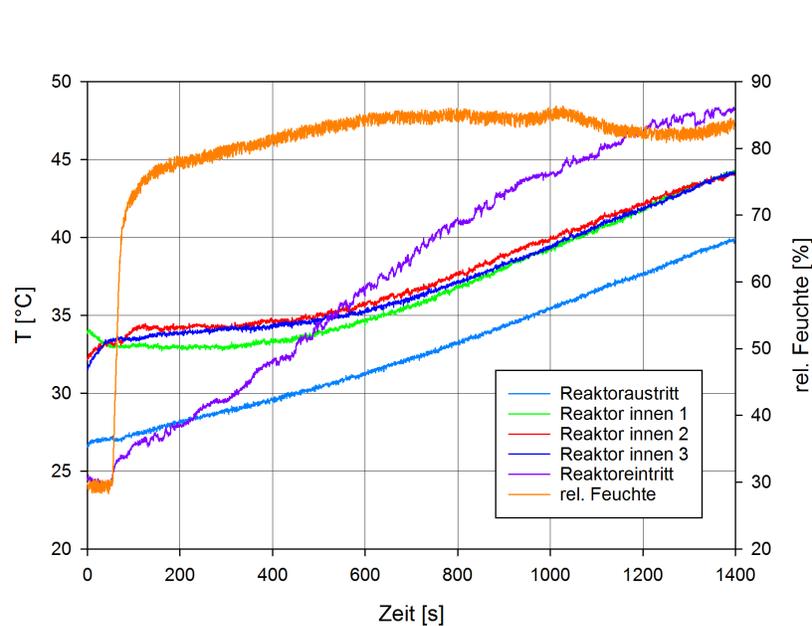


Abbildung 5.62: Temperaturverläufe bei der Befeuchtung von 10 g MgO Probe 1 bei einem Volumenstrom von 5 l/min.

Beim Versuch der Befeuchtung von 10 g MgO der Probe 1 bei einem Volumenstrom von 5 l/min, dargestellt in Abbildung 5.62, zeigten die Thermoelemente einen Temperaturanstieg auf 45 °C, was allerdings unterhalb der Reaktoreintrittstemperatur liegt und es somit zu keiner ersichtlichen Temperaturdifferenz kam. Die Probe wurde vor dem Befeuchten im Ofen 1 Stunde lang bei 350 °C erhitzt. Hier betrug die Massenzunahme 1,3 g, was 6,5% der Ausgangsmasse entspricht.

5.2.5 MgO Probe 2

Die Probe 2 des in nachfolgenden Versuchen verwendeten Magnesiumoxides wurde im Zuge des Herstellungsverfahrens bei einer Temperatur von 300 °C gebrannt, wodurch es aufgrund der niedrigeren Temperatur im Vergleich zu Probe 1 zu einer besseren Gefügeausbildung und somit zu einer besseren Reaktivität kommen sollte. In den Abbildungen 5.63 bis 5.73 sind die Ergebnisse der Messungen der Probe 2 dargestellt. Bei nicht eingezeichneter relativer Luftfeuchtigkeit wurde der Reaktor wiederum während der Befeuchtung direkt auf den Versuchsstand aufgesetzt, um eine Beeinflussung durch die Restfeuchtigkeit und -wärme der Vorgängerversuche zu verringern.

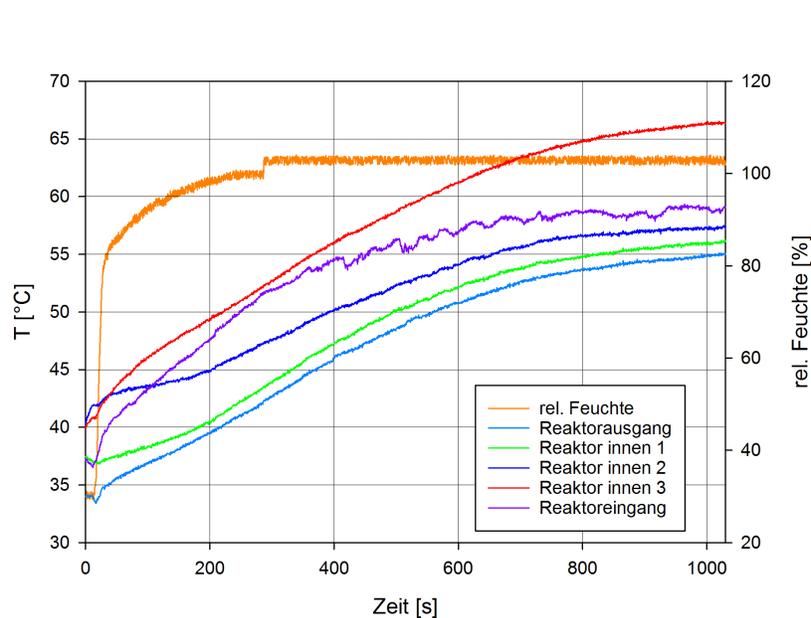


Abbildung 5.63: Temperaturverläufe bei der Befeuchtung von 20 g MgO Probe 2 bei einem Volumenstrom von 10 l/min.

Beim ersten Versuch der Befeuchtung von 20 g der MgO Probe 2 bei einem Volumenstrom von 10 l/min zeigte ein Thermoelement einen Temperaturanstieg auf 65 °C, was 10 °C über dem Reaktoreintritt liegt, die beiden anderen im Inneren erreichten nur 55 °C. Hier kam es zu einer Massenzunahme von 3,7 g, was 18,5% der Ausgangsmasse entspricht. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.63 zu sehen.

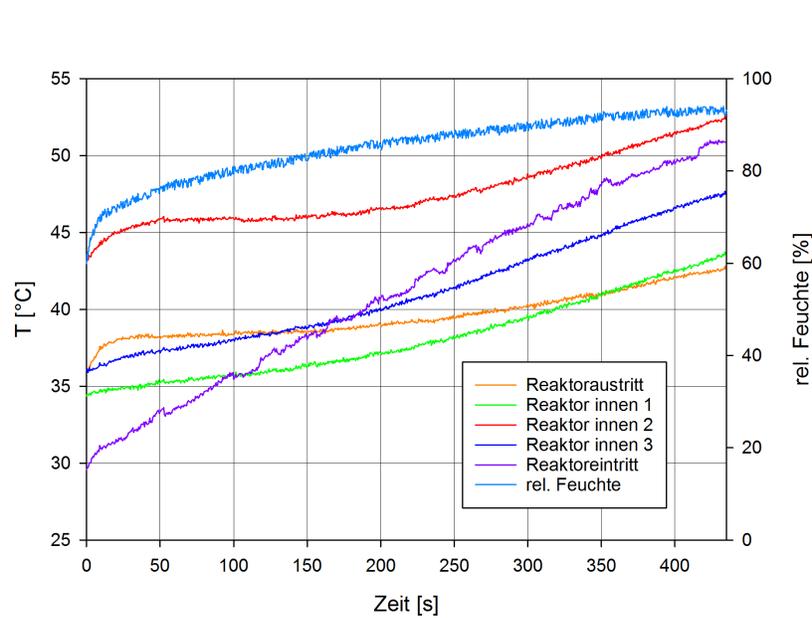


Abbildung 5.64: Temperaturverläufe bei der Befeuchtung von 20 g MgO Probe 2 bei einem Volumenstrom von 10 l/min.

Beim zweiten Versuch der Befeuchtung von 20 g MgO der Probe 2 bei einem Volumenstrom von 10 l/min zeigen die Thermoelemente im Inneren einen Temperaturanstieg auf 55 °C. Die Probe wurde vor dem Befeuchten im Ofen 1 Stunde lang bei 350 °C erhitzt. Die Massenzunahme betrug 0,8 g, dies entspricht 4% der Ausgangsmasse. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.64 zu sehen.

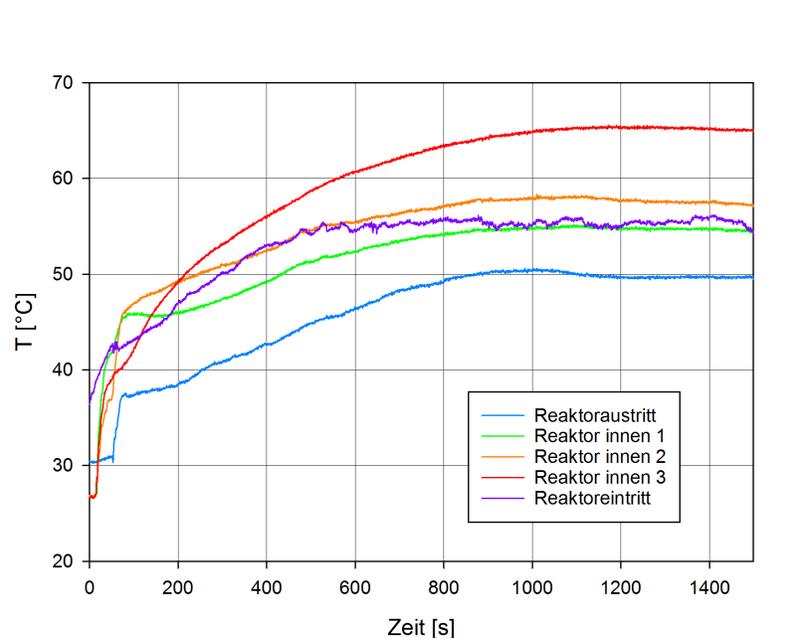


Abbildung 5.65: Temperaturverläufe bei der Befeuchtung von 20 g MgO Probe 2 bei einem Volumenstrom von 10 l/min.

Beim nächsten Versuch der Befeuchtung von 20 g MgO der Probe 2 bei einem Volumenstrom von 10

l/min betrug die erreichte Temperatur 65 °C, was 10° C über der Reaktoreintrittstemperatur liegt. Die Probe wurde vor dem Befeuchten im Ofen 1 Stunde lang bei 350 °C erhitzt. Die Masse der Probe nach der Befeuchtung betrug 23,2 g, was einer Zunahme von 16% entspricht. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.65 zu sehen.

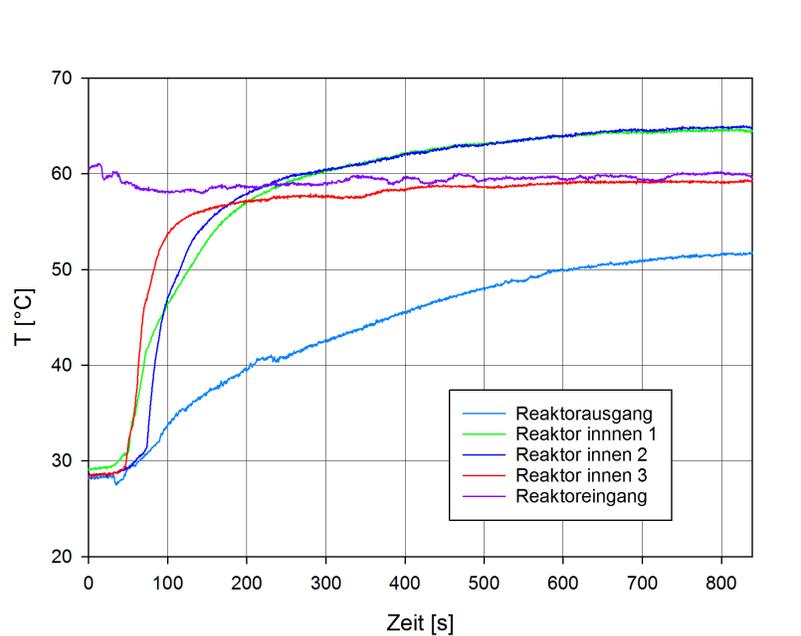


Abbildung 5.66: Temperaturverläufe bei der Befeuchtung von 20 g MgO Probe 2 bei einem Volumenstrom von 10 l/min.

Bei einem weiteren Versuch der Befeuchtung von 20 g MgO der Probe 2 bei einem Volumenstrom von 10 l/min betrug die erreichte Temperatur 65 °C, was 5 °C über der Reaktoreintrittstemperatur liegt, welche 60 °C betrug und in diesem Versuch durch eine gewählte Durchflusserhitzertemperatur von 200 °C erreicht wurde. Die Masse der Probe nach der Befeuchtung betrug 22 g, was einer Zunahme von 10% entspricht. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.66 zu sehen.

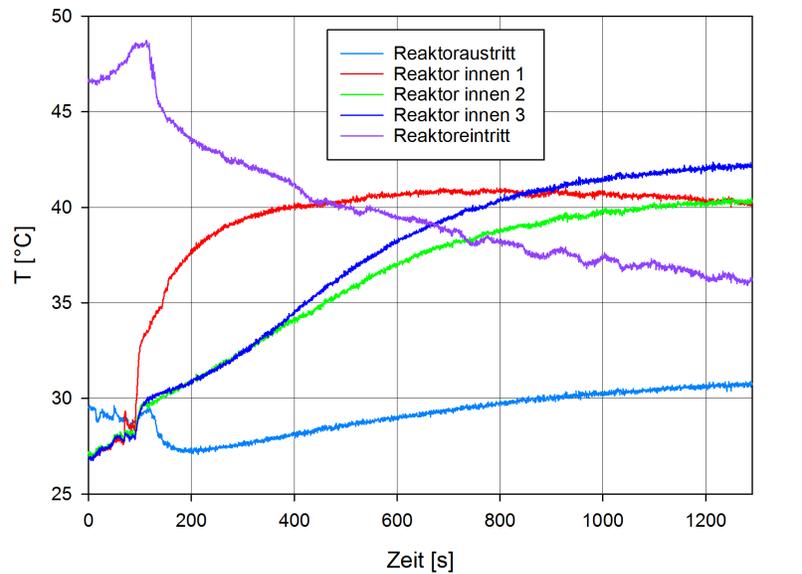


Abbildung 5.67: Temperaturverläufe bei der Befeuchtung von 20 g MgO Probe 2 bei einem Volumenstrom von 5 l/min.

Beim ersten Versuch der Befeuchtung von 20 g MgO der Probe 2 bei einem Volumenstrom von 5 l/min zeigten die Thermoelemente einen Temperaturanstieg auf 40 °C, was 10 °C über der Reaktoreintrittstemperatur liegt. Die Probe wurde vor dem Befeuchten im Ofen 1 Stunde lang bei 350 °C erhitzt. Hier kam es zu einer Massenzunahme von 0,7 g, was 3,5% der Ausgangsmasse entspricht. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.67 zu sehen.

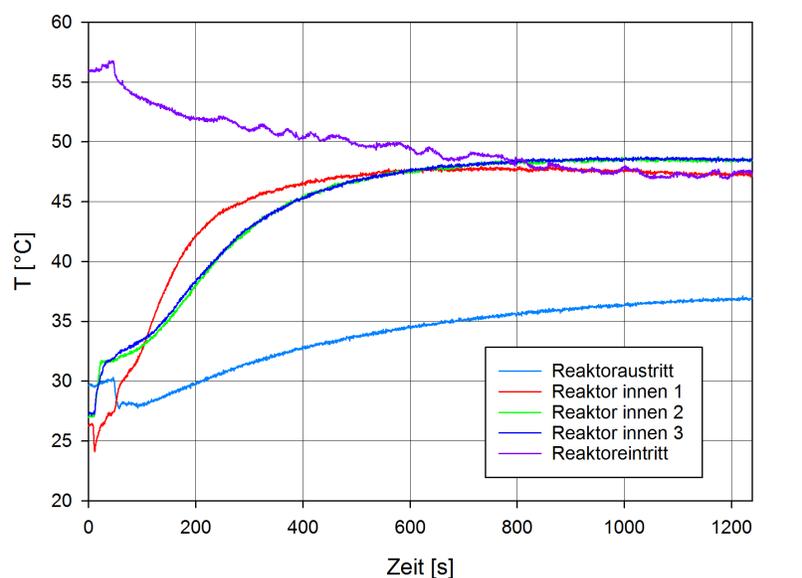


Abbildung 5.68: Temperaturverläufe bei der Befeuchtung von 20 g MgO Probe 2 bei einem Volumenstrom von 5 l/min.

Beim zweiten Versuch der Befeuchtung von 20 g MgO der Probe 2 bei einem Volumenstrom von 5 l/min zeigte ein Thermoelement einen Temperaturanstieg auf über 45 °C, dies entspricht jedoch der Temperatur am Reaktoreintritt, demnach ist keine nennenswerte Temperaturdifferenz zu erkennen. Hier kam es zu einer Massenzunahme von 1,4 g, was 7% der Ausgangsmasse entspricht. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.68 zu sehen.

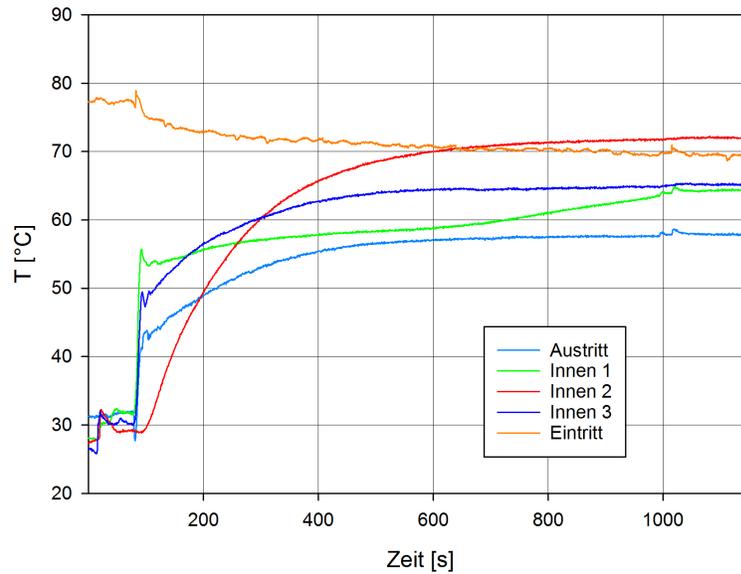


Abbildung 5.69: Temperaturverläufe bei der Befeuchtung von 20 g MgO Probe 2 bei einem Volumenstrom von 10 l/min.

In Abbildung 5.69 ist der Verlauf der Temperaturen im Reaktor aufgrund der Befeuchtung von 20 g MgO Probe 2 bei einem Volumenstrom von 10 l/min zu erkennen. Diese Probe wurde zuvor nicht im Ofen dehydratisiert. Eines der Thermoelemente zeigte eine etwas höhere Temperatur als der Reaktoreingang. Die Massenzunahme betrug 1,8 g, was 9% der Ausgangsmasse entspricht.

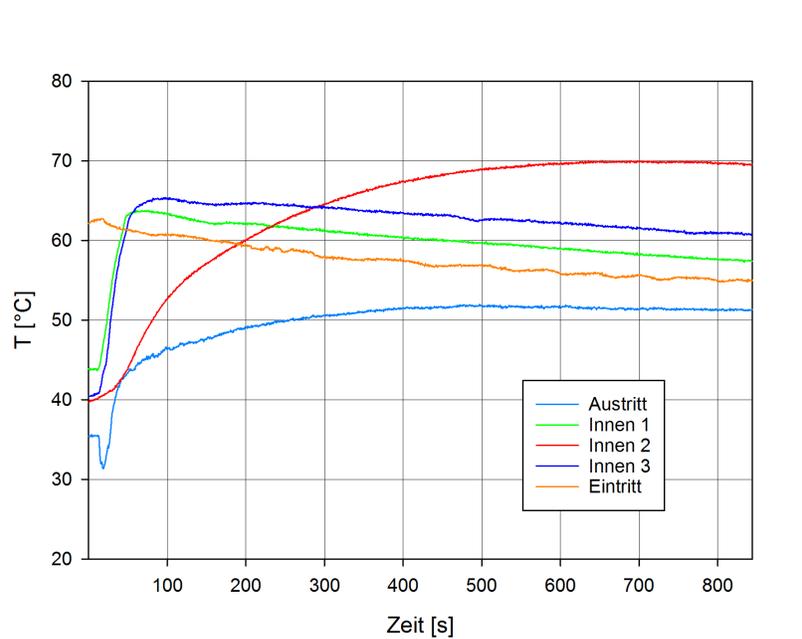


Abbildung 5.70: Temperaturverläufe bei der Befeuchtung von 20 g MgO Probe 2 bei einem Volumenstrom von 10 l/min.

In Abbildung 70 ist der Verlauf der Temperaturen im Reaktor aufgrund der Befeuchtung von 20 g MgO Probe 2 bei einem Volumenstrom von 10 l/min zu erkennen. Diese Probe wurde zuvor im Ofen dehydratisiert. Das Reaktionsverhalten ist hier dadurch besser als bei der in Abbildung 5.69 dargestellten, zuvor nicht erhitzten Probe. Es kam zu einem Temperaturanstieg von 15 °C über dem Reaktoreingang. Die Massenzunahme betrug 1,1 g, was 5,5% der Ausgangsmasse entspricht.

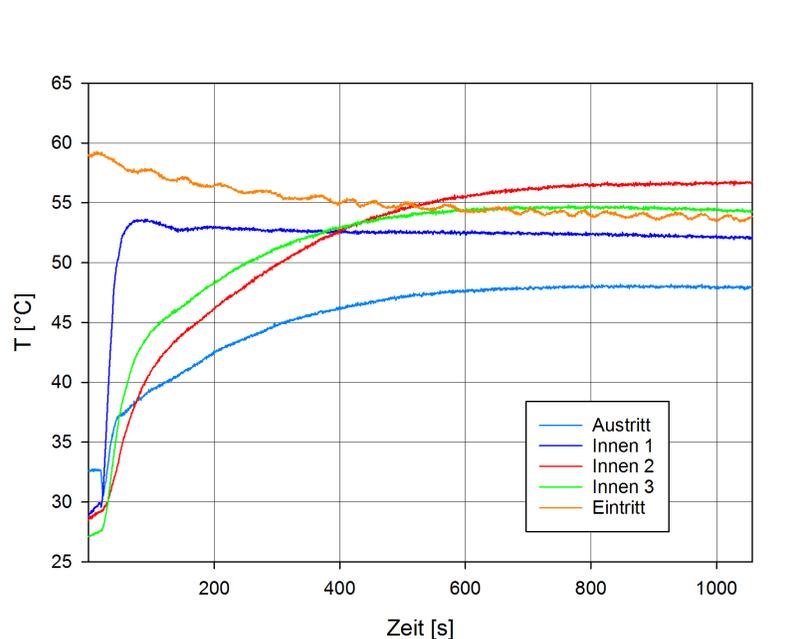


Abbildung 5.71: Temperaturverläufe bei der Befeuchtung von 20 g MgO Probe 2 bei einem Volumenstrom von 10 l/min.

In Abbildung 5.71 ist der Verlauf der Temperaturen im Reaktor aufgrund der Befeuchtung von 20 g MgO Probe 2 bei einem Volumenstrom von 10 l/min zu erkennen. Die Probe wurde zuvor nicht im Ofen erhitzt. Eines der Thermoelemente zeigte eine etwas höhere Temperatur als der Reaktoreingang. Die Massenzunahme betrug 0,8 g, was 4% der Ausgangsmasse entspricht.

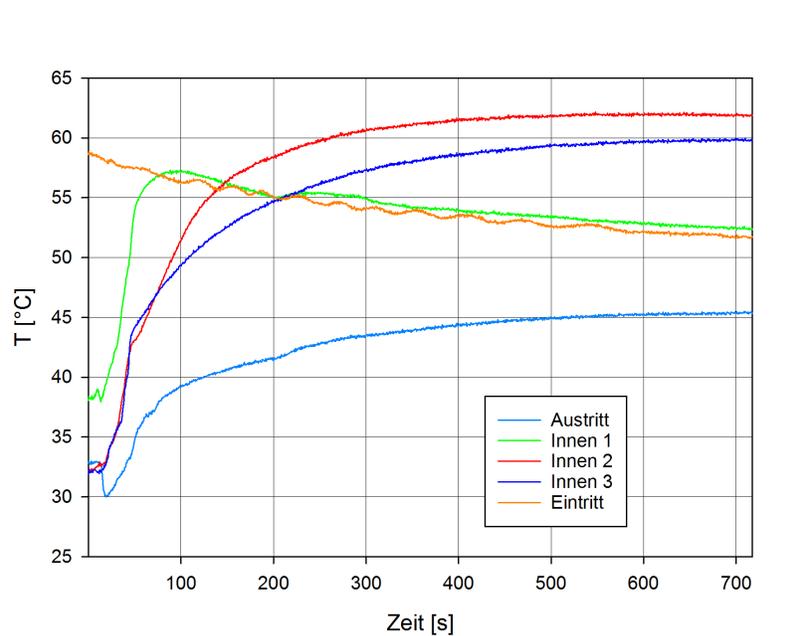


Abbildung 5.72: Temperaturverläufe bei der Befeuchtung von 20 g MgO Probe 2 bei einem Volumenstrom von 10 l/min.

In Abbildung 5.72 ist der Verlauf der Temperaturen im Reaktor aufgrund der Befeuchtung von 20 g MgO Probe 2 bei einem Volumenstrom von 10 l/min zu erkennen. Die Probe wurde zuvor im Ofen dehydratisiert. Das Reaktionsverhalten ist hier deutlich besser als bei der zuvor nicht erhitzten Probe, deren Ergebnis in Abbildung 5.71 zu sehen ist. Es kam zu einem Temperaturanstieg von 10 °C über dem Reaktoreingang. Die Massenzunahme betrug 1,3 g, was 6,5% der Ausgangsmasse entspricht.

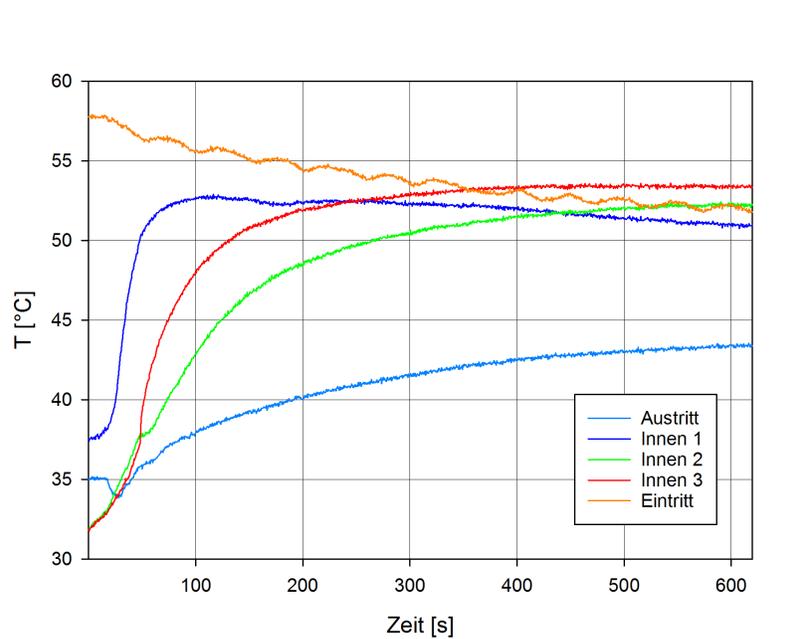


Abbildung 5.73: Temperaturverläufe bei der Befeuchtung von 20 g MgO Probe 2 bei einem Volumenstrom von 10 l/min.

In Abbildung 5.73 ist der Verlauf der Temperaturen im Reaktor aufgrund der Befeuchtung von 20 g MgO Probe 2 bei einem Volumenstrom von 10 l/min zu erkennen. Die Probe wurde zuvor im Ofen dehydratisiert. Es kam zu einem leichten Temperaturanstieg gegenüber dem Reaktoreingang. Die Massenzunahme betrug 0,7 g, was 7% der Ausgangsmasse entspricht.

Die oben aufgelisteten Versuche wurden beendet, nachdem sich eine konstante Temperatur einstellte. Da es jedoch in den meisten Fällen nicht zu der gewünschten Massenzunahme und Temperaturhub und demnach zu einem geringen Umsatz kam, wurden zwei weitere Versuche durchgeführt, in welchen die Hydratation über einen Zeitraum von mehr als einer Stunde erfolgte. Die Resultate sind in den Abbildungen 5.74 und 5.75 zu sehen.

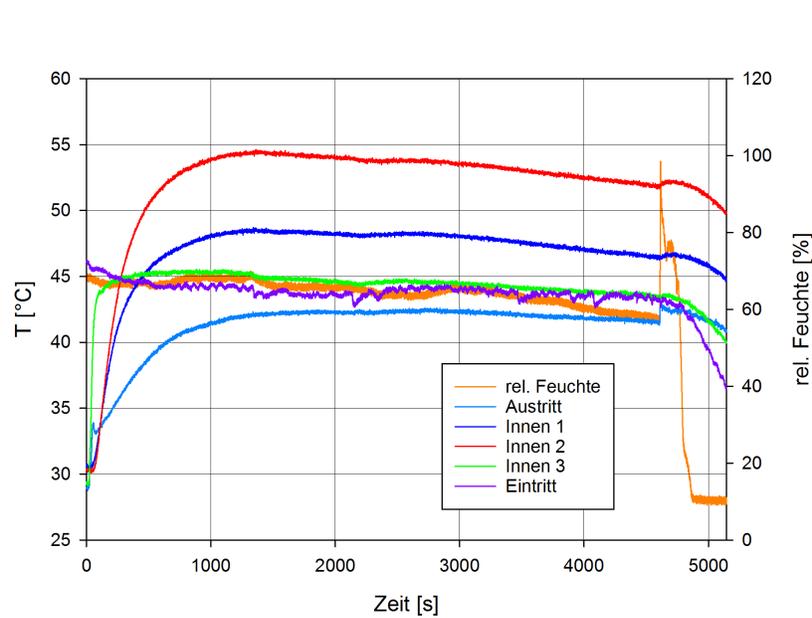


Abbildung 5.74: Temperaturverläufe bei der Befeuchtung von 20 g MgO Probe 2 bei einem Volumenstrom von 5 l/min.

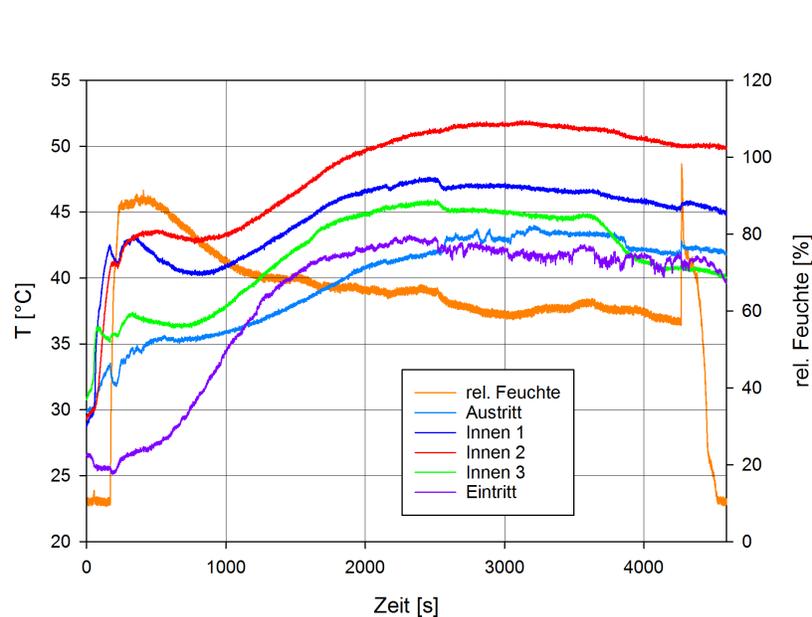


Abbildung 5.75: Temperaturverläufe bei der Befeuchtung von 20 g MgO Probe 2 bei einem Volumenstrom von 5 l/min.

Es kam wiederum zu einem Temperaturhub von 10 °C über dem Reaktoreingang. Nach kurzer Zeit wurde die Maximaltemperatur erreicht, welche über die Dauer des restlichen Versuches konstant blieb. Aufgrund der langen Befeuchtungsdauer ergab sich hier allerdings im Gegensatz zu den vorhergehenden kürzeren Versuchen ein deutlich besserer Umsatz. Es kam zu Massenzunahmen von 4,53 g und 7,42 g, was 22,65% bzw. 37,1% der Ausgangsmasse entspricht. Daraus ergibt sich ein Umsatz von 50% und

83%. Tabelle 4.2 zeigt eine Zusammenfassung der Messergebnisse bei den Versuchen am unbeheizten Reaktor.

Material	Masse	Volumenstrom	Masse nach Befeuchtung	Massenzunahme	Umsatz
Zeolith 4 A BFK	20 g	5 l/min	24,4 g	22%	-
Zeolith 4 A BFK	20 g	10 l/min	25,15 g	25,75%	-
Zeolith 4 A BFK	40 g	10 l/min	47,2 g	18%	-
Zeolith 4 A BFK	20 g	5 l/min	23,6 g	18%	-
Zeolith 4 A BFK	20 g	10 l/min	24,4 g	22%	-
Zeolith 4 A BFK	40 g	10 l/min	46,5 g	16,25%	-
Zeolith 4 A BFK	20 g	5 l/min	24 g	20%	-
Zeolith 13 X BFK	20 g	5 l/min	24,2 g	21%	-
Zeolith 13 X BFK	20 g	10 l/min	24,3 g	21,5%	-
Zeolith 13 X BFK	40 g	10 l/min	48,4 g	21%	-
Zeolith 13 X BFK	20 g	10 l/min	25 g	25%	-
Zeolith 13 X BFK	20 g	5 l/min	21,8 g	9%	-
Zeolith Na Y BFK	20 g	5 l/min	24,15 g	20,75%	-
Zeolith Na Y BFK	20 g	10 l/min	24,6 g	23%	-
Zeolith Na Y BFK	40 g	10 l/min	46,3 g	15,75%	-
Zeolith Na Y BFK	20 g	5 l/min	22,9 g	14,5%	-
MgO Probe 1 + Sand	20 g	10 l/min	24 g	20%	-
MgO Probe 1	20 g	10 l/min	23,3 g	16,5%	37%
MgO Probe 1	20 g	10 l/min	23,4 g	17%	38%
MgO Probe 1	10 g	10 l/min	23 g	15%	34%
MgO Probe 1	10 g	5 l/min	21,3 g	6,5%	15%
MgO Probe 2	20 g	10 l/min	23,7 g	18,5%	41%
MgO Probe 2	20 g	10 l/min	20,8 g	4%	9%
MgO Probe 2	20 g	10 l/min	23,2 g	16%	36%
MgO Probe 2	20 g	5 l/min	20,7 g	3,5%	8%
MgO Probe 2	20 g	10 l/min	22 g	10%	22%
MgO Probe 2	20 g	5 l/min	21,4 g	7%	16%
MgO Probe 2	20 g	10 l/min	21,8 g	9%	20%
MgO Probe 2	20 g	10 l/min	21,1 g	5,5%	12%
MgO Probe 2	20 g	10 l/min	20,8 g	4%	9%
MgO Probe 2	20 g	10 l/min	21,3 g	6,5%	15%
MgO Probe 2	10 g	10 l/min	10,7 g	7%	16%
MgO Probe 2	20 g	5 l/min	24,53 g	22,65%	51%
MgO Probe 2	20 g	5 l/min	27,42	37,1%	83%

Tabelle 4.2: Übersicht über die Messergebnisse am unbeheizten Reaktor.

Allgemein kann gesagt werden, dass die Versuche am unbeheizten Reaktor zu sehr unterschiedlichen Ergebnissen führten. Während beim Großteil der Versuche mit Zeolithen ein großer Temperaturanstieg von bis zu 220 °C und eine Massenzunahme von über 20% beobachtet werden konnte, zeigten die MgO-Proben ein weniger reaktives Verhalten und oft nur eine Massenzunahme von weniger als 10%. Die Temperaturen von MgO erreichten meistens nur 10 °C mehr als am Reaktoreingang gemessen wurde. Nach ausreichend langer Hydratation konnte jedoch auch in den Versuchen mit MgO eine Zunahme der Ausgangsmasse von mehr als 20%, in einem Versuch sogar über 37% erreicht werden, was einem Umsatz von 83% entspricht.

Da die Proben auch während der Lagerung Luftfeuchtigkeit aufnehmen, wurden bei einigen Versuchen die Proben zuvor im Ofen dehydratisiert, wodurch sich ein besseres Reaktionsverhalten ergab. Bei einem Volumenstrom von 10 l/min konnten allgemein bessere Ergebnisse erzielt werden, als bei 5 l/min. Es ist des Weiteren darauf zu achten, die Temperatur des Reaktoreinganges nicht zu hoch zu wählen, da diese durch die Reaktion nicht immer erreicht werden konnte und es sich somit als schwierig erweist, zu beurteilen, ob die Ursache des Temperaturhubes von der Reaktion oder der Beheizung herrührt.

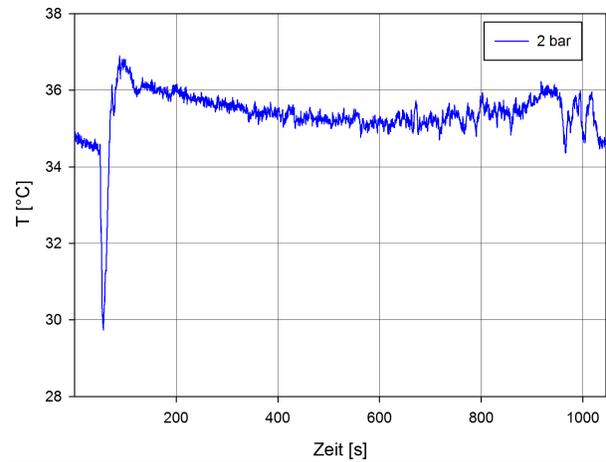
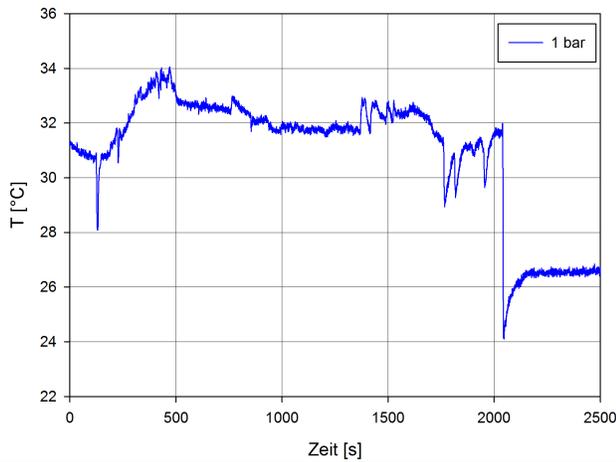
Aus den Ergebnissen ist außerdem zu schließen, dass es aufgrund der kugelförmigen Gestalt der Zeolithe zu einer besseren Durchströmung und somit schnelleren Wärmeentwicklung und Wasseraufnahme kommt. Das Magnesiumoxid besitzt eine sehr geringe Korngröße, wodurch es längere Zeit dauert, bis die gesamte Probe hydratisiert wird und dadurch Teile des Materials zeitversetzt reagieren. Dadurch ergeben sich niedrigere Werte der erreichten Maximaltemperatur, allerdings kann diese über einen längeren Zeitraum konstant gehalten werden, bis die Reaktion des Materials abgeschlossen ist.

5.3 Druckversuche

Durch Veränderung des Druckes bei der Be- und Entladung von thermochemischen Speichern kann die resultierende Temperatur beeinflusst werden. Entlädt man den Speicher beispielsweise bei höherem Druck als bei der Beladung, kann dadurch ein höheres Temperaturniveau erreicht werden, als zur Beladung nötig war. Dies stellt eine Möglichkeit zur Verwendung von thermochemischen Speichern als Wärmepumpe dar. Durch eine Druckerhöhung ergibt sich außerdem der Vorteil der Erhöhung des Siedepunktes von Wasser, wodurch es möglich ist, dieses bei über 100 °C zuzuführen, ohne es zu verdampfen.

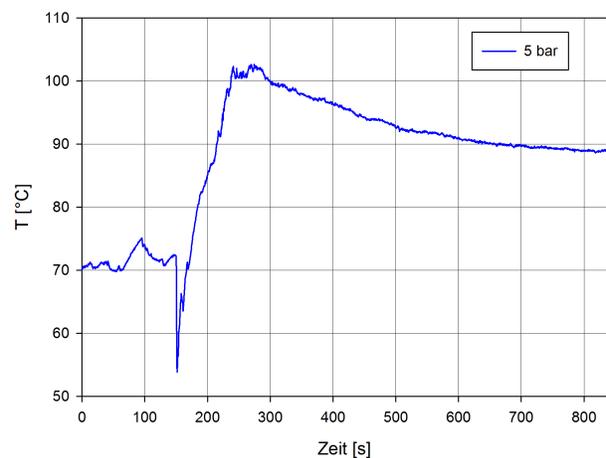
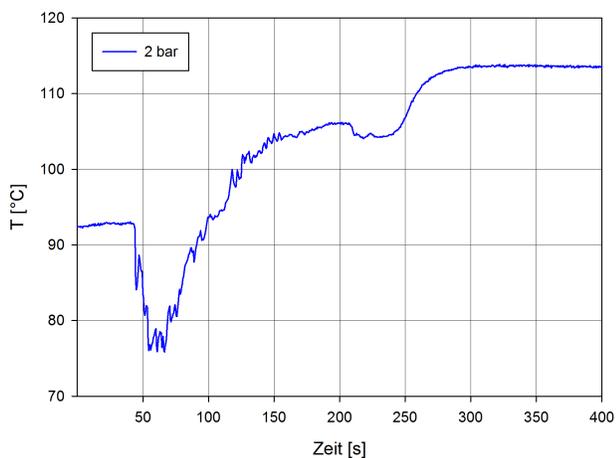
Am Druckreaktor des Versuchsstandes wurden bei verschiedenen Temperaturen und Drücken einige Versuche durchgeführt, um das Reaktionsverhalten bei diesen Bedingungen zu untersuchen, die Funktionsfähigkeit des Reaktors zu überprüfen und eventuell notwendige Änderungen für zukünftige Versuche zu ermitteln. Im Idealfall sollte der Reaktor einem Druck von 10 bar standhalten und es möglich sein, mithilfe des Kälte-Umwälzthermostates auf 150 °C zu heizen. Für die in diesem Kapitel beschriebenen Messungen wurden 100 g einer neuen Probe des Materiales verwendet, welches in Form von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ vorliegt und vor jedem Versuch für die Dauer von 3,5 Stunden im Ofen bei über 350 °C erhitzt werden musste. Da bei höheren Systemtemperaturen das zugeführte Wasser, welches dann deutlich niedrigere Temperaturen als die Schüttung aufweist, für eine starke Kühlung des Materiales verantwortlich ist, wurde das Wasser zuvor erhitzt. Speziell bei niedrigen Drücken stellte sich jedoch heraus, dass das Zuführen von heißem Wasser zu einer starken Aushärtung des Materiales führte, welches einerseits die weitere Zufuhr von Wasser verhinderte, des weiteren auch ein Blockieren des Rührers hervorrief.

Die Abbildungen 5.76 und 5.77 zeigen die durchgeführten Versuche bei 31 °C und 1 bar sowie bei 35 °C und 2 bar. Hier wurde das zugeführte Wasser nicht zuvor erhitzt. Bei diesen Messungen konnte nur ein sehr geringer Temperaturanstieg von 2-3 °C beobachtet werden. In Abbildung 5.76 ist zu sehen, dass es nach Abschalten des Rührers am Ende des Versuches zu einem Temperaturabfall kommt, da sich die Temperaturmessung im Inneren des Materiales befindet und die Beheizung von außen erfolgt.



Abbildungen 5.76 und 5.77: Verlauf der Temperaturen im Druckreaktor bei der Befeuchtung von 100 g MgO bei 30 °C und 1 bar sowie bei 35 °C und 2 bar.

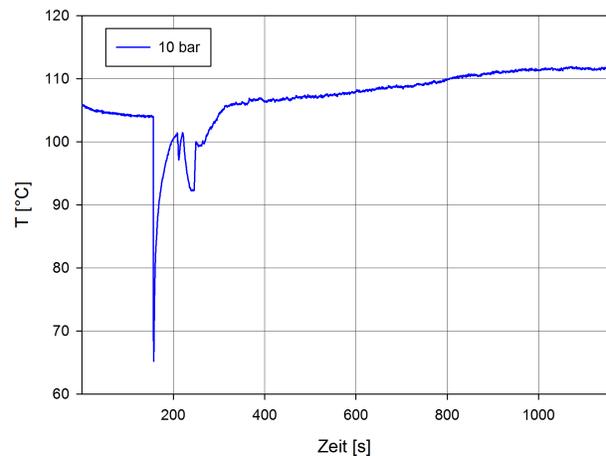
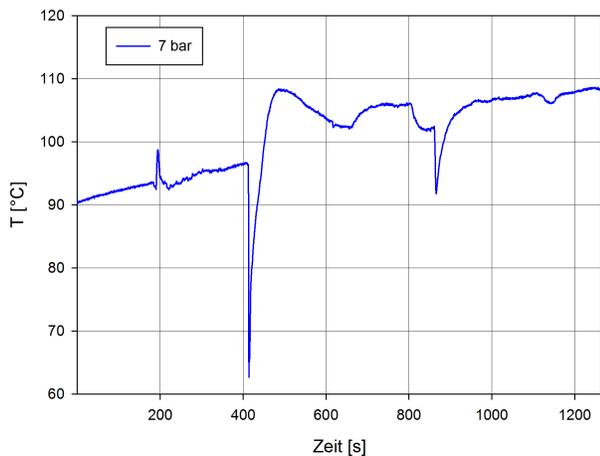
Bei den in den Abbildungen 5.78 und 5.79 dargestellten Messungen wurde am Thermostat eine Solltemperatur von 120 °C bzw. 100 °C gewählt, wodurch sich im Material eine Temperatur von 90 °C bzw. 70 °C einstellte. Es ist hier also mit deutlichen Wärmeverlusten zu rechnen. Das Wasser wurde vor der Befüllung auf etwa 40 °C vorgewärmt, bis es nach Start der Aufzeichnung und Umstellen des Ventiles das Innere erreichte, ist jedoch davon auszugehen, dass eine Abkühlung erfolgte. Bei der Befeuchtung ist aufgrund der Kühlung durch das Wasser ein deutlicher Temperatureinbruch zu beobachten, danach stieg die Temperatur des Materiales durch die Reaktion bei 2 bar von 90 auf etwa 115 °C und bei 5 bar von 70 auf etwa 105 °C.



Abbildungen 5.78 und 5.79: Verlauf der Temperaturen im Druckreaktor bei der Befeuchtung von 100 g MgO bei 90 °C und 2 bar sowie bei 70 °C und 5 bar.

Es wurden weiters Versuche bei 7 und 10 bar durchgeführt, zu sehen in den Abbildungen 5.80 und 5.81. Die Graphitdichtungen wurden zuvor erneuert und sichergestellt, dass alle Öffnungen gut verschraubt

waren. Jedoch wurde festgestellt, dass der Reaktor bei diesen Drücken bereits undicht wurde und es zum Austritt von Luft und Material kam. Bei 10 bar kam es außerdem zum Ablösen des Schlauches von der Eintrittsöffnung des Wasserbehälters. Deshalb konnte in diesen Versuchen nicht das erwartete Reaktionsverhalten beobachtet werden, lediglich bei 7 bar ist ein leichter Temperaturhub von etwa 10 °C zu sehen, was jedoch bei weitem nicht dem erwünschten Resultat entspricht. Aus diesen Tests kann deshalb geschlossen werden, dass speziell für Versuche über 7 bar ein anderes Dichtungssystem notwendig ist, welches nicht auf Graphit basiert. Des Weiteren sollten zukünftig bessere Schlauchverbindungen in Erwägung gezogen werden.



Abbildungen 5.80 und 5.81: Verlauf der Temperaturen im Druckreaktor bei der Befeuchtung von 100 g MgO bei 100 °C und 7 bar sowie bei 100 °C und 10 bar.

Durch großen Kraftaufwand konnte bei einem weiteren Versuch ein Abdichten bei 7 bar erzielt werden. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.82 graphisch dargestellt. Hier wurde der Reaktor bei einer Solltemperatur von 180 °C beheizt, um eine Innentemperatur von 145 °C zu erreichen. Das Wasser wurde vor der Befüllung zum Sieden gebracht, trotzdem kam es zu einem kurzfristigen Abfall der Temperatur auf 80 °C. Danach konnte ein Anstieg auf über 170 °C beobachtet werden.

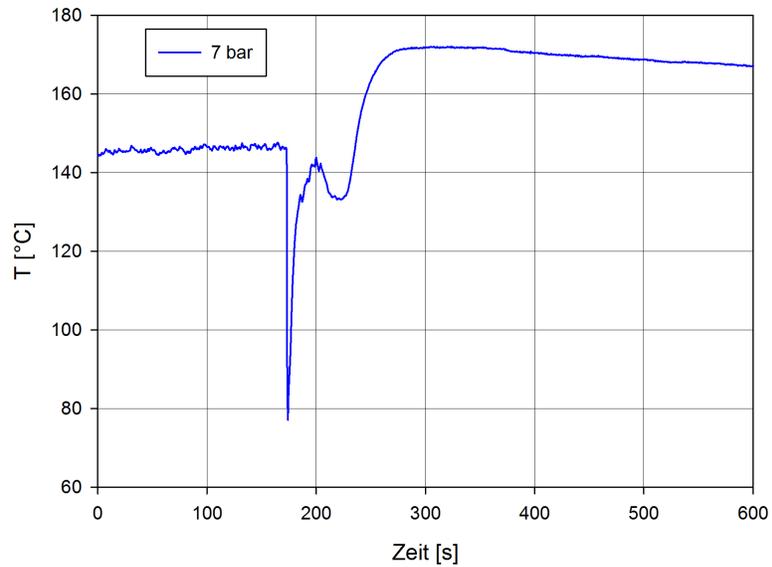


Abbildung 5.82: Verlauf der Temperaturen im Druckreaktor bei der Befeuchtung von 100 g MgO bei 140 °C und 7 bar.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass aufgrund des erhöhten Druckes durchaus ein besseres Reaktionsverhalten beobachtet werden kann, für einen genauen Vergleich der Versuchsergebnisse ist es jedoch noch nötig, konsistente Parameter für die Beheizung und Wassertemperatur zu wählen, was sich als nicht trivial herausstellte. Bei der Beheizung müssen große Wärmeverluste berücksichtigt werden. Eine zu geringe Wassertemperatur führt zu einer unerwünschten und inkonsistenten Kühlung des Materials, bei höheren Temperaturen kommt es jedoch zur Verklumpung. Des weiteren wäre es vorteilhaft, die bestehenden Graphitdichtungen durch ein anderes Material auszutauschen, welches auch bei weniger Kraftaufwand der Verschraubung und höheren Drücken für eine gute Abdichtung sorgt. Eine Möglichkeit hierfür wäre die Verwendung von Teflondichtungen.

6 Simulation mit Modelica

Um die experimentellen Ergebnisse mit theoretischen Modellrechnungen vergleichen zu können, wurde das System mit dem Computerprogramm Dymola simuliert, welches auf der freien Programmiersprache Modelica basiert. In der Simulation wurden die Reaktionskinetik der Hydratation von MgO sowie die Wärmeübertragung und Konvektion berücksichtigt.

6.0.1 Reaktionskinetik und verwendete Parameter

Zur Berechnung der Reaktionskinetik wurde ein Arrhenius-Ansatz gewählt. In Tabelle 6.1 sind die nötigen Parameter beschrieben und die für die Simulation verwendeten Werte angegeben.

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k ergibt sich aus

$$k = A \cdot \exp[-E_a/(R \cdot T)]. \quad (6.1)$$

Durch diese wird der exponentielle Abfall der Molmasse n des Ausgangsstoffes im Verlauf der Reaktion beschrieben:

$$n(\text{MgO}) = n(\text{MgO})_{\text{start}} \cdot \exp(-k \cdot t). \quad (6.2)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit v ist definiert als die zeitliche Änderung der Molmasse,

$$v = -\partial n(\text{MgO})/\partial t. \quad (6.3)$$

Durch Multiplikation mit der Reaktionsenthalpie ΔH_R kann nun die freigesetzte Wärme berechnet werden:

$$Q = v \cdot \Delta H_R. \quad (6.4)$$

Da der Siphonreaktor eine Masse von etwa 2 kg besitzt, dieser aus Aluminium besteht und die spezifische Wärmekapazität von Aluminium wie in Modelica aufgelistet 896 J/(kg.K) beträgt, ergibt sich für den Reaktor eine gesamte Wärmekapazität von 1792 J/K. Dieser Wert wurde daher für die Kapazität des Wandelementes verwendet. Die spezifische Wärmekapazität von MgO beträgt 923,5 J/(kg.K) [32], da

bei den Versuchen am Siphonreaktor eine Masse von 80 g MgO verwendet wurde, ergibt sich für die in der Simulation verwendete Kapazität des Materiales 73,88 J/K.

Laut Modelica-Dokumentation berechnet sich der Parameter G der thermischen Konduktivität für zylindrische Geometrie unter der Annahme, dass die Wärme von der Innenseite nach außen fließt, wie folgt:

$$G = 2 \cdot \pi \cdot k_G \cdot l / \ln(r_2/r_1), \quad (6.5)$$

wobei k_G hier die Konstante der thermischen Konduktivität in W/(m.K), l die Länge des Zylinders in m, r_2 den äußeren Radius in m und r_1 den inneren Radius in m bezeichnet. Für Aluminium ist bei 20 °C für k_G ein Wert von 220 W/(m.K) angegeben. Daraus ergibt sich nun der Wert von G zu 340,9 W/K.

Der Parameter der thermischen Konvektion G_c kann wie in der Dokumentation angeführt durch

$$G_c = A_G \cdot h \quad (6.6)$$

berechnet werden, wobei A_G die Fläche in m^2 bezeichnet, über der Konvektion stattfindet und h den Wärmeübergangskoeffizienten. Für einen zylinderförmigen Reaktor ergibt sich aus Mantelfläche und Deckel die Fläche zu $A_G = 2\pi r_2 l + r_2^2 \pi$, mit l für die Länge des Zylinders in m und r_2 dessen Außenradius in m.

Für h ist für frei zirkulierende Luft ein Wert von 12 W/(m^2 .K) angegeben. Daher ergibt sich mit $A_G = 0,065 m^2$ für G_c ein Wert von 0,78 W/K.

Bezeichnung	Abkürzung	Wert	Einheit
Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	k	-	1/s
Frequenzfaktor	A	0,01	1/s
Aktivierungsenergie	E _a	1000	J/mol
universelle Gaskonstante	R	8,31446	J/(K.mol)
Temperatur	T	-	K
Molzahl	n	-	mol
Simulationszeit	t	-	s
Reaktionsgeschwindigkeit	v	-	mol/s
Wärme	Q	-	J
Leistung	P	-	W = J/s
Reaktionsenthalpie MgO	ΔH _R	81000	J/mol
Ausgangstemperatur	-	293,15	K
Masse MgO	-	0,08	kg
Molmasse Wasser	-	0,018	kg/mol
Molmasse MgO	-	0,04032	kg/mol
Masse des Reaktors	-	2	kg
spezifische Wärmekapazität Aluminium	-	896	J/(kg.K)
spezifische Wärmekapazität MgO	-	923,5	J/(kg.K)
thermische Konduktivität	G	340,9	W/K
thermische Konvektivität	G _c	0,78	W/K
Materialkonstante der Konduktivität von Aluminium	k _G	220	W/(m.K)
Länge des Reaktors	l	0,1	m
Außenradius des Reaktors	r ₂	0,075	m
Innenradius des Reaktors	r ₁	0,05	m
Konvektionsfläche	A _G	0,065	m ²
Wärmeübergangskoeffizient bei freier Konvektion	h	12	W/(m ² .K)

Tabelle 6.1: Verwendete Parameter zur Berechnung der Reaktionskinetik.

6.0.2 Aufbau des Modelles

In Abbildung 6.1 ist die Visualisierung Gesamtmodelles dargestellt. Im grünen Block sind die oben beschriebenen Reaktionsgleichungen enthalten. Aus diesen wird der durch die Reaktion frei werdende Wärmestrom errechnet und ausgegeben. Diese Information wird durch die blau eingezeichnete Verbindung an den blauen Block weitergegeben, welcher im Detail in Abbildung 6.2 dargestellt ist und den erhaltenen Wärmestrom auf eine Kapazität überträgt, welche das Material selbst darstellt. Diese

erwärmt sich dadurch auf eine bestimmte Temperatur, welche über den Port durch den abgebildeten Temperatursensor ausgelesen und in den Block der Reaktionskinetik wieder zurückgeliefert wird. Die Temperaturänderung wird dadurch in den Gleichungen des Arrhenius-Modelles berücksichtigt und es kommt aufgrund dessen zu einem etwas anderen Reaktionsverhalten, als dies bei einer konstanten Temperatur der Fall wäre. Der rote Block, dessen Aufbau genauer in Abbildung 6.3 zu sehen ist, stellt die Wand des Reaktors dar. Hier wurden die Elemente zur Berücksichtigung von Wärmeleitung und Konvektion eingebaut. Der Block der Temperatur in Abbildung 6.1 legt die Umgebungstemperatur fest.

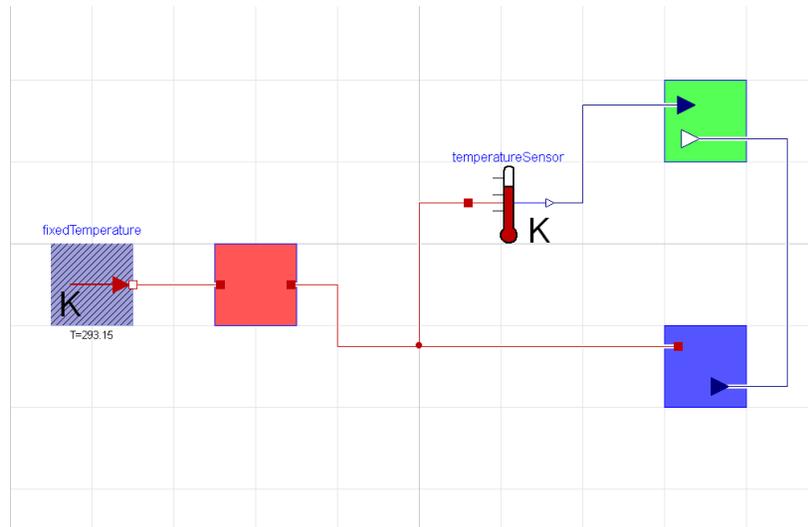


Abbildung 6.1: Aufbau des gesamten Modelles.

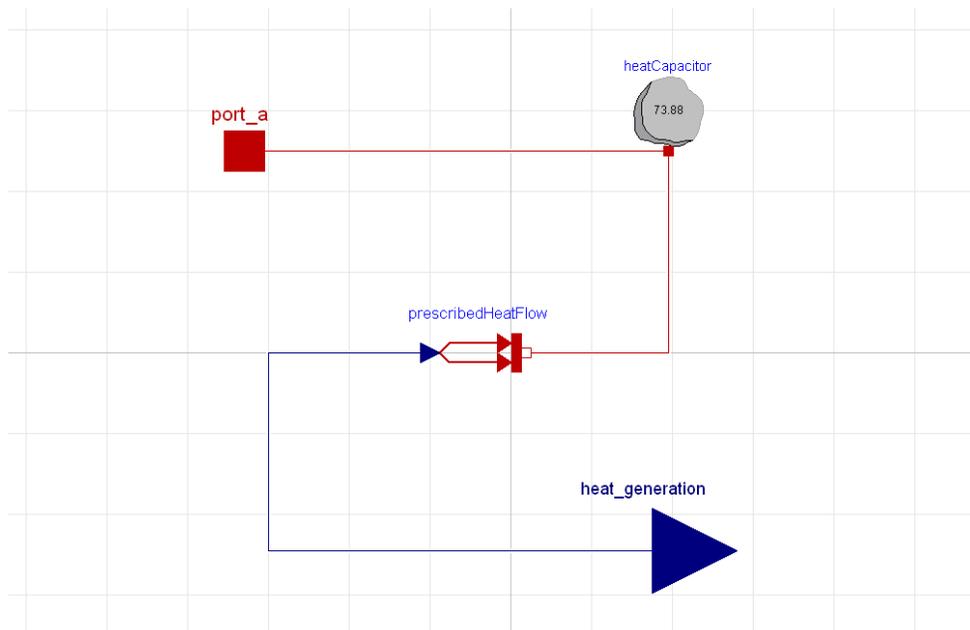


Abbildung 6.2: Aufbau des Modelles zur Übertragung der berechneten Reaktionswärme auf eine Kapazität.

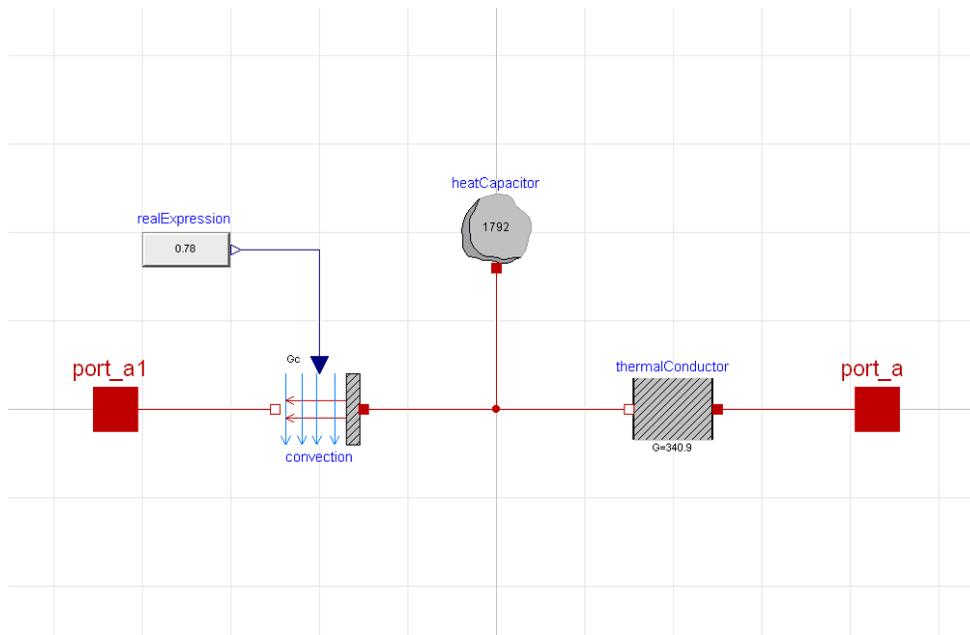


Abbildung 6.3: Aufbau des Modelles zur Berücksichtigung der Konduktion und Konvektion.

Die in Abbildung 6.2 und 6.3 verwendeten Werte für Kapazität, Konduktion und Konvektion wurden wie in Kapitel 6.0.1 angegeben berechnet.

6.0.3 Ergebnisse

In den Abbildungen 6.4 bis 6.11 sind die in der Simulation erhaltenen Verläufe der unterschiedlichen Parameter dargestellt. Bei der in Abbildung 6.9 zu sehenden Massenzunahme ist zu erwähnen, dass es sich hier um die Massendifferenz zwischen MgO und $Mg(OH)_2$, also um die Masse des aufgrund der Reaktion verbrauchten Wassers handelt und dies unter der Annahme geschieht, dass genügend Wasser vorhanden ist und dieses erst einen Einfluss auf die Massenänderung hat, wenn es bei der Reaktion benötigt wird. Würde das Wasser zu Beginn vollständig in flüssiger Form zugeführt werden, wäre natürlich die Gesamtmasse von Anfang an vorhanden und bliebe über den Reaktionsverlauf hinweg konstant. Die Befeuchtung im Siphonreaktor erfolgt gasförmig, deshalb kann aufgrund dieser Annahme der Verlauf der Massenänderung bei der Reaktion mit der Abbildung 6.9 verglichen werden. Die reale gasförmige Befeuchtung erfolgt allerdings wesentlich langsamer.

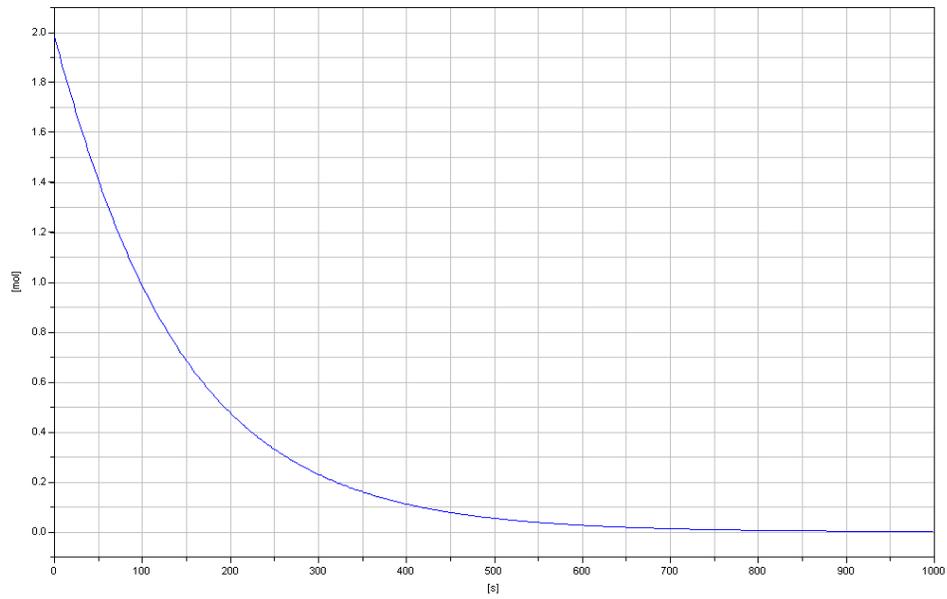


Abbildung 6.4: Verlauf der Molzahl n von MgO während der Reaktion.

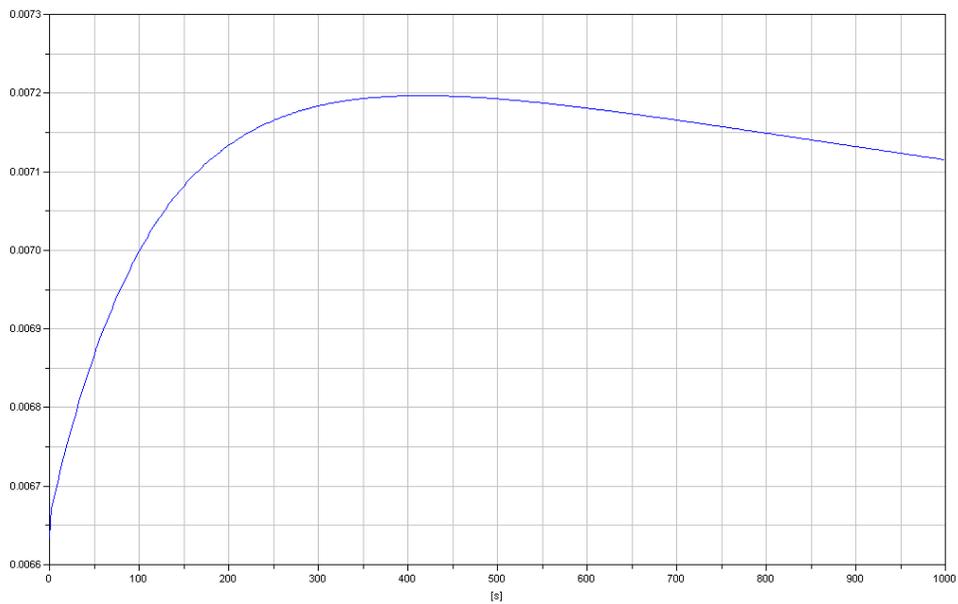


Abbildung 6.5: Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeitkonstanten k während der Reaktion.

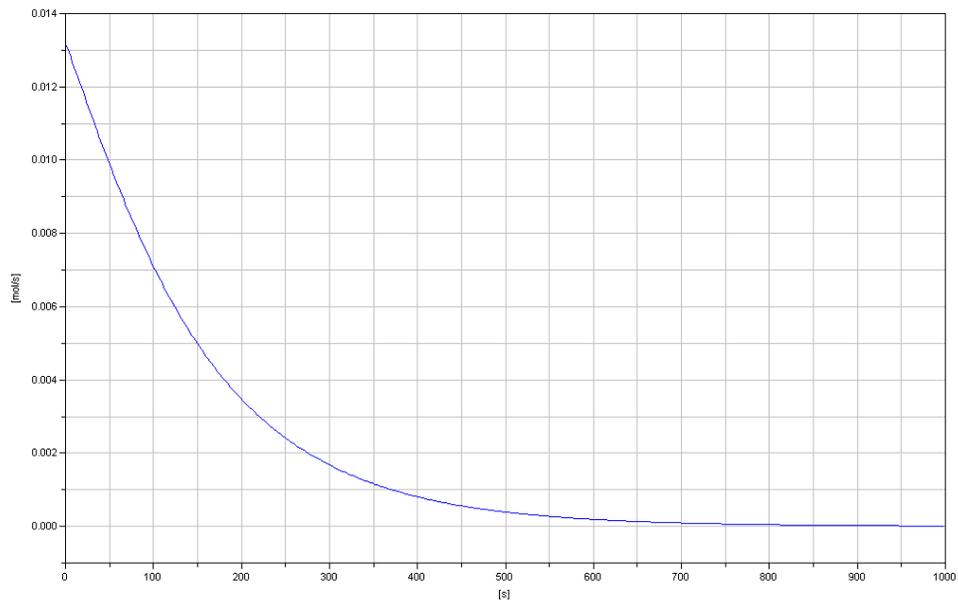


Abbildung 6.6: Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit v während der Reaktion.

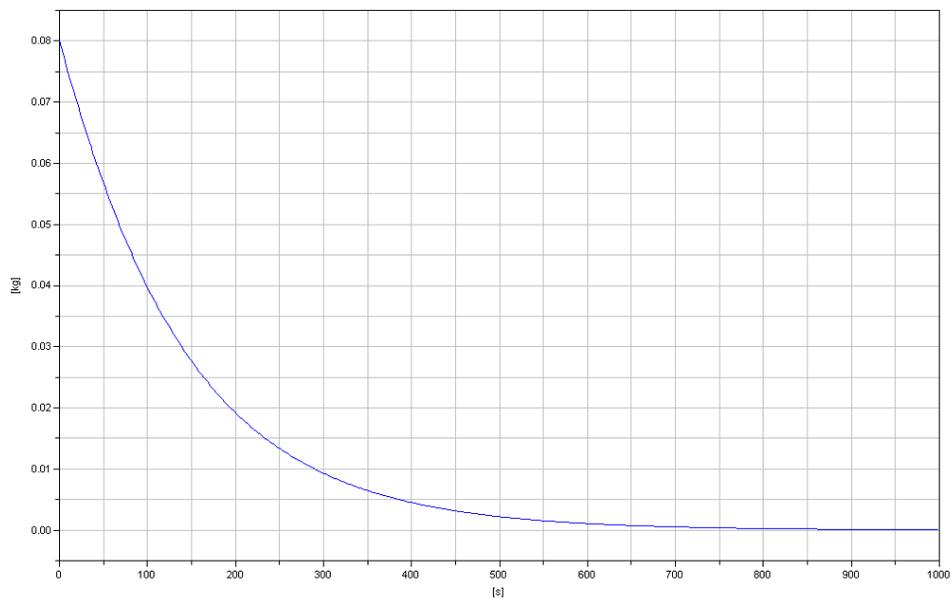


Abbildung 6.7: Verlauf der vorhandenen Masse an MgO während der Reaktion.

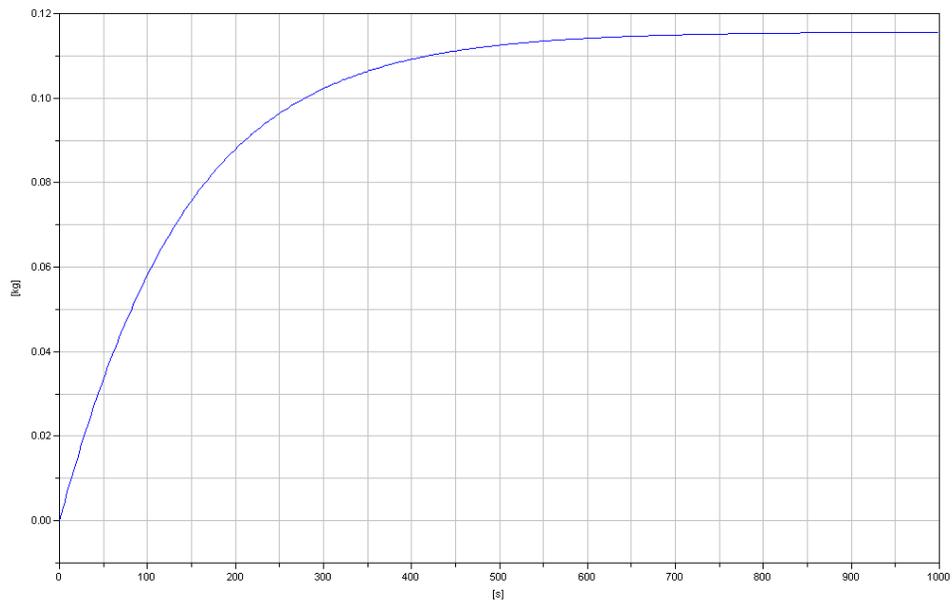


Abbildung 6.8: Verlauf der Masse von $Mg(OH)_2$ während der Reaktion.

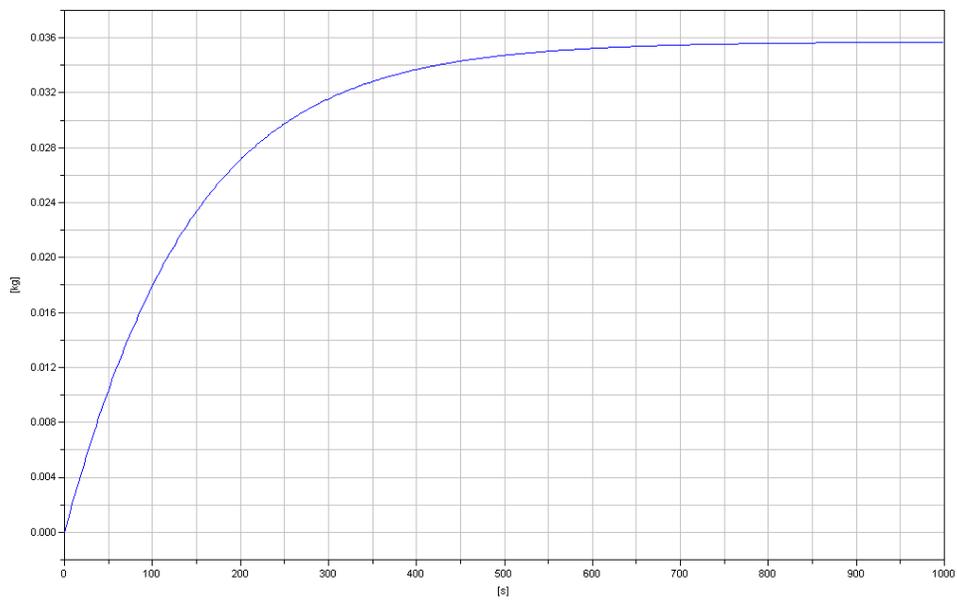


Abbildung 6.9: Verlauf der Massenzunahme aufgrund der Hydratation während der Reaktion.

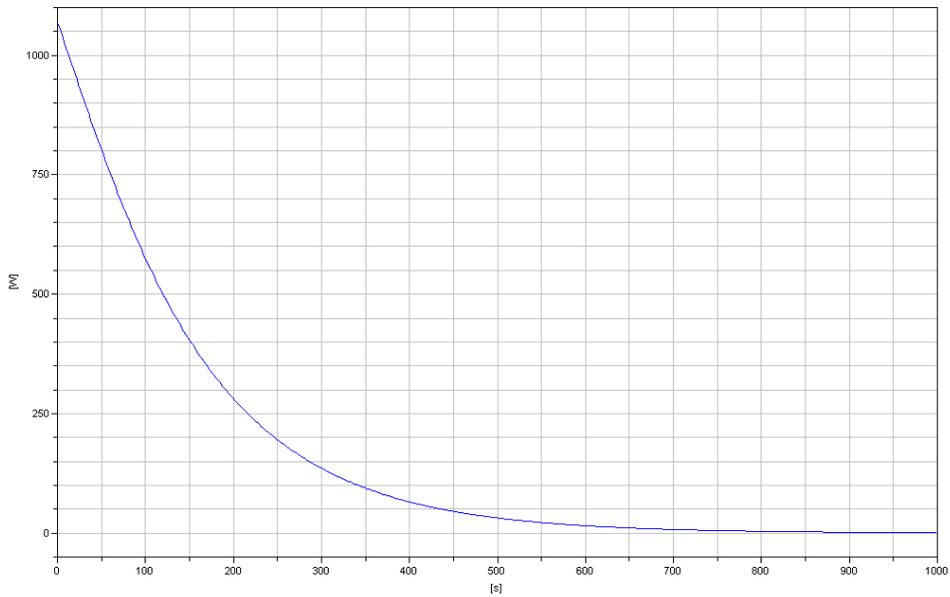


Abbildung 6.10: Verlauf der durch die Reaktion freigesetzten Leistung.

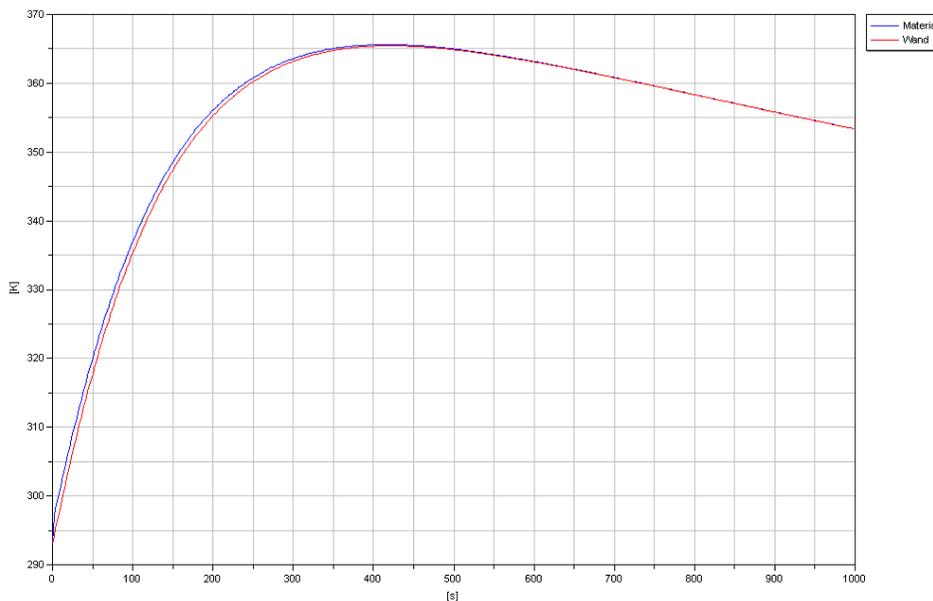


Abbildung 6.11: Verlauf der Temperaturen im Material und in der Wand während der Reaktion.

Bei den in dieser Simulation verwendeten Parameter aus Tabelle 6.1 beträgt die erreichte Temperatur etwa 92 °C, was aufgrund von experimentellen Untersuchungen als realistisch angesehen werden kann. Die Wandtemperatur befindet sich zu Beginn der Reaktion etwa 3 °C unterhalb der Materialtemperatur, später erfolgt eine Anpassung auf die gleiche Temperatur.

Eine mögliche zukünftige Erweiterung des Modelles könnte beispielsweise berücksichtigen, dass die Befuchtung des Materiales am Versuchsstand gasförmig über einen einstellbaren Volumenstrom geschieht und die Reaktion und Massenzunahme dadurch langsamer stattfinden.

7 Zusammenfassung, Verbesserungspotential und Ausblick

7.1 Zusammenfassung

Zusammenfassend kann man sagen, dass im Zuge dieser Arbeit einige erfolgreiche Versuche am Versuchsstand gelungen sind, andererseits auch viele nicht die gewünschten Ergebnisse lieferten. Am Siphonreaktor konnten Faktoren ausgemacht werden, welche sich störend auf die Messergebnisse auswirkten. Durch einen Umbau der Anlage konnten diese verringert werden, jedoch bestehen einige Einflüsse, die sich aus dem Aufbau ergeben und welche bei der Auswertung der Messungen berücksichtigt werden müssen, vor allem die Massenabnahme aufgrund der Befeuchtung und die thermische Ausdehnung des Thermoöles. Auch hat eine Änderung des Volumenstromes starke Auswirkungen auf den Wert der Waage. In einem Kalibrierungsversuch mit Sand konnte eine Massenzunahme von 31 % beobachtet werden, bei Untersuchungen mit Magnesiumoxid ergab sich in zwei Versuchen ein Umsatz von 55%, in einem weiteren 84%. Es konnten die optimalen Parameter für weitere Experimente ermittelt werden welche sich ergaben zu einer Solltemperatur von 100 °C für beide Durchflusserhitzer, 50% Heizleistung der Rohrheizung, 50% Ölstand im Siphongefäß und einem Volumenstrom von 5 l/min.

Am unbeheizten Reaktor konnte in den Versuchen mit Zeolithen konsistent eine Massenzunahme von 20% erreicht werden, wobei die Temperaturentwicklung rapide stattfand und Werte von bis zu 220 °C aufzeigte. Im Vergleich dazu kam es bei der Hydratation von Magnesiumoxid zu geringen Temperaturanstiegen, die erreichten Temperaturen konnten jedoch über lange Zeiträume konstant gehalten werden, da die Durchströmung des Materiales weniger effizient stattfindet als dies bei Zeolithen der Fall ist. Nach ausreichend langer Befeuchtung konnten auch hier Massenzunahmen von 20% bis 37% beobachtet werden, somit ergab sich ein maximaler Umsatz von 83%.

Durch Experimente am Druckreaktor konnten Wärmeverluste und Auswirkungen der Temperatur des zugeführten Wassers ausgemacht werden, welches bei hohen Temperaturen eine Verklumpung des Materiales herbeiführt, gleichzeitig bei niedrigen Temperaturen eine Kühlung des Materiales bewirkt. Bei Untersuchungen bei 5 bar und 7 bar konnte ein Temperaturhub von bis zu 35 °C nachgewiesen werden.

In der Computersimulation wurde ein Modell erstellt, welches den Aufbau des Siphonreaktors nachstellt und dessen Parameter zur Berechnung der Wärmeverluste durch Konduktion und Konvektion berücksichtigt. Durch einen Arrhenius-Ansatz wurde der Vorgang der Reaktion von Magnesiumoxid zu Magnesiumhydroxid nachgestellt. Dieses Modell ist beliebig erweiterbar und bietet noch viel Potenzial zur Anpassung an geforderte Bedingungen.

7.2 Verbesserungspotential

Neben den bereits erwähnten Verbesserungsmöglichkeiten gibt es noch viel Potenzial für Möglichkeiten, um ein konsistenteres Verhalten zu erreichen. Die Druckverschlüsse aus Thermoöl stellen offensichtlich eine große Fehlerquelle dar. Möglicherweise kann durch Auswahl eines größeren oder andersartigen Gefäßes dieser Einfluss verringert werden. Dies wäre auch deshalb von Interesse, da es beim Zurückstellen des Befeuchtungsventiles aufgrund des Druckunterschiedes oft zum Austreten des Öles kommt. Auch die Wahl einer anderen Wärmeträgerflüssigkeit, welche eine höhere Viskosität aufweist und deren Dichte und Volumen durch Erwärmung weniger stark beeinflusst werden, ist in Erwägung zu ziehen.

Da die nötigen Temperaturen zur Dehydration im Siphonreaktor nicht erreicht werden konnten, bedarf es einer besseren Heizung. Der Tausch der Heizschnüre auf jene, welche vor dem Umbau zum Einsatz kamen, ist möglich, da sich zeigte, dass mit diesen eine höhere Temperatur zu erreichen war, jedoch reichten auch diese nicht aus und aufgrund der steiferen Beschaffenheit kommt es wie erwähnt durch thermische Ausdehnung zum Schwingen der Waage. Um mehrere Zyklen von Hydratation und Dehydratation hintereinander durchführen zu können, ist es notwendig, die Dauer der Aufheiz-, Befeuchtungs- und Abkühlphasen zu reduzieren. Eine Beheizung durch Induktion wäre hier von großem Vorteil, allerdings ist dies verbunden mit hohen Kosten. Da die Durchflusserhitzer wie beschrieben aufgrund großer thermischer Verluste nur geringen Einfluss auf die erreichbare Temperatur im Reaktor haben, wäre eine bessere Isolierung sinnvoll. Durch Einspritzung von Wasser könnte die Abkühlung beschleunigt werden.

Es wurde beobachtet, dass es nach Start der Befeuchtung oft zu langen Verzögerungen kommt, bis die Feuchtigkeit im Reaktor zunimmt. In derzeitigem Aufbau war teilweise die Befeuchtung über eine Dauer von mehreren Stunden nötig. Dies kann zurückgeführt werden auf durch den Umbau entstandenen langen Weg der Rohrleitungen. Durch Verkürzung dieser durch Anschließen des Reaktors näher an der Befeuchtungsstrecke könnte eine schnellere Befeuchtung erreicht werden, wobei auch die Beheizung der Leitungen an Wichtigkeit verliert und durch das verringerte Volumen der Luft in den Leitungen möglicherweise sogar der Effekt des Abfallens des Wägesignals beschleunigt und verringert werden kann. Die Verwendung einer anderen Wärmeträgerflüssigkeit mit höherer Viskosität hätte hier den weiteren Vorteil, einen höheren Volumenstrom wählen zu können, um den Vorgang der Hydratation im Reaktor zu beschleunigen.

Weiters erwies es sich als schwierig, den Siphonreaktor nach durchgeführten Versuchen zu entleeren, da dieser fest mit dem System verschraubt ist. Dadurch ist es notwendig, den Inhalt herauszusaugen, wodurch das Material verloren geht. Wäre es möglich, den Reaktor durch einen Behälter zu entleeren, wäre dieser Vorgang einfacher und das Material könnte nach den Messungen noch abgewogen und wiederverwendet werden.

Zukünftig sollte auch die Innentemperaturmessung des ersten Durchflusserhitzers und dessen Regelung im LabVIEW-Programm überprüft werden, da es oft nicht zur Regelung auf die gewünschte Solltem-

peratur kommt. Auch die Regelung des zweiten Durchflusserhitzers am Siphonreaktor, welche derzeit noch durch eine externe Station erfolgt, ist noch in das Programm einzubinden. Das Rückschlagventil der Befeuchtungsstrecke sollte erneuert werden, da Verdacht besteht, dass es durch Kalkbildung beeinträchtigt wird.

Die Arbeit am Druckreaktor erwies sich als schwierig, da dieser schwer zugänglich installiert ist und hier nach jedem Versuch beide Öffnungen unter großem Kraftaufwand zu öffnen und danach wieder zu verschließen sind. Wie erwähnt kann aufgrund der Dichtungen nicht der gewünschte Druck von 10 bar im Reaktor erreicht werden. Durch Auswahl eines anderen Dichtungssystemes aus beispielsweise Teflon und Anbringung an einer besser zugänglichen Stelle wären auch diese Probleme zu beheben. Wie beim Siphonreaktor wäre es auch hier vorteilhaft, die Schüttung durch ein Behältnis entleeren zu können, um mehrere Zyklen einer Probe untersuchen zu können.

Gelingt es, die beschriebenen Einflussfaktoren wie beschrieben zu beseitigen, könnten mit Hilfe des Versuchsstandes zukünftig sehr aussagekräftige Ergebnisse erzielt werden.

7.3 Ausblick

Obwohl die thermochemische Energiespeicherung einer vielversprechenden Zukunft entgegenblickt, gibt es auch im Bereich der Forschung noch Bedarf zur Verbesserung. Beispielsweise die Reduzierung der Kosten eines solchen Speichers ist von hoher Priorität, aber auch die Steigerung der Energiedichte durch Auswahl geeigneter Materialien sowie auch die Entwicklung neuartiger Materialien mit hoher Speicherkapazität und besseren Reaktionseigenschaften sind von großem Interesse. Auch das Design eines geeigneten Reaktors und die Erhöhung der Zyklenstabilität stellen große Herausforderungen dar.

Ein Nachteil von allen bisher getesteten thermochemischen Wärmespeichern besteht darin, dass aufgrund der schlechten Wärmeübertragung der Speichermaterialien die Reaktionsgeschwindigkeit sowie die Speicherleistung, also die freigesetzte bzw. gespeicherte Wärme pro Zeiteinheit relativ gering ausfallen. Aus diesem Grund ist es ein wichtiges Ziel, weiterhin nach besseren Materialien und innovativen Speichertechnologien zu suchen. Eine Möglichkeit wäre das Einbringen von zusätzlichen metallischen Strukturen oder Graphit, was aufgrund der erhöhten Oberfläche und Porosität zu einer besseren Durchströmung und somit zu einer erhöhten Wärmeleitfähigkeit führt [31]. Auch Nanomaterialien könnten für die Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit von Wärmespeichermaterialien zum Einsatz kommen [12].

Abschließend lässt sich sagen, dass die thermochemische Energiespeicherung einer aussichtsreichen Zukunft entgegenblickt, unsere Energiewirtschaft zu revolutionieren und die Effizienz unserer Energiesysteme zu steigern, diese Arbeit die Grundlage für weitere Untersuchungen bietet und dadurch hoffentlich ein weiterer kleiner Schritt zur industriellen Anwendung gelungen ist.

8 Literaturverzeichnis

- [1] Andreas Hauer (2000), *Offene Adsorptionsspeicher mit Zeolith*, Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung.
- [2] Gerard Lluveras Matas (2012), *Experimental Analysis of chemical heat storage technology*, Diplomarbeit, Technische Universität Wien.
- [3] R. Weber, S. Asenbeck, H. Kerskes (2013), *Entwicklung eines kombinierten Warmwasser - Sorptionswärmespeichers für thermische Solaranlagen*, Institut für Thermodynamik und Wärmetechnik, Universität Stuttgart.
- [4] Henner Kerskes, Florian Bertsch, Barbara Mette, Antje Wörner, Franziska Schaub, *Thermochemische Energiespeicher*, Chemie Ingenieur Technik 2011, 83, No. 11, S. 2014-2026.
- [5] Kristin Schuman, Baldur Unger, Alfons Brandt, *Zeolithe als Sorptionsmittel*, Chemie Ingenieur Technik 2010, 82, No. 6, S. 929-940.
- [6] Andreas Hauer, Eberhard Lävemann, *Möglichkeiten offener Sorptionsspeicher zum Heizen, Klimatisieren und Entfeuchten*, Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung.
- [7] Ferdinand Schmidt, *Neue Materialien und Systemkonzepte für Adsorptionswärmespeicher - Ergebnisse des BMBF-Netzwerks*, Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE.
- [8] Andreas Hauer (2002), *Beurteilung fester Adsorbentien in offenen Sorptionssystemen für energetische Anwendungen*, Dissertation, Technische Universität Berlin.
- [9] Bernhard Zettl (2012), *Verlustfreie Speicher mit thermochemischen Materialien*, Austria Solar Innovation Center.
- [10] Stefan Kai Henninger (2007), *Untersuchungen von Neuen Hochporösen Sorptionsmaterialien für Wärmetransformationsanwendungen*, Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg.
- [11] Herbert Zondag, Benjamin Kikkert, Simon Smeding, Robert de Boer, Marco Bakker, *Prototype thermochemical heat storage with open reactor system*, Applied Energy 109 (2013) 360-365.
- [12] Massimiliano Zamengo, Junichi Ryu, Yukitaka Kato, *Magnesium hydroxide - expanded graphite composite pellets for a packed bed reactor chemical heat pump*, Applied Thermal Engineering 61 (2013) 853-858.
- [13] Florian Niederberger, *Inbetriebnahme eines Versuchsstandes zur thermochemischen Energiespeicherung*, Bachelorarbeit, Technische Universität Wien.

- [14] Y. Kato, Y. Sasaki, Y. Yoshizawa, *Magnesium oxide/water chemical heat pump to enhance energy utilization of a cogeneration system*, Energy 30 (2005) 2144-2155.
- [15] Yukitaka Kato, Fu-uta Takahashi, Akihiko Watanabe, Yoshio Yoshizawa, *Thermal analysis of a magnesium oxide/water chemical heat pump for cogeneration*, Applied Thermal Engineering 21 (2001) 1067-1081.
- [16] Konrad Friedrich (2013), *Thermochemische Energiespeicher*, Diplomarbeit, Technische Universität Dresden.
- [17] Andreas Hauer, *Thermochemischer Speicher mit Zeolith zum Heizen und Kühlen*, Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung.
- [18] Christoph Szczukowski (2012), *Experimentelle Untersuchungen eines Reaktors zur thermochemischen Energiespeicherung für den Hochtemperaturbereich*, Diplomarbeit, Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt, Universität Stuttgart.
- [19] Konrad Posern (2012), *Untersuchungen von Magnesiumsulfat-Hydraten und Sulfat/Chlorid-Mischungen für die Eignung als Aktivstoff in Kompositmaterialien für die thermochemische Wärmespeicherung*, Dissertation, Bauhaus-Universität Weimar.
- [21] Daniel Kloimstein (2014), *Redesign eines Reaktors zur Analyse thermochemischer Speichermaterialien*, Diplomarbeit, Technische Universität Wien.
- [22] Thomas Fellner (2012), *Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung*, Dissertation, Technische Universität Wien.
- [23] W. Wongsuwan, S. Kumar, P. Neveu, F. Meunier, *A review of chemical heat pump technology and applications*, Applied Thermal Engineering 21 (2001) 1489-1519.
- [24] Andreas Werner (2014), *Kompakte Wärmespeichermaterialien*, IEA Tagung, Wien.
- [25] Henner Kerskes, Barbara Mette, Harald Drück (2011), *Thermochemische Energiespeicherung mittels Feststoff Gasreaktionen für Niedertemperaturanwendungen*, DECHEMA-Kolloquium, Universität Stuttgart.
- [26] Peter Weinberger, Andreas Werner, *Systematische Materialforschung für thermochemische Energiespeicher*, Technische Universität Wien.
- [27] Christian Kaps (2010), *Bedeutung und Einsatzgebiete der chemischen Wärmespeicherung*, Innovationsforum Thermische Energiespeicherung, Bauhaus-Universität Weimar.

- [28] Andreas Hauer, Roger Gläser, *Thermochemische Sorptionsspeicher: Potential und Grenzen neuer Materialien und Prozesse*, Bayerisches Zentrum für angewandte Energieforschung, Universität Leipzig.
- [29] Andreas Hauer, *Thermische Energiespeicher - Wohin geht die Entwicklung?*, Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung.
- [30] Yukitaka Kato (2011), *Possibility of Chemical Heat Pump Technologies*, High Density Thermal Energy Storage Workshop, Tokyo Institute of Technology, Japan, verfügbar unter <http://www.arpa-e.energy.gov/sites/default/files/documents/files/Kato.pdf>.
- [31] Bernd Kieback, Jens Meinert, Sven Synowzik (2011), *Wärmespeichertechnologien*, Fachtagung Nachhaltiges Bauen und Energieeffizienz, Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung, Dresden.
- [32] Korth Kristalle GmbH, *Magnesiumoxid (MgO)*, <http://www.korth.de/index.php/material-detailansicht/items/22.html>, abgerufen September 2015.
- [33] *Einteilung von Speichertechnologien*, <http://image.slidesharecdn.com/141029wt2014berblickspeichertechnologienprof-141126051130-conversion-gate01/95/stromspeicher-schlssel-zur-energie-wende-7-638.jpg>, abgerufen September 2015.
- [34] BMC Messsysteme GmbH, *Thermoelement (Typ K) Linearisierung*, http://www.bmcm.de/index.php/de/faq-de.html?file=files/theme_files/bmcm-pdf/faq-mal1001-de.pdf, abgerufen September 2015.
- [35] Vaillant, *zeo THERM*, http://www.vaillant.at/privatanwender/produkte/zeotherm-exklusiv-1280.de_at.html und http://www.vaillant.de/heizung/produkte/zeotherm-systemkombination-1088.de_de.html, abgerufen September 2015.
- [36] *Allgemeines zu PID Reglern*, <http://3digi.wikidot.com/allgemeines-zu-pid-reglern>, abgerufen September 2015.
- [37] *Regelungstechnik*, <http://rn-wissen.de/wiki/index.php/Regelungstechnik>, abgerufen September 2015.
- [38] *Solidstore*, forschung-energiespeicher.info/fileadmin/user_upload/projektassets/SOLIDSTORE/BMBF_Solidstore_2.jpg, abgerufen September 2015.
- [39] *Zeolith_A-Struktur*, https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/0/03/Zeolith_A-Struktur.png, abgerufen September 2015.

[40] *Klimawandel*, <http://www.passivhaus.de/passivhaus-informationen/klimaschutz/klimawandel.html>, abgerufen September 2015.