

Experimentelle und numerische Untersuchungen zur Reaktionsführung thermochemischer Energiespeicher

Von der Fakultät für Energie-, Verfahrens- und Biotechnik der Universität
Stuttgart zur Erlangung der Würde eines Doktors der Ingenieurwissenschaften
(Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von
Barbara Mette
aus Münster

Hauptberichter: Prof. Dr.-Ing. habil. DEng/Auckland H. Müller-
Steinhagen (Technische Universität Dresden)

Mitberichter: Prof. Dr.-Ing. J. Groß

Tag der mündlichen Prüfung: 2. Mai 2014

Institut für Thermodynamik und Wärmetechnik der Universität Stuttgart

2014

Vorwort

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Thermodynamik und Wärmetechnik (ITW) der Universität Stuttgart. Ohne die Unterstützung vieler Personen wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Ein großer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Müller-Steinhagen für die Betreuung meiner Arbeit und Herrn Prof. Joachim Groß für die Übernahme und Erstellung des Zweitgutachtens.

Meinem Gruppenleiter Henner Kerskes danke ich für seine fachliche und persönliche Unterstützung, für seine konstruktiven Anregungen sowie für die vielen wertvollen Diskussionen während meiner Promotionszeit. Meinem Abteilungsleiter Harald Drück danke ich für die fortwährende Unterstützung meiner Arbeit in den vergangenen Jahren.

Herrn Prof. Gläser danke ich dafür, dass ich die Charakterisierung von neuen Speicher-materialien an seinem Institut für Nichtklassische Chemie e. V. durchführen lassen konnte.

Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts danke ich für die kollegiale Zusammenarbeit, die große Hilfsbereitschaft und die sehr gute Arbeitsatmosphäre. Sebastian Asenbeck und Dan Bauer danke ich ganz besonders für das Korrekturlesen meiner Arbeit.

Ein besonderer Dank gilt meinen Eltern, die in jeglicher Hinsicht die Grundsteine für meinen Weg gelegt haben.

Und nicht zuletzt danke ich meinem Mann Jens für den Rückhalt im Alltag, das Verständnis und die Beratung während meiner Promotion.

Barbara Mette

Inhaltsverzeichnis

Symbolverzeichnis und Abkürzungen	ix
Kurzfassung	xv
Abstract	xix
1 Einleitung	1
1.1 Motivation und Zielsetzung	3
1.2 Gliederung der Arbeit	4
2 Stand des Wissens	7
3 Grundlagen der thermochemischen Energiespeicherung	11
3.1 Thermochemische Energiespeicherung	11
3.2 Sorption	12
3.2.1 Zeolithe	13
3.2.2 Sorptionsgleichgewicht	14
3.2.3 Sorptionsenthalpie	15
3.3 Hydratation	16
3.3.1 Anorganische Salze	16
3.3.2 Hydratationsenthalpie und -gleichgewicht	17
3.3.3 Hydratationsgleichgewicht ausgewählter Salze	19
4 Verfahrenskonzepte von thermochemischen Energiespeichern	21
4.1 Offene und geschlossene Prozessführung	21
4.2 Gesamtanlagenkonzept der offenen Prozessführung	24
4.3 Reaktorkonzepte	28

5	Experimentelle Untersuchungen von Speichermaterialien	31
5.1	Untersuchte Speichermaterialien	33
5.1.1	Herstellung der Komposite	34
5.2	Sorptions- und Hydratationsgleichgewicht	35
5.2.1	Voruntersuchungen zur Sorption und Hydratation	35
5.2.2	Gravimetrische Sorptionsmessung im Sorptionsanalysator . .	39
5.2.3	Porenanalyse	45
5.2.4	Diskussion der Ergebnisse	47
5.3	Experimentelle Untersuchungen im durchströmten Festbettreaktor .	48
5.3.1	Versuchsanlage und Messtechnik	49
5.3.2	Versuchsdurchführung	52
5.3.3	Bewertungsgrößen	53
5.3.4	Ergebnisse und Diskussion	55
5.4	Zusammenfassung und Bewertung der Materialuntersuchungen . . .	70
6	Experimentelle und numerische Untersuchungen zur Reaktionsführung	73
6.1	Numerische Bilanzgleichungen	74
6.1.1	Impulsbilanzgleichung	74
6.1.2	Energiebilanzgleichung	76
6.1.3	Stoffbilanzgleichung	78
6.1.4	Adsorptionsgeschwindigkeit	78
6.2	Numerisch-experimentelle Bestimmung der Stoffwerte des Zeolithen	81
6.2.1	Numerisches Modell des Festbettreaktors	82
6.2.2	Partikeldichte	83
6.2.3	Wärmeleitfähigkeit	84
6.2.4	Spezifische Wärmekapazität	85
6.2.5	Adsorptionsgleichgewicht	87
6.2.6	Adsorptionseenthalpie	88
6.2.7	Adsorptionsgeschwindigkeit	89
6.2.8	Ergebnisse und Diskussion	90
6.3	Konzeptionierung des externen Reaktors	97
6.4	Numerische Untersuchung zur Reaktionsführung	99
6.4.1	Festbettreaktor	102
6.4.2	Kreuzstromreaktor	106
6.4.3	Quasikontinuierlicher Kreuzstromreaktor	111
6.5	Experimentelle Untersuchung des externen Reaktorkonzepts	118

6.6	Diskussion und Bewertung der Ergebnisse	123
7	Optimierte Prozessführung bei reduzierter Desorptionstemperatur	127
7.1	Theoretische Grundlagen des entwickelten Regenerationsverfahrens	128
7.1.1	Kollektorwirkungsgrad	128
7.1.2	Speichermaterialregeneration	130
7.2	Prozessintegration der Lufttrocknung	131
7.3	Experimentelle Untersuchungen der neu entwickelten Prozessführung	133
7.3.1	Voruntersuchungen zur Lufttrocknung	133
7.3.2	Untersuchungen in einer Labor-Demonstrationsanlage	135
7.4	Energetische Analyse des neuen Regenerationsverfahrens	140
7.5	Diskussion und Bewertung	144
8	Zusammenfassung und Ausblick	147
	Literaturverzeichnis	155
A	Reaktionsgleichgewicht und Energiespeicherdichte	167
A.1	Reaktionsgleichgewicht	167
A.2	Energiespeicherdichte	168
B	Kompositherstellung und Ergebnisse	169
C	Modellgleichungen	171
C.1	Navier-Stokes-Gleichung	171
C.2	Wärme- und Stofftransport im durchströmten Festbett	171

Symbolverzeichnis und Abkürzungen

A	Adsorptionspotential	J/kg
A	Fläche	m^2
a	Aktivität	-
B	Verformungsparameter	-
B, L, H	Breite, Länge, Höhe	m
C_p	isobare molare Wärmekapazität	J/(mol K)
c_p	isobare spezifische Wärmekapazität	J/(kg K)
D	Dispersionskoeffizient	m^2/s
D_{ges}	Gesamt-Diffusionskoeffizient	m^2/s
D_{Kn}	Knudsen-Diffusionskoeffizient	m^2/s
$D_{i,j}$	Freier Gasdiffusionskoeffizient	m^2/s
d_s	Partikeldurchmesser	m
$d_{p,makro}$	Makroporendurchmesser	m
E	charakteristische Energie	J/kg
E_{glob}	jährliche Einstrahlungssumme	kWh/ m^2
f_a	Formfaktor	kg/($m^3 s$)
f_1	Koeffizient der Brinkman Gleichung (D'Arcy Term)	kg/($m^3 s$)
f_2	Koeffizient der Brinkman Gleichung (Forchheimer Term)	kg/ m^4
f_{sav}	anteilige Energieeinsparung	-
G	Gibbs-Energie	J/mol
H	molare Enthalpie	J/mol
h	spezifische Enthalpie	J/kg
I_{glob}	Bestrahlungsstärke in Kollektorebene	W/ m^2
$K_{1,h}, K_{2,h}$	Konstanten in der Gleichung für effektive Wärmeleitfähigkeit	-
$K_{1,m}, K_{2,m}$	Konstanten in der Gleichung für Dispersion	-

K_p	Gleichgewichtskonstante	-
k	Wärmeleitfähigkeitsverhältnis	-
k_1	linearer Wärmeverlustkoeffizient (Kollektorwirkungsgrad)	W/(m ² K)
k_2	quadratischer Wärmeverlustkoeffizient (Kollektorwirkungsgrad)	W/(m ² K ²)
k_a	Wärmedurchgangskoeffizient	W/(m ² K)
M	Molmasse	kg/mol
m	Feststoffmasse	kg
\dot{m}	Massenstrom	kg/s
n	Exponent in der Dubinin-Gleichung	-
\mathbf{n}	Normalenvektor	-
p	Druck	Pa
p_w	Wasserdampfpartialdruck	Pa
p_w^*	Gleichgewichts-Wasserdampfpartialdruck	Pa
p_s	Sättigungsdampfdruck	Pa
Q	Wärme	J
\dot{Q}	Wärmestrom	W
Q_{aux}	jährlicher fossil bereitgestellter Zusatzwärmebedarf einer solaren Heizungsanlage	kWh/a
Q_{col}	jährliche vom Kollektorfeld bereitgestellte Wärme	kWh/a
Q_{conv}	jährlicher Wärmebedarf einer konventionellen (nicht solaren) Heizungsanlage	kWh/a
\dot{q}_0	Wärmeverluststrom	W/m ²
q_{vol}	volumetrische Speicherdichte	kWh/m ³
R	Rohrradius	m
R	Spezifische Gaskonstante	J/(kg K)
\tilde{R}	Universelle Gaskonstante	J/(mol K)
r	radiale Komponente	m
r_s	Partikelradius	m
S	Entropie	J/mol
T	Temperatur	K/ °C
$T_{Abs,m}$	mittlere Absorbertemperatur	K
T_D	Taupunkttemperatur	°C
t	Zeit	s
t_R	Reaktionszeit	s
t_R^*	Mindest-Reaktionszeit	s

U_{Rohr}	längenbezogene Wärmeverlustrate der Rohrleitung	W/(m K)
\mathbf{u}	Geschwindigkeitsvektor	m/s
u	Leerrohrgeschwindigkeit	m/s
u_0	mittlere Leerrohrgeschwindigkeit	m/s
V	Volumen	m ³
Σv	Diffusionsvolumen	-
W	Adsorptionsvolumen	ml/g
W_0	maximales Adsorptionsvolumen	ml/g
$w_{s,0}$	Feststoff-Strömungsgeschwindigkeit	m/s
x, y, z	Koordinaten in x-, y-, z-Richtung	m
X^*	Gleichgewichtsbeladung	-
x_w	Wasserdampfgehalt der Luft	-
x_s	Feststoffbeladung	-

Griechische Symbole

α	Wärmeübergangskoeffizient	W/(m ² K)
β	äußerer Stoffübergangskoeffizient	m/s
β	räumlicher Wärmeausdehnungskoeffizient	1/K
$\beta_{20^\circ C}$	räumlicher Wärmeausdehnungskoeffizient (bei 20 °C)	1/K
Δ	Differenz	-
δ	Diffusionskoeffizient	m ² /s
$\delta_{i,j}$	Kronecker-Symbol	-
ϵ	Schüttungsporosität	-
ϵ_p	innere Partikelporosität	-
$\zeta_{m,korr}$	Massenstrom-Korrekturterm	-
η	dynamische Viskosität	kg/(m s)
η	Wirkungsgrad	-
η_0	optische Wirkungsgrad des Kollektors	-
Θ	Porenfüllungsgrad	-
Λ	effektive Wärmeleitfähigkeit	W/(m K)
λ	Wärmeleitfähigkeit	W/(m K)
λ	mittlere freie Weglänge	m
μ	Tortuositätsfaktor	-
ν	stöchiometrischer Koeffizient	-
ρ	Dichte	kg/m ³
$\rho_{20^\circ C}$	Adsorbatdichte bei 20 °C	kg/m ³

τ relative Reaktionszeit -

Indizes

0 unbeladen; zum Zeitpunkt 0, Standardbedingungen
a außen
ads adsorbiert, Adsorption, Adsorptiv
amb Umgebung
an jährliche
aus ausströmend
ax axial
b Bindung
bed Festbett
c Zentrum
col Kollektor
d Dampf
des Desorption
eff effektiv
ein einströmend
f Fluid, Bildungs-
fb Betrieb als Festbett
hx Wärmeübertrager (heat exchanger)
i Zeitschritt
i, j Komponente
L Luft
LT Lufttrocknung
m mittlere
max maximal
mes Messung
min minimal
mw Materialwechsel
nutz nutzbar
R Reaktion, Reaktor
r radial
s Feststoff/Partikel
*s** Feststoff (ohne Hohlraum)
v Verdampfung

w	Wand, Wasser, Wasserdampf
∞	unendlich ausgedehnte Schüttung

Kennzahlen

Bi^*	Biot-Zahl
Kn	Knudsen-Zahl
Pe_d	Péclet-Zahl für die Diffusion
$Pe_{d,c}$	Péclet-Zahl für die Diffusion (mit $u_{0,c}$ berechnet)
Pe_λ	Péclet-Zahl für den Wärmeübergang
Re_0	Reynolds-Zahl
Sc	Schmidt-Zahl
Sh	Sherwood-Zahl
Sh_{lam}	Sherwood-Zahl der laminaren Strömung
Sh_p	Sherwood-Zahl des einzelnen Partikels
Sh_{turb}	Sherwood-Zahl der turbulenten Strömung

Abkürzungen

CWS	Chemische Wärmespeicherung
Gew.-%	Gewichtsprozent
H ₂ O	Wasser
ITW	Institut für Thermodynamik und Wärmetechnik
LT	Lufttrocknung
LDF	Linear-Driving-Force
r. F.	relative Feuchte
TZS	Forschungs- und Testzentrum für Solaranlagen

Kurzfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung eines Reaktordesigns und die Erarbeitung einer Reaktionsführung für einen in einer offenen Prozessführung betriebenen thermochemischen Energiespeicher, der als saisonaler Energiespeicher in einer solaren Kombianlage eingesetzt werden wird. Als Speichermaterial wurde ein kommerziell verfügbarer binderfreier Zeolith 13X (13XBFK[®]) der Firma Chemiewerke Bad Köstritz sowie neue, am ITW hergestellte Kompostmaterialien aus dem binderfreien Zeolith 13X und den Salzen Magnesiumsulfat und Calciumchlorid untersucht. Durch die Speicherung der Solarwärme in dem reversiblen Vorgang der Adsorption und Desorption bzw. Hydratation und Dehydratation ist eine kompakte und nahezu verlustfreie Speicherung der Solarenergie aus den Sommermonaten bis in die Wintermonate hinein möglich. Damit kann die Effizienz der solaren Kombianlage deutlich gesteigert sowie der Anteil der solar bereitgestellten Wärme zur Gebäudebeheizung deutlich erhöht werden. Thermochemische Energiespeicher stellen damit einen wichtigen Baustein für eine nachhaltige, auf erneuerbaren Energien beruhende Energieversorgung dar.

Die durchgeführten Arbeiten gliedern sich in zwei Bereiche: experimentelle Untersuchungen an den Speichermaterialien sowie numerische und experimentelle Untersuchungen zum Reaktordesign und zur Reaktionsführung.

Die experimentellen Materialuntersuchungen am Einzelpartikel und im Haufwerk gaben Aufschluss über das Reaktionsgleichgewicht, über die Speicherdichte und über das makroskopische Reaktionsverhalten der Speichermaterialien. Gleichzeitig wurden durch die Materialuntersuchungen neue Erkenntnisse bezüglich des Einflusses des in den Zeolithen eingebrachten Salzes auf die Porenstruktur des Zeolithen sowie auf die Sorptionskapazität und auf das Reaktionsverhalten des Komposits gewonnen.

Ein wesentliches Ergebnis der Materialuntersuchungen war, dass die Sorptionskapazität des Komposits nur bei einem hohen Wasserdampfgehalt der Luft ($> 90\%$

relative Feuchte bei 25 °C) über der Sorptionskapazität des reinen Zeolithen lag. Bei geringeren Feuchten wurde eine deutlich verminderte Sorptionskapazität des Komposits beobachtet (Abnahme um 15 bis 30 % im Vergleich zum reinen Zeolith). Ein Grund hierfür war, dass durch das Einbringen des Salzes in den Zeolithen das Mikroporenvolumen und die Mikroporenoberfläche und damit die zur Verfügung stehende Adsorptionsoberfläche reduziert wurden. Dennoch wurde beim Komposit aus Zeolith und Magnesiumsulfat eine mit dem Zeolithen vergleichbare, zum Teil sogar höhere Energiespeicherdichte, gemessen. Dies wurde auf eine höhere spezifische Reaktionsenthalpie zurückgeführt, die in der zusätzlich zur Adsorption stattfindenden Hydratation begründet liegt.

Aus den Anforderungen, die sich aus dem technischen Prozess und aus der Speichermaterialcharakteristik ergeben, wurde ein Reaktorkonzept abgeleitet und ein Reaktordesign entwickelt. Mit der Finite-Elemente-Software COMSOL Multiphysics wurde ein Modell des entwickelten Reaktors erstellt und der Wärme- und Stofftransport im Reaktor während der thermischen Entladung des thermochemischen Energiespeichers örtlich und zeitlich hochaufgelöst abgebildet. Die durchgeführten experimentellen Untersuchungen an den Speichermaterialien bildeten die Basis zur Ermittlung der Modellparameter und zur Modellvalidierung.

Mit Hilfe des numerischen Modells wurde für den Reaktor ein Festbettbetrieb, ein Kreuzstrombetrieb und ein sogenannter quasikontinuierlicher Kreuzstrombetrieb, der eine Kombination aus Festbett- und Kreuzstrombetrieb darstellt, analysiert und für den hier betrachteten Einsatzbereich des thermochemischen Energiespeichers bewertet. Es konnte gezeigt werden, dass der quasikontinuierliche Kreuzstrombetrieb und der Festbettbetrieb sehr effiziente Reaktionsführungen für das entwickelte Reaktordesign und Verfahrenskonzept darstellen. Es wurde weiterhin aufgezeigt, dass das Reaktionsverhalten des Speichermaterials starken Einfluss auf die Effizienz der Reaktionsführung nimmt und in Abhängigkeit von dieser Eigenschaft eine unterschiedliche Reaktionsführung für den Prozess zu wählen ist. Damit wird die Bedeutung einer gezielten Abstimmung der Reaktionsführung auf die Speichermaterialcharakteristik unterstrichen, was einen interdisziplinären Ansatz zwischen Material- und Verfahrensentwicklung voraussetzt.

Um den - insbesondere bei solaren Anwendungen - Nachteilen der hohen Regenerationstemperaturen von > 180 °C, die zur Erzielung hoher Energiespeicherdichten bei zeolithischen Speichermaterialien benötigt werden, zu begegnen, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein neues Regenerationsverfahren entwickelt. Mit diesem Rege-

nerationsverfahren ist eine sehr effiziente Regeneration von zeolithischen Speicher-materialien bereits bei Temperaturen von 130 °C möglich. Das neue Regenerati-onsverfahren wurde in einer Labor-Demonstrationsanlage experimentell überprüft. Anhand einer Jahressimulation einer solaren Kombianlage mit thermochemischem Energiespeicher wurde das entwickelte Regenerationsverfahren energetisch analy-siert und bewertet. Es konnte gezeigt werden, dass sich mit dem neuen Regenerati-onsverfahren eine höhere thermische Leistungsfähigkeit der Gesamtanlage erzielen lässt, als bei einer konventionellen Regeneration der Materialien bei 180 °C. Bei der Verfahrensentwicklung thermochemischer Energiespeicher auf Basis von zeoli-thischen Materialien bietet das neue Regenerationsverfahren insbesondere für solare Anwendungen große Vorteile, da die Temperatur und der Druck, wenn Wasser als Wärmeträgerfluid eingesetzt wird, im Kollektorkreis signifikant reduziert werden kann.

Abstract

The aim of this doctoral thesis is the development of a reactor design and a reactor process for an open thermochemical energy storage system which is to be integrated as a seasonal energy store into a solar combisystem. Beside the commercially available binderless zeolite 13X (13XBFK[®]) of the company Chemiewerke Bad Köstritz, new composite materials based on the binderless zeolite 13X and the salts magnesium sulfate and calcium chloride were developed and investigated. By storing the solar heat in the reversible process of adsorption and desorption or hydration and dehydration a compact storage of solar energy from summer to winter with virtually no losses is possible. This greatly improves the efficiency of the solar combisystem and significantly increases the share of solar heat for heating of buildings. Thermochemical energy storage systems are an essential element for a sustainable energy supply based on renewable energy sources.

The thesis is divided into two main areas: experimental investigation of the new storage materials as well as numerical and experimental investigation of the reactor design and reactor process.

The experimental investigation of a single particle and a fixed bed reactor provided an insight into the sorption equilibrium, the energy storage density and the macroscopic reaction behavior of the new storage materials. Furthermore, new knowledge about the dependency of the salt incorporated into the zeolites on the pore structure of the zeolite, on the sorption capacity and on the reaction behavior of the composite was gained.

An important result of the experimental investigation was, that the sorption capacity of the composite materials was only higher compared to the pure zeolite at a high water content of the air flow ($> 90\%$ relative humidity at $25\text{ }^{\circ}\text{C}$). At lower humidities a significant reduction of the sorption capacity has been observed (reduction by 15% to 30%). A reason for this result is that the salt incorporated into the zeolite reduces the volume and surface area of the zeolite and hence the surface

area available for adsorption. Nevertheless, an equal or even higher energy storage density compared to the zeolite was measured for the composite of zeolite and magnesium sulfate. This was attributed to a higher specific reaction enthalpy which is caused by the hydration taking place in addition to the adsorption.

A further core element of the present work was the development of a reactor design and a reaction process for a thermochemical energy store. During the design process the requirements of the technical process as well as the material characteristic have been taken into account. A numerical model of the developed reactor was set up with the finite-element software COMSOL Multiphysics to visualize the heat and mass transfer during the thermal discharge of the thermochemical energy store. The experimental investigation of the storage material formed the basis for the determination of the model parameters and for the model validation.

With the numerical model a fixed-bed, cross-flow and a so-called quasi-continuous cross-flow reactor, which is a combination of fixed-bed and cross-flow reactor, have been analyzed and assessed for the developed thermochemical energy storage system. The numerical investigations have shown that the quasi-continuous cross-flow and the fixed bed reactor are highly efficient reactor concepts for the developed reactor and overall system design. It has also been demonstrated that the reaction behavior of the storage material strongly influences the efficiency of the reaction process and that depending on the reaction behavior a different reactor concept has to be chosen. These results highlight the importance of the adjustment of the reactor concept to the specific storage material characteristics and emphasize the need for an interdisciplinary research between engineers and material scientists.

To overcome the disadvantages - especially for solar applications - of the high regeneration temperature of above 180 °C, which is required for zeolite-type materials to obtain a high energy storage density, a new regeneration process has been developed. With this new regeneration process a highly efficient regeneration of zeolite-type storage material is possible already at temperatures of 130 °C. This new regeneration process has been tested and validated in laboratory experiments. An energy analysis and assessment of the new regeneration process has been performed by an annual simulation of a solar combisystem with seasonal thermochemical energy store. The results have demonstrated that with this new regeneration process a higher thermal performance of the system can be achieved compared to the conventional regeneration at 180 °C. This new regeneration process offers great advantages - especially for solar application - for the development of thermochemical energy

storage system based on zeolite-type materials as the temperature and the pressure, if water is used as heat transfer medium, in the collector loop can be significantly reduced.

1. Einleitung

Die Themengebiete Klimaschutz und Energiepolitik sind aus der gesellschaftlichen und politischen Wahrnehmung nicht mehr wegzudenken. Im Energiekonzept der Bundesregierung¹, welches im Herbst 2010 verabschiedet wurde, heißt es:

„Die Sicherstellung einer zuverlässigen, wirtschaftlichen und umweltverträglichen Energieversorgung ist eine der größten Herausforderungen des 21. Jahrhunderts.“

Gleichzeitig hat der katastrophale Reaktorunfall in Fukushima, Japan, im März 2011 die Debatte um die zivile Nutzung der Kernenergie in Deutschland neu belebt. Die im Energiekonzept der Bundesregierung als „Brückentechnologie“ vorgesehene Funktion der Kernenergie wurde mit dem Energiepaket, welches am 6. Juni 2011 vom Bundestag beschlossen wurde, neu bewertet. Schrittweise sollen bis Ende des Jahres 2022 die sieben derzeit noch betriebenen Kernkraftwerke vom Netz gehen. Die im ursprünglichen Energiekonzept vereinbarten Klimaschutzziele bleiben jedoch weiterhin gültig. Bis zum Jahr 2050 sollen die Treibhausgasemissionen in Deutschland um 80 % gegenüber dem Niveau von 1990 reduziert und der Anteil an erneuerbaren Energien am Endenergieverbrauch auf 60 % erhöht werden. Damit setzt sich Deutschland das ehrgeizige Ziel, eine der „energieeffizientesten und umweltschonendsten Volkswirtschaften der Welt“ zu werden.²

Ein enormes Einsparpotential des Verbrauchs fossiler Energieträger besteht im Gebäudesektor, in dem allein für die Wärmebereitstellung 26 % des Gesamtenergiebedarfs bzw. 46 % des Gesamtwärmebedarfs aufgewendet wird (BMW, 2012). Um dem zu begegnen stellt die Bundesregierung die Forderung bis zum Jahr 2020 den Wärmebedarf der Privathaushalte um 20 % gegenüber dem Niveau von 2010 zu

¹ Energiekonzept für eine umweltschonende, zuverlässige und bezahlbare Energieversorgung, 28. September 2010

² Sechstes Energieforschungsprogramm der Bundesregierung vom Juli 2011

reduzieren. Umfassende Sanierungsmaßnahmen zur Reduzierung des Wärmebedarfs der Gebäude, sowie eine Änderung der Beheizungsstruktur bis hin zu effizienteren und regenerativen Heizanlagen sind dafür erforderlich.

Die Solarthermie wird eine Schlüsselrolle für eine klimaneutrale und nachhaltige Wärmeversorgung von Gebäuden einnehmen. In der strategischen Forschungsagenda der European Solar Thermal Technology Platform ([ESTTP, 2009](#)) wird das Potential der Solarthermie für Europa aufgezeigt. Im Jahr 2050 können 50 % des europäischen Wärmebedarfs solarthermisch bereitgestellt werden, wenn gleichzeitig eine Reduzierung des Gesamtwärmebedarfs durch Energieeinsparmaßnahmen und Energieeffizienzsteigerungen vorgenommen wird. Im Energieszenario von [Nitsch et al. \(2012\)](#) liegt dieser Wert niedriger, aber immer noch bei etwa 14 % im Jahr 2050. Im Vergleich dazu liegt der heutige Anteil der Solarthermie an der deutschen Wärmeversorgung bei etwa 0,4%.

Bei einer zunehmend solaren Beheizung der Gebäude werden effiziente Technologien zur thermischen Energiespeicherung zukünftig immer wichtiger werden. Von großer Bedeutung sind dabei thermische Langzeitenergiespeicher, die das fluktuierende Solarstrahlungsangebot nicht nur im Tages- sondern auch im Jahresgang ausgleichen. Ein enormes technisches Potential für kompakte und effiziente thermische Langzeitenergiespeicher besitzen thermochemische Energiespeicher. In thermochemischen Energiespeichern werden Speichermaterialien, wie z. B. Sorptionsmaterialien oder hygroskopische Salze, zur Energiespeicherung eingesetzt. Im Gegensatz zu Speichern fühlbarer Wärme (z. B. Warmwasserspeichern), wird die Wärme nicht in einer Temperaturänderung, sondern in chemischen oder physikalischen Bindungen gespeichert. Dadurch lassen sich deutlich höhere energetische Speicherdichten (Faktor 6 bis 7 gegenüber Wasser, vgl. [Tabelle 3.1, Seite 12](#)) erzielen. Ein weiterer entscheidender Vorteil von thermochemischen Energiespeichern besteht in der nahezu verlustfreien Energiespeicherung über lange Zeiträume.

Trotz des hohen Potentials der thermochemischen Energiespeicher befindet sich die Technologie derzeit noch am Anfang der Entwicklung. Gründe hierfür liegen vor allem in den verhältnismäßig hohen Kosten vieler möglicher Speichermaterialien und der deutlich höheren Komplexität der Prozessintegration eines thermochemischen Energiespeichers. Forschungsarbeiten zur thermochemischen Energiespeicherung sind daher wichtig, um die Technologieentwicklung hin zu einem wirtschaftlichen und marktfähigen Produkt voranzutreiben und so eine zukünftige nachhaltige Energieversorgung gewährleisten zu können.

1.1 Motivation und Zielsetzung

Der Forschungsbedarf der thermochemischen Energiespeicherung ist vielschichtig und komplex. Er beinhaltet den Bereich der Materialwissenschaft für die Herstellung und Optimierung von Speichermaterialien sowie die Bereiche der chemischen und thermischen Verfahrenstechnik für die Entwicklung von Konzepten, Prozessen und Apparaten für die technische Umsetzung eines thermochemischen Energiespeichers. Trotz dieses umfassenden Forschungsgebiets fehlten lange Zeit interdisziplinäre Ansätze zwischen Ingenieuren und Materialwissenschaftlern, die eine gezielte Synthese und Analyse neuer Speichermaterialien sowie deren Integration in ein Verfahrenskonzept eines thermochemischen Energiespeichers ermöglichten. Erst seit wenigen Jahren rückt das Thema „Thermochemische Energiespeicherung“ auch in den Fokus der Materialwissenschaften. Unterstützt wird diese Entwicklung durch die im Jahr 2009 initiierte Joint Task 42/24 der internationalen Energieagentur (IEA) unter dem Namen „Compact Thermal Energy Storage - Material Development and System Integration“. Zentrales Ziel der Task ist es Materialwissenschaftler und Ingenieure zusammenzuführen, um gemeinsam die Forschung auf dem Gebiet der thermochemischen Energiespeicherung voranzubringen. Innerhalb sehr kurzer Zeit konnten so bereits erhebliche Erfolge im Bereich der Materialforschung zur thermochemischen Energiespeicherung verzeichnet werden (vgl. Kapitel 2).

Der interdisziplinäre Ansatz, bei dem die Entwicklung eines Verfahrens zur thermochemischen Energiespeicherung eng mit der Materialforschung verknüpft wird, wurde auch in der hier vorliegenden Arbeit verfolgt. Eine maßgebliche Basis für die Arbeit legte das Forschungsvorhaben „Chemische Wärmespeicherung mittels reversibler Feststoff-Gasreaktion (CWS)“¹. Ziel des Forschungsvorhabens war die Entwicklung eines thermochemischen Energiespeichers, in dem neue und innovative Speichermaterialien, wie z. B. hygroskopische Salze, eingesetzt werden. Die Verfahrensentwicklung wurde am Beispiel eines saisonalen thermochemischen Energiespeichers für eine solarthermische Anlage durchgeführt.

Eine Schlüsselkomponente des thermochemischen Energiespeichers ist der Reaktor, in dem die Prozesse der Wärme- und Stoffübertragung zur thermischen Speicherbe- und -entladung stattfinden. Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war es, ein Reaktordesign und eine Reaktionsführung für thermochemische Energiespeicher zu erarbeiten,

¹ Das Projekt CWS wurde durch das BMWi (Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie) unter dem Förderkennzeichen 0327468B gefördert

so dass die Energiespeicherdichte des Speichermaterials im technischen Prozess optimal nutzbar gemacht wird. In dieser Arbeit wurden zwei Schwerpunkte gesetzt:

- Durchführung von detaillierten thermischen Untersuchungen an Speichermaterialien – von der Mesoebene (Einzelpartikel) über die Makroebene (Partikel-Haufwerk) – an kommerziell verfügbaren Materialien wie Zeolith und an neuen, am ITW hergestellten Speichermaterialien aus hygroskopischen Salzen, um Informationen über die thermischen Eigenschaften, das Reaktionsverhalten und die Energiespeicherdichte zu erhalten,
- Erstellung und Validierung von numerischen Reaktormodellen, um den Wärme- und Stofftransport im Reaktor abzubilden und unterschiedliche Reaktionsführungen zu entwickeln, zu analysieren und hinsichtlich der Eignung für den technischen Prozess zu bewerten.

Zentraler Gegenstand dieser Arbeit war es, die Reaktorkonzeptionierung mit detaillierten Materialuntersuchungen zu kombinieren. Diese Herangehensweise ermöglicht es, die Reaktionsführung optimal auf die Eigenschaften des Speichermaterials (z. B. Reaktionsgeschwindigkeit) und auf die Anforderungen, die sich aus der technischen Anwendung ergeben (z. B. thermische Leistung), abzustimmen.

Darüber hinaus soll die Arbeit dazu beitragen zukünftige Entwicklungen im Themenbereich der thermochemischen Energiespeicherung voranzutreiben. Die numerischen Untersuchungen zur Reaktionsführung erlauben eine zukünftige Weiterentwicklung und Optimierung des Reaktor- und Anlagenkonzepts. Gleichzeitig lassen sich aus den experimentellen Materialuntersuchungen und den durchgeführten Simulationen zum Wärme- und Stofftransport Anforderungen an die Speichermaterialien ableiten, die eine zukünftige auf die thermochemische Energiespeicherung zugeschnittene Materialentwicklung und -herstellung unterstützen.

1.2 Gliederung der Arbeit

In *Kapitel 2* wird der derzeitige Stand des Wissens zur thermochemischen Energiespeicherung zusammengefasst. Es folgt in *Kapitel 3* eine Einführung in die Grundlagen der thermochemischen Energiespeicherung mittels Adsorption und Hydratation. Das im Projekt CWS erarbeitete Gesamtkonzept eines thermochemischen Energiespeichers für solarthermische Anwendungen wird in *Kapitel 4* vorgestellt. In *Kapitel 5* werden die Materialuntersuchungen an den Speichermaterialien beschrieben

und die Eignung der Speichermaterialien für das im Projekt CWS entwickelte Verfahren diskutiert und bewertet. Diese Materialuntersuchungen bilden die Grundlage für die Erstellung von Reaktormodellen mit der Finite-Elemente-Software COMSOL Multiphysics in *Kapitel 6*. Mit den numerischen Modellen werden unterschiedliche Reaktionsführungen untersucht und die Vor- und Nachteile der Reaktionsführungen für den Einsatz in einem technischen Prozess aufgezeigt und diskutiert. In *Kapitel 7* wird ein neues Regenerationsverfahren für zeolithische Speichermaterialien vorgestellt, mit dem es möglich ist bei reduzierter Regenerationstemperatur die Leistungsfähigkeit des thermochemischen Energiespeichers zu verbessern. Eine Einbindung des neuen Regenerationsverfahrens in die Gesamtanlage wird beschrieben, experimentell überprüft und energetisch bewertet. Abschließend erfolgt in *Kapitel 8* eine Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse und ein Ausblick auf zukünftige Forschungsarbeiten im Bereich der thermochemischen Energiespeicherung.

Anmerkung

In dieser Arbeit wird an einigen Stellen der Begriff „Wärmespeicher“ verwendet, was aus thermodynamischer Sicht inkorrekt ist. Der Begriff ist jedoch in der deutschen Sprache etabliert, so dass er hier als Synonym für „thermischer Energiespeicher“ benutzt wird.

2. Stand des Wissens

In den vergangenen Jahren hat die Forschung im Bereich der thermochemischen Energiespeicherung eine rasante Entwicklung erlebt. Die Anzahl an Forschergruppen aus den Bereichen der Ingenieur-, Material- und Chemiewissenschaften, die die thermochemische Energiespeicherung in den Fokus ihrer Arbeit stellen, hat sich vervielfacht. Auf nationalen und internationalen Konferenzen wird der Energiespeicherung ein eigener Themenblock eingerichtet, in dem über neue Entwicklungen, Materialien und Anwendungen berichtet wird (z. B. Effstock-Konferenz 2009, Stockholm, (Gehlin, 2009); Innostock-Konferenz, 2012, Lleida, (Innostock, 2012); Solar Heating and Cooling-Konferenz, 2012, San Francisco, (Häberle, 2012)).

Dabei ist die Thematik der thermochemischen Energiespeicherung nicht neu. Bereits im Jahre 1975 wurde von den Australiern Close und Pryor (1976) und Close und Dunkle (1977) ein offener Sorptionsspeicher auf Basis von Silicagel und Aluminiumoxid als Langzeitwärmespeicher für solarthermische Anlagen vorgeschlagen. Weitere Arbeiten zur solaren Langzeitwärmespeicherung mit Sorptionsmaterialien fanden in den darauf folgenden Jahren statt (Wijsman et al., 1979, Verdonschot, 1980).

In Deutschland gab es erste Forschungsaktivitäten zu Sorptionsmaterialien für Wärmetransformationsanwendungen und Wärmespeicher in den 1980er Jahren in der Arbeitsgruppe um Alefeld (Alefeld, 1980, Alefeld et al., 1981). Ein Silicagel-Wasserdampfspeicher als offener Sorptionsspeicher wurde von Lävemann et al. (1982) im Jahr 1982 vorgestellt. Weitere Arbeiten zur solaren Langzeitwärmespeicherung in Zeolithen wurden im Rahmen eines Forschungsvorhabens in den darauf folgenden Jahren durchgeführt (Hallermayer et al., 1985). Eine technische Umsetzung in Form einer Demonstrationsanlage fand jedoch erst über 10 Jahre später statt. Zum Lastausgleich eines Fernwärmenetzes wurde ein offener Zeolith-Sorptionsspeicher entwickelt und 1996 in einer Demonstrationsanlage realisiert. Der Sorptionsspeicher diente zum Beheizen eines Schulgebäudes im Winter und zur Kühlung eines Jazz-

clubs im Sommer (Hauer, 2002).

Innerhalb zweier EU-Forschungsprojekte wurde ein solarer Langzeitwärmespeicher mit Silicagel als Speichermaterial entwickelt und erstmals in einem realen Gebäude erprobt (Wagner, 2006, Mittelbach, 1999). Das Konzept der saisonalen, verlustarmen thermochemischen Energiespeicherung konnte insgesamt erfolgreich dargestellt werden. Die Energiespeicherdichte des Silicagel-Sorptionsspeichers blieb jedoch hinter den Erwartungen zurück. Aufgrund der geringen und daher technisch nicht nutzbaren Temperaturerhöhung über einen weiten Bereich des Entladungsprozesses wurde eine nutzbare Energiespeicherdichte des Silicagels von 50 - 60 kWh/m³ erzielt. Dies ist weit von der im Labor gemessenen Energiespeicherdichte des Materials von etwa 120 kWh/m³ entfernt.

In einem nationalen Forschungsvorhaben wurde von Kerskes et al. (2007) ein offener Sorptionsspeicher aus extrudierten Zeolithwabenkörpern zur Einbindung in eine solarthermische Gebäudebeheizung entwickelt und im Labormaßstab (Speichervolumen von 100 Liter) unter realen Betriebsbedingungen erfolgreich getestet. Voraussetzung für die Integration dieses thermischen Energiespeichers in die Gebäudebeheizung ist eine mechanische Gebäudelüftung mit Wärmerückgewinnung und Hochleistungskollektoren für die Bereitstellung der für die Regeneration der zeolithischen Speichermaterialien benötigten hohen Temperaturen von 180 °C.

Die Materialentwicklung zur thermochemischen Energiespeicherung hat in den vergangenen Jahren große Fortschritte erzielt. Neue Materialklassen wie mikroporöse Aluminophosphate (AIPO), Silico-Aluminophosphate (SAPO) oder Metallorganische Gerüste (MOF) zur thermochemischen Energiespeicherung sind Gegenstand detaillierter Untersuchungen (Jänchen et al., 2002, 2005, Kakiuchi et al., 2004, Aristov, 2007, Henninger et al., 2009, 2010a,b). Einige der Materialien, wie z. B. SAPO-34 und AIPO-18, weisen eine vergleichbar hohe Energiespeicherdichte wie Zeolithe auf, können aber bereits bei deutlich niedrigeren Temperaturen von etwa 130 °C regeneriert werden. Den guten thermischen und chemischen Eigenschaften der Materialien steht jedoch ein vergleichsweise hoher Syntheseaufwand gegenüber, der zu hohen Herstellungskosten führt. Aus diesem Grund werden die Materialien vor allem für Anwendungen mit hohen Zyklenzahlen, z. B. für Wärmetransformationsanwendungen, untersucht (Kakiuchi et al., 2003, van Heyden et al., 2009, Ehrenmann et al., 2011).

Hygroskopische Salze, wie Calciumchlorid, Magnesiumchlorid oder Magnesiumsulfat, sind aufgrund ihrer theoretisch hohen Energiespeicherdichten und verhältnismäßig geringen Kosten attraktive Materialien zur thermischen Energiespeicherung. Ex-

perimentelle Untersuchungen zur Bestimmung der Energiespeicherdichte von einer Vielzahl von Salzen wurden bereits im Jahr 1983 von [Iyimen-Schwarz und Lechner \(1983\)](#) vorgestellt. Die bei der exothermen Hydratation auftretende Volumenvergrößerung der Salze, die geringe Deliqueszenzfeuchte einiger Salze und damit die Gefahr der Lösungsbildung, die auftretende Agglomeratbildung beim Hydratations- oder Dehydratationsprozess und die geringe Reaktionsgeschwindigkeit vieler Salze erschweren den Einsatz reiner Salze in technischen Prozessen zur thermochemischen Energiespeicherung ([Iyimen-Schwarz und Lechner, 1983](#), [Zondag et al., 2010b](#), [Posern und Kaps, 2010](#), [Bertsch et al., 2010](#)).

Die Forschergruppe um Aristov ([Levitskij et al., 1996](#), [Aristov et al., 1996](#)) konnte zeigen, dass die Reaktionseigenschaften der Salze durch das Einbringen in mikro- bzw. mesoporöse Trägerstrukturen wie z. B. Silicagel oder porösen Kohlenstoff deutlich verbessert werden kann. Verschiedene der von ihnen als „Selective Water Sorbents (SWS)“ bezeichneten Materialkombinationen aus poröser Trägerstruktur und hygroskopischem Salz wurden in den darauf folgenden Jahren entwickelt und auf die Eignung als Wärmetransformations- bzw. Wärmespeichermaterial untersucht ([Gordeeva et al., 2000, 2002, 2006](#), [Tokarev et al., 2002](#), [Aristov et al., 2002, 2006, 2008](#), [Gordeeva et al., 2013](#)). Es konnte gezeigt werden, dass neben den eingebrachten Salzen selbst, die Oberflächenbeschaffenheit und die Porosität des Trägermaterials einen entscheidenden Einfluss auf die erzielbare Energiespeicherdichte hat.

Materialuntersuchungen an Magnesiumsulfat als thermochemisches Speichermaterial wurden von Posern ([Posern und Kaps, 2010](#), [Posern, 2012](#)) vorgestellt. Es konnte gezeigt werden, dass durch die Substitution von Teilen des hydrothermal stabilen Magnesiumsulfats mit niedrig deliqueszierenden Salzen, wie z. B. Magnesiumchlorid oder Lithiumchlorid, die Wasseraufnahme der Salzmischung deutlich beschleunigt und damit die Wärmefreisetzung erhöht werden kann. Durch das Einbringen der Salzmischung in eine poröse Trägerstruktur konnte die Wasseraufnahme der Materialien noch einmal gesteigert sowie die Wärmefreisetzung bei der Hydratation beschleunigt werden. Auch hier wurde eine starke Abhängigkeit der Sorptionskapazität der Materialien von der Porenstruktur des Trägermaterials festgestellt.

Ein Komposit aus Zeolith 13X und Magnesiumsulfat für die thermochemische Energiespeicherung wurde von [Hongois et al. \(2011\)](#) vorgestellt. Durch die Kombination aus Adsorption des Zeolithen und Hydratation des Salzes konnte eine deutliche Steigerung der Energiespeicherdichte von etwa 27 % gegenüber den reinen Zeolithen erzielt werden. Die guten Reaktionseigenschaften der Zeolithe, die sich durch eine schnelle Kinetik mit einer hohen Wärmefreisetzung auszeichnet, konnten beibehal-

ten werden.

Vielversprechende Ergebnisse für die thermochemische Energiespeicherung mit Magnesiumchlorid in einem inerten, porösen Träger wurden von [Zondag et al. \(2010a\)](#) erzielt. Erste Messungen zum Hydratationsverhalten der Salze zeigten ebenfalls eine schnelle Kinetik und eine hohe Wärmefreisetzung bei gleichzeitig niedriger Regenerationstemperatur. Weitere Arbeiten zur Entwicklung eines Reaktordesigns und einer Prozessführung zur Einbindung des Speichers in eine solarthermische Anlage werden derzeit durchgeführt ([Zondag et al., 2012](#), [Beek et al., 2012](#), [Ferschaud et al., 2012](#)).

Zusammenfassend wird festgestellt, dass dem Themengebiet der thermochemischen Energiespeicherung eine große Bedeutung beigemessen wird und ein großes wissenschaftliches Interesse an diesem Thema besteht. Die erhöhte Forschungsaktivität der vergangenen Jahre zeigt sich bereits in den Erfolgen, die insbesondere in der Materialentwicklung erzielt wurden. Im Bereich der Verfahrensentwicklung nehmen die Forschungsarbeiten zur thermochemischen Energiespeicherung zu, sind aber im Vergleich zur Materialforschung noch deutlich unterrepräsentiert. Nur wenige Verfahrenskonzepte zur Einbindung eines thermochemischen Energiespeichers in ein Gesamtsystem existieren. Mit dieser Arbeit soll daher vor allem auch die Verfahrensentwicklung zur thermochemischen Energiespeicherung weiter vorangetrieben werden.

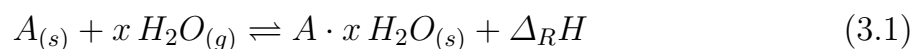
3. Grundlagen der thermochemischen Energiespeicherung

Bei der thermochemischen Energiespeicherung werden reversible chemische bzw. strukturelle Umwandlungsprozesse von Materialien zur Energiespeicherung ausgenutzt. Im Niedertemperaturbereich mit Nutzttemperaturen unter 100 °C beruhen diese Prozesse vor allem auf einer Wasserdampf-Adsorption an hygroskopischen Sorbentien, wie z. B. Zeolith und Silicagel, und auf einer Hydratation hygroskopischer Salze, wie z. B. Magnesiumchlorid und Magnesiumsulfat.

In dieser Arbeit werden sowohl Adsorptions- als auch Hydratationsvorgänge zur thermochemischen Energiespeicherung untersucht. Dieses Kapitel erläutert für diese Prozesse die wesentlichen chemischen und thermodynamischen Grundlagen der thermochemischen Energiespeicherung.

3.1 Thermochemische Energiespeicherung

Hydratations- bzw. Sorptionsvorgänge lassen sich durch folgende Gleichung beschreiben:



Bei der Wasseraufnahme eines hygroskopischen Feststoffs A (Salzanhydrat oder Sorbens) bildet sich ein Salzhydrat bzw. ein Sorptionskomplex (Produkt $A \cdot x H_2O_{(s)}$). Dieser Prozess ist exotherm und die Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ aus der Hydratation bzw. Adsorption wird frei. Dieser Vorgang entspricht der thermischen Speicherentladung.

Für die thermische Speicherbeladung wird dem Produkt Wärme zugeführt und das Salzhydrat bzw. der Sorptionskomplex zerfällt in die Ausgangsedukte A und Wasserdampf. Während der Speicherphase wird der Feststoff A getrennt vom Wasserdampf

gelagert, so dass die exotherme Reaktion unterbunden wird.

Durch die Speicherung der Energie in Form von chemischen bzw. physikalischen Bindungen lassen sich hohe Energiespeicherdichten erzielen. Zusätzlich kann die Energie nahezu verlustfrei über lange Zeiträume gespeichert werden, da nur während der thermischen Speicherbe- und -entladung nicht aber während der Speicherphase thermische Verluste auftreten.

Die Tabelle 3.1 zeigt eine Übersicht über die Energiespeicherdichten einiger Hydratations- und Sorptionsprozesse. Die volumetrische Speicherdichte q_{vol} bezieht sich auf die Schüttdichte der Materialien (Porosität $\varepsilon = 0,4$). Das Wasser geht als gasförmige Komponente in die Reaktion ein. Die Berechnungsgleichungen zur Bestimmung der Speicherdichten sind im Anhang A aufgeführt.

Bei den Salzen liegt die Speicherdichte um den Faktor 6 bis 7 höher als bei Wasser (nutzbare Temperaturdifferenz im Wasserspeicher von $\Delta T = 50$ K). Bei dem Zeolithen liegt die Speicherdichte noch immer um einen Faktor von 2 bis 3 höher als bei Wasser.

Tab. 3.1: Volumetrische Speicherdichte ausgewählter Hydratations- und Sorptionsprozesse

Material	Reaktion	q_{vol} in kWh/m ³
Magnesiumsulfat	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	380
Calciumchlorid	$\text{CaCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	410
Magnesiumchlorid	$\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	410
Zeolith		130 ... 200

3.2 Sorption

Bei der Adsorption werden Moleküle aus einer flüssigen oder gasförmigen Phase (Adsorptiv) an die Oberfläche eines Adsorbens gebunden. Der umgekehrte Vorgang bei dem die gebundenen Moleküle (Adsorbat) wieder abgegeben werden, wird als Desorption bezeichnet. Bei den hier betrachteten zeolithischen Materialien beruhen die Bindungen zwischen Adsorptiv und Adsorbens auf Van-der-Waals und elektrostatischen Kräften. Insbesondere die elektrostatischen Kräfte, die bei der Adsorption des polaren Wasserdampfs wirken, führen zu hohen Adsorptionsenthalpien mit Werten zwischen 105 und 125 kJ pro Mol adsorbierten Wassers (Ruthven, 1984). Die Wassersorptionskapazität des Zeolithen bestimmt maßgeblich die Energiespeicher-

dichte der Materialien. Typische Werte liegen zwischen 150 und 300 Gramm Wasser pro Kilogramm Zeolith.

3.2.1 Zeolithe

Zeolithe sind hochporöse, kristalline Alumosilikate. Das Grundgerüst besteht aus SiO_4 - und AlO_4 -Tetraedern (Primärbaustein), die über gemeinsame Sauerstoffatome verbunden sind (Sekundärbaustein). Die Verknüpfung der Sekundärbausteine führt zu dreidimensionalen, meist polyederförmigen Strukturen, aus denen durch weiteren Zusammenschluss das Zeolithgerüst entsteht. Das Zeolithgerüst verfügt über ein regelmäßiges Netzwerk aus Hohlräumen und Poren, in denen Metallkationen (z. B. Li^+ , Na^+ oder Ca^{2+}) zum Ausgleich der negativen Ladung des Zeolithen enthalten sind. Durch die Porenstruktur mit einem Porendurchmesser je nach Zeolithtyp von 0,3 und 1 nm, können Moleküle, wie z. B. Wasser, in die Zeolithe eindringen.

Für die technische Anwendung werden die Zeolithkristalle mit einer Größe von etwa 1-10 μm zu größeren makroporösen Kugeln oder Pellets weiterverarbeitet. Der Zeolith setzt sich daher aus einer primären Porenstruktur (Mikroporen, Porenweite $d < 2 \text{ nm}$)¹ und einer sekundären Porenstruktur (Mesoporen, $2 \text{ nm} \leq d \leq 50 \text{ nm}$ bzw. Makroporen, $d > 50 \text{ nm}$)¹ zusammen (vgl. auch Abbildung 3.1).

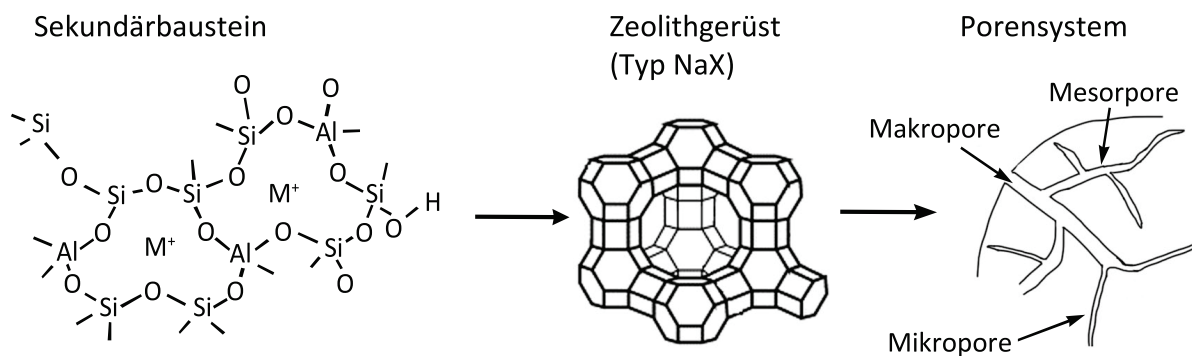


Abb. 3.1: Schematische Darstellung des Sekundärbausteins des Zeolithen (links), des Zeolithgerüsts (Abbildung aus Hashimoto, 2003) und des Porensystems des Zeolithen

¹ nach der IUPAC-Klassifikation (Rouquerol, 1994)

3.2.2 Sorptionsgleichgewicht

Die Adsorptionskapazität des Zeolithen steigt mit zunehmendem Partialdruck des Adsorptivs an und nimmt mit zunehmender Temperatur ab. Die im Gleichgewicht aufgenommene Adsorbatmasse bezogen auf die Masse des trockenen Zeolithen wird als Gleichgewichtsbeladung X^* bezeichnet. Es existiert eine Vielzahl von empirischen und physikalischen Gleichungen, um das Sorptionsgleichgewicht in Abhängigkeit von Temperatur und Druck zu beschreiben. Eine gute Übersicht ist z. B. in [Do \(1998\)](#) gegeben.

In dieser Arbeit wird die Gleichgewichtsbeladung nach der Theorie von Dubinin, der sogenannten Theorie der Mikroporenfüllung, berechnet, die aus der Potentialtheorie der Adsorption von Polanyi hervorgeht ([Bering et al., 1966](#)). Der Theorie liegt zugrunde, dass bei einer Porengröße unter 2 nm nicht mehr die Oberfläche der Mikroporen, sondern das Mikroporenvolumen für die adsorbierte Menge entscheidend ist. Vom Adsorbens wird eine Kraft auf das Adsorptiv in den Mikroporen ausgeübt. Diese Kraft beruht auf einer chemischen Potentialdifferenz zwischen der adsorbierten Phase und der gasförmigen Phase und wird als Adsorptionspotential A bezeichnet. Das Adsorptionspotential ist die Arbeit, die benötigt wird, um ein Adsorptiv von seinem Gleichgewichtsdruck p_{ads} in der Gasphase auf den Sättigungsdampfdruck p_s zu überführen, den es als Adsorbat einnimmt. Die Berechnung des Adsorptionspotentials erfolgt mit folgender Gleichung:

$$A = R_{ads} T \ln \left(\frac{p_s}{p_{ads}} \right) \quad (3.2)$$

In der Gleichung sind R_{ads} die spezifische Gaskonstante des Adsorptivs, p_s der Sättigungsdampfdruck des Adsorptivs bei der Temperatur T und p_{ads} der Gleichgewichtsdruck des Adsorptivs. Das adsorbierte Volumen W bezogen auf ein maximales Adsorptionsvolumen W_0 gibt den Grad der Porenfüllung (volumetrische Beladung) an.

$$\Theta = \frac{W}{W_0} \quad (3.3)$$

Über die Dichte der adsorbierten Phase ρ_{ads} ist eine Umrechnung der volumetrischen Beladung in eine massenbezogene Beladung (Feststoffbeladung) x_s möglich:

$$x_s = \rho_{ads}(T) W \quad (3.4)$$

Aufgrund der auf das Adsorbat wirkenden Adsorptionskräfte ist die Dichte des adsorbierten Wassers höher als die der freien Flüssigkeit. In Mugele (2005) wird folgende temperaturabhängige Näherungsgleichung zur Berechnung der Adsorbatdichte vorgeschlagen:

$$\rho_{ads}(T) = \frac{\rho_{20^\circ C}}{1 + \beta_{20^\circ C} (T - 293,15K)} \quad (3.5)$$

In der Gleichung 3.5 ist $\rho_{20^\circ C}$ die Dichte und $\beta_{20^\circ C}$ der räumliche Wärmeausdehnungskoeffizient des Adsorbats bei 20 °C. Die Stoffwerte des Adsorbats Wasser können z. B. aus dem VDI-Wärmeatlas (VDI-Gesellschaft, 2002) entnommen werden. Charakteristisch an der Theorie der Mikroporenfüllung ist, dass für viele Stoffpaare das Adsorptionspotential bei konstantem Adsorptionsvolumen W temperaturunabhängig ist. Der Zusammenhang $A = f(W)$ wird als charakteristische Kurve bezeichnet. Ein Beispiel einer charakteristischen Kurve des Stoffpaars Zeolith und Wasserdampf wird im Kapitel 6 gegeben.

Als Näherungsfunktion zur Beschreibung des Verlaufs der charakteristischen Kurve schlägt Dubinin eine Exponentialfunktion vor (z. B. Do, 1998):

$$W = W_0 \exp \left[- \left(\frac{A}{E} \right)^n \right] \quad (3.6)$$

Der Parameter E bezeichnet die charakteristische Energie und ist ein Maß für die Adsorptionskräfte zwischen Adsorbat und Adsorbens. Der Exponent n ist ein Maß für die Heterogenität der Mikroporenverteilung. Die Werte von W_0 , E und n sind für das untersuchte Sorptionssystem auf Basis von Messwerten zu bestimmen.

3.2.3 Sorptionsenthalpie

Eine für die thermochemische Energiespeicherung essentielle Größe ist die bei der Adsorption freiwerdende Adsorptionswärme Q_R . Wird die Adsorption bei konstantem Druck durchgeführt entspricht die Adsorptionswärme der Adsorptionsenthalpie. Die Adsorptionsenthalpie ΔH_{ads} lässt sich bei einer Gasphasenadsorption in eine Bindungsenthalpie ΔH_b und eine Verdampfungsenthalpie ΔH_v aufteilen. Die Verdampfungsenthalpie kann über die Beladung des Adsorbens als konstant angenommen werden. Die Bindungsenthalpie hingegen nimmt bei Zeolithen mit zunehmender Beladung ab. Ursache hierfür ist, dass mit zunehmender Beladung die Wechselwirkungen zwischen Adsorptiv und Adsorbens geringer werden (Schönbacher, 2002). Die Adsorptionsenthalpie bei konstanter Beladung x_s und bei einem

Gleichgewichtspartialdruck p_i kann über die van't-Hoff-Gleichung bestimmt werden:

$$\left(\frac{\partial \ln p_i}{\partial T}\right)_{x_s} = \frac{\Delta H_{ads}}{\tilde{R} T^2} \quad (3.7)$$

bzw. nach Umformung:

$$\left(\frac{\partial \ln p_i}{\partial 1/T}\right)_{x_s} = -\frac{\Delta H_{ads}}{\tilde{R}} \quad (3.8)$$

In den Gleichungen ist \tilde{R} die universelle Gaskonstante.

Die Steigung der Adsorptionsisosteren ($x_s = \text{konstant}$) in einem $\ln(p_i)$ – $(1/T)$ –Diagramm entspricht der isosteren Adsorptionseenthalpie. Die isostere Adsorptionseenthalpie kann für Zeolithe, bei denen das Adsorptionsgleichgewicht durch Gleichung 3.6 beschrieben werden kann, durch folgende Gleichung analytisch bestimmt werden:

$$-\Delta H_{ads} = \Delta H_v + E \left(\ln \frac{1}{\Theta}\right)^{1/n} + \frac{E \beta T}{n} \left(\ln \frac{1}{\Theta}\right)^{-(n-1)/n} \quad (3.9)$$

In der Gleichung ist β der räumliche Wärmeausdehnungskoeffizient des Adsorptivs. Die Herleitung der Gleichung 3.9 ist z. B. in Do (1998) ausführlich beschrieben.

3.3 Hydratation

Bei der exothermen Hydratation werden Wassermoleküle an das Kristallgitter eines Salzes angelagert. Die Bindungen beruhen auf einer Ion-Dipol Wechselwirkung oder Wasserstoffbrücken-Bindung. Die Hydratation ist ein reversibler Vorgang. Durch Zufuhr von Wärme kann das im Kristallgitter angelagerte Wasser wieder entfernt werden (Dehydratation).

3.3.1 Anorganische Salze

Anorganische Salze setzen sich aus meist metallischen Kationen und nichtmetallischen Anionen, die über Ionenbindungen verbunden sind, zusammen. Beispiele anorganischer Salze sind Magnesiumsulfat, Calciumchlorid oder Natriumchlorid. Viele Salze können Wassermoleküle in ihr Kristallgitter einbauen. Die Hydratation vom Salzanhydrat (wasserfreies Salz) zum Salz- n -Hydrat ($n = \text{Anzahl der Wassermoleküle}$) läuft in der Regel in Stufen ab. So existiert vom Magnesiumsulfat das Mono-, Hexa- und Heptahydrat sowie weitere metastabile Hydratstufen (Steiger et al., 2011). Welche Hydratstufe sich ausbildet hängt von der Temperatur und

dem Wasserdampfpartialdruck der umgebenden Atmosphäre ab. Überschreitet der Wasserdampfpartialdruck den Gleichgewichtsdruck der höchsten festen Hydratstufe, nimmt das Salzhydrat weiter Wasser auf und geht in Lösung. Die relative Luftfeuchte (% r. F.), die den Übergang zwischen festem Salzhydrat und Salzhydratlösung kennzeichnet, wird mit Deliqueszenzfeuchte bezeichnet. Die Deliqueszenzfeuchte ist ein Maß für die Hygroskopizität der Salze. Ein Beispiel für ein Salz mit hoher Deliqueszenzfeuchte (niedriger Hygroskopizität) ist das Magnesiumsulfat. Bei 30 °C geht das Heptahydrat erst bei einer Luftfeuchte von über 93 % in Lösung. Ein stark hygroskopisches Salz ist das Magnesiumchlorid, bei dem die Deliqueszenzfeuchte bei 30 °C bei 33 % liegt (Posern, 2012).

3.3.2 Hydratationsenthalpie und -gleichgewicht

Bei einer Hydratation, die bei konstantem Druck durchgeführt wird, ist die Hydratationswärme gleich der Hydratationsenthalpie. Die Hydratations- bzw. allgemeiner die Reaktionsenthalpie einer Reaktion bei Standardbedingungen $\Delta_R H^0$ lässt sich aus der Bildungsenthalpie $\Delta_f H^0$ der Edukte und Produkte berechnen:

$$\Delta_R H^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f H^0 \quad (3.10)$$

In der Gleichung ist ν_i der stöchiometrische Koeffizient des Reaktanden i . Die Bindungsenthalpie bei Standardbedingungen kann für eine Vielzahl von chemischen Verbindungen aus Tabellenwerken entnommen werden (z. B. Wagman et al., 1982). Die Ermittlung der Bildungsenthalpie $\Delta_f H$ bei beliebiger Temperatur erfolgt mit der Kirchhoff'schen Gleichung:

$$\Delta_f H = \Delta_f H^0 + \int_{T^0}^T C_p dT \quad (3.11)$$

In der Gleichung ist C_p die isobare molare Wärmekapazität und T^0 die Temperatur bei Standardbedingungen.

Das heterogene Reaktionsgleichgewicht zwischen Gas- und Feststoffphase lässt sich über die Gibbs-Energie berechnen. Im Gleichgewichtszustand einer Reaktion ist die Änderung der Gibbs-Energie $\Delta_R G$ gleich Null. Bei konstanter Temperatur und Druck gilt (z. B. Atkins et al., 2001):

$$\Delta_R G = 0 = \Delta_R G^0 + \tilde{R} T \ln \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (3.12)$$

In der Gleichung ist $\Delta_R G^0$ die Standard-Gibbs-Energie der Reaktion, \tilde{R} die universelle Gaskonstante, T die Temperatur und a_i die Aktivität des Reaktanden i . Die Aktivität für Feststoffe ist per Definition Eins. Für ideale Gasgemische ist die Aktivität der Gaskomponente i gleich dem relativen Partialdruck (z. B. Schwabe, 1975):

$$a_i = \frac{p_i}{p^0} \quad (3.13)$$

mit p_i als Partialdruck der Komponente i und p^0 als Gesamtdruck im Standardzustand. Wird die Gleichgewichtskonstante K_p

$$K_p = \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (3.14)$$

eingeführt und Gleichung 3.12 umgestellt, so führt dies zu:

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta_R G^0}{\tilde{R} T}\right) \quad (3.15)$$

Bei den hier betrachteten Gas-Feststoffreaktionen liegt nur der Wasserdampf als gasförmige Komponente vor (vgl. Gleichung 3.1). Werden die Aktivitäten der Feststoffe zu Eins gesetzt, ergibt sich für den Gleichgewichts-Wasserdampfpartialdruck p_w^* :

$$p_w^* = p^0 K_p^{1/\nu_w} \quad (3.16)$$

Die für die Bestimmung der Gleichgewichtskonstante K_p nach Gleichung 3.15 benötigte Standard-Gibbs-Energie der Reaktion lässt sich entweder direkt aus den Werten der freien Standardbildungsenergie $\Delta_f G^0$ berechnen oder aus den Werten der Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R H^0$ und der Standardreaktionsentropie $\Delta_R S^0$:

$$\Delta_R G^0 = \Delta_R H^0 - T \Delta_R S^0 \quad (3.17)$$

Die Berechnung von $\Delta_R G^0$ und $\Delta_R S^0$ erfolgt mit den Standardbildungsenergien bzw. Standardbildungsentropien analog zu Gleichung 3.10. Für eine Vielzahl von Stoffen können diese Werte aus Tabellenwerken entnommen werden (z. B. Wagman et al., 1982).

Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante K_p lässt sich mit der van't

Hoff'schen Reaktionsisobaren berechnen (z. B. [Brdička und Dvořák, 1985](#)):

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_R H}{\tilde{R} T^2} \quad (3.18)$$

Für ein genügend kleines Temperaturintervall, in dem die Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ als konstant angenommen werden kann, lässt sich Gleichung 3.18 direkt integrieren:

$$\ln K_p(T) = \ln K_p(T^0) + \frac{\Delta_R H(T^0)}{\tilde{R}} \left(\frac{1}{T^0} - \frac{1}{T}\right) \quad (3.19)$$

Kann die Reaktionsenthalpie nicht als konstant betrachtet werden, so ist Gleichung 3.19 nicht mehr gültig. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpie ist dann über die Kirchhoff'sche Gleichung (vgl. Gleichung 3.11) zu berücksichtigen.

3.3.3 Hydratationsgleichgewicht ausgewählter Salze

In dieser Arbeit wurden die Salze Magnesiumsulfat (MgSO_4) und Calciumchlorid (CaCl_2) als Speichermaterialien für die thermochemische Energiespeicherung untersucht. Die Gleichgewichtskurven der Salze sind in Abbildung 3.2 dargestellt. Die für die Berechnung erforderlichen thermodynamischen Daten finden sich im Anhang A.

Aus den Gleichgewichtskurven kann die sich im Gleichgewicht einstellende Hydratstufe des Salzes unter definierten Randbedingungen (Wasserdampfpartialdruck und Temperatur) direkt abgelesen werden. Bei einem Wasserdampfpartialdruck von 12 mbar (relative Luftfeuchte von 50 % bei 20 °C) ist für eine Dehydratation des Magnesiumsulfat-Hydrats zum Magnesiumsulfat-Anhydrat eine Temperatur von > 170 °C erforderlich. Bei gleicher Feuchte und einer Temperatur von 30 °C liegt das Gleichgewicht der Hydratation beim Hexahydrat.

Das Calciumchlorid-Hydrat lässt sich bei einem Wasserdampfpartialdruck von 12 mbar bereits bei deutlich niedrigeren Temperaturen unter 100 °C zum Calciumchlorid-Anhydrat umwandeln. Bei einer Temperatur von 30 °C wird bei gleicher Feuchte eine Hydratation zum Calciumchlorid-Hexahydrat erreicht.

Bei der Auslegung eines thermochemischen Energiespeichers mit hygroskopischen Salzen als Speichermaterial stellt das Hydratationsgleichgewicht eine wichtige Kenngröße dar, da sich aus ihm Rückschlüsse über die erforderlichen Randbedingungen bei der Hydratation und Dehydratation ziehen lassen. Das Gleichgewicht gibt jedoch nur Auskunft über die Gleichgewichtslage und nicht darüber, in welcher Zeit sich

das Reaktionsgleichgewicht einstellt. Um die Eignung eines Salzes für den Einsatz in einem thermochemischen Energiespeicher bewerten zu können sind daher weitere Untersuchungen notwendig, aus denen Informationen über das makroskopische Reaktionsverhalten der Salze gewonnen werden können.

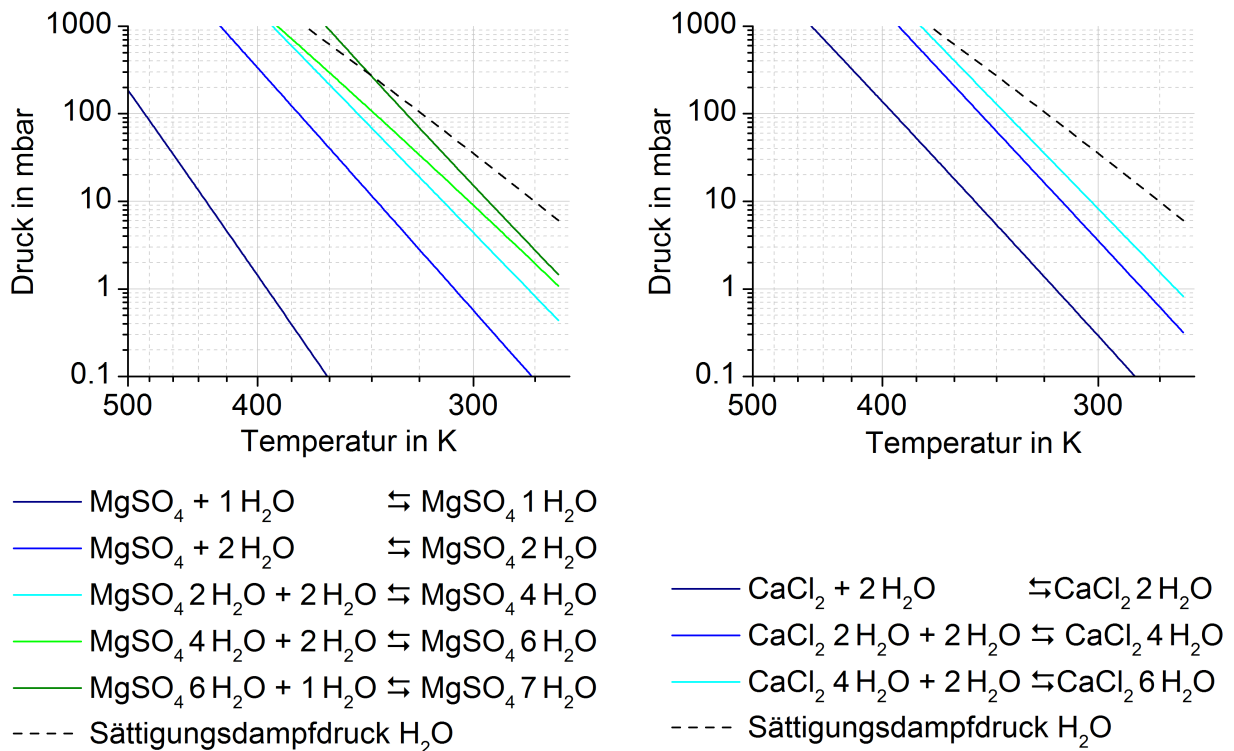


Abb. 3.2: Gleichgewichtskurven des Magnesiumsulfats (links) und des Calciumchlorids (rechts) sowie deren Hydratstufen (durchgezogene Linien); Sattedampfdruck des Wassers (gestrichelte Linie)

4. Verfahrenskonzepte von thermochemischen Energiespeichern

Bei der Verfahrensentwicklung eines thermochemischen Energiespeichers ist zunächst die Frage zur Prozessführung zu beantworten. Zwei grundlegend verschiedene Prozessführungen zur thermochemischen Energiespeicherung werden unterschieden: die offene und die geschlossene Prozessführung. In diesem Kapitel werden diese beiden Prozessführungen erläutert und gegenübergestellt. Die Gründe, die zur Wahl der in dieser Arbeit untersuchten offenen Prozessführung geführt haben, werden erläutert.

4.1 Offene und geschlossene Prozessführung

In der Abbildung 4.1 ist schematisch ein thermochemischer Energiespeicher, der in der geschlossenen (links) und der offenen (rechts) Prozessführung betrieben wird, dargestellt.

Bei der *geschlossenen Prozessführung* befindet sich der thermochemische Energiespeicher unter reiner Wasserdampf Atmosphäre. Ein Stoffaustausch mit der Umgebung findet nicht statt, so dass neben dem Speichermaterial selbst auch der für die Reaktion benötigte Wasserdampf gespeichert werden muss. Um große Speichervolumina zu vermeiden wird der Wasserdampf in der Regel vor der Speicherung kondensiert und das Wasser gespeichert. Um niedrige Verdampfungs- und Kondensationstemperaturen zu ermöglichen ist der Dampfdruck im System gering (Verdampfungs- bzw. Kondensationstemperaturen von 5 °C bis 20 °C, entsprechend einem Systemdruck von 8 bis 25 mbar).

Bei der thermischen Speicherentladung (= Materialbeladung) wird unter Zufuhr von Niedertemperaturwärme, z. B. von einem Erdsondenwärmeübertrager, Wasser aus der Wasservorlage verdampft. Das Ventil zum Materialspeicher wird geöffnet

und Wasserdampf strömt zum Speichermaterial. Der Wasserdampf wird vom Speichermaterial gebunden und die dabei freiwerdende Reaktionswärme wird über einen sich im Materialspeicher befindenden Wärmeübertrager abgeführt.

Bei der thermischen Speicherbeladung (= Materialregeneration) kehrt sich die Funktion der Niedertemperaturquelle um und dient nun als Wärmesenke. Die Wärme zur Regeneration des Speichermaterials wird über den sich im Materialspeicher befindenden Wärmeübertrager zugeführt. Das vom Speichermaterial gebundene Wasser wird freigesetzt, verdampft und strömt zur Wasservorlage. Dort kondensiert der Wasserdampf und die Kondensationswärme wird an die Wärmesenke abgeführt.

Bei der *offenen Prozessführung* befindet sich der Materialspeicher unter Atmosphärendruck. Über einen von außen zugeführten Luftstrom wird der Wasserdampf dem Materialspeicher zugeführt bzw. aus diesem abtransportiert. Im Gegensatz zur geschlossenen Prozessführung findet während der thermischen Speicherbe- und -entladung ein Stoffaustausch mit der Umgebung statt. Ist der Wasserdampfgehalt der Umgebungsluft für die thermische Speicherentladung nicht ausreichend hoch, ist eine aktive Befeuchtung der Luft in einem Befeuchter vorzusehen. Die zur Befeuchtung benötigte Wärme ist über eine Niedertemperaturquelle bereitzustellen. Die Abfuhr bzw. Zufuhr der Reaktionswärme erfolgt entweder über einen Wärmeübertrager im Materialspeicher selbst oder, wie in Abbildung 4.1 dargestellt, über einen Wärmeübertrager in unmittelbarer Nähe zum Materialspeicher. Im letzteren Fall erfolgt der Wärmetransport zum Wärmeübertrager konvektiv über den Luftstrom.

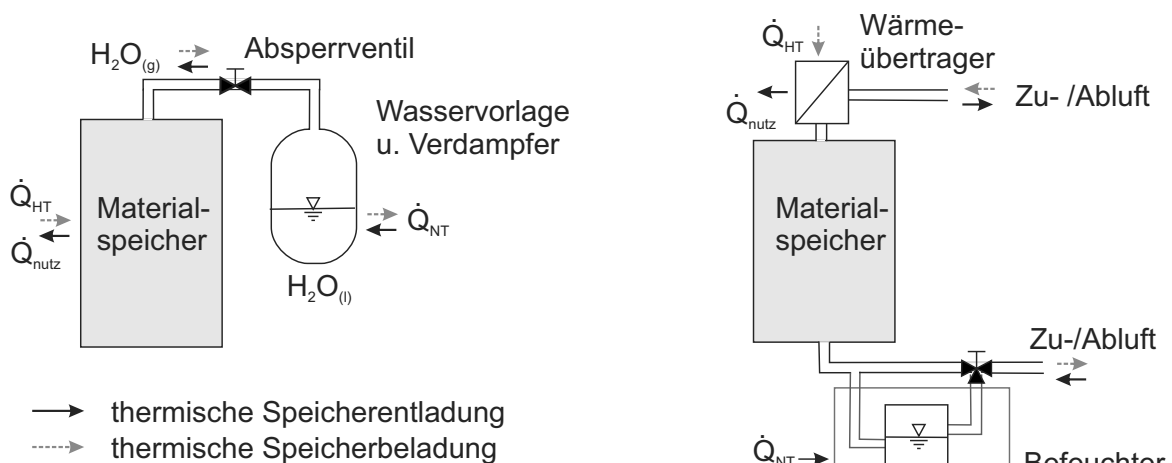


Abb. 4.1: Schematische Darstellung der geschlossenen (links) und offenen (rechts) Prozessführung

Sowohl bei der offenen als auch der geschlossenen Prozessführung muss während der Speicherphase ein Kontakt des Speichermaterials mit Wasserdampf verhindert werden. Dies wird durch Absperrventile vor und hinter dem Materialspeicher erreicht. Im Projekt CWS wurde ein in einer offenen Prozessführung betriebener thermochemischer Energiespeicher entwickelt. Die konzeptionelle Entscheidung zur offenen Prozessführung basierte auf folgenden Überlegungen:

Ein guter Wärme- und Stofftransport ist Voraussetzung für eine hohe thermische Be- und Entladeleistung des thermochemischen Energiespeichers. Bei der offenen Prozessführung wird dies durch die Durchströmung des Materialspeichers begünstigt. Insbesondere der Wärmetransport vom Speichermaterial an den Luftstrom und an den Wärmeübertrager bzw. umgekehrt wird durch den (erzwungenen) konvektiven Transport verbessert.

Bei der geschlossenen Prozessführung hingegen beruht die Wärmeübertragung vom Speichermaterial an den Wärmeübertrager und vice versa primär auf Wärmeleitung. Aufgrund der geringen Wärmeleitfähigkeit der untersuchten Zeolithe und Salze ist der Wärmetransport im Materialspeicher stark limitiert. Um hohe Be- und Entladeleistungen zu erzielen sind geringe Transportwege zwischen Wärmeübertrager und Speichermaterial und große Wärmeübertragungsflächen Voraussetzung. Dies erhöht den apparativen Aufwand zur Integration des Wärmeübertragers im Materialspeicher. Durch den zusätzlichen Bauraum für den Wärmeübertrager vergrößert sich außerdem das Volumen des Materialspeichers.

Ein weiterer Nachteil der geschlossenen Prozessführung kann sich durch eine Limitierungen im Stofftransport ergeben. Mit zunehmender Annäherung an das Reaktionsgleichgewicht steigt der Druck im Materialspeicher und nähert sich dem Druck der Wasservorlage an. Liegt ein hoher Transportwiderstand im Materialspeicher vor (z. B. durch eine große Festbettlänge oder geringe Permeabilität) wird der Wasserdampfstrom zum Materialspeicher und dadurch die im Materialspeicher freiwerdende Reaktorleistung limitiert. Bei der Auslegung des Reaktors ist daher sicherzustellen, dass eine hohe Permeabilität des Speichermaterials bzw. kurze Transportwege vorliegen.

Im Gegensatz dazu wird bei der offenen Prozessführung der Wasserdampf über den Luftstrom bis zur Partikeloberfläche transportiert. Daher bleibt auch bei zunehmender Annäherung an das Reaktionsgleichgewicht der Wasserdampfstrom zum Partikel durch die konvektive Strömung aufrechterhalten.

Den genannten Vorteilen der offenen Prozessführung steht der Nachteil einer für die Luftströmung erforderlichen Ventilatorleistung gegenüber. Es ist sicherzustellen,

len, dass der Druckverlust bei der Durchströmung des Speichermaterials gering ist, um die Leistungsaufnahme des Ventilators gering zu halten.

Bei der geschlossenen Prozessführung wird der Vorteil, der sich aus einem Wasserdampftransport ohne (interne) Antriebsenergie ergibt, dadurch relativiert, dass die Bereitstellung der Verdampfungswärme aus einer bzw. die Abfuhr der Kondensationswärme in eine Wasservorlage mit einem energetischen Aufwand verbunden ist (z. B. durch eine Umwälzpumpe für den Erdsondenwärmeübertrager).

Ein weiterer Entscheidungsgrund für die offene Prozessführung waren die guten Ergebnisse, die in dem Forschungsprojekt MonoSorp¹ (Kerskes et al., 2007) mit der offenen Prozessführung erzielt wurden. Erfahrungen aus dem Projekt konnten direkt in die Verfahrensentwicklung des CWS-Projekts einfließen. Daraus ergaben sich Vorteile z. B. durch eine kürzere Planungs- und Konzeptphase.

Zusätzlich wird erwartet, dass der apparative und daher auch finanzielle Aufwand bei der offenen Prozessführung gegenüber der geschlossenen Prozessführung geringer ist, da z. B. auf Vakuumkomponenten verzichtet werden kann.

4.2 Gesamtanlagenkonzept der offenen Prozessführung

Im Forschungsvorhaben CWS wurde die Verfahrensentwicklung eines thermochemischen Energiespeichers am Beispiel eines saisonalen Wärmespeichers für eine solarthermische Anlage zur Trinkwassererwärmung und Heizungsunterstützung (solare Kombianlage) durchgeführt. Eine Übertragung auf andere Anwendungsbereiche, z. B. als thermischer Energiespeicher für stromgeführte Kraft-Wärme-Kopplungsanlagen oder zur Speicherung von elektrischer „Überschussenergie“ aus Photovoltaik-Anlagen, ist jedoch grundsätzlich möglich.

Eine solare Kombianlage ist in den Sommermonaten in der Regel überdimensioniert. Wärme wird nur für die Trinkwassererwärmung benötigt, das Solarstrahlungsangebot ist jedoch sehr hoch. Im Winter zeigt sich das gegenteilige Bild: für die Gebäudebeheizung und Trinkwassererwärmung besteht ein hoher Wärmebedarf, das Solarstrahlungsangebot ist jedoch gering. Um diesen jahreszeitlichen Versatz zwischen solarem Wärmeangebot und Wärmebedarf auszugleichen werden thermische

¹ MonoSorp: Integrales Konzept zur solarthermischen Gebäudebeheizung mit Sorptionsspeichern, gefördert durch das Land Baden-Württemberg, Förderkennzeichen BWK 25006, Laufzeit: 2005 bis 2007

Langzeitenergiespeicher mit einer hohen Energiespeicherdichte und geringen Wärmeverlusten benötigt. Die in den Sommermonaten im „Überschuss“ bereitgestellte Solarwärme kann so effizient und kompakt gespeichert und im Winter zur Deckung des hohen Wärmebedarfs genutzt werden. Durch thermische Langzeitenergiespeicher ist es möglich, die solar bereitgestellte Nutzwärme deutlich zu steigern. Damit stellen sie ein essentielles Element einer nachhaltigen, weitgehend auf Solarwärme beruhenden thermischen Energieversorgung von Gebäuden dar. Das in dem CWS-Projekt entwickelte Verfahrenskonzept soll hierfür einen wichtigen Beitrag leisten. Ziel ist es, durch die Speicherung der Solarwärme in einem thermochemischen Energiespeicher eine ganzjährige solare Gebäudebeheizung zu realisieren.

In Abbildung 4.2 ist schematisch das Anlagenkonzept der solaren Kombianlage mit thermochemischem Energiespeicher dargestellt. Die Anlage besteht aus einer konventionellen solaren Kombianlage, die um einen thermochemischen Energiespeicher erweitert wurde. Die Anbindung des thermochemischen Energiespeichers an die Solaranlage erfolgt über den Solarkreis.

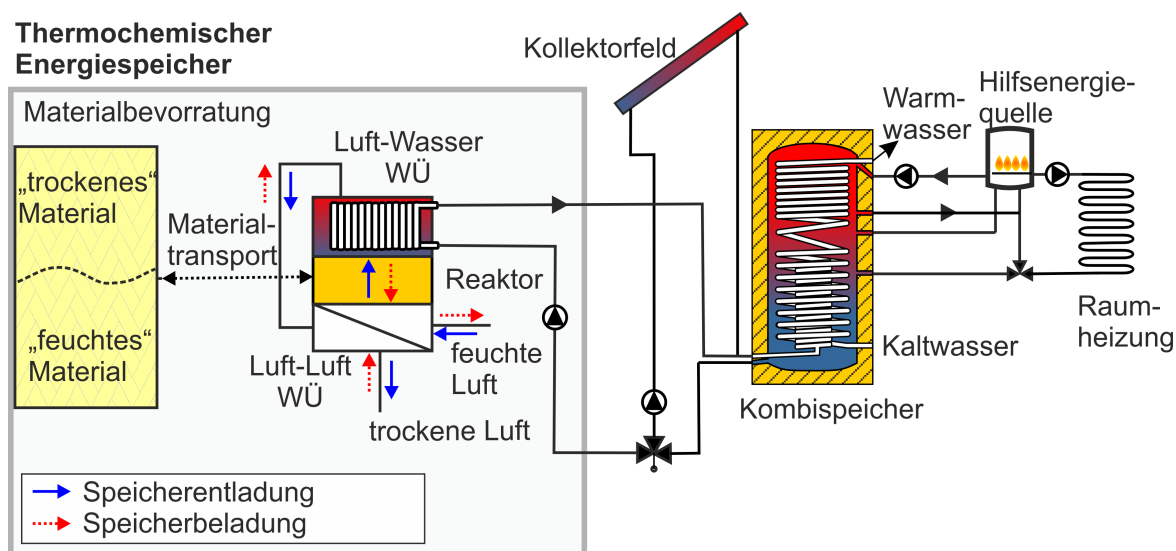


Abb. 4.2: Schematische Darstellung einer solaren Kombianlage mit thermochemischem Energiespeicher

Bei der *thermischen Speicherbeladung* wird die solare Wärme dem thermochemischen Energiespeicher über einen Luft-Wasser-Wärmeübertrager zugeführt. Bei der *thermischen Speicherentladung* wird die vom thermochemischen Energiespeicher bereitgestellte Wärme über den Luft-Wasser-Wärmeübertrager an den Solarkreis und über den Solarkreiswärmeübertrager an den Kombispeicher übergeben. Durch die Funktion des Kombispeichers als Pufferspeicher können Lastspitzen ausgeglichen

und der thermochemische Energiespeicher für geringe thermische Leistungen (1 bis $2 \text{ kW}_{\text{therm}}$) ausgelegt werden.

Charakteristisch für das erarbeitete Verfahrenskonzept ist die örtliche Trennung zwischen der Bevorratung des Materials (Materialbevorratung) und dem Ort, an dem der Prozess der Wärmespeicherung und Wärmefreisetzung stattfindet (Reaktor). Diese Trennung setzt einen Materialtransport voraus, der über ein Vakuum-Fördersystem realisiert wird. Neben einem schonenden Materialtransport wird dadurch ein Materialtransport mit einem geringen energetischen Aufwand ermöglicht. Unter der Annahme, dass das Material zwei Mal pro Jahr zwischen Reaktor und Bevorratung transportiert wird, liegt die auf die thermische Nutzleistung bezogene elektrische Leistungsaufnahme bei etwa $13 \text{ W}_{\text{el}}/\text{kW}_{\text{therm}}$ (Kerskes et al., 2011).

Thermische Beladung des thermochemischen Energiespeichers

Mit der Solarwärme vom Kollektorfeld wird vorrangig der solare Kombispeicher thermisch beladen. Wenn das Wasser im Kombispeicher auf eine Mindesttemperatur von 80°C erwärmt wurde, wird die Solarwärme für die Regeneration des Speichermaterials genutzt. Die in den Reaktor einströmende Luft wird in einem Luft-Wasser-Wärmeübertrager auf die Regenerationstemperatur erwärmt. Im Reaktor findet die endotherme Reaktion statt, bei der das Speichermaterial das Wasser desorbiert. Über den Luftstrom wird das Wasser aus dem Reaktor abtransportiert. Die aus dem Reaktor ausströmende Luft wird über einen Luft-Luft-Wärmeübertrager geführt, um die aus der Umgebung angesaugte Frischluft vorzuwärmen. Anschließend wird die Luft in die Umgebung abgeführt.

Entladung des thermochemischen Energiespeichers

Reicht die Wärmebereitstellung durch die Solaranlage nicht aus, um den Wärmebedarf für Trinkwarmwasser und Raumheizung zu decken, erfolgt eine thermische Beladung des Kombispeichers durch den thermochemischen Energiespeicher. Dafür wird feuchte Luft aus der Umgebung angesaugt und durch den Reaktor geführt. Das trockene Speichermaterial adsorbiert den in der Luft vorhandenen Wasserdampf und Reaktionswärme wird freigesetzt. Die Reaktionswärme wird über den Luftstrom zum Luft-Wasser-Wärmeübertrager transportiert und anschließend über den Solarkreis und den Solarkreiswärmeübertrager dem Kombispeicher zugeführt. Im Luft-Luft-Wärmeübertrager wärmt die aus dem Reaktor austretende Luft die aus der Umgebung angesaugte Frischluft vor und wird danach in die Umgebung abgeführt.

Bei der thermischen Beladung des thermochemischen Energiespeichers ist der dem Reaktor zugeführte Wärmestrom primär durch die vom Kollektorfeld bereitgestell-

te Leistung limitiert. Eine Erhöhung der thermischen Kollektorleistung ist durch eine Vergrößerung der Kollektorfläche möglich. Durch eine Abstimmung der Kollektorfläche auf die Speicherkapazität des thermochemischen Energiespeichers kann in den Sommermonaten eine vollständige thermische Beladung des thermochemischen Energiespeichers bei ausreichender thermischer Leistung sichergestellt werden.

Die maximale thermische Leistung ($\dot{Q}_{nutz,max}$), die im Reaktor bei der thermischen Entladung des thermochemischen Energiespeichers bereitgestellt werden kann, resultiert aus dem über den Luftstrom zugeführten Wasserdampfstrom ($x_w \dot{m}_L$). Der Wasserdampfgehalt (x_w) des zugeführten Luftstroms definiert die maximale Temperaturerhöhung des Luftstroms im Reaktor ($\Delta T_{L,max}$). Folgende Gleichung beschreibt den funktionellen Zusammenhang:

$$\dot{Q}_{nutz,max} = x_w \dot{m}_L \Delta_R h = \dot{m}_L c_{p,L} \Delta T_{L,max} \quad (4.1)$$

In der Gleichung ist \dot{m}_L der Massenstrom der Luft, $c_{p,L}$ die isobare spezifische Wärmekapazität der Luft und $\Delta_R h$ die (mittlere) spezifische Reaktionsenthalpie.

Eine Erhöhung der thermischen Leistung bei der thermischen Speicherentladung ist prinzipiell durch eine Erhöhung des Luftmassenstroms möglich. Der steigende Druckverlust bei zunehmendem Luftmassenstrom setzt dem jedoch nach oben hin praktische Grenzen. Nachteilig ist außerdem, dass die Temperaturerhöhung des Luftstroms allein vom Wasserdampfgehalt der Luft, nicht jedoch vom Luftmassenstrom abhängt. Dies zeigt, dass eine sehr effiziente Prozessführung bei der thermischen Speicherentladung sichergestellt werden muss, um auch bei geringer Feuchte eine ausreichend hohe thermische Leistung und Temperaturerhöhung gewährleisten zu können. Für das Reaktordesign und die Auslegung der Reaktionsführung wurden daher umfangreiche numerische Untersuchungen durchgeführt, die im Kapitel 6 vorgestellt werden:

Die Bereitstellung einer ausreichend hohen thermischen Leistung setzt dennoch einen Mindestwasserdampfgehalt des zugeführten Luftstroms voraus. Dies soll an dem folgenden Beispiel aufgezeigt werden.

Bei einer Außentemperatur von -5 °C und einer relativen Luftfeuchte von 80% liegt der Wasserdampfgehalt der Luft bei $2,0\text{ g/kg}$. Wird eine mittlere spezifische Reaktionsenthalpie von 1 kWh/kg angesetzt (z. B. mittlere Adsorptionsenthalpie des Zeolithen), ist ein Luftmassenstrom von 500 kg/h erforderlich, um eine thermische Leistung von 1 kW bereitzustellen. Gleichzeitig ist die Temperaturerhöhung des Luftstroms auf etwa 7 K begrenzt. Dies zeigt die Grenzen der Wärmebereitstellung durch

den thermochemischen Energiespeicher auf, wenn die thermische Entladung mit aus der Umgebung angesaugter Außenluft erfolgt.

Aus diesem Grund wurde bei dem hier vorgestellten Verfahrenskonzept eine Raumabluftanlage eingeplant, so dass Raumabluft, die einen höheren Wasserdampfgehalt als die Außenluft aufweist, für die thermische Entladung des thermochemischen Energiespeichers genutzt wird. Alternativ bzw. zusätzlich ist eine aktive Befeuchtung des Luftstroms möglich. Die für die Verdampfung des Wassers benötigte Energie ist z. B. mit Hilfe einer Niedertemperaturquelle bereitzustellen.

4.3 Reaktorkonzepte

Eine Besonderheit des hier vorgestellten Gesamtanlagenkonzepts ist die örtliche Trennung zwischen der Reaktion und der Speichermaterialbevorratung. Dadurch wird erreicht, dass der Wärme- und Stofftransport während der thermischen Speicherbe- und -entladung auf eine Teilmenge des gesamten Speichermaterials reduziert wird. Dies ist insbesondere bei einem Energiespeicher, der als saisonaler Wärmespeicher mit großen Materialmengen ausgelegt wird, aus folgenden Gründen von Vorteil:

- Der Druckverlust beim Durchströmen des als Kugel- oder Granulatschüttung vorliegenden Speichermaterials ist proportional zur Durchströmungslänge. Um die Forderung einer geringen Leistungsaufnahme des Ventilators zu erfüllen, muss die Durchströmungslänge gering sein. Dies lässt sich apparativ nur bei einem kleinen Materialvolumen realisieren.
- Hohe thermische Kapazitäten erhöhen die Trägheit des Systems. Insbesondere bei der Materialregeneration, bei der hohe Temperaturen im Speicher gefordert sind, resultieren daraus sehr lange Aufheizphasen. Besonders kritisch ist dies bei einer solaren Regeneration, bei der die notwendige Regenerationswärme nur diskontinuierlich zur Verfügung steht. In Zeiten, in denen dem Speicher keine Wärme zugeführt wird, kühlt das Material aufgrund von Wärmeverlusten ab. Ein erneutes Aufwärmen des Speichers ist erforderlich, bevor die eigentliche Materialregeneration fortgesetzt werden kann. Eine Reduzierung der thermischen Kapazitäten führt zu kürzeren Aufheizphasen und einer effizienteren Prozessführung.

Zwei unterschiedliche Konzepte zur Begrenzung des Wärme- und Stofftransports auf eine Teilmenge des gesamten Speichermaterials sind denkbar: eine Separierung

des Speichermaterials innerhalb der Materialbevorratung (integrierter Reaktor) oder eine örtliche Trennung zwischen Materialbevorratung und Reaktor (externer Reaktor, u. a. von Hallermayer et al. (1985), Zondag et al. (2009), Zondag (2009) für die thermochemische Energiespeicherung zur ganzjährigen solaren Gebäudebeheizung vorgestellt). Im Projekt CWS wurde das externe Reaktorkonzept verfolgt. Aus Gründen der Vollständigkeit werden an dieser Stelle jedoch beide Reaktorkonzepte vorgestellt.

In der Abbildung 4.3 sind schematisch Beispiele eines integrierten (links) und eines externen (rechts) Reaktorkonzepts dargestellt.

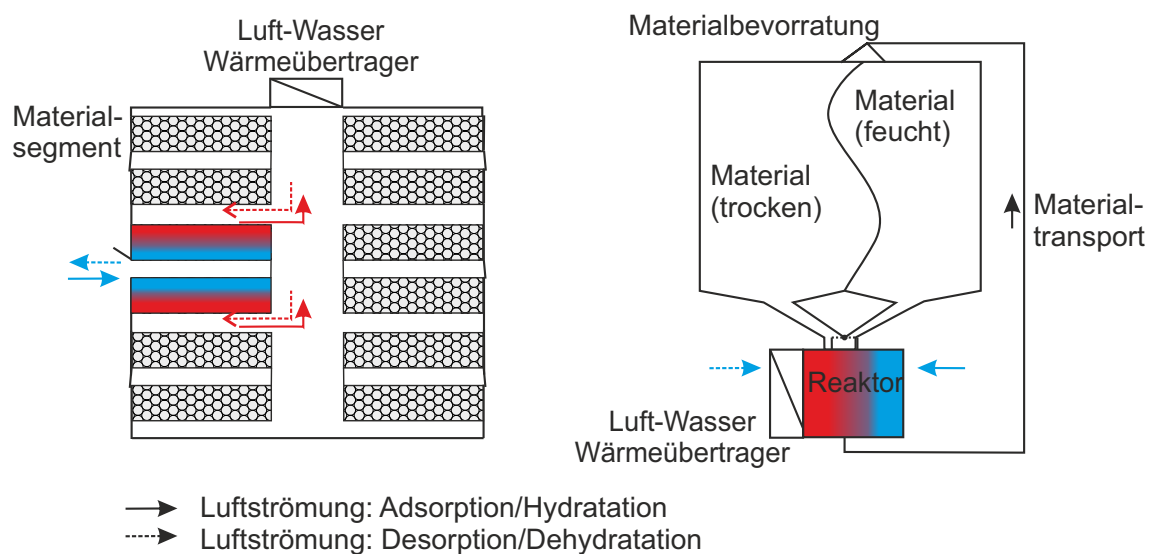


Abb. 4.3: Beispiel für ein integriertes (links) und externes (rechts) Reaktorkonzept

Vorteil des integrierten Reaktorkonzepts ist, dass das Material ortsfest im Reaktor ist und nicht transportiert werden muss. Dadurch sind die Anforderungen an das Speichermaterial, z. B. an die Abriebfestigkeit, geringer. Nachteilig ist jedoch, dass die gesamte Materialbevorratung für die hohe Regenerationstemperatur ausgelegt werden muss. Dies setzt temperaturbeständige Konstruktionsmaterialien sowie eine Wärmedämmung der gesamten Materialbevorratung voraus.

Bei dem externen Reaktorkonzept ist die Reaktion und damit verbunden die hohe Regenerationstemperatur örtlich von der Materialbevorratung getrennt. Es werden daher keine hohen Ansprüche an die Materialbevorratung hinsichtlich der Temperaturbeständigkeit und der Wärmedämmung gestellt. Relativ preiswerte Materialien, z. B. Kunststoffbehälter, können eingesetzt werden. Zusätzlich bietet das externe Reaktorkonzept größere Freiheiten bezüglich des Reaktordesigns und der Reakti-

onsführung. Voraussetzung für dieses Konzept ist ein Materialtransport.

Gründe für die Wahl des externen Reaktorkonzepts sind die Vorteile, die sich aus der Trennung zwischen der Materialbevorratung (thermische Speicherkapazität) und der thermischen Speicherbe- und -entladung (thermische Leistung) ergeben. Es erlaubt zusätzlich eine hervorragende Skalierbarkeit der zu speichernden Energiemenge, da der Reaktor und die Reaktorleistung unabhängig von der Größe der Materialbevorratung ausgelegt werden können.

5. Experimentelle Untersuchungen von Speichermaterialien

Für die Entwicklung des Reaktordesigns und der Reaktionsführung ist die Kenntnis des thermischen Verhaltens und der Reaktionscharakteristik des Speichermaterials erforderlich. Diese wurden im Rahmen von experimentellen Untersuchungen, die in diesem Kapitel vorgestellt werden, ermittelt. Die Auslegung des Reaktors und Untersuchungen zur Reaktionsführungen erfolgten anschließend anhand von numerischen Modellen (vgl. Kapitel 6).

Für den Einsatz eines Speichermaterials in einem thermochemischen Energiespeicher hat das Speichermaterial neben einer hohen energetischen Speicherdichte weitere thermische, mechanische und physikalische Voraussetzungen zu erfüllen. Diese sind u. a.:

- Hin- und Rückreaktion laufen in dem gewünschten Temperaturbereich ab
- Reversibilität der Reaktion, keine Bildung von Nebenprodukten
- ausreichend schnelle Reaktionsgeschwindigkeit
- mechanische und thermische Zyklenstabilität

Hygroskopische Salze und Zeolithe stehen im Fokus der Materialuntersuchungen im Bereich der chemischen Niedertemperaturwärmespeicherung. Vorteile der Salze sind die in vielen Fällen geringen Materialkosten, die niedrigen Dehydratationstemperaturen und die hohen Speicherdichten. Nachteilig sind die im Vergleich zum Zeolithen deutlich geringere Reaktionsgeschwindigkeit, die große Volumenzunahme während der Hydratation und die geringe hydrothermale Stabilität. Für den Einsatz in einem thermochemischen Energiespeicher werden daher vermehrt Komposite untersucht (vgl. Kapitel 2). Komposite bestehen aus einem Salz oder einer Salzmischung, welches in ein offenporiges Trägermaterial eingebracht wird. Bei einem

passiven Trägermaterial, wie z. B. Tonmineral, stellt die Trägermatrix eine große innere Oberfläche für die Salzaufnahme bereit. Bei aktiven Trägermaterialien, wie Silicagel und Zeolith, trägt der Träger selbst zur Energiespeicherung bei und dient zusätzlich zur Aufnahme des Salzes. Die Verwendung von Kompositen hat mehrere Vorteile:

- Die Hydratation ist zum Teil mit einer erheblichen Volumenzunahme der Salze verbunden. Durch das Einbringen der Salze in poröse Trägerstrukturen kann die Volumenzunahme innerhalb der Trägermaterialien kompensiert werden.
- Hygroskopische Salze wie Magnesiumchlorid und Calciumchlorid neigen zu einer Hydratation über das feste Salzhydrat hinaus. Dies führt dazu, dass sich das Salz im eigenen Kristallwasser löst. Durch das Einbringen der Salze in geeignete Trägermaterialien kann dies vermieden werden (Bertsch et al., 2010, Zondag et al., 2010a).
- Durch die offenporige Trägerstruktur wird eine Verbesserung der hydrothermalen Stabilität der Salze (Mugele, 2005) und eine Intensivierung des Wärme- und Stofftransports (Levitskij et al., 1996) erreicht.

Die neuen Kompositmaterialien sind Gegenstand der Forschung und zum jetzigen Zeitpunkt kommerziell nicht verfügbar. Auch Informationen über ihre thermischen und chemischen Eigenschaften sind nicht bzw. nur in geringem Umfang zugänglich. Für das Reaktordesign und die Auslegung der Reaktionsführung und des verfahrenstechnischen Gesamtkonzepts eines thermochemischen Energiespeichers sind diese Kenntnisse jedoch zwingend erforderlich. Aus diesem Grund wurden Materialuntersuchungen an eigens hergestellten Kompositen aus aktiven und passiven Trägermaterialien und Salzen durchgeführt. Die Untersuchungen gliedern sich in die Bereiche Ermittlung des Sorptions- bzw. Hydratationsgleichgewichts in einem Sorptionsanalysator (Abschnitt 5.2) und Ermittlung des thermischen Verhaltens und des Reaktionsverhaltens in einem Festbettreaktor (Abschnitt 5.3). Die verwendeten Materialien sowie die Methodik der Materialherstellung werden im Abschnitt 5.1 vorgestellt.

An dieser Stelle soll betont werden, dass die Materialuntersuchungen nur ein Teilgebiet der durchgeführten Arbeiten darstellen und nicht in der Vollständigkeit behandelt werden konnten, wie es z. B. für eine Materialsynthese und gezielte Materialentwicklung notwendig ist.

5.1 Untersuchte Speichermaterialien

Der Schwerpunkt der Materialuntersuchungen lag auf zeolithischen Materialien. Der Grund hierfür ist die hohe Affinität von Zeolithen zu Wasserdampf. Daraus resultieren eine schnelle Reaktionsgeschwindigkeit und ein hoher Wärmestrom bei der Adsorption. Dies sind optimale Voraussetzungen für das hier betrachtete Verfahrenskonzept.

Ausgangspunkt der Materialuntersuchungen war ein neuer, von den Chemiewerken Bad Köstritz entwickelter, binderfreier Zeolith 13X (13XBFK[®]). Neben diesem kommerziell verfügbaren Zeolithen wurden Komposite aus binderfreiem Zeolith 13X und Magnesiumsulfat bzw. Calciumchlorid hergestellt und untersucht. Ein mit Magnesiumsulfat imprägnierter binderhaltiger Zeolith 13X wurde von [Hongois et al. \(2011\)](#) entwickelt, untersucht und aufgrund der hohen Energiespeicherdichten für die thermochemische Energiespeicherung vorgeschlagen. Ein Komposit aus Zeolith 13X und Calciumchlorid wurde von [Chan et al. \(2012\)](#) für die solare Adsorptionskühlung vorgeschlagen, da sich bereits bei niedrigen Desorptionstemperaturen von etwa 100 °C hohe Energiespeicherdichten erzielen lassen.

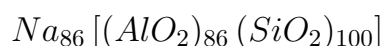
Um das Reaktionsverhalten der Salze getrennt vom Zeolithen zu analysieren, wurden zusätzliche Kompositmaterialien aus Tonmineral, einem porösen Trägermaterial mit geringer Sorptionskapazität, und den Salzen Magnesiumsulfat und Calciumchlorid hergestellt und untersucht. Die verwendeten Materialien und die Materialherstellung werden im Folgenden vorgestellt.

Tonmineral

Das Tonmineral besteht aus einem Kalk-Sandgemisch, welches in einem speziellen Herstellungsverfahren seine poröse Struktur erhält. Die unregelmäßigen Granulatkörner weisen eine Größe zwischen 1 und 5 mm auf.

Binderfreier Zeolith 13X

Der im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Zeolith ist der von den Chemiewerken Bad Köstritz hergestellte binderfreie Zeolith 13X (13XBFK[®]). Das Silicium-Aluminium-Verhältnis (Si/Al) ist mit 1,16 bis 1,18 etwas geringer als bei einem klassischen Zeolith 13X, bei dem das Si/Al-Verhältnis 1,25 beträgt. Die Strukturformel des binderfreien Zeolithen 13X lautet:



Der Zeolith liegt als Pellet mit einem Durchmesser von 1,6 bis 2,5 mm vor. Die Sorptionskapazität des binderfreien Zeolith 13X ist um etwa 20 % höher als bei einem binderhaltig Zeolith 13X. Der hohe Makroporenanteil von über 90 % des sekundären Porensystems begünstigt eine schnelle Adsorptionskinetik. (Schumann et al., 2012)

Magnesiumsulfat und Calciumchlorid

Für die Herstellung der Salze wurde Magnesiumsulfat- bzw. Calciumchlorid-Anhydrat verwendet. Das Anhydrat weist einen Reinheitsgrad von $\geq 99\%$ (Magnesiumsulfat) bzw. $\geq 98\%$ (Calciumchlorid) auf. Die Korngröße der Salze liegt im Bereich von 25 μm bis 100 μm .

5.1.1 Herstellung der Komposite

Für erste Voruntersuchungen wurden Materialproben von etwa 10 g hergestellt. Die Herstellung der Komposite erfolgte für alle Proben gleich. Zunächst wurde das unbehandelte Trägermaterial bei 180 °C getrocknet und das Trockengewicht bestimmt. Die Trocknung und die Gewichtsbestimmung erfolgte mit einem Halogen-Feuchtemessgerät der Firma Mettler Toledo (HG63P, Genauigkeit der Waage: ± 1 mg). Im Halogen-Feuchtemessgerät wird die Probe über eine Halogenheizung erwärmt. Gleichzeitig wird die Gewichtsabnahme der Probe, welche auf eine Wasserabgabe aufgrund der Erwärmung zurückzuführen ist, mit einer Präzisionswaage registriert. Nach der Trocknung der Probe wurde diese für eine Stunde in eine Salzlösung gegeben. Über die Lösungskonzentration konnte der Salzgehalt des Komposits variiert werden. Nach der „Imprägnierung“ wurden die Speichermaterialien aus der Lösung entnommen und mit destilliertem Wasser abgespült. Im Feuchtemessgerät erfolgte die Trocknung der Probe bei 180 °C. Aus der Gewichtsdiﬀerenz zwischen dem unbehandelten Trägermaterial und dem Komposit lässt sich der Salzgehalt des Komposits mit einer Genauigkeit von etwa $\pm 1\%$ bestimmen.

Für die Untersuchung im Festbettreaktor wurden größere Produktproben von etwa 250 g hergestellt. Aus diesen Produktproben wurde eine kleine Materialprobe für die Untersuchung im Sorptionsanalysator entnommen.

Die Herstellung der großen Produktproben erfolgte analog zu dem oben beschriebenen Verfahren. Die Trocknung der Trägermaterialien zur Bestimmung der Trockenmasse erfolgte in einem Umluft-Trockenofen bei 180 °C. Die trockenen Trägermaterialien wurden für eine Stunde in eine Salzlösung gegeben. Anschließend wurde die überschüssige Lösung abgegossen und die Probe mit destilliertem Wasser abgespült.

Es folgte zunächst eine Trocknung mit Druckluft, um das Wasser konvektiv über den Luftstrom aus der Materialprobe abzutransportieren, und anschließend eine weitere Trocknung im Trockenofen bei 180 °C. Der Salzgehalt auf dem Träger wurde über die Gewichts-differenz des trockenen Trägers und des trockenen Komposits ermittelt. Die Angabe des Salzgehalts ist mit einer größeren Unsicherheit behaftet als bei den kleinen Produktproben. Bei der Tränkung der Materialien in der Salzlösung kommt es zu einem Materialabtrag des Trägermaterials. Dieser liegt in einer Größenordnung von $< 0,5\%$. Bei der Trocknung insbesondere der zeolithischen Materialien im Trockenofen beeinflusst die Luftfeuchte, die um etwa $\pm 3\%$ variiert, den Trocknungsgrad. Aus diesen Gründen kann der Salzgehalt der großen Produktproben nur mit einer Genauigkeit von etwa $\pm 2\%$ angegeben werden.

5.2 Sorptions- und Hydratationsgleichgewicht

Eine wichtige Kenngröße bei der thermochemischen Energiespeicherung ist die Sorptionskapazität des Speichermaterials. Die Sorptionskapazität gibt die nutzbare Beladung des Speichermaterials an und ist die Differenz zwischen dem Sorptions-/Hydratationsgleichgewicht der Desorption/Dehydratation und dem Sorptions-/Hydratationsgleichgewicht der Adsorption/Hydratation. Zusammen mit der Sorptions- bzw. der Hydratationsenthalpie bestimmt die Sorptionskapazität maßgeblich die Energiespeicherdichte der Materialien.

Die Bestimmung des Sorptions- bzw. Hydratationsgleichgewichts in Abhängigkeit von Temperatur und Wasserdampfpartialdruck erfolgte in einem Sorptionsanalysator. Da die Versuche sehr zeitintensiv sind wurden zunächst Voruntersuchungen an Kompositmaterialien mit unterschiedlich hohen Salzgehalten durchgeführt. Für ausgewählte Speichermaterialien erfolgte anschließend eine detaillierte Analyse im Sorptionsanalysator.

Um die Terminologie zu vereinfachen wird im Folgenden die Hydratation und Adsorption unter dem Begriff Adsorption und die Dehydratation und Desorption unter dem Begriff Desorption zusammengefasst.

5.2.1 Voruntersuchungen zur Sorption und Hydratation

Wesentliches Ziel der Voruntersuchung war es, den Einfluss des Salzgehalts auf die Wasseraufnahme der Komposite zu analysieren.

Es wurden Komposite aus den Trägern binderfreier Zeolith 13X (13XBF) und Ton-

mineral und den Salzen Magnesiumsulfat (MgSO_4) und Calciumchlorid (CaCl_2) hergestellt. Die Wasseraufnahme der Komposite wurde bei Raumfeuchte (bei 22°C und 50 % r. F.) und unter Wasserdampfatosphäre (bei 22°C und 100 % r. F.) untersucht. Die Proben wurden solange der Atmosphäre ausgesetzt, bis das Probengewicht über einen Zeitraum von mindestens 2 Stunden konstant blieb. Über die Gewichtsdiﬀerenz des beladenen Materials und des trockenen Materials (Trocknung bei 180°C im Halogen-Feuchtemessgerät) wurde die Wasseraufnahme ermittelt.

Komposite mit Magnesiumsulfat

Es wurden drei Komposite aus Tonmineral und Magnesiumsulfat mit einem Salzgehalt von je 16 %, 36 % und 68 % und drei Komposite aus binderfreiem Zeolith 13X und Magnesiumsulfat mit einem Salzgehalt von je 6 %, 9 % und 20 % hergestellt. Die für die Herstellung der Materialien verwendete Lösungskonzentration ist im Anhang B in der Tabelle B.1 aufgeführt.

In der Abbildung 5.1 ist die auf das Trägermaterial bezogene Wasseraufnahme der Komposite bei Raumfeuchte (offene Quadrate) und unter Wasserdampfatosphäre (geschlossene Quadrate) in Abhängigkeit vom Salzgehalt dargestellt. Die linke Abbildung zeigt die Ergebnisse für das Komposit aus Tonmineral und Magnesiumsulfat, die rechte Abbildung die für das Komposit aus Zeolith und Magnesiumsulfat. Zusätzlich ist die theoretische Wasseraufnahme des Komposits eingetragen (Dreiecke). Hierbei wurde angenommen, dass der Ausgangsstoff Magnesiumsulfat-Monohydrat sechs Mol Wasser aufnimmt und zum Heptahydrat reagiert. Die Wasseraufnahme des Trägers wird mit 3 % für Tonmineral und mit 21 % für Zeolith angesetzt. Diese Werte entsprechen der Wasseraufnahme des unbehandelten Trägers bei Raumfeuchte.

Beim Träger Tonmineral nimmt die Wasseraufnahme mit zunehmendem Salzgehalt zu. Eine Hydratation zum Heptahydrat wird unter Wasserdampfatosphäre erreicht. Die Hydratation bei Raumfeuchte ist deutlich geringer und liegt nur bei einem bis zwei Mol Wasser pro Mol Magnesiumsulfat. Die aus der Gleichgewichtsberechnung theoretisch mögliche Hydratation zum Hexahydrat (vgl. Abbildung 3.2, S. 20) wird nicht erreicht.

Bei dem Komposit aus Zeolith und Magnesiumsulfat wird bei Raumfeuchte keine Erhöhung der Wasseraufnahme durch das eingebrachte Salz erzielt. Die Wasseraufnahme des reinen Zeolithen liegt mit 21 % in der gleichen Größenordnung wie die der Komposite. Anders ist das Verhalten des Komposits unter Wasserdampfatosphäre. Bei einem relativ geringen Salzgehalt von 6 % ist die Wasseraufnahme mit 37 % höher als die des reinen Zeolithen. Mit zunehmendem Salzgehalt nimmt die

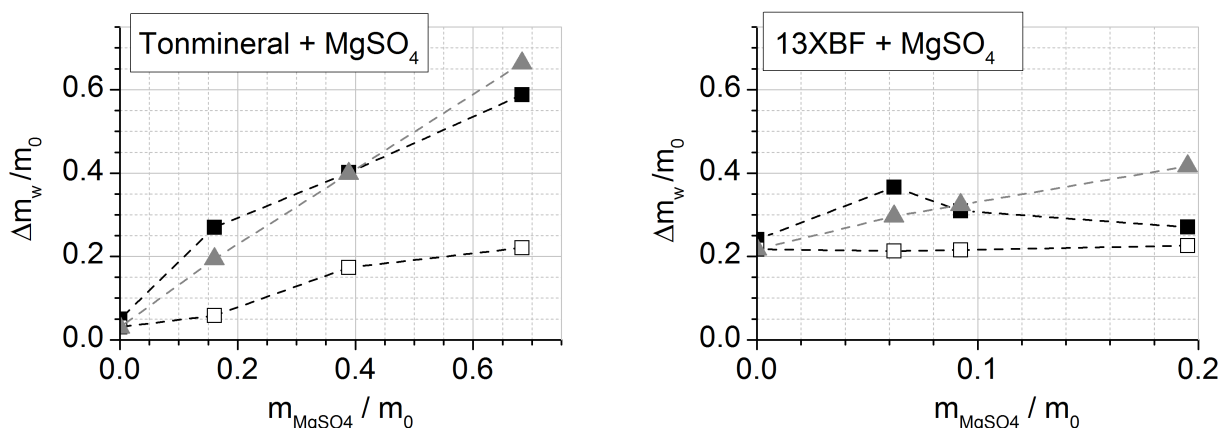


Abb. 5.1: Wasseraufnahme des Komposits aus Tonmineral und Magnesiumsulfat (links) bzw. aus binderfreiem Zeolith 13X und Magnesiumsulfat (rechts). Offene Quadrate: 55 % r. F. bei 22 °C, geschlossene Quadrate: 100 % r. F. bei 22 °C, Dreiecke: Theoretische Wasseraufnahme

Wasseraufnahme jedoch ab. Bei einem Salzgehalt von 20 % wird nur noch eine Wasseraufnahme von 27 % erreicht. Diese Ergebnisse waren zunächst unerwartet und wurden daher anhand weiterer Materialproben, die ein vergleichbaren Salzgehalt aufwiesen, überprüft und bestätigt. Mögliche Gründe für das Verhalten wurden in weiteren Untersuchungen herausgearbeitet und werden im Folgenden noch vorgestellt.

Komposite mit Calciumchlorid

Es wurden fünf Kompositproben aus Tonmineral und Calciumchlorid mit einem Salzgehalt von je 15 %, 28 %, 57 %, 74 % und 90 % und vier Kompositproben aus Zeolith und Calciumchlorid mit einem Salzgehalt von je 15 %, 35 % und 44 % und 45 % hergestellt. Die für die Herstellung der Komposite verwendete Lösungskonzentration ist im Anhang B in der Tabelle B.1 aufgeführt.

In Abbildung 5.2 ist die auf das Trägermaterial bezogene Wasseraufnahme der Komposite aus Tonmineral und Calciumchlorid (links) und Zeolith und Calciumchlorid (rechts) in Abhängigkeit vom Salzgehalt dargestellt. Die offenen Quadrate geben die Ergebnisse unter Raumfeuchte, die geschlossenen Quadrate die unter Wasserdampf Atmosphäre und die Dreiecke die theoretische Wasseraufnahme bei einer Hydratation vom Ausgangsstoff Calciumchlorid-Anhydrat zum Hexahydrat an.

Wie auch beim Komposit aus Tonmineral und Magnesiumsulfat steigt die Wasseraufnahme des Komposits aus Tonmineral und Calciumchlorid mit zunehmendem Salzgehalt an. Bereits bei Raumfeuchte findet eine Hydratation von etwa 10 Mol Wasser pro Mol Anhydrat statt. Noch ausgeprägter ist das Verhalten in Wasser-

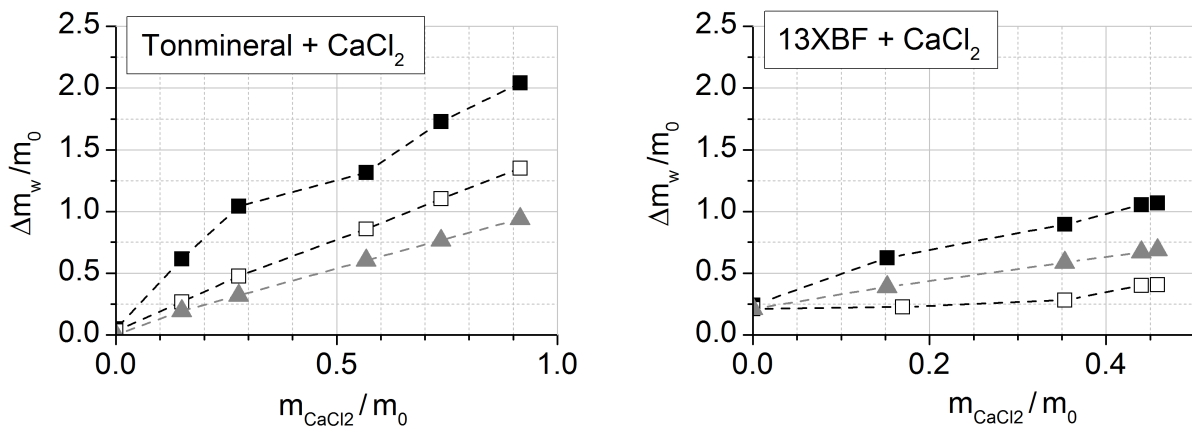


Abb. 5.2: Wasseraufnahme des Komposits aus Tonmineral und Calciumchlorid (links) bzw. aus binderfreiem Zeolith 13X und Calciumchlorid (rechts).
Offene Quadrate: 55 % r. F. bei 22 °C, geschlossene Quadrate: 100 % r. F. bei 22 °C, Dreiecke: Theoretische Wasseraufnahme

dampfatosphäre, in der das Salz zum Teil über 20 Mol Wasser pro Mol Anhydrat aufnimmt. Die hohe Wasseraufnahme ist mit einer Lösungsbildung des Calciumchlorids verbunden und die Proben werden an der Oberfläche feucht. Bei Kompositen mit einem Salzgehalt von über 30 % tritt eine Calciumchlorid-Lösung aus dem Trägermaterial aus.

Auch beim Träger Zeolith ist die Wasseraufnahme des Calciumchlorids unter Wasserdampfatosphäre sehr hoch. Die Wasseraufnahme steigt mit zunehmendem Salzgehalt nahezu linear von 62 % auf 107 % an. Eine Lösungsbildung an der Oberfläche wird bei einem Salzgehalt von über 30 % beobachtet. Ein anderes Verhalten zeigt sich bei Raumfeuchte. Hier wird die theoretisch mögliche Wasseraufnahme nicht erzielt. Bei einem Salzgehalt von 15 % liegt die Wasseraufnahme mit 22 % in der gleichen Größenordnung wie die des unbehandelten Zeolithen. Bei einem Salzgehalt von 45 % wird eine Wasseraufnahme von 40 % bzw. von 2,6 Mol Wasser pro Mol Anhydrat erzielt.

Zusammenfassung der Ergebnisse

Bei den Kompositen mit Tonmineral und Salz steigt die Sorptionskapazität nahezu linear mit der eingebrachten Salzmenge an. Die Deliqueszenzfeuchte des Calciumchlorids ist mit etwa 30 % r. F. (bei 20 °C) sehr niedrig, was die Hydratation begünstigt. Bereits bei Raumfeuchte ist die Wasseraufnahme des Calciumchlorids so hoch, dass sich bei hohen Salzgehalten im Träger eine Calciumchlorid-Lösung auf der Kompositoberfläche bildet.

Magnesiumsulfat ist deutlich weniger hygroskopisch. Die Deliqueszenzfeuchte liegt

bei 91 % r. F. (bei 20 °C). Dies führt dazu, dass die Wasseraufnahme bei Raumfeuchte sehr gering ist und mit nur einem bis zwei Mol deutlich unter der theoretisch möglichen Wasseraufnahme liegt. Erst unter Wasserdampfatmosfera wird eine Hydratation zum Heptahydrat erzielt.

Bei den Kompositen mit Zeolith als Träger zeigt sich ein anderes Verhalten als beim Träger Tonmineral. Bei Raumfeuchte wird durch das Einbringen der Salze keine oder nur eine sehr geringe Erhöhung der Sorptionskapazität beobachtet. Unter Wasserdampfatmosfera wird die Wasseraufnahme gegenüber dem reinen Zeolithen hingegen gesteigert. Hier zeigt sich erneut das unterschiedliche Verhalten der eingebrachten Salze. Beim Komposit aus Zeolith und Calciumchlorid nimmt die Wasseraufnahme nahezu linear mit dem Salzgehalt zu. Anders ist die Wasseraufnahme beim Komposit aus Zeolith und Magnesiumsulfat. Bei einem Salzgehalt von etwa 10 % wird eine Steigerung der Sorptionskapazität erzielt. Mit einer weiteren Zunahme des Salzgehalts nimmt jedoch die Sorptionskapazität ab und liegt nur wenig oberhalb der des reinen Zeolithen.

Die Ergebnisse zeigen, dass sich das Sorptionsverhalten von Kompositen aus dem passiven Trägermaterial Tonmineral und Salz stark von dem Sorptionsverhalten von Kompositen aus dem aktiven Trägermaterial binderfreier Zeolith 13X und Salz unterscheidet. In weiteren Untersuchungen im Sorptionsanalysator und im Festbettreaktor wurde dieses Verhalten detaillierter analysiert und Gründe für dieses Verhalten abgeleitet. Erste Erklärungsansätze für das Sorptionsverhalten der zeolithischen Komposite werden im Abschnitt 5.2.4 gegeben.

Da für die Untersuchungen im Festbettreaktor eine größere Produktmenge benötigt wird, wurden erneut Komposite mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

- Komposit aus Tonmineral mit 34 Gew.-% Magnesiumsulfat
- Komposit aus Tonmineral und 23 Gew.-% Calciumchlorid
- Komposit aus binderfreiem Zeolith 13X und 10 Gew.-% Magnesiumsulfat
- Komposit aus binderfreiem Zeolith 13X und 11 Gew.-% Calciumchlorid

Eine Übersicht über die Lösungskonzentration bei der Herstellung der Produktproben findet sich im Anhang B in der Tabelle B.2.

5.2.2 Gravimetrische Sorptionsmessung im Sorptionsanalysator

Im Rahmen der Voruntersuchungen wurde die Gleichgewichtsbeladung der Materialien ausschließlich bei einer Temperatur und für zwei Wasserdampfpartialdrücke

bestimmt. Um die Gleichgewichtsbeladung über einen weiten Temperatur- und Wasserdampfdruckbereich zu ermitteln, wurden Untersuchungen in einem gravimetrischen Sorptionsanalysator durchgeführt. Diese Untersuchungen ermöglichten es, die Sorptionskapazität unterschiedlicher Materialien zu vergleichen. Gleichzeitig ist die Kenntnis des temperatur- und druckabhängigen Adsorptionsgleichgewichts Voraussetzung für die spätere numerische Modellbildung. Die Untersuchungen wurden in einem gravimetrischen Sorptionsanalysator der Firma Hiden Isochema, Warrington, England (Vapor Sorption Analyser, IGA-002) durchgeführt. Das Messprinzip beruht auf der Gewichtsmessung einer Probe, die sich im Gleichgewicht mit der umgebenden Atmosphäre (Temperatur, Wasserdampfdruck) befindet. Wird eine Temperatur- und/oder Druckänderung im System vorgenommen, ändert sich das Probengewicht aufgrund einer Wasseraufnahme bzw. -abgabe. Die Gewichtsänderung Δm_s bezogen auf das Trockengewicht $m_{s,0}$ der Probe gibt die Gleichgewichtsbeladung X^* an:

$$X^* = \frac{\Delta m_s}{m_{s,0}} \quad (5.1)$$

Die Magnesiumsulfat-Komposite und die Träger Tonmineral und Zeolith wurden im Sorptionsanalysator untersucht. Eine Untersuchung der Calciumchlorid-Komposite wurde nicht durchgeführt, um eine mögliche Beschädigung des Sorptionsanalysators durch die sehr korrosiven Eigenschaften des Materials zu vermeiden.

In Abbildung 5.3 ist der Sorptionsanalysator dargestellt. Die Spezifikationen des Sorptionsanalysators sind in der Tabelle 5.1 zusammengefasst.

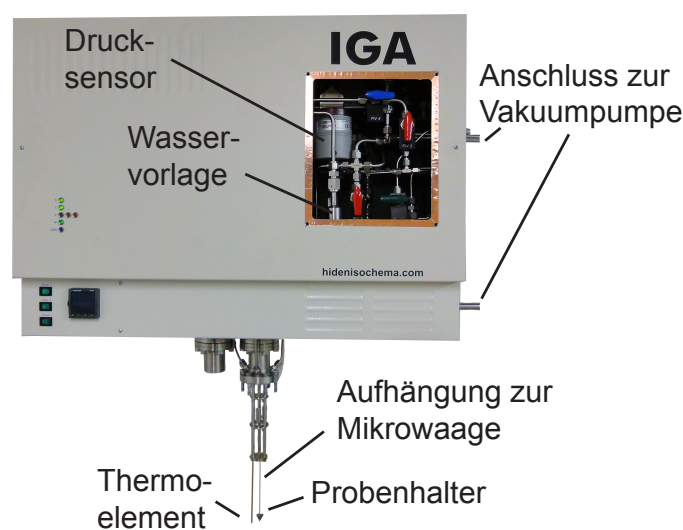


Abb. 5.3: Darstellung des Sorptionsanalysators IGA-002

Eine Probe (Probenmasse von 10 bis 100 mg) wird in einen Probenhalter gelegt, der an einer Mikrowaage aufgehängt ist. Vor Beginn der Messungen wird einmalig der Reaktor, in dem sich der Probenhalter befindet, mit einer Turbomolekularpumpe auf einen Druck von etwa 10^{-6} mbar evakuiert und über einen Zeitraum von 8 Stunden auf eine Temperatur, je nach Probe, von 250 °C bis 400 °C beheizt. Die Temperaturmessung im Reaktor erfolgt mit einem Thermoelement, welches sich in unmittelbarer Nähe des Probenhalters befindet. Die Druckmessung im Reaktor erfolgt mit einem Drucksensor. Nach dem 10-stündigen Ausheizen der Probe wird das Probengewicht bestimmt und als Trockengewicht definiert.

Zur Ermittlung des Sorptionsgleichgewichts werden statische Isothermenmessungen durchgeführt, bei der die Gleichgewichtsbeladung der Probe bei konstanter Temperatur in Abhängigkeit vom Wasserdampfdruck ermittelt wird. Ein Wasserbadthermostat (Temperaturbereich 0 bis 80 °C) oder Heizofen (Temperaturbereich 40 bis 400 °C) beheizt den Reaktor auf die Soll-Temperatur. Aus der Wasservorlage wird dem Reaktor schrittweise Wasserdampf zugeführt. Eine genaue Einstellung des Wasserdampfdrucks ist über Regelventile möglich. Die Gewichtsänderung der Probe, die auf eine Adsorption oder Desorption zurückzuführen ist, wird über die Mikrowaage registriert. Sobald sich das System im Gleichgewicht befindet, d. h. Temperatur, Druck und Probengewicht zeitlich konstant sind, wird der Messpunkt als Isothermenmesspunkt gespeichert.

Während der Messungen erfolgt eine kontinuierliche, zeitlich aufgelöste Aufzeichnung von Temperatur, Druck und Probengewicht. Der Sorptionsanalysator erlaubt einen vollautomatischen Betrieb. Alle Messwerte werden an einen PC übertragen und aufgezeichnet, alle erforderlichen Größen wie z. B. Temperatur und Wasserdampfdruck werden über eine Software überwacht und geregelt.

Tab. 5.1: Spezifikation des Sorptionsanalysators IGA-002 (Fa. Hiden Isochema)

Messsensor		Spezifikation
Mikrowaage	max. Probengewicht	1 g
	Messauflösung	0,1 µg
Drucksensor	Messbereich	0 bis 100 mbar
	Druckauflösung	0,00625 mbar
	Kleinste Regeleinheit	0,05 mbar
	Regelgenauigkeit	± 0,02 mbar
Temperatursensor	Messbereich	-270 bis 1000 °C
	Genauigkeit	± 1 K

Wasserdampfadsorption am binderfreien Zeolith 13X

Die Sorptionskapazität des binderfreien Zeolith 13X (13XBF) wurde über einen Temperaturbereich von 25 bis 250 °C und einem Wasserdampfdruckbereich von 0,5 bis 50 mbar untersucht. Die Trockenmasse des Zeolithen wurde unter Hochvakuum bei einer Probertemperatur von 400 °C bestimmt.

Für jede Isothermenmessung wurde eine Adsorptionsisotherme (schrittweise Erhöhung des Wasserdampfdrucks bei konstanter Temperatur) und eine Desorptionsisotherme (schrittweise Verringerung des Wasserdampfdrucks bei konstanter Temperatur) gemessen. Da der Adsorptions-Desorptionsprozess von Wasser an Zeolith vollständig reversibel ist (Bellat et al., 2009), liegen die Ad- und Desorptionsisothermen aufeinander. Bei der Isothermenmessung kann durch einen Vergleich der Messpunkte der Ad- und Desorption überprüft werden, ob ein Gleichgewicht erreicht wurde.

In der Abbildung 5.4 ist exemplarisch für zwei Temperaturen (25 °C und 200 °C) die gemessene Gleichgewichtsbeladung X^* während der Adsorption (geschlossene Quadrate) und der Desorption (offene Quadrate) in Abhängigkeit vom Wasserdampfdruck p_w aufgetragen. Es ist eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Ad- und Desorptionsisothermen gegeben, was die hohe Genauigkeit der Isothermenmessung belegt.

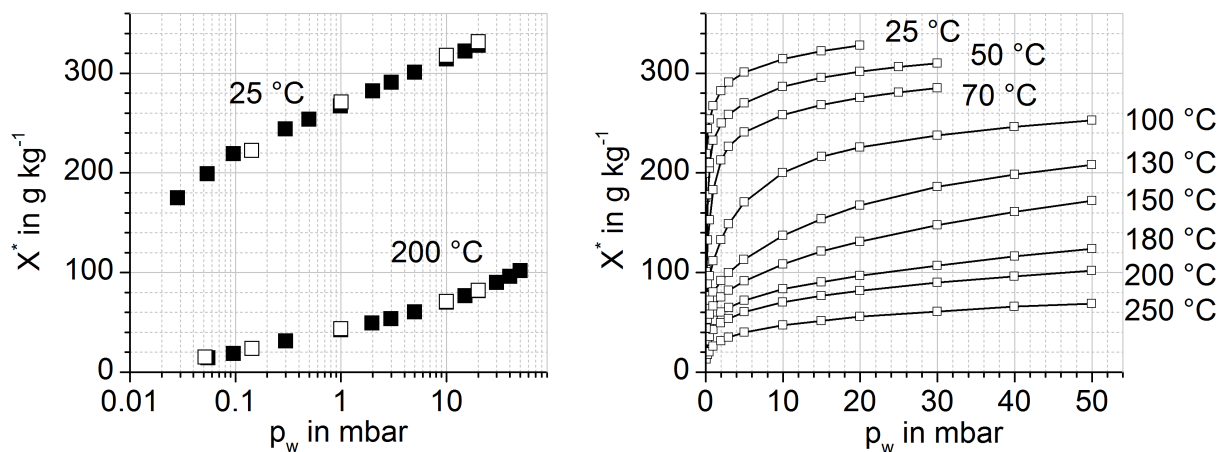


Abb. 5.4: Adsorptionsisothermen des Wasserdampfes an binderfreiem Zeolith 13X; Links: Vergleich der Adsorptions- (geschlossene Quadrate) und Desorptionsisotherme (offene Quadrate); Rechts: Adsorptionsisothermen im Temperaturbereich von 25 °C bis 250 °C

In Abbildung 5.4 (rechts) sind die Adsorptionsisothermen für den untersuchten Temperaturbereich dargestellt. Bei einer Temperatur von 25 °C und einem Was-

serdampfdruck von 10 mbar (32 % r. F.) liegt die gemessene Beladung bei 318 g/kg. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem in Jänchen et al. (2012) angegebenen Wert der Gleichgewichtsbeladung von 320 g/kg bei 33 % r. F. (bei 25 °C). Mit zunehmender Temperatur bzw. abnehmendem Wasserdampfdruck nimmt die Gleichgewichtsbeladung ab. Ist in einem technischen Prozess der Wasserdampfdruck der Regeneration vorgegeben, z. B. durch den Wasserdampfgehalt der Umgebungsluft nimmt die Desorptionstemperatur maßgeblich Einfluss auf die Restbeladung des Zeolithen. Bei einer Desorptionstemperatur von 200 °C und einem Wasserdampfdruck von 10 mbar wird eine Restbeladung von 70 g/kg erzielt. Bei einer Reduzierung der Desorptionstemperatur auf 150 °C steigt die Restbeladung auf 108 g/kg an. Wird von einer maximalen Beladung des Zeolithen von 330 g/kg (bei 25 °C und 20 mbar) ausgegangen, reduziert sich die Sorptionskapazität durch das Absenken der Desorptionstemperatur in diesem Fall um mehr als 15 %. Um ein hohe Beladungsdifferenz des Zeolithen in einer technischen Anwendung zu erzielen, sollte daher die Regeneration des Zeolithen bei einer hohen Temperatur und einem geringen Wasserdampfdruck und die Beladung bei einer niedrigen Adsorptionstemperatur und einem hohen Wasserdampfdruck erfolgen.

Wasserdampfadsorption am Komposit aus Tonmineral und Magnesiumsulfat

Um die Wasseraufnahme des Magnesiumsulfats getrennt vom Zeolithen zu untersuchen, wurde ein Komposit aus Tonmineral und Magnesiumsulfat (Salzgehalt von 34 Gew.-%) im Sorptionsanalysator untersucht. Zunächst erfolgte die Bestimmung des Sorptionsgleichgewichts des reinen Tonminerals, um die Wasseraufnahme des Trägers zu bestimmen. Anschließend erfolgte die Untersuchung des Komposits. Das Trockengewicht des Tonminerals und des Komposits wurde unter Hochvakuum bei 250 °C ermittelt.

Die Abbildung 5.5 zeigt die Wasserdampfisothermen des Tonminerals (gefüllte Quadrate) und die des Komposits (offene Quadrate). In der Darstellung wurde die Beladung des Komposits auf das Gewicht des Trägers Tonmineral bezogen.

Die maximale Sorptionskapazität des Tonminerals liegt bei etwa 40 g/kg (30 °C, 25 mbar Wasserdampfdruck). Durch das Einbringen des Salzes wird die Sorptionskapazität deutlich erhöht. Bei einem Wasserdampfdruck von 25 mbar wird bei 25 °C eine Beladung von 250 g/kg erreicht. Dies entspricht einer mittleren Hydratstufe von 5 Mol Wasser pro Mol Anhydrat. Mit zunehmender Temperatur und abnehmendem Wasserdampfdruck nimmt die Sorptionskapazität deutlich ab. Bei 10 mbar Wasserdampfdruck und einer Temperatur von 25 °C liegt die Beladung nur noch

bei 150 g/kg, bei 50 °C und gleichem Wasserdampfdruck beträgt die Beladung noch 110 g/kg.

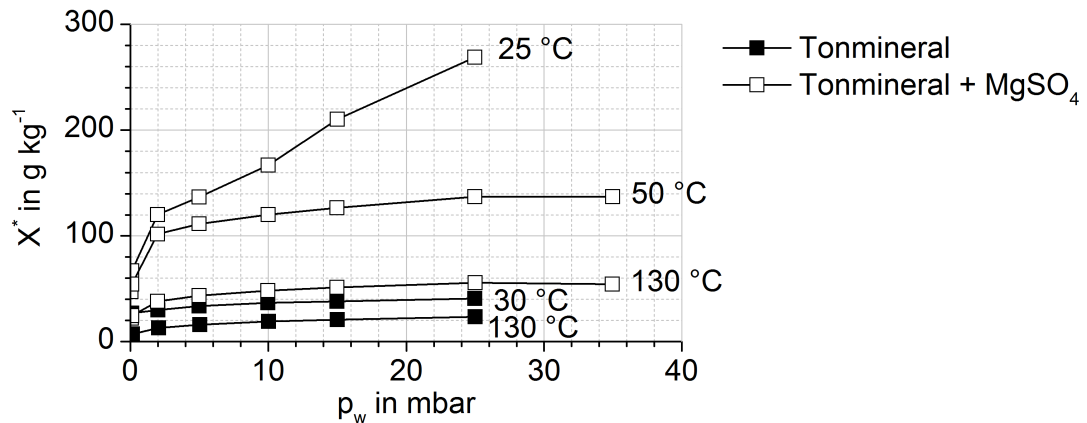


Abb. 5.5: Wasserdampfisotherme des Tonminerals und des Komposits aus Tonmineral und Magnesiumsulfat

Wasserdampfadsorption am Komposit aus binderfreiem Zeolith 13X mit Magnesiumsulfat

Die Bestimmung der Sorptionskapazität des Komposits aus binderfreiem Zeolith 13X und Magnesiumsulfat (Salzgehalt von 10 Gew-%) erfolgte analog zum reinen Zeolithen. Die Materialprobe wurde bei 400 °C unter Hochvakuum ausgeheizt und die Trockenmasse bestimmt. Anschließend erfolgte die Isothermenmessung über einen Temperaturbereich von 30 °C bis 180 °C.

In der Abbildung 5.6 sind die gemessenen Wasserdampfadsorptions-Isothermen für den Zeolithen (13XBF) und den Kompositen (13XBF + MgSO₄) dargestellt. Die Gleichgewichtsbeladung X^* des Komposits bezieht sich auf das Zeolithgewicht.

Die Isothermen des Komposits liegen unterhalb der Isothermen des reinen Zeolithen. Eine Ausnahme bildet nur ein Messpunkt der 30 °C -Isothermen bei einem Wasserdampfdruck von 25 mbar. Hier liegt das Sorptionsgleichgewicht mit 339 g/kg etwas oberhalb des Sorptionsgleichgewichts des Zeolithen von 330 g/kg. Dieses Verhalten deckt sich mit den Ergebnissen aus den Voruntersuchungen. Auch dort hatte sich gezeigt, dass eine Steigerung der Sorptionskapazität erst bei einer hohen Luftfeuchte erreicht wird.

Aus den Isothermenmessungen geht hervor, dass das Sorptionsgleichgewicht über einen weiten Temperatur- und Druckbereich durch das Einbringen des Salzes in den Zeolithen herabgesetzt wird. Dies deutet darauf hin, dass das Salz das Porensystem des Zeolithen verändert und die Adsorption des Wassers an den Zeolithen behindert

wird. Eine quantitative Aussage wie stark die Sorptionskapazität des Zeolithen herabgesetzt wird ist nicht möglich, da der Beitrag des Salzes an der Wasseraufnahme des Komposits unbekannt ist.

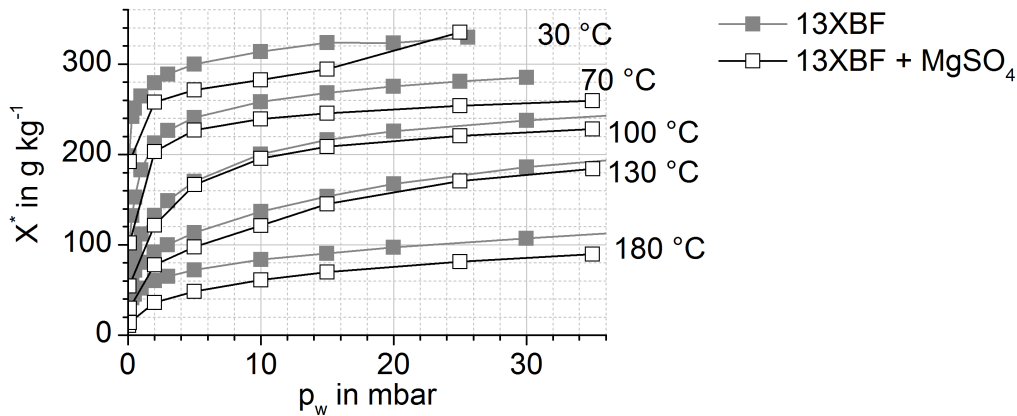


Abb. 5.6: Wasserdampfisothermen des Komposits aus binderfreiem Zeolith 13X und Magnesiumsulfat und des binderfreien Zeolith 13X

5.2.3 Porenanalyse

Die Ergebnisse der Voruntersuchungen und im Sorptionsanalysator haben gezeigt, dass die Sorptionskapazität des untersuchten Zeolithen durch das Einbringen der Salze reduziert wird. Beim Träger Tonmineral hingegen fand eine Hydratation des Salzes statt. Dies lässt vermuten, dass das Salz die Porenstruktur des Zeolithen negativ verändert. Der Frage, wie das Porensystem des Zeolithen durch das Salz beeinflusst wird, wurde mittels einer Porenanalyse nachgegangen. Die Untersuchungen wurden in Kooperation mit dem Institut für Technische Chemie der Universität Leipzig durchgeführt.

Um Informationen über das Porenvolumen und die Porenoberfläche der Probe zu erhalten wurde eine Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionsisotherme bei 77 K über einen relativen Druckbereich (p_{N_2}/p^0) von 0 bis 1 aufgenommen. Mit Hilfe der sogenannten t-Plot Methode (Lippens und Boer, 1965) lässt sich aus den aufgenommenen Isothermen das Mikroporenvolumen und die Mikroporenoberfläche abschätzen. Das Gesamtporenvolumen wurde nach der Gurvich-Regel (z. B. Lowell, 2010) aus dem adsorbierten Stickstoffvolumen bei einem Relativdruck von 0,995 bestimmt. Ausführliche Informationen zu den Berechnungsgleichungen der t-Plot-Methode und der Gurvich-Regel finden sich z. B. in Do (1998) und Lowell (2010).

Ergebnisse der Porenanalyse

Es wurde der binderfreie Zeolith 13X, zwei Komposite aus binderfreiem Zeolith 13X und Magnesiumsulfat mit einem Salzgehalt von 6 bzw. 10 Gew.-% und ein Komposit aus binderfreiem Zeolith 13X und Calciumchlorid mit einem Salzgehalt von 11 Gew.-% analysiert. In der Abbildung 5.7 (links) ist das adsorbierte Stickstoffvolumen für den binderfreien Zeolith 13X und für das Komposit aus binderfreiem Zeolith 13X und Magnesiumsulfat in Abhängigkeit vom Relativdruck aufgetragen. Die rechte Abbildung zeigt das adsorbierte Stickstoffvolumen in Abhängigkeit vom Relativdruck für den binderfreien Zeolith 13X und für das Komposit aus binderfreiem Zeolith 13X und Calciumchlorid. Das adsorbierte Stickstoffvolumen wird bei den Kompositen jeweils auf das Zeolithgewicht bezogen.

In der Tabelle 5.2 sind die Ergebnisse der Porenanalyse, das Gesamtporenvolumen (V_{ges}), das Mikroporenvolumen (V_{micro}) und die Mikroporenoberfläche (A_{micro}) der untersuchten Materialien, zusammengefasst.

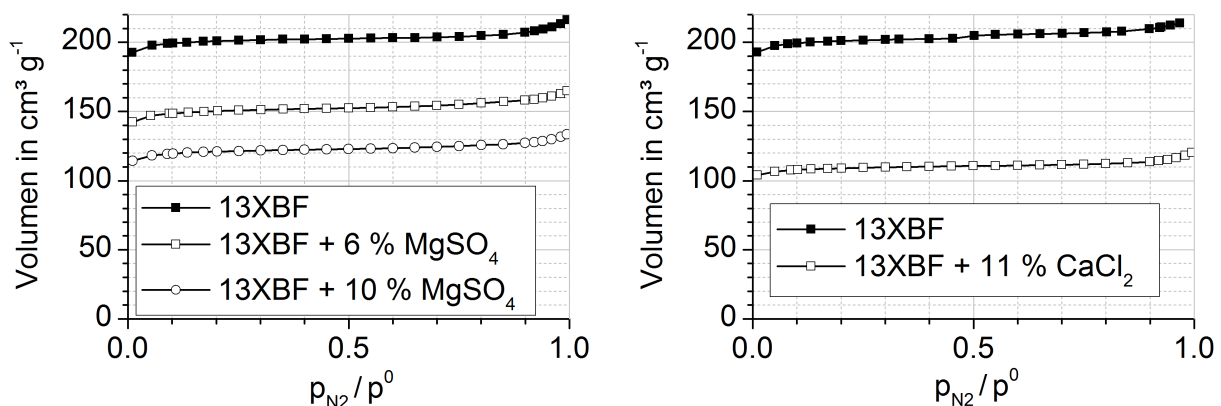


Abb. 5.7: Stickstoffadsorption an binderfreiem Zeolith 13X sowie an Kompositen aus binderfreiem Zeolith 13X und Magnesiumsulfat (links) und binderfreiem Zeolith 13X und Calciumchlorid (rechts)

Bei den Kompositen ist das adsorbierte Stickstoffvolumen deutlich geringer als beim reinen Zeolithen. Dies ist auf eine Reduzierung des Porenvolumens zurückzuführen. Das Gesamtporenvolumen, das bei dem binderfreien Zeolith 13X ein Volumen von $0,334 \text{ cm}^3/\text{g}$ einnimmt, nimmt mit zunehmendem Salzgehalt im Zeolithen ab. Bei einem Magnesiumsulfatgehalt von 6 Gew.-% wird das Porenvolumen um 28 %, bei einem Magnesiumsulfatgehalt von 10 Gew.-% um 36 %, bei einem Calciumchloridgehalt von 11 Gew.-% um 44 % reduziert. Die Abnahme des Gesamtporenvolumens wird maßgeblich durch eine Abnahme des Mikroporenvolumens (Abnahme um 30 % bis 53 %) verursacht. Das Meso- und Makroporenvolumen, das mit einem Wert von et-

wa $0,038 \text{ cm}^3/\text{g}$ einen nur geringen Anteil am Gesamtporenvolumen des binderfreien Zeolith 13X hat, wird durch das Salz nur geringfügig auf etwa $0,030 \text{ cm}^3/\text{g}$ reduziert.

Die Abnahme des Mikroporenvolumens ist deutlich höher, als das Volumen des eingebrachten Salzes. Beim Komposit aus binderfreiem Zeolith 13X und 6 Gew.-% Magnesiumsulfat würde bei einer gleichmäßigen Verteilung des Salzes auf der Mikroporenoberfläche das Mikroporenvolumen um $0,024 \text{ cm}^3/\text{g}$ abnehmen (Dichte des Magnesiumsulfats von $2,66 \text{ g}/\text{cm}^3$). Die tatsächliche Reduzierung des Mikroporenvolumens mit einem Wert von $0,088 \text{ cm}^3/\text{g}$ ist deutlich höher. Auch bei den zwei weiteren Kompositen ist die tatsächliche Mikroporenreduzierung um den Faktor 2,4 bis 2,8 höher als dies bei einer gleichmäßigen Verteilung zu erwarten wäre.

Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten ist, dass durch das Einbringen der Salze die Zugänglichkeit zu den Mikroporen blockiert wird und dadurch ein Teil der Adsorptionsplätze des Zeolithen nicht mehr für die Stickstoffadsorption verfügbar ist.

Tab. 5.2: Ergebnisse der Porenanalyse

Material	V_{ges} cm^3/g	V_{micro} cm^3/g	A_{micro} m^2/g
13XBF	0,334	0,296	602
13XBF + 6 Gew.-% MgSO_4	0,241	0,208	425
13XBF + 10 Gew.-% MgSO_4	0,213	0,182	370
13XBF + 11 Gew.-% CaCl_2	0,186	0,158	322

5.2.4 Diskussion der Ergebnisse

Das Sorptionsverhalten der Komposite aus dem aktiven Träger binderfreier Zeolith 13X und Salz unterscheidet sich erheblich von dem der Komposite aus dem passiven Träger Tonmineral und Salz. Bei Raumfeuchte wird durch das Einbringen der Salze keine oder nur eine sehr geringe Erhöhung der Sorptionskapazität erzielt.

In Wasserdampfatosphäre kann bei einem geringen Magnesiumsulfatgehalt im Zeolithen die auf die Zeolithmasse bezogene Sorptionskapazität gesteigert werden. Mit zunehmendem Salzgehalt nimmt die Sorptionskapazität jedoch ab und ist nur wenig höher als die des reinen Zeolithen.

Beim Komposit aus Zeolith und Calciumchlorid wird in Wasserdampfatosphäre eine im Vergleich zum reinen Zeolithen höhere Sorptionskapazität erzielt. Jedoch

bildet sich bei einem Salzgehalt von über 30 % eine Calciumchlorid-Lösung auf der Oberfläche des Komposits.

In einer Porenanalyse wurde untersucht, worauf die Abnahme der Sorptionskapazität bei geringer Feuchte zurückzuführen ist. Es zeigte sich, dass durch das Einbringen der Salze in den Zeolithen das Mikroporenvolumen und die spezifische Mikroporenoberfläche deutlich reduziert wurden. Das Meso- und Makroporenvolumen hingegen wurde durch das Salz kaum beeinflusst. Die Abnahme des Mikroporenvolumens ist deutlich höher als bei einer gleichmäßigen Verteilung der Salze in den Mikroporen zu erwarten wäre. Dies deutete darauf hin, dass die Salze die Zugänglichkeit der Mikroporen behindern. Die zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätze nehmen ab, so dass der Zeolith einen Teil seiner Sorptionskapazität verliert.

Bei einer hohen Luftfeuchte wird bei den Kompositen zum Teil eine höhere Sorptionskapazität erzielt als beim reinen Zeolithen. Gründe hierfür können sein, dass eine hohe Wasseraufnahme der Salze die reduzierte Sorptionskapazität des Zeolithen kompensiert oder dass zuvor blockierte Poren für die Adsorption zugänglich sind, da das Salz in eine flüssige Phase übergeht.

Die Ergebnisse zeigen, dass sich das Sorptionsverhalten der reinen Materialien nicht direkt auf das Sorptionsverhalten der Kompositmaterialien übertragen lässt. Durch eine Veränderung des Porensystems wird starker Einfluss auf die Sorptionskapazität des Trägers und damit auf die Sorptionskapazität des Komposits genommen. Die durchgeführten Untersuchungen geben damit einen wichtigen Hinweis auf die Komplexität des Sorptionsverhaltens der Komposite, die sich aus der Wechselwirkung zwischen dem Träger und dem eingebrachten Salz ergibt.

5.3 Experimentelle Untersuchungen im durchströmten Festbettreaktor

Das Sorptions- und Hydratationsgleichgewicht geben Auskunft über das Sorptionsgleichgewicht und die Sorptionskapazität des Speichermaterials. Eine Aussage darüber wie schnell sich das Gleichgewicht einstellt ist nicht möglich. Für die Auslegung eines thermochemischen Energiespeichers ist gerade die Kenntnis der Reaktionsgeschwindigkeit sehr wichtig, da sie die thermische Be- und Entladeleistung definiert. Um Informationen über das makroskopische Reaktionsverhalten der Speichermaterialien wie z. B. Reaktionsgeschwindigkeit, Reaktionswärme und Speicherdichte während der Adsorption zu erhalten, wurden experimentelle Untersuchungen in ei-

nem Labor-Festbettreaktor, der speziell für diese Untersuchungen konzipiert und realisiert wurde, durchgeführt.

5.3.1 Versuchsanlage und Messtechnik

Der für die experimentellen Untersuchungen entwickelte und realisierte Labor-Festbettreaktor ist in der Abbildung 5.8 schematisch dargestellt. Er besteht aus einer „Vorzone“ mit inerten Partikeln (Glaskugeln, Durchmesser 2 mm) und einer Messzone mit dem Speichermaterial. Die Vorzone dient zu einer Ausbildung des Temperatur- und Strömungsprofils der Luft, bevor es in die Messzone eintritt. Über eine Flanschverbindung mit Siebeinsatz werden beide Zonen luftdicht verbunden.

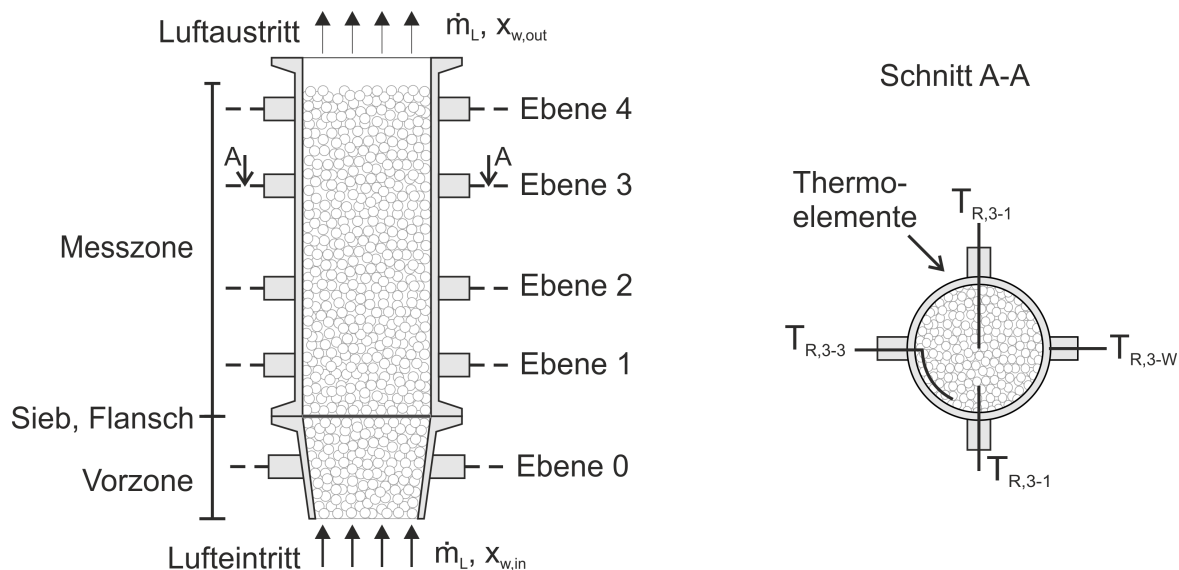


Abb. 5.8: Schematische Darstellung des Labor-Festbettreaktors, links: Radialschnitt, rechts: Querschnitt durch die Schnittebene A-A

Der Reaktor ist aus Edelstahl mit einer Wandstärke von 3 mm, einem Durchmesser von 50 mm und einer Länge von 140 mm. Das axiale und radiale Temperaturprofil im Festbett wird mit radial in den Reaktor eingeführten Thermoelementen in vier Ebenen gemessen (vgl. Abbildung 5.8, links). Die Ebenen eins bis vier befinden sich auf einer Höhe (ausgehend vom Siebboden) von $H_1 = 25$ mm, $H_2 = 55$ mm, $H_3 = 95$ mm und $H_4 = 125$ mm. Die Thermoelemente werden über druckdichte Durchgangsverschraubungen in den Reaktor eingeführt, so dass eine radiale Leckageströmung durch die Reaktorwand vermieden wird. Die radiale Verteilung der Thermoelemente in den jeweiligen Ebenen ist in Abbildung 5.8, rechts, exemplarisch für die Ebene 3 dargestellt. Die Festbetttemperatur wird an drei Stellen gemessen: in der Reaktormitte,

auf halber Radiuslänge und mit einem Partikeldurchmesser Abstand von der Reaktorwand. Zusätzlich befindet sich ein Thermoelement in der Reaktorwand zur Messung der Wandtemperatur. Die Temperatur der einströmenden Luft wird mittig in der Ebene 0 der inerten Schüttung gemessen.

Bei der Temperaturmessung können durch sogenannte „Wurzeffekte“ Messwert-Verfälschungen entstehen (Bauer, 2001, Henning, 2004). Der Wurzeffekt beruht auf einer Wärmeleitung innerhalb des Thermoelements zur messaktiven Spitze und ist umso ausgeprägter desto größer der Temperaturgradient entlang des Thermoelements ist. Für die Temperaturmessung im wandnahen Bereich der Schüttung, indem ein großer Temperaturgradient zu erwarten ist, wird das Thermoelement etwa 80° in Umfangsrichtung von der Durchgangsbohrung entfernt platziert (siehe Abbildung 5.8, rechts). Der Einfluss des Wurzeffekts kann so vermindert werden. Die Thermoelemente in der Reaktormitte und auf halbem Radius werden gerade zur Messstelle geführt. Hier ist der Einfluss des Wurzeffekts aufgrund des großen Messabstands (12,5 bzw. 25 Thermoelementdurchmesser) gering.

Zur Reduzierung der Wärmeverluste an die Umgebung ist der Reaktor mit 80 mm Mineralwolle wärmegeämmt. Zusätzlich kann über elektrische Heizbänder, die um die Reaktoraußenwand gewickelt sind, die Reaktorwand auf eine definierte Temperatur beheizt werden. Bei der Materialregeneration wird dadurch sichergestellt, dass eine homogene Festbetttemperatur erreicht wird.

Der für die experimentellen Untersuchungen verwendete Versuchsaufbau ist in Abbildung 5.9 schematisch abgebildet.

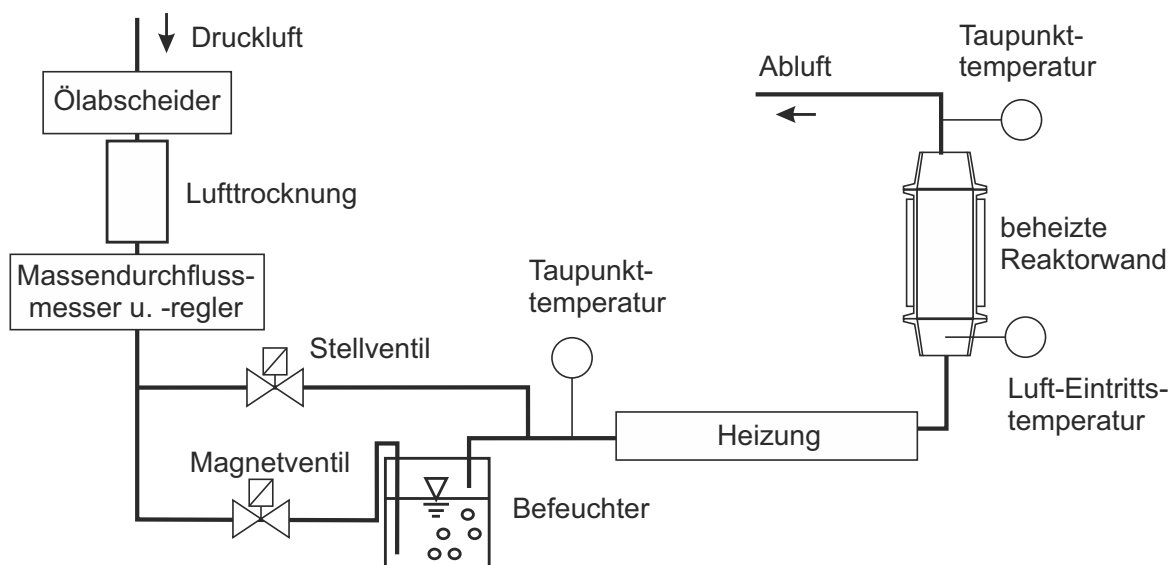


Abb. 5.9: Schema der Versuchsanlage für die Materialuntersuchungen im Festbett

Luft aus dem Druckluftnetz wird über einen Ölabscheider geleitet und in einer Lufttrocknungseinheit, die aus einer trockenen Zeolithschüttung besteht, auf eine Luftfeuchte von $< 2\%$ (bei 20 °C bzw. auf einen Wasserdampfpartialdruck von $p_w < 0,5\text{ mbar}$) getrocknet. Mit einem digitalen Massendurchflussmesser und -regler (Fa. Bronkhorst, El-Flow, Regelbereich bei Normbedingungen: $(0)\dots 0,16\dots 8\text{ m}^3/\text{h}$, Genauigkeit: $\pm 1,4\%$ bei einem Massenstrom von 1 kg/h) wird der Luftmassenstrom auf den geforderten Massendurchfluss geregelt.

Zur Einstellung des Wasserdampfgehalts der in den Reaktor einströmenden Luft wird der Luftstrom aufgeteilt. Ein Teilstrom wird über einen Befeuchter geleitet und ein Teilstrom über einen Bypass. Anschließend werden beide Luftströme wieder vermischt und der Taupunkt der Luft mit einem Taupunktsensor (EdgeTech Dew Master DS2, Messbereich bei 25 °C : $-40 \dots 95\text{ °C}$, maximale Taupunktdifferenz: 65 °C , Messgenauigkeit: $\pm 0,2\text{ K}$, Änderungsgeschwindigkeit der Taupunkttemperatur: $1,7\text{ K/min}$) gemessen. Über ein Stellventil wird der Luftmassenstrom durch den Bypass geregelt, so dass sich beim Mischen der Luftströme die geforderte Taupunkttemperatur einstellt. Soll keine Befeuchtung der Luft erfolgen, wird das Magnetventil zum Befeuchter geschlossen und der gesamte Luftstrom strömt über den Bypass.

Über eine elektrisch beheizte Rohrleitung wird der Luftstrom auf die gewünschte Lufteintrittstemperatur erwärmt und dem Reaktor zugeführt. Nach Verlassen des Reaktors wird mit einem zweiten Taupunktsensor gleicher Bauart die Taupunkttemperatur gemessen und die Luft anschließend in die Umgebung abgelassen.

Die Messung der Temperaturen in der Vorzone und im Reaktor erfolgt mit Mantel-Thermoelementen des Typs K ($\varnothing 1,0\text{ mm}$, Klasse 1, Fa. Rössel Messtechnik). Vor Versuchsbeginn wurden die Thermoelemente kalibriert. Es können Temperaturdifferenzen im Reaktor mit einer Messgenauigkeit von $\pm 0,3\text{ K}$ und Absoluttemperaturen mit einer Messgenauigkeit von $\pm 1,0\text{ K}$ gemessen werden. Die Messwerterfassung erfolgt alle 30 Sekunden mit einem PC gesteuerten Datenlogger (Agilent 34970A, Digitale Auflösung: 6,5 Stellen).

Die Umrechnung von der Taupunkttemperatur T_D auf den Wasserdampfpartialdruck p_w erfolgt mit der Magnus-Formel:

$$p_w = 6,112\text{ mbar} \exp\left(\frac{17,62 T_D}{241,12\text{ °C} + T_D}\right) \quad (5.2)$$

Die Umrechnung auf den Wasserdampfgehalt x_w erfolgt mit der idealen Gasgleichung:

$$x_w = \frac{R_L}{R_w} \frac{p_w}{p - p_w} \quad (5.3)$$

R_L und R_w sind die spezifischen Gaskonstanten der Luft und des Wasserdampfs und p der Gesamtdruck. Der Gesamtdruck wird in unmittelbarer Nähe der Taupunktsensoren mit Druckmessumformern (BD Sensor, DMP 331i, Messbereich 0...7 bar absolut, Genauigkeit: $\pm 0,2\%$ vom Messendwert) gemessen.

5.3.2 Versuchsdurchführung

Um vergleichbare Messergebnisse zu erhalten wurden die Versuche im Festbettreaktor für alle Speichermaterialien gleich durchgeführt. Das in den Reaktor eingefüllte Materialvolumen beträgt 250 ml und bedeckt damit gerade die Temperatursensoren in der vierten Ebene. Der Massenstrom der einströmenden Luft beträgt bei der Desorption und der Adsorption 1 kg/h.

Eine Untersuchung besteht aus drei aufeinanderfolgenden Phasen:

Phase 1: Desorption = Materialregeneration

Der in den Festbettreaktor einströmende Luftstrom wird im Befeuchter auf die geforderte Feuchte und über die elektrisch beheizte Rohrleitung auf die Desorptionstemperatur erwärmt. Um eine über den gesamten Reaktor einheitliche Desorptionstemperatur zu gewährleisten wird die Reaktorwand über die Heizbänder auf die Desorptionstemperatur beheizt. Die Materialregeneration ist abgeschlossen, sobald im gesamten Festbett die Desorptionstemperatur erreicht ist und kein Wasser mehr im Reaktor freigesetzt wird (Austrittsfeuchte der Luft ist gleich der Eintrittsfeuchte).

Phase 2: Abkühlung

Während der Abkühlung auf die Adsorptionstemperatur erfolgt keine Durchströmung des Festbetts. Die Abkühlung des Speichermaterials und des Reaktors beruhen allein auf Wärmeverlusten an die Umgebung. Um Reaktor und Speichermaterial auf die für die Adsorption gewünschte Eintrittstemperatur zu konditionieren, wird die Reaktorwand über die elektrischen Heizbänder auf die Adsorptionstemperatur beheizt. Absperrventile vor und hinter dem Reaktor ermöglichen eine nahezu hermetische Abdichtung des Reaktors und verhindern so eine unerwünschte Beladung der Speichermaterialien während der Abkühlphase.

Phase 3: Adsorption = Beladung

Der Luftstrom wird im Befeuchter auf die geforderte Feuchte befeuchtet, über die elektrisch beheizte Rohrleitung auf die Adsorptionstemperatur erwärmt und dem

Festbettreaktor zugeführt. Während der Adsorption erfolgt keine Beheizung der Reaktorwand, so dass kein zusätzlicher Wärmeeintrag in das Festbett über die Heizung erfolgt.

Die Regeneration der Speichermaterialien erfolgt bei einem Wasserdampfpartialdruck von 10 mbar und einer Temperatur von 180 °C ($T_{180}p_{10}$) bzw. von 130 °C ($T_{130}p_{10}$). Die Adsorption wird bei 30 °C und einem Wasserdampfpartialdruck von 5 mbar ($T_{30}p_5$), 15 mbar ($T_{30}p_{15}$) und 30 mbar ($T_{30}p_{30}$) durchgeführt. Bei einem Umgebungsdruck von 1 bar und einer Temperatur von 25 °C entsprechen 5 mbar einer relativen Feuchte von 16 %, 10 mbar von 32 %, 15 mbar von 47 % und 30 mbar von 95 %.

5.3.3 Bewertungsgrößen

Für eine vergleichende Bewertung der im Festbettreaktor untersuchten Materialien werden folgende Kenngrößen eingeführt:

Sorptionskapazität

Die in den Messungen erzielte Sorptionskapazität des Materials $\Delta x_{s,mes}$ berechnet sich aus der Wasseraufnahme des Materials $\Delta m_{w,mes}$ bezogen auf das Materialtrockengewicht m_0 :

$$\Delta x_{s,mes} = \frac{\Delta m_{w,mes}}{m_0} \quad (5.4)$$

Zur Ermittlung des Trockengewichts wird das Material in einem Trockenofen bei 180 °C und Raumfeuchte (etwa 50 % r. F. bei 22 °C) getrocknet und anschließend gewogen.

Die Wasseraufnahme des Materials wird entweder durch Wiegen des Materials vor und nach einer Adsorption bestimmt oder nach Gleichung 5.5 aus der Feuchtedifferenz $\Delta x_{w,mes}$ der ein- und ausströmenden Luft berechnet:

$$\Delta m_{w,mes} = \sum_{i=1}^N \dot{m}_{L,i} \Delta x_{w,i} \Delta t_i \quad (5.5)$$

In der Gleichung ist \dot{m}_L der Massenstrom der trockenen Luft und Δt das Messintervall von 30 Sekunden. Die Summation der Messwerte erfolgt über die Dauer der Adsorption ($i = 1$ bis N).

Volumetrische Speicherdichte

Die volumetrische Speicherdichte des Speichermaterials berechnet sich aus der während der Adsorption freigesetzten Wärme bezogen auf das Schüttvolumen des Speichermaterials V_R . Wird der Wärmestrom während eines Zeitschritts t_i als konstant angenommen, so kann die volumetrische Speicherdichte mit folgender Gleichung bestimmt werden:

$$q_{vol} = \frac{1}{V_R} \sum_{i=1}^N \dot{m}_{L,i} c_{p,L} \Delta T_{L,i} \Delta t_i \quad (5.6)$$

$$\approx \frac{1}{V_R} \zeta_{m,korr} \sum_{i=1}^N \dot{m}_{L,i} c_{p,L} (T_{R,4-1,i} - T_{L, \text{ein},i}) \Delta t_i$$

In der Gleichung ist ΔT_L die Temperaturdifferenz der ein- und ausströmenden Luft, $c_{p,L}$ die Wärmekapazität und \dot{m}_L der Massenstrom der Luft. Bei der Berechnung der Reaktionswärme wird die Annahme getroffen, dass die Temperaturdifferenz der Luft gleich der Temperaturdifferenz zwischen der einströmenden Luft $T_{L, \text{ein}}$ und der in der Rohrmitte der vierten Ebene gemessene Temperatur $T_{R,4-1}$ ist. Da die Geschwindigkeit der Luftströmung in der Reaktormitte geringer ist, als die mittlere Strömungsgeschwindigkeit, wird in Gleichung 5.6 ein Massenstrom-Korrekturwert $\zeta_{m,korr}$ eingeführt. Aus einer durchgeführten Strömungssimulation (s. Abschnitt 6) ergibt sich ein Korrekturwert von $\zeta_{m,korr} = 0,9$.

Bei der Berechnung der volumetrischen Speicherdichte werden Wärmeverluste, die während der Adsorption auftreten nicht berücksichtigt. Daher sind die im Folgenden angegebenen Speicherdichten niedriger als die bei einer adiabaten Reaktionsführung theoretisch erreichbaren Werte. Ein Vergleich der Speicherdichte der untersuchten Materialien ist aufgrund der einheitlichen Versuchsbedingung und Versuchsdurchführung jedoch möglich.

Relative Reaktionszeit

Die relative Reaktionszeit τ setzt die tatsächliche Reaktionszeit t_R zu einer Mindest-Reaktionszeit t_R^* in Beziehung:

$$\tau = \frac{t_R}{t_R^*} \quad (5.7)$$

Die tatsächliche Reaktionszeit wird aus den Messungen bestimmt und ist die Zeit, die benötigt wird bis die mittlere Feststoffbeladung des Speichermaterials 90 % der maximalen Beladung beträgt.

Die Mindest-Reaktionszeit ist die Zeit, die ein „idealer“ Sorbens benötigt, um die

gleiche Feststoffbeladung zu erzielen. Als idealer Sorbens wird ein Material mit unendlicher Reaktionsgeschwindigkeit bezeichnet, der den über den Luftstrom zugeführten Wasserdampf vollständig aufnimmt. Die Gleichgewichtsbeladung des idealen Sorbens entspricht der Gleichgewichtsbeladung des untersuchten Speichermaterials. Die Mindest-Reaktionszeit berechnet sich aus der zum Zeitpunkt t_R vom Material tatsächlich aufgenommenen Wassermenge $\Delta m_{w,t_R}$ und dem Wasserdampfstrom \dot{m}_w der dem Speichermaterial zugeführt wird:

$$t_R^* = \frac{\Delta m_{w,t_R}}{\dot{m}_w} \quad (5.8)$$

Die relative Reaktionszeit ist ein Maß dafür, welcher Anteil der über den Luftstrom zugeführten Wassermenge tatsächlich adsorbiert wird. Sie gibt damit wichtige Informationen zur Reaktionsgeschwindigkeit der Materialien an. Ein Wert von $\tau \approx 1$ indiziert eine sehr schnelle Reaktionsgeschwindigkeit der Materialien. Mit zunehmenden Werten von τ nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit ab.

Wenn eine aktive Befeuchtung des Luftstroms vorgenommen wird, ist ein Wert von $\tau \approx 1$ wichtig. Bei Werten von $\tau > 1$ wird der zugeführte Wasserdampf nicht vollständig vom Speichermaterial adsorbiert. Damit wird ein Teil der dem Prozess zugeführten Verdampfungsenergie über den Wasserdampfstrom ungenutzt in die Umgebung abgeführt.

Mittlere spezifische Adsorptionenthalpie

Die mittlere spezifische Adsorptionenthalpie $\Delta h_{ads,m}$ ist die während der Adsorption freigesetzte Enthalpie bezogen auf die adsorbierte Wassermenge:

$$\Delta h_{ads,m} = \frac{1}{\Delta x_s} \sum_{i=1}^N \Delta h_{ads,i} \Delta x_{s,i} \approx \sum_{i=1}^N c_{p,L} \frac{\Delta T_{L,i}}{\Delta x_{w,i}} \quad (5.9)$$

Aus der relativen Reaktionszeit und der mittleren spezifischen Reaktionsenthalpie kann eine mittlere thermische Leistung \dot{Q}_m der Adsorption berechnet werden:

$$\dot{Q}_m = \frac{\Delta h_{ads,m} \dot{m}_L x_w}{\tau} \quad (5.10)$$

5.3.4 Ergebnisse und Diskussion

Es wird zunächst am Beispiel einer Adsorptionsuntersuchung am binderfreien Zeolith 13X das charakteristische Verhalten der im Festbettreaktor durchgeführten Ver-

suche ausführlich erläutert. Anschließend werden die Ergebnisse der weiteren Adsorptionsuntersuchungen vorgestellt.

Adsorptionsuntersuchungen am binderfreien Zeolith 13X

Das Trockengewicht des in den Reaktor eingefüllten Zeolithen beträgt 182 g. Die Schüttdichte berechnet sich bei einem Reaktorvolumen von 250 ml zu 728 kg/m^3 .

Die Abbildung 5.10 zeigt die während der Adsorption gemessenen Festbetttemperaturen und den Wasserdampfpartialdruck der in den Reaktor ein- und aus dem Reaktor ausströmenden Luft. Die Adsorption erfolgt bei einer Lufteintrittstemperatur von 30°C und einem Wasserdampfpartialdruck von 15 mbar. Vor der Adsorption wurde das Material im Reaktor bei 180°C und 10 mbar Wasserdampfpartialdruck regeneriert.

Es sind die in der Reaktormitte und in Wandnähe der Ebene 1 bis 4 gemessenen Temperaturen sowie die Wandtemperatur in der Ebene 1 dargestellt. Die Bezeichnung und Position der Temperatursensoren sind in der Abbildung 5.10 schematisch dargestellt.

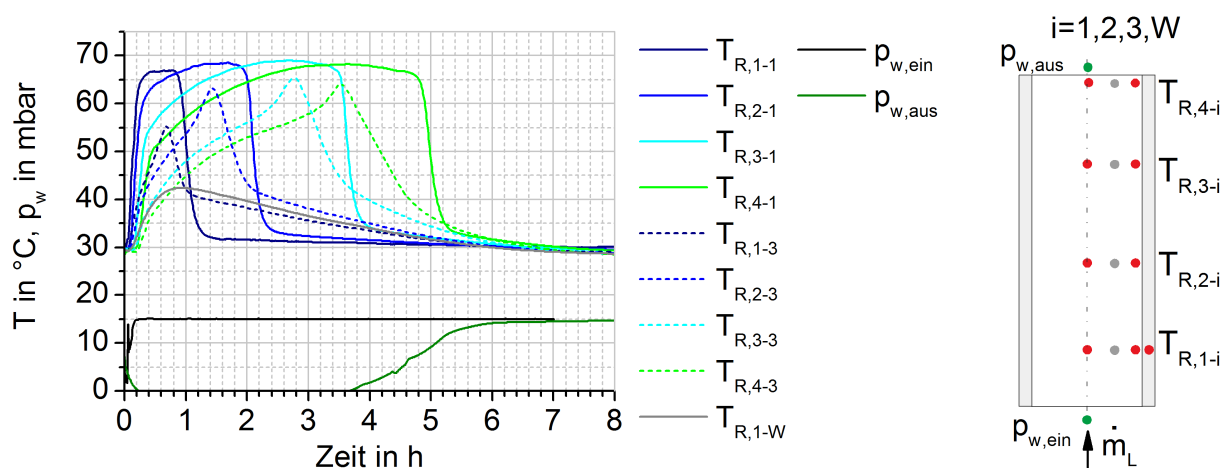


Abb. 5.10: Temperaturen $T_{R,i-1}$ und $T_{R,i-3}$ und Wasserdampfpartialdruck $p_{w,ein}$ und $p_{w,aus}$ während einer Adsorption bei $p_{w,ein} = 15 \text{ mbar}$ und $T_{L,ein} = 30^\circ\text{C}$ am binderfreien Zeolith 13X

Bei der Adsorption bilden sich Temperaturfronten aus, die in Strömungsrichtung durch den Reaktor wandern. In weniger als 15 Minuten steigt die Temperatur im gesamten Festbett an. In der Reaktormitte wird eine maximale Temperatur von etwa 68°C erreicht. Nach einer Stunde fällt die Temperatur in der ersten Ebene, nach 2, 3, 5 und 5 Stunden in den Ebenen zwei, drei und vier ab.

Die Temperaturen im wandnahen Bereich sind mit einer maximalen Festbetttemperatur von 62°C deutlich niedriger als in der Reaktormitte. Dies ist auf Wärmever-

luste über die Reaktorwand zurückzuführen. Auffallend ist, dass die Temperaturen in Wandnähe früher und langsamer abfallen als in der Reaktormitte. Grund hierfür ist, dass im wandnahen Bereich die Schüttungsporosität höher ist. Dies führt zu einer höheren Strömungsgeschwindigkeit der Luft (vgl. dazu auch Kapitel 6) und somit zu einem höheren Wasserdampfstrom. Die Adsorption im wandnahen Bereich ist daher eher beendet als in der Mitte des Reaktors.

Die langsamere Abkühlung des Speichermaterials in Wandnähe ist auf eine vergleichsweise hohe Wandtemperatur zurückzuführen. Aufgrund der hohen Wärmekapazität der Wand und der guten Wärmedämmung kühlt sich diese nur langsam ab.

Die Adsorption im Festbettreaktor unterteilt sich in drei Phasen. Diese werden am Temperaturverlauf der Messstelle $T_{R,4-3}$ (Temperatur im wandnahen Bereich der vierten Messebene), an dem die Phasen besonders gut zu erkennen sind, erläutert:

1. Materialerwärmung (Adsorption befindet sich stromaufwärts)

Im vorderen Bereich des Festbetts wird der über den Luftstrom zugeführte Wasserdampf vom Zeolithen adsorbiert und Wärme wird freigesetzt. Der warme, trockene Luftstrom erwärmt das stromabwärts liegende Speichermaterial, ohne dass dort eine Adsorption stattfindet.

2. Adsorption

Die Adsorptionsfront befindet sich im nahen Bereich des Sensors $T_{R,4-3}$. Die während der Adsorption freigesetzte Wärme führt zu einer weiteren Materialerwärmung und eine maximale Temperatur wird erreicht.

3. Materialabkühlung (Adsorption stromabwärts)

Die Adsorption im betrachteten Bereich ist abgeschlossen und die Adsorptionsfront wandert stromabwärts. Der Luftstrom kühlt das Speichermaterial ab.

In der Abbildung 5.10 sind zusätzlich zu den Temperaturverläufen die Wasserdampfpartialdruckverläufe der ein- und ausströmenden Luft dargestellt. Während der ersten 3,5 Stunden der Messung wird nahezu der gesamte Wasserdampf aus der Luft adsorbiert. Der Wasserdampfpartialdruck der austretenden Luft liegt mit unter 0,5 mbar unterhalb der Messauflösung des Taupunktsensors. Der Anstieg des Wasserdampfpartialdrucks am Austritt (Beginn der Durchbruchskurve) fällt zeitlich mit dem Temperaturabfall am Sensor $T_{R,4-3}$ zusammen. Der Wasserdampfpartialdruck

der austretenden Luft steigt innerhalb von 1,5 Stunden auf den Wasserdampfpartialdruck der einströmenden Luft an.

Insgesamt wird bei der Adsorption eine Wärme von 143 kJ freigesetzt. Bei einer Wasseraufnahme des Materials von 44,7 g berechnet sich die auf den Wasserdampf bezogene Adsorptionsenthalpie zu $\Delta h_{ads,m} = 3210 \text{ kJ/kg}$. Eine volumetrische Speicherdichte von $q_{vol} = 159 \text{ kWh/m}^3$ wird erzielt. Die hohe Adsorptionsgeschwindigkeit, die bereits an der steilen Durchbruchkurve zu erkennen ist, wird durch die niedrige relative Reaktionszeit von $\tau = 1,1$ belegt.

Durch eine Variation des Wasserdampfpartialdrucks der einströmenden Luft und der Regenerationstemperatur wurde der Einfluss dieser Parameter auf die Sorptionskapazität, Temperaturerhöhung und Speicherdichte der Speichermaterialien untersucht. In der Abbildung 5.11 ist die Temperatur an der Messstelle $T_{R,4-1}$ (mittige Temperatur der vierten Messebene) und der Wasserdampfpartialdruck der ein- und ausströmenden Luft der weiteren Adsorptionsuntersuchungen dargestellt. Die Lufteintrittstemperatur wurde während der Versuche konstant bei 30°C gehalten.

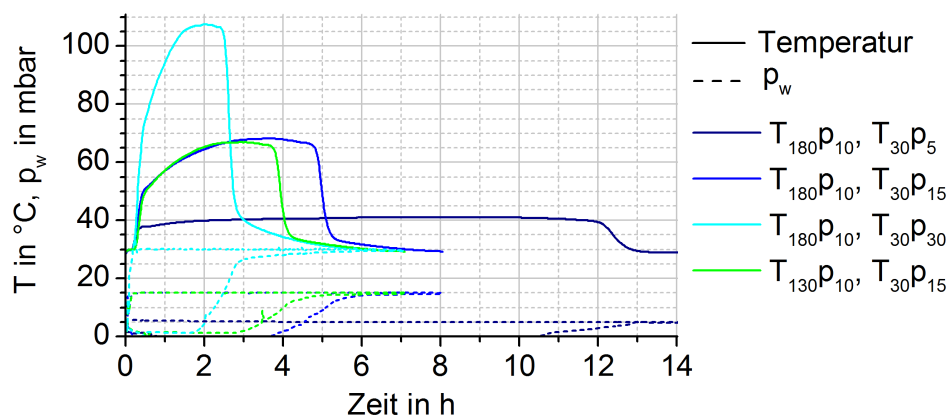


Abb. 5.11: Temperatur $T_{R,4-1}$ und Wasserdampfpartialdruck $p_{w, \text{ein}}$ und $p_{w, \text{aus}}$ während der Adsorptionsuntersuchungen am binderfreien Zeolith 13X

Die maximale Temperaturerhöhung und die thermische Leistung bei der Adsorption sind nahezu proportional zum zugeführten Wasserdampfstrom. Bei einem Wasserdampfpartialdruck von 5 mbar wird eine maximale Temperaturerhöhung von 11 K, bei einem Wasserdampfpartialdruck von 15 mbar von 38 K und bei einem Wasserdampfpartialdruck von 30 mbar von 78 K erzielt.

Eine Reduzierung der Regenerationstemperatur von 180°C auf 130°C bei konstant gehaltenem Wasserdampfpartialdruck von 10 mbar hat keinen signifikanten Einfluss auf die maximale Adsorptionstemperatur. Allerdings nimmt die Sorptionskapazi-

tät deutlich ab. Bei einer Adsorption bei 30 °C und 15 mbar Wasserdampfpartialdruck wird die Sorptionskapazität um 23 % von 247,9 g/kg auf 190,0 g/kg reduziert. Es wird weniger Wärme während der Adsorption freigesetzt und die volumetrische Speicherdichte nimmt um fast 26 % von 159 kWh/m³ auf 118 kWh/m³ ab.

Eine Übersicht über die Ergebnisse der durchgeführten Adsorptionsuntersuchungen ist in der Tabelle 5.3 zusammengefasst. Der Term ΔT_{max} bezeichnet die maximale Temperaturerhöhung an der Messstelle $T_{R,4-1}$.

Tab. 5.3: Ergebnisse der Adsorptionsuntersuchungen im Festbettreaktor: Speicherma-
terial: Binderfreier Zeolith 13X

Zyklus	ΔT_{max}	$\Delta x_{s,mes}$	q_{vol}	$\Delta h_{ads,m}$	τ	\dot{Q}_m
-	K	g/kg	kWh/m ³	kJ/kg	-	W
T_{180p10}, T_{30p5}	11,2	202,5	127,6	3146	1,08	2,5
T_{180p10}, T_{30p15}	38,3	247,9	159,3	3210	1,07	7,8
T_{180p10}, T_{30p30}	77,7	264,3	168,5	3184	1,15	14,6
T_{130p10}, T_{30p15}	37,0	186,4	117,5	3148	1,15	7,1

Adsorptionsuntersuchungen am Komposit aus binderfreiem Zeolith 13X und Magnesiumsulfat

In den Untersuchungen zur Bestimmung des Sorptionsgleichgewichts hat sich gezeigt, dass die Sorptionskapazität des Zeolithen durch das Einbringen von Magnesiumsulfat herabgesetzt wird. Um den Einfluss des Salzes im Träger Zeolith auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die Reaktionswärme zu ermitteln, wurden Adsorptionsuntersuchungen am Komposit aus binderfreiem Zeolith 13X und Magnesiumsulfat (Salzgehalt von 10 Gew.-%) im Festbettreaktor durchgeführt. Das Trockengewicht des in den Reaktor eingefüllten Komposits beträgt 203,0 g und die Schüttdichte 812 kg/m³.

In der Abbildung 5.12 links, sind die Festbetttemperaturen in der Reaktormitte und der Wasserdampfpartialdruck der Luft am Reaktorein- und austritt während der Adsorption für das Komposit (durchgezogene Linien) und für den Zeolithen (gestrichelte Linien) dargestellt. Die Adsorption wurde bei einer Luft Eintrittstemperatur von 30 °C und einem Wasserdampfpartialdruck von 15 mbar durchgeführt. Die vorangegangene Desorption erfolgte bei 180 °C und 10 mbar Wasserdampfpartialdruck.

Wie beim Zeolithen bildet sich auch bei der Adsorption des Komposits eine Temperaturfront aus, die in Strömungsrichtung durch den Reaktor wandert. Im Vergleich

zum Zeolithen wird mit einer maximalen Temperatur von $71,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine höhere Temperatur im Festbett erreicht. Der Temperaturabfall und auch die Durchbruchskurve des Wasserdampfpartialdrucks beginnen jedoch früher. Zurückzuführen ist dies auf eine geringere Wasseraufnahme des Komposits im Vergleich zum Zeolithen. Die Sorptionskapazität nimmt um mehr als 20% ab.

Während der Adsorption wird eine Wärme von $133,3\text{ kJ}$ frei. Dies ist eine Reduktion um fast 7% im Vergleich zum Zeolithen. Die mittlere auf den adsorbierten Wasserdampf bezogene Reaktionsenthalpie ist jedoch mit einem Wert von $\Delta h_{ads,m} = 3403\text{ kJ/kg}$ um 6% höher als beim Zeolithen.

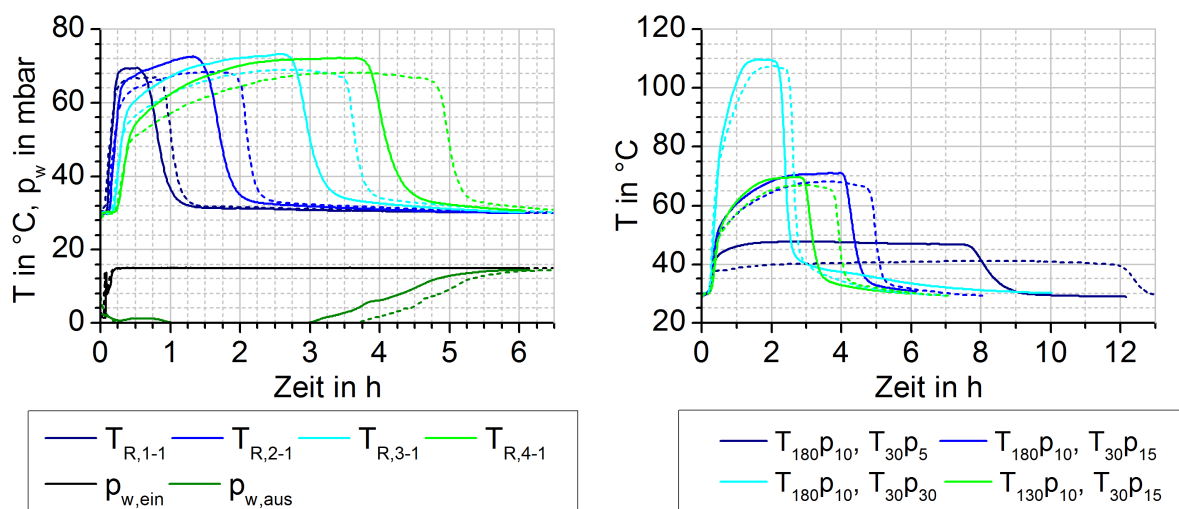


Abb. 5.12: Festbetttemperaturen $T_{R,1-1} \dots T_{R,4-1}$ und Wasserdampfpartialdruck der Luft $p_{w, ein}$ und $p_{w, aus}$ während einer Adsorption bei $p_{w, ein} = 15\text{ mbar}$ und $T_{L, ein} = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ (links) und Festbetttemperatur $T_{R,4-1}$ für weitere Adsorptionsuntersuchungen (rechts).
Durchgezogene Linien: Binderfreier Zeolith 13X + MgSO_4 ;
gestrichelte Linien: Binderfreier Zeolith 13X

In der rechten Abbildung 5.12 ist die Temperatur $T_{R,4-1}$ für weitere Adsorptionsuntersuchungen dargestellt. Die durchgezogenen Linien zeigen die Ergebnisse für das Komposit, die gestrichelten Linien die für den Zeolithen. Die maximalen Festbetttemperaturen sind für alle durchgeführten Versuche höher als beim Zeolithen, der Temperaturabfall beginnt jedoch früher. Die hohen Festbetttemperaturen werden durch eine höhere Hydratationsenthalpie des Magnesiumsulfats hervorgerufen. Bei der Adsorptionsuntersuchung bei 5 mbar Wasserdampfpartialdruck wird dadurch trotz der geringeren Wasseraufnahme eine höhere volumetrische Speicherdichte erzielt.

Ein interessantes Reaktionsverhalten zeigt die Adsorptionsuntersuchung bei einem

Wasserdampfpartialdruck von 30 mbar. Nach einem anfänglich sehr schnellen Temperaturabfall auf 40 °C, wird über einen relativ langen Zeitraum von 3 Stunden eine geringe Temperaturerhöhung von etwa 5 K aufrecht gehalten. Insgesamt wird bei der Adsorption eine Wärme von 160 kJ im Reaktor frei, 10 % mehr als beim Zeolithen unter gleichen Adsorptionsbedingungen. Die insbesondere zum Ende hin sehr langsam ablaufende Reaktion drückt sich in der relativen Reaktionszeit von 1,48 aus, die deutlich höher ist als beim Zeolithen. Die mittlere thermische Leistung der Adsorption ist beim Komposit daher niedriger als beim Zeolithen.

Eine Übersicht über die Ergebnisse der durchgeführten Adsorptionsuntersuchungen ist in der Tabelle 5.4 zusammengefasst.

Tab. 5.4: Ergebnisse der Adsorptionsuntersuchung im Festbettreaktor; Speichermaterial: Komposit aus binderfreiem Zeolith 13X und Magnesiumsulfat

Zyklus	ΔT_{max}	$\Delta x_{s,mes}$	q_{vol}	$\Delta h_{ads,m}$	τ	\dot{Q}_m
-	K	g/kg	kWh/m ³	kJ/kg	-	W
T_{180p10}, T_{30p5}	17,7	167,2	131,6	3489	1,12	2,7
T_{180p10}, T_{30p15}	41,1	193,1	148,1	3403	1,10	8,0
T_{180p10}, T_{30p30}	80,1	252,9	177,6	3115	1,48	12,1
T_{130p10}, T_{30p15}	39,7	137,8	102,1	3287	1,15	7,4

Adsorptionsuntersuchungen am Komposit aus binderfreiem Zeolith 13X und Calciumchlorid

Beim Komposit aus binderfreiem Zeolith 13X und Calciumchlorid zeigte sich in den Voruntersuchungen bei hoher Feuchte eine höhere Wasseraufnahme als beim reinen Zeolithen. Bei geringer Feuchte hingegen war die Wasseraufnahme in der gleichen Größenordnung wie beim reinen Zeolithen. Im Festbettreaktor wurde das Adsorptionsverhalten des Komposits aus binderfreiem Zeolith 13X und Calciumchlorid (Salzgehalt von 11 Gew.-%) insbesondere hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeit und der Reaktionswärme, näher untersucht. Das Trockengewicht des in den Reaktor eingefüllten Komposits beträgt 204,9 g und die Schüttdichte 820 kg/m³.

In der Abbildung 5.13 links sind die Festbetttemperaturen in der Reaktormitte und der Wasserdampfpartialdruck der Luft am Ein- und Austritt des Reaktors für eine Adsorption bei einer Luft Eintrittstemperatur von 30 °C und einem Wasserdampfpartialdruck von 15 mbar aufgetragen. Die vorangegangene Desorption wurde bei 180 °C und einem Wasserdampfpartialdruck von 10 mbar durchgeführt. Die durch-

gezogenen Linien zeigen die Ergebnisse für das Komposit, die gestrichelten Linie für den Zeolithen.

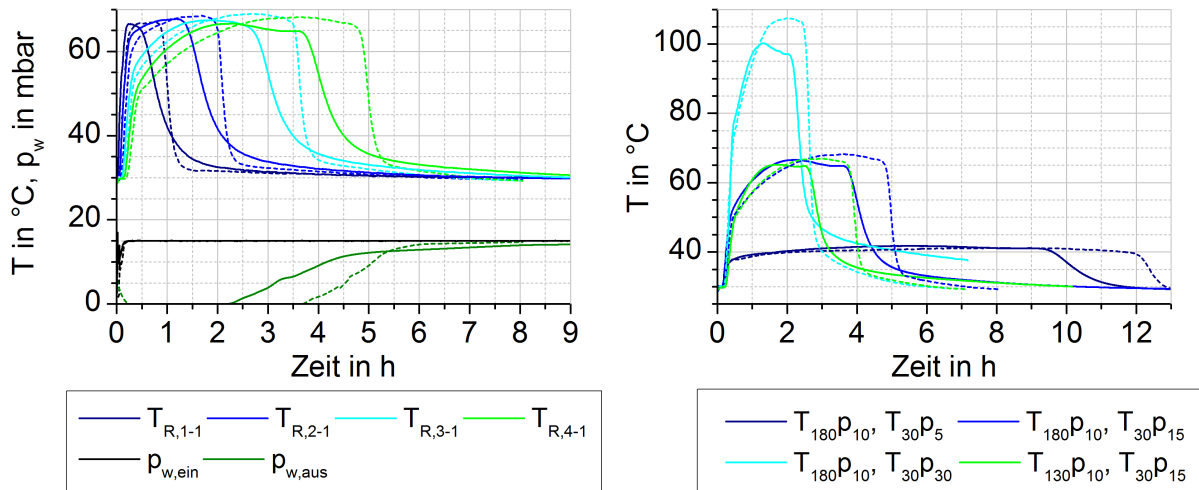


Abb. 5.13: Festbetttemperaturen $T_{R,1-1} \dots T_{R,4-1}$ und Wasserdampfpartialdruck der Luft $p_{w,ein}$ und $p_{w,aus}$ während einer Adsorption bei $p_{w,ein} = 15 \text{ mbar}$ und $T_{L,ein} = 30^{\circ}\text{C}$ (links) und Festbetttemperatur $T_{R,4-1}$ für weitere Adsorptionsuntersuchungen (rechts).

Durchgezogene Linien: Binderfreier Zeolith 13X + CaCl_2 ;

gestrichelte Linien: Binderfreier Zeolith 13X

Charakteristisch sind auch bei diesem Komposit die sich bei der Adsorption ausbildenden Temperaturfronten. Die maximale Temperaturerhöhung, die während der Adsorption erzielt wird, ist beim Komposit und Zeolithen etwa gleich hoch. Der Temperaturabfall beginnt beim Komposit früher, verläuft jedoch langsamer als beim Zeolithen. Dies ist auf einen früheren Beginn der Durchbruchkurve zurückzuführen. Diese beginnt beim Komposit bereits 2 Stunden nach Beginn der Adsorption, während beim Zeolithen der Durchbruch erst nach 3,7 Stunden beginnt. Nach sechs Stunden ist die Adsorption beim Zeolithen abgeschlossen. Beim Komposit findet auch nach 8 Stunden noch eine geringe Wasseraufnahme statt. Der freigesetzte Wärmestrom ist jedoch sehr gering und führt nur zu einer geringen Temperaturerhöhung im Festbett von $< 3 \text{ K}$.

Die innerhalb der Versuchszeit aufgenommene Wassermenge des Komposits beträgt $40,2 \text{ g}$ und liegt damit unterhalb der Wasseraufnahme des Zeolithen von $44,7 \text{ g}$. Da die Adsorptionsenthalpie beider Materialien etwa gleich groß ist, wird bei der Adsorption des Komposits weniger Wärme frei. Die volumetrische Speicherdichte reduziert sich gegenüber dem Zeolithen um 25% und beträgt $q_{vol} = 139,7 \text{ kWh/m}^3$. Zusätzlich ist aufgrund der langsameren Adsorptionsgeschwindigkeit die mittlere

thermische Leistung mit einem Wert von 5,1 W um 35 % geringer als beim Zeolithen mit einem Wert von 7,8 W.

In der rechten Abbildung 5.13 ist für weitere Adsorptionsuntersuchungen die Temperatur $T_{R,4-1}$ für das Komposit (durchgezogene Linien) und für den Zeolithen (gestrichelte Linien) abgebildet. In den durchgeführten Untersuchungen ist die Wasseraufnahme des Komposits geringer als die des Zeolithen. Dadurch beginnt auch der Temperaturabfall im Reaktor früher. Eine Ausnahme bildet die Adsorptionsuntersuchung, die bei einem Wasserdampfpartialdruck von 30 mbar durchgeführt wurde. Hier zeigt sich ein ähnliches Verhalten wie beim Komposit aus Zeolith und Magnesiumsulfat. Nach einem anfänglichen sehr schnellen Temperaturabfall von 100 °C auf 50 °C innerhalb von 40 Minuten, fällt die Festbetttemperatur nur noch sehr langsam ab. Über einen Zeitraum von 4 Stunden sinkt die Temperatur $T_{R,4-1}$ nur um 12 K auf 38 °C ab. Nach sieben Stunden wurde die Adsorption abgebrochen, da bei der hohen Luftfeuchtigkeit die Gefahr besteht, dass das Calciumchlorid in Lösung geht. Bei der Entnahme des Materials aus dem Reaktor zeigte sich, dass sich bereits nach dieser Zeit im unteren Festbettbereich eine Calciumchlorid-Lösung auf der Materialoberfläche gebildet hatte. Die während der Adsorptionszeit von 7 h freigesetzte Wärme beträgt 161,0 kJ und liegt damit um 6 % höher, als die vom Zeolithen unter gleichen Versuchsbedingungen freigesetzte Wärme.

In der Tabelle 5.5 sind die Ergebnisse der Adsorptionsuntersuchung zusammengefasst.

Tab. 5.5: Ergebnisse der Adsorptionsuntersuchungen im Festbettreaktor; Speichermaterial: Komposit aus binderfreiem Zeolith 13X und Calciumchlorid.

Zyklus	ΔT_{max}	$\Delta x_{s,mes}$	q_{vol}	$\Delta h_{ads,m}$	τ	\dot{Q}_m
-	K	g/kg	kWh/m ³	kJ/kg	-	W
T_{180p10}, T_{30p5}	11,8	137,5	105,3	3363	1,13	2,5
T_{180p10}, T_{30p15}	36,6	195,9	139,7	3132	1,59	5,1
T_{180p10}, T_{30p30}^*	70,2	269,4	178,6	2917	2,05	7,5
T_{130p10}, T_{30p15}	35,2	140,2	97,3	3049	2,0	4,0

* Versuchsabbruch nach 7 h

Adsorptionsuntersuchungen am Tonmineral

Um das Reaktionsverhalten des Salzes ohne den Einfluss der Adsorption des Zeolithen zu betrachten, wurden Komposite aus Tonmineral und Salz im Festbettreaktor untersucht. Da das Tonmineral in einem geringen Umfang Wasser adsorbiert,

wurden zunächst die Adsorptionsuntersuchungen am reinen Tonmineral durchgeführt.

In den durchgeführten Adsorptionsuntersuchungen lag die Wasseraufnahme zwischen 25 g/kg und 50 g/kg. Der Temperaturanstieg zu Beginn der Adsorption ist sehr hoch: 19,5 K bei 5 mbar, 41,8 K bei 15 mbar und 85,5 K bei 30 mbar (vgl. auch Abbildung 5.14). Die mittlere Adsorptionsenthalpie ist mit Werten von 2300 kJ/kg bis 3000 kJ/kg jedoch vergleichsweise gering. Die in den Untersuchungen erzielte volumetrische Speicherdichte des Tonminerals lag zwischen 5 kWh/m³ und 9 kWh/m³.

Adsorptionsuntersuchungen am Komposit aus Tonmineral und Magnesiumsulfat

Der Salzgehalt des untersuchten Komposits betrug 34 Gew.-%. Es wurde eine Materialmenge von 131,8 g in den Reaktor eingefüllt. Die Schüttdichte des Komposits berechnet sich damit zu 527 kg/m³.

Die Abbildung 5.14 links, zeigt die Festbetttemperatur in der Reaktormitte für die vier Messebenen und den Wasserdampfpartialdruck der Luft am Reaktorein- und -austritt. Die Adsorption wurde bei einer Lufteintrittstemperatur von 30 °C und einem Wasserdampfpartialdruck von 15 mbar durchgeführt. Die vorangegangene Desorption wurde bei 180 °C und einem Wasserdampfpartialdruck von 10 mbar durchgeführt. Die durchgezogenen Linien stellen die Messergebnisse des Komposits dar, die gestrichelten Linien die des Tonminerals.

Während der Adsorption bilden sich Temperaturfronten im Reaktor aus, die jedoch nicht so deutlich ausgeprägt sind wie beim Zeolithen. Der Temperaturabfall verläuft wesentlich langsamer, was auf eine geringe Adsorptionsgeschwindigkeit hindeutet.

Die maximale Temperatur im Festbett ist beim Komposit niedriger als beim Tonmineral. Durch die höhere Wasseraufnahme wird jedoch insgesamt mehr Wärme freigesetzt und die hohen Temperaturen werden länger aufrechterhalten. Die volumetrische Speicherdichte ist mit einem Wert von 28,2 kWh/m³ um einen Faktor von mehr als drei höher als beim Tonmineral.

In der Abbildung 5.14 rechts, ist die Temperatur $T_{R,4-1}$ für weitere Adsorptionsuntersuchungen dargestellt. Der Einfluss des Salzes auf die Wärmefreisetzung ist bei dem Versuch, der bei einem Wasserdampfpartialdruck von 30 mbar durchgeführt worden ist, besonders gut zu erkennen. Zu Beginn wird ein kurzer Temperaturpeak von fast 100 °C im Festbett erreicht, jedoch nur sehr kurz aufrecht gehalten. Die Temperatur fällt sehr schnell, innerhalb von nur 30 Minuten um 55 K, auf 45 °C ab. Daran schließt sich ein Temperaturplateau an, in dem die Temperatur im Festbett

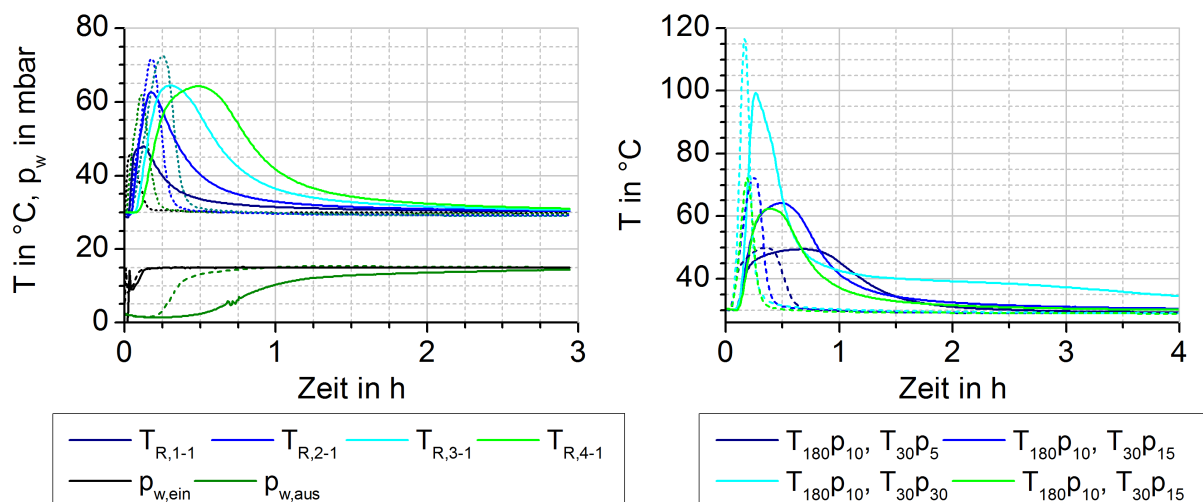


Abb. 5.14: Festbetttemperaturen $T_{R,1-1} \dots T_{R,4-1}$ und Wasserdampfpartialdruck der Luft $p_{w,ein}$ und $p_{w,aus}$ während einer Adsorption bei $p_{w,ein} = 15 \text{ mbar}$ und $T_{L,ein} = 30^{\circ}\text{C}$ (links) und Festbetttemperatur $T_{R,4-1}$ für weitere Adsorptionsuntersuchungen (rechts).
Durchgezogene Linien: Tonmineral + MgSO_4
Gestrichelte Linien: Tonmineral

nur sehr langsam abfällt. Innerhalb von sechs Stunden sinkt die Temperatur nur um weitere 13 K auf 32°C ab.

Der hohe Temperaturanstieg zu Beginn ist auf eine Adsorption des Trägermaterials bei gleichzeitig schneller Hydratation des Salzes zurückzuführen. Der sich daran anschließende Temperaturabfall ist auf eine Gleichgewichtslimitierung zurückzuführen. Die metastabile Zwischenstufe des Tetrahydrats bildet sich erst bei Temperaturen unterhalb von 54°C , das Hexahydrat erst bei Temperaturen unterhalb von 47°C (s. Abbildung 3.2). Zusätzlich ist zu erwarten, dass langsame Diffusionsprozesse des Wasserdampfs durch die Hydratschicht des Magnesiumsulfats die Reaktionsgeschwindigkeit und Wärmefreisetzung limitieren.

Die langsame Reaktionsgeschwindigkeit des Materials drückt sich in den hohen Werten der relativen Reaktionszeit von 1,4 bis über 5 aus. Die mittlere thermische Leistung der Reaktion erreicht damit nur Werte um die 2 bis 3 W.

In der Tabelle 5.6 sind die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen zusammengefasst.

Tab. 5.6: Ergebnisse der Adsorptionsuntersuchungen im Festbettreaktor; Speichermaterial: Komposit aus Tonmineral und Magnesiumsulfat

Zyklus	ΔT_{max}	$\Delta x_{s,mes}$	q_{vol}	$\Delta h_{ads,m}$	τ	\dot{Q}_m
-	K	g/kg	kWh/m ³	kJ/kg	-	W
$T_{180p_{10}}, T_{30p_5}$	19,5	45,1	20,4	3092	1,44	1,8
$T_{180p_{10}}, T_{30p_{15}}$	34,2	70,7	28,2	2729	2,82	2,5
$T_{180p_{10}}, T_{30p_{30}}$	68,8	150,9	57,0	2578	5,10	2,7
$T_{130p_{10}}, T_{30p_{15}}$	32,1	59,1	21,3	2461	4,07	1,6

Adsorptionsuntersuchungen am Komposit aus Tonmineral und Calciumchlorid

Der Salzgehalt des Komposits betrug 23 Gew.-%. Die in den Reaktor eingefüllte Materialmenge (Schüttdichte $\rho_{eff} = 455 \text{ kg/m}^3$) beträgt 113,1 g.

In der Abbildung 5.15 links, ist die Festbetttemperatur in der Reaktormitte für die vier Messebenen und der Wasserdampfpartialdruck der Luft am Reaktorein- und -austritt dargestellt. Die Adsorption wurde bei einer Lufteintrittstemperatur von 30 °C und einem Wasserdampfpartialdruck von 15 mbar durchgeführt. Die vorangegangene Desorption wurde bei 180 °C und einem Wasserdampfpartialdruck von 10 mbar durchgeführt. Die durchgezogenen Linien stellen die Messergebnisse des Komposits dar, die gestrichelten Linien die des Tonminerals.

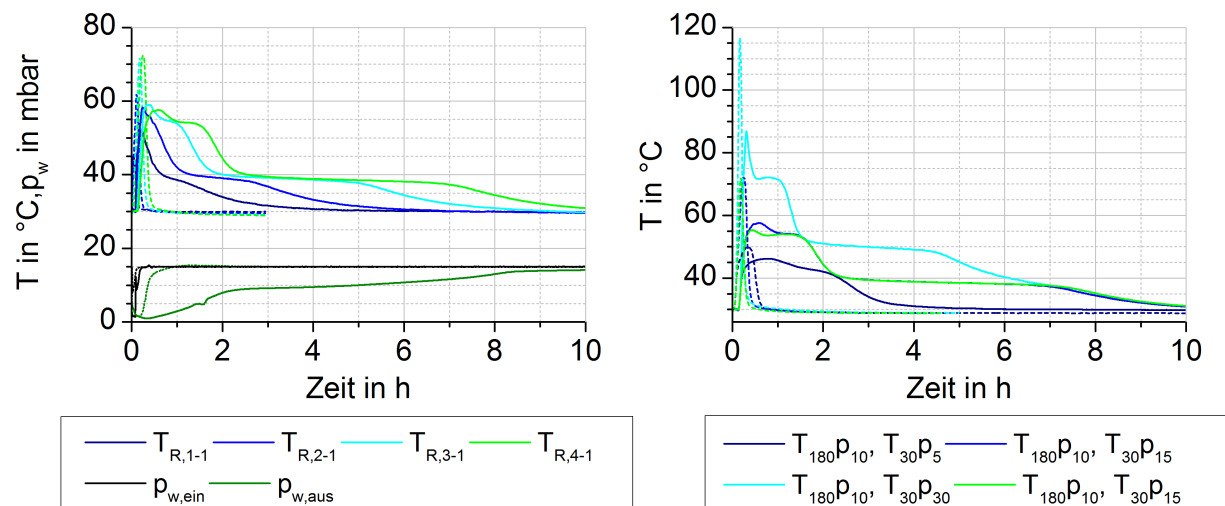


Abb. 5.15: Festbetttemperaturen $T_{R,1-1} \dots T_{R,4-1}$ und Wasserdampfpartialdruck der Luft $p_{w,ein}$ und $p_{w,aus}$ während einer Adsorption bei $p_{w,ein} = 15 \text{ mbar}$ und $T_{L,ein} = 30 \text{ °C}$ (links) und Festbetttemperatur $T_{R,4-1}$ für weitere Adsorptionsuntersuchungen (rechts).

Durchgezogene Linien: Tonmineral + CaCl₂;

Gestrichelte Linien: Tonmineral

Zu Beginn wird ein Temperaturanstieg im Festbett von 30 K erzielt. Im Vergleich zum Komposit aus Tonmineral und Magnesiumsulfat wird die Temperatur länger aufrecht gehalten. Erst nach 1,5 Stunden fällt die Temperatur $T_{R,4-1}$ langsam (innerhalb einer Stunde) auf 40 °C ab. Über fast 4 Stunden bleibt die Temperatur auf diesem Temperaturniveau nahezu konstant. Anschließend fällt sie innerhalb von 3 Stunden auf die Temperatur der einströmenden Luft ab.

Der Wasserdampfpartialdruck der ausströmenden Luft steigt bereits nach etwa 30 Minuten an. Nach einem anfänglichen etwas steileren Anstieg auf 9 mbar innerhalb von 2,5 Stunden, wird der Verlauf flacher. Innerhalb weiterer 3,5 Stunden steigt der Wasserdampfpartialdruck um weitere 3 mbar auf 11 mbar an. Nach weiteren 2 Stunden ist die Adsorption abgeschlossen und der Wasserdampfpartialdruck ist auf den Wert der einströmenden Luft von 15 mbar angestiegen.

Wie bereits für das Komposit aus Tonmineral und Magnesiumsulfat erläutert, ist der stufenförmige Temperaturabfall auf unterschiedliche Hydratstufen des Calciumchlorids zurückzuführen. Eine Hydratation zum Tetrahydrat ist erst bei Temperaturen unterhalb von 45 °C, eine Hydratation zum Dihydrat erst bei Temperaturen unterhalb von 35 °C möglich (vgl. Abbildung 3.2).

Die rechte Abbildung zeigt den Temperaturverlauf an der Stelle $T_{R,4-1}$ für weitere Adsorptionsuntersuchungen. Der stufenförmige Verlauf der Hydratation ist auch bei der Adsorption, die bei einem Wasserdampfpartialdruck von 30 mbar durchgeführt wurde, gut zu erkennen. Die erste Temperaturstufe tritt bei 72 °C, die zweite bei etwa 50 °C auf. Auch hier sind die Temperaturstufen auf unterschiedliche Hydratstufen des Calciumchlorids zurückzuführen. Eine Hydratation zum Dihydrat ist ab Temperaturen unterhalb von 96 °C möglich, zum Tetrahydrat unterhalb von 56 °C und zum Hexahydrat unterhalb von 44 °C möglich.

Eine Absenkung der Desorptionstemperatur von 180 °C auf 130 °C hat nahezu keinen Einfluss auf das Adsorptionsverhalten. Die Temperaturkurven der Adsorption bei 15 mbar und 30 °C liegen bei einer vorangegangenen Desorption bei 180 °C und 130 °C nahezu aufeinander. Die volumetrische Speicherdichte kann bei einer Reduktion der Desorptionstemperatur von 180 °C auf 130 °C nahezu beibehalten werden. Gegenüber dem reinen Tonmineral wird durch das Einbringen des Calciumchlorids die Speicherdichte erheblich gesteigert. Bei einem Wasserdampfpartialdruck der einströmenden Luft von 15 mbar wird eine volumetrische Speicherdichte von etwa 90 kWh/m³ erreicht, bei 30 mbar sogar von über 130 kWh/m³. Bei dem hohen Wasserdampfpartialdruck von 30 mbar geht das Calciumchlorid in Lösung und es bildet sich eine Calciumchlorid-Lösung auf der Oberfläche des Komposits. Aus diesem

Grund wurde der Versuch nach 7 h abgebrochen. Die hohen relativen Reaktionszeiten mit Werten von über zwei deuten auf eine langsame Reaktionsgeschwindigkeit hin. Dies führt auch zu geringen mittleren thermischen Leistungen mit Werten zwischen 0,6 W und 5,6 W.

Die Tabelle 5.7 fasst die Ergebnisse zusammen.

Tab. 5.7: Ergebnisse der Adsorptionsuntersuchung im Festbettreaktor; Speichermaterial: Komposit aus Tonmineral und Calciumchlorid

Zyklus	ΔT_{max}	$\Delta x_{s,mes}$	q_{vol}	$\Delta h_{R,m}$	τ	\dot{Q}_m
-	K	g/kg	kWh/m ³	kJ/kg	-	W
T_{180p10}, T_{30p5}	16,2	133,4	37,2	2219	3,35	0,6
T_{180p10}, T_{30p15}	27,5	290,8	92,8	2541	2,14	3,1
T_{180p10}, T_{30p30}^*	55,8	434,4	133,5	2445	2,30	5,6
T_{130p10}, T_{30p15}	25,0	284,0	89,7	2512	2,15	3,0

* Abbruch nach 7 h

Zusammenfassende Übersicht der Ergebnisse der Adsorptionsuntersuchungen

In Abbildung 5.16 sind die Ergebnisse der Adsorptionsuntersuchungen für die untersuchten Materialien zusammengefasst. Aufgetragen ist der Kehrwert der relativen Reaktionszeit (τ^{-1} , links) und die mittlere Temperaturerhöhung während der Adsorption (ΔT_m , rechts) über der volumetrischen Speicherdichte der Materialien. Die mittlere Temperaturerhöhung wurde mit folgender Gleichung berechnet:

$$\Delta T_m = \frac{\dot{Q}_m}{\dot{m} c_{p,L}} \quad (5.11)$$

Für alle untersuchten Speichermaterialien nimmt die volumetrische Speicherdichte mit zunehmendem Wasserdampfgehalt zu. Besonders groß ist der Einfluss des Wasserdampfgehalts der Luft auf die volumetrische Speicherdichte der Komposite aus Tonmineral und Calciumchlorid bzw. aus Zeolith und Calciumchlorid. Bei diesen Materialien wird die volumetrische Speicherdichte von 37 kWh/m³ auf 133 kWh/m³ (Tonmineral + Calciumchlorid) bzw. von 105 kWh/m³ auf 178,6 kWh/m³ (Zeolith + Calciumchlorid) erhöht.

Es ist weiterhin zu erkennen, dass beim binderfreien Zeolith 13X der Einfluss des Wasserdampfpartialdrucks auf die relative Reaktionszeit gering ist. Der Zeolith weist mit Werten von $\tau^{-1} \approx 0,9$ den höchsten Kehrwert der relativen Reaktionszeit und damit die höchste Reaktionsgeschwindigkeit auf.

Bei den Kompositen aus dem binderfreien Zeolith 13X und Magnesiumsulfat bzw. Calciumchlorid ist der Einfluss des Wasserdampfgehalts der Luft auf die relative Reaktionszeit deutlich höher. Mit zunehmendem Wasserdampfgehalt des zugeführten Luftstroms nimmt die relative Reaktionszeit zu (bzw. die Reaktionsgeschwindigkeit ab).

Bei den Kompositen mit dem passiven Trägermaterial Tonmineral liegt der Kehrwert der relativen Reaktionszeit deutlich unter den Werten des aktiven Trägers Zeolith. Dies deutet auf vergleichsweise geringe Reaktionsgeschwindigkeiten hin. Die volumetrischen Speicherdichten dieser Komposite ist relativ niedrig, was auf die unvollständige Hydratation sowie auf den geringen Salzgehalt im Träger zurückzuführen ist.

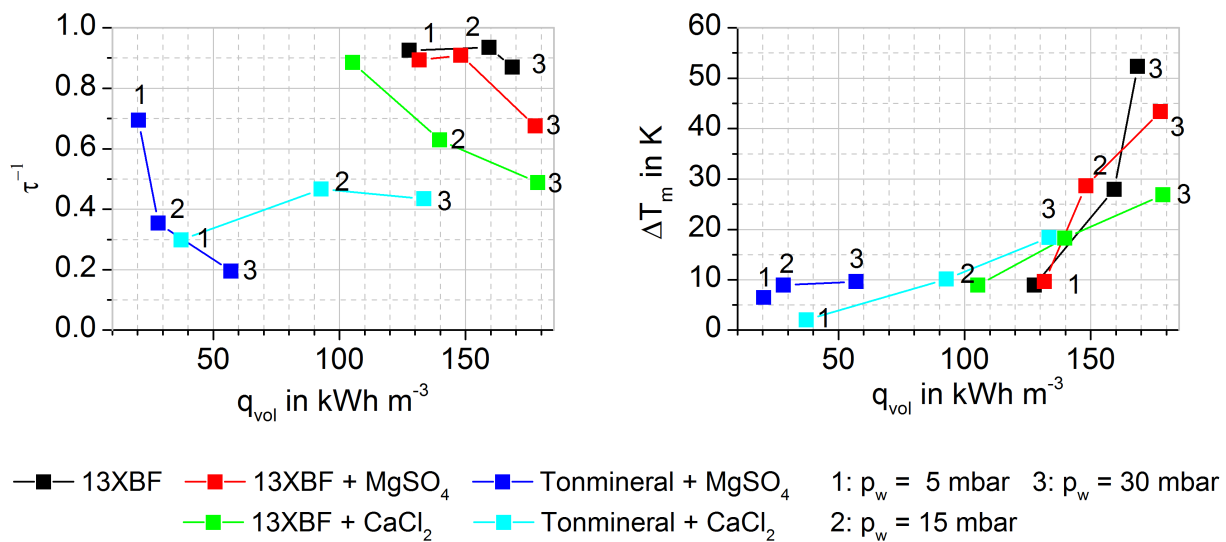


Abb. 5.16: Kehrwert der relativen Reaktionszeit (links) und mittlere Temperaturerhöhung bei der Adsorption (rechts) aufgetragen über der volumetrischen Speicherdichte der untersuchten Materialien

In der rechten Abbildung ist der Einfluss des Wasserdampfpartialdrucks der zugeführten Luft auf die mittlere Temperaturerhöhung während der Adsorption dargestellt.

Die geringen Reaktionsgeschwindigkeiten der Komposite aus Tonmineral und Salz führen nur zu einer geringen Temperaturerhöhung im Festbett. Auch bei einer hohen Feuchte der zugeführten Luft von $p_w = 30$ mbar wird nur eine mittlere Temperaturerhöhung von $\Delta T_m = 10$ K (Magnesiumsulfat) bzw. von $\Delta T_m = 20$ K (Calciumchlorid) erzielt.

Beim binderfreien Zeolith 13X nimmt mit zunehmendem Wasserdampfgehalt der

Luft die mittlere Temperaturerhöhung bei der Adsorption zu. Bei einem Wasserdampfpartialdruck des zugeführten Luftstroms von $p_w = 30$ mbar ist die mittlere Temperaturerhöhung im Reaktor > 50 K.

Auch bei den Kompositen aus binderfreiem Zeolith 13X und den Salzen wird mit zunehmendem Wasserdampfgehalt des Luftstroms eine höhere mittlere Temperaturerhöhung erzielt. Aufgrund der im Vergleich zum Zeolithen geringeren Reaktionsgeschwindigkeit (abnehmende Werte von τ^{-1}) wird jedoch bei dem hohen Wasserdampfpartialdruck von 30 mbar nur eine mittlere Temperaturerhöhung von 40 K (Magnesiumsulfat) bzw. von 27 K (Calciumchlorid) erzielt.

Die beiden Abbildungen verdeutlichen noch einmal, dass neben einer hohen volumetrischen Speicherdichte der Materialien eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit wichtig ist, um eine ausreichende Temperaturerhöhung und damit thermische Leistung während der Adsorption zu erzielen.

5.4 Zusammenfassung und Bewertung der Materialuntersuchungen

In experimentellen Untersuchungen wurde das Reaktionsverhalten von Kompositen aus Zeolith und den Salzen Magnesiumsulfat und Calciumchlorid umfassend analysiert. Es wurden Isothermenmessungen im Sorptionsanalysator durchgeführt, um das Sorptionsgleichgewicht zu ermitteln, eine Porenanalyse, um Informationen über die Porenstruktur zu erhalten und Adsorptionsuntersuchungen in einem Festbettreaktor, um das thermische Verhalten während der Adsorption zu analysieren.

Die Ergebnisse sowohl aus den Messungen im Sorptionsanalysator als auch im Festbettreaktor ergaben, dass die Komposite über einen weiten Temperatur- und Wasserdampfdruckbereich eine niedrigere Sorptionskapazität aufweisen als der binderfreie Zeolith 13X. Nur bei einer sehr hohen Feuchte (> 90 % r. F. bei 25 °C) wird eine Erhöhung der Wasseraufnahme erzielt. Dieses Ergebnis war zunächst überraschend. Durch die Kombination aus Hydratation des Salzes und Adsorption des Zeolithen wäre eine höhere Wasseraufnahme zu erwarten gewesen.

Eine Erklärung für dieses Verhalten gab eine Porenanalyse. In dieser stellte sich heraus, dass sich die Mikroporenoberfläche und das Mikroporenvolumen der Komposite überproportional zum eingebrachten Salz verringert hat. Dies deutet darauf hin, dass die Salze den Zugang zu den Mikroporen der Zeolithe blockieren und dadurch die Adsorptionsplätze verringert werden.

Als positiv ist beim Komposit aus Zeolith und Magnesiumsulfat hervorzuheben, dass bei den Festbettuntersuchungen eine höhere Temperatur im Festbett gemessen wurde, als beim reinen Zeolithen. Dies wird auf eine Hydratation des Salzes zurückgeführt, bei der eine im Vergleich zum Zeolithen höhere Reaktionswärme freigesetzt wird. Zum Teil wird dadurch trotz einer insgesamt verringerten Wasseraufnahme des Komposits eine höhere Energiespeicherdichte erzielt.

Um das Hydratationsverhalten der Salze ohne den Einfluss der Adsorption des Zeolithen zu untersuchen, wurden Kompositmaterialien aus einem porösen Tonmineral und den Salzen Magnesiumsulfat bzw. Calciumchlorid hergestellt. Bei diesen Kompositen wurde sowohl bei Raumfeuchte als auch unter Wasserdampf Atmosphäre ein nahezu linearer Anstieg der Sorptionskapazität mit der eingebrachten Salzmenge beobachtet. In Adsorptionsuntersuchungen im Festbettreaktor zeigte sich zu Beginn der Adsorption eine große Temperaturerhöhung im Festbett, die jedoch nur kurz aufrecht gehalten werden konnte. Der zugeführte Wasserdampf wird nicht vollständig adsorbiert, so dass die Durchbruchkurve des Wasserdampfs bereits nach kurzer Zeit beginnt.

Die schnelle Wasseraufnahme zu Beginn wird auf eine schnelle Hydratation des Salzes an der Oberfläche der Salzpartikel zurückgeführt. Die sich daran anschließende langsamere Wasseraufnahme des Komposits konnte auf eine Gleichgewichtslimitierung zurückgeführt werden, die eine Hydratation des Salzes zu einer höheren Hydratstufe verhindert. Weiterhin ist anzunehmen, dass mit zunehmender Hydratation die Diffusionswiderstände im Partikel aufgrund der sich ausbildenden Hydratschicht größer werden und dadurch die Reaktionsgeschwindigkeit weiter herabgesetzt wird.

Die Nutzung des Zeolithen als eine Art „Katalysator“ für die Hydratation des Magnesiumsulfats konnte in Untersuchungen von [Hongois et al. \(2011\)](#) erfolgreich dargestellt werden. Durch das Einbringen des Salzes in einen binderhaltigen Zeolith 13X wurde eine Erhöhung der Energiespeicherdichte von 27% erzielt. Dies zeigt, dass die Salze durchaus zu einer Steigerung der Sorptionskapazität beitragen können. Es wird vermutet, dass die verminderte Sorptionskapazität in den hier durchgeführten Versuchen vor allem auf den Herstellungsprozess und auf das Trägermaterial zurückzuführen ist. Diese Annahme wird durch Forschungsarbeiten z. B. von [Aristov et al. \(2006\)](#) und [Posern \(2012\)](#) bekräftigt, in denen gezeigt wurde, dass durch eine Anpassung der Porenstruktur und durch die Verwendung von Salzmischungen aus unterschiedlich stark hygroskopischen Salzen die Reaktionseigenschaften der Salze und Komposite verbessert werden kann.

Ein Ziel zukünftiger Arbeiten sollte es daher sein, die Materialuntersuchungen an Kompositen fortzuführen. Wichtig ist dabei vor allem, neben einer Erhöhung der Sorptionskapazität auch verbesserte kinetische Eigenschaften zu erzielen. Die Diffusionsprozesse im Träger und im Salz müssen schnell genug ablaufen, um die Geschwindigkeit der Wärmefreisetzung und dadurch die Leistung des Reaktors zu erhöhen. Dies zeigt die Notwendigkeit einer gezielten und auf die Anwendung optimierten Materialsynthese und -entwicklung auf.

Da der Fokus dieser Arbeit nicht auf einer Materialherstellung und -analyse lag, sind weitere Untersuchungen in diese Richtung nicht durchgeführt worden. Die Arbeit legt dafür jedoch eine gute Basis.

Für die weiteren numerischen Untersuchungen zur Auslegung des Reaktordesigns wird der binderfreie Zeolith 13X ausgewählt. Dieses Material kombiniert eine sehr schnelle Reaktionsgeschwindigkeit mit einer hohen Sorptionskapazität und Speicherdichte. Dies sind optimale Voraussetzungen für das hier betrachtete Verfahrenskonzept einer offenen Prozessführung.

6. Experimentelle und numerische Untersuchungen zur Reaktionsführung

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit war die Erarbeitung eines Reaktordesigns und einer Reaktionsführung für die thermochemische Energiespeicherung. Die durchgeführten Untersuchungen an den Speichermaterialien bildeten dafür eine wichtige Grundlage, da diese Informationen zum Reaktionsverhalten der Materialien gaben. Diese Materialkenntnisse sind wichtig, um den Reaktor für das Speichermaterial auslegen und so die Be- und Entladung des thermochemischen Energiespeichers mit einer hohen Effizienz durchführen zu können.

Der thermochemische Energiespeicher ist für eine offene Prozessführung mit einem externen, von der Materialbevorratung getrennten Reaktor, entwickelt worden (vgl. Kapitel 4). Das Reaktordesign und die Reaktionsführung lassen sich aufgrund des externen Reaktorkonzepts, in dem sich nur eine geringe Materialmenge befindet, relativ frei gestalten. Es wurde ein Reaktordesign entwickelt, welches sowohl den Forderungen einer hohen Nutzung der energetischen Speicherdichte der Materialien gerecht wird als auch eine hohe Betriebszuverlässigkeit ermöglicht. Mit Hilfe von numerischen Methoden wurde der Wärme- und Stofftransport im Reaktor detailliert untersucht, unterschiedliche Reaktionsführungen numerisch abgebildet, analysiert und bewertet und eine für das hier betrachtete Speichermaterial optimierte Reaktionsführung abgeleitet (Abschnitt 6.3 ff.). Die für die Modellbildung benötigten Stoffwerte des binderfreien Zeolith 13X wurden aus den experimentellen Materialuntersuchungen aus Kapitel 5 ermittelt (Abschnitt 6.1 und 6.2).

Die numerischen Untersuchungen wurden mit der Software COMSOL Multiphysics V. 4.3 (COMSOL, 2012), welche die Finite Elemente Methode (FEM) zur Lösung der numerischen Differentialgleichung verwendet, durchgeführt.

6.1 Numerische Bilanzgleichungen

Zur Bestimmung der Stoffwerte des binderfreien Zeolith 13X wurden die experimentellen Untersuchungen zur Adsorption, die im Labor-Festbettreaktor durchgeführt worden sind (vgl. Kapitel 5), numerisch nachgebildet. Die mathematische Beschreibung des Wärme- und Stofftransports im Festbettreaktor erfolgte mit einem quasihomogenen Reaktormodell, bei dem bezüglich der Zustandsgröße Temperatur nicht zwischen der Feststoff- und Fluidphase differenziert wird. Diese Vereinfachung ist bei geringen Temperaturgradienten zwischen Fluid- und Feststoffphase, wie sie hier aufgrund der großen spezifischen Oberfläche der Partikel vorliegt, zulässig (z. B. Vortmeyer, 1987, Grah, 2004, Kwapinski et al., 2010).

Da der Festbettreaktor rotationssymmetrisch zur Längsachse ist werden die Bilanzgleichungen in Zylinderkoordinaten angegeben. Für die in Abschnitt 6.3 durchgeführten numerischen Untersuchungen zum Reaktordesign und zur Reaktionsführung des thermochemischen Energiespeichers wurden die Bilanzgleichungen auf ein kartesisches Koordinatensystem übertragen.

Eine schematische Darstellung des in COMSOL Multiphysics implementierten Modells des Labor-Festbettreaktors ist in Abbildung 6.2 (S. 82) dargestellt.

6.1.1 Impulsbilanzgleichung

Das Geschwindigkeitsfeld im Festbettreaktor wird mit einer vereinfachten Impulsbilanzgleichung, der erweiterten Brinkman-Gleichung (vgl. z. B. Giese et al., 1997, Winterberg et al., 2000, Bey und Eigenberger, 2001), beschrieben. Da ein stoffdichter Abschluss zur Reaktorwand besteht, ist die radiale Strömungsgeschwindigkeit sehr gering und kann vernachlässigt werden (Adler, 2000a). Die erweiterte Brinkman-Gleichung lautet für ein rotationssymmetrisches System:

$$\frac{\partial p}{\partial z} = -f_1 u_f(r) - f_2 u_f(r)^2 + \frac{\eta_{eff}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial u_f(r)}{\partial r} \right) \quad (6.1)$$

In dieser Gleichung ist p der Druck, u_f die axiale Leerrohrgeschwindigkeit, η_{eff} die effektive Viskosität und r und z die radiale bzw. axiale Koordinate. Die Faktoren f_1 (D'Arcy Faktor) und f_2 (Forchheimer Faktor) beschreiben den durch die Partikel verursachten Druckverlust. Ergun (1952) gibt folgende Gleichung zur Berechnung

der Faktoren an:

$$f_1 = 150 \frac{[1 - \epsilon(r)]^2 \eta_f}{\epsilon(r)^3 d_s^2} \quad f_2 = 1,75 \frac{[1 - \epsilon(r)] \rho_f}{\epsilon(r)^3 d_s} \quad (6.2)$$

In der Gleichung ist $\epsilon(r)$ die Porosität des Festbetts, η_f die dynamische Viskosität des Fluids, ρ_f die Dichte des Fluids und d_s der Partikeldurchmesser.

Der letzte Term in Gleichung 6.1 ist ein Trägheitsterm, der die viskose Reibung in Wandnähe erfasst. Die effektive dynamische Viskosität η_{eff} ist ein empirischer Wert für den [Giese et al. \(1998\)](#) folgende Korrelation vorschlagen:

$$\frac{\eta_{eff}}{\eta_f} = 2,0 \exp(3,5 \cdot 10^{-3} Re_0) \quad (6.3)$$

mit der Reynolds-Zahl:

$$Re_0 = \frac{u_{f,0} d_s \rho_f}{\eta_f} \quad (6.4)$$

In Gleichung 6.4 ist $u_{f,0}$ die über den Rohrquerschnitt gemittelte Leerrohrgeschwindigkeit.

Die Porosität ist über den Rohrradius nicht konstant. Sie hat ein Maximum im wandnahen Bereich, fällt nach etwa einem halben Partikeldurchmesser Abstand von der Rohrwand auf ein Minimum ab und schwingt sich anschließend im Bereich der ungestörten Schüttung in der Rohrmitte auf einen mittleren Wert ein. Daraus resultiert ein radiales Strömungsprofil mit einer maximalen Geschwindigkeit im Bereich der aufgelockerten Schüttung in Wandnähe und einer mittleren Strömungsgeschwindigkeit im Bereich der ungestörten Schüttung. In der Brinkman-Gleichung kann dies durch ein radiales Porositätsprofil berücksichtigt werden. Zur Beschreibung des radialen Porositätsprofils in einer Rohrschüttung werden unterschiedliche Korrelationsgleichungen vorgeschlagen (z. B. [Vortmeyer, 1987](#), [Johnson und Kapner, 1990](#), [Bey und Eigenberger, 1997](#), [Winterberg et al., 2000](#), [Tsotsas, 2000](#), [Kwapinski et al., 2010](#)). In dieser Arbeit wird die radiale Porosität durch einen exponentiellen Zusammenhang beschrieben, welcher die aufgelockerte Schüttung in Wandnähe berücksichtigt, nicht jedoch die in radiale Richtung auftretenden periodischen Schwingungen (vgl. Abbildung 6.1).

Die verwendete Gleichung zur Beschreibung der radialen Porositätsverteilung $\epsilon(r)$ lautet nach [Giese et al. \(1998\)](#):

$$\epsilon(r) = \epsilon_\infty \left(1 + 1,36 \exp \left[-5,0 \frac{R - r}{d_s} \right] \right) \quad (6.5)$$

Der Koeffizient ϵ_∞ ist die Porosität einer unendlich ausgedehnten Schüttung und R der Rohrradius.

In der Abbildung 6.1 ist die mit Gleichung 6.5 berechnete lokale Porosität einer Kugelschüttung (Kugeldurchmesser $d_s = 2$ mm) in Abhängigkeit vom bezogenen Rohrwandabstand $\frac{R-r}{d_s}$ aufgetragen. Ergänzend ist die nach [Bey und Eigenberger \(1997\)](#) berechnete Porositätsverteilung eingezeichnet, welche die periodische Schwingung der Porosität berücksichtigt.

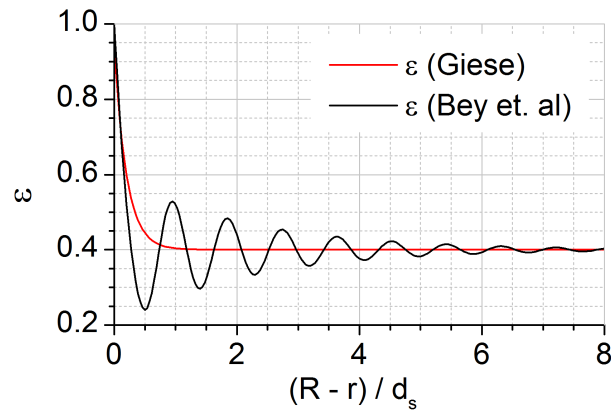


Abb. 6.1: Lokale Schüttungsporosität im Festbett in Abhängigkeit vom bezogenen Rohrwandabstand nach [Giese et al. \(1998\)](#) und [Bey und Eigenberger \(1997\)](#)

6.1.2 Energiebilanzgleichung

Der Wärmetransport im Festbett wird durch eine quasihomogene Energiebilanzgleichung beschrieben, die, bei vereinfachter Annahme einer konstanten Fluiddichte, folgende Form annimmt.

$$\begin{aligned} & \left[\epsilon(r) \rho_f (c_{p,f} + x_w c_{p,d}) + [1 - \epsilon(r)] \rho_s (c_{p,s} + x_s c_{p,ads}) \right] \frac{\partial T}{\partial t} = \\ & \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\Lambda_r r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \Lambda_{ax} \frac{\partial T}{\partial z} - u_f(r) \rho_f \left(c_{p,f} \frac{\partial T}{\partial z} + c_{p,d} T \frac{\partial x_w}{\partial z} \right) \\ & + \rho_s (1 - \epsilon(r)) \frac{\partial}{\partial t} (\Delta h_{ads} x_s) \end{aligned} \quad (6.6)$$

In der Gleichung sind T die Temperatur, ρ_s und ρ_f die Dichte des Feststoffs und des Fluids, $c_{p,f}$, $c_{p,s}$, $c_{p,ads}$ und $c_{p,d}$ die spezifische Wärmekapazität des Fluids, des Feststoffs, des adsorbierten Wassers und des Wasserdampfs, Λ_r die effektive radiale und Λ_{ax} die effektive axiale Wärmeleitfähigkeit, Δh_{ads} die Adsorptionenthalpie, x_s die

Feststoffbeladung, x_w der Wasserdampfgehalt der Luft und t die Zeit. Ist der Wasserdampfgehalt der Luft gering, kann Gleichung 6.6 in guter Näherung vereinfacht werden zu:

$$\begin{aligned} & \left[\epsilon(r) \rho_f c_{p,f} + [1 - \epsilon(r)] \rho_s (c_{p,s} + x_s c_{p,ads}) \right] \frac{\partial T}{\partial t} = \\ & \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\Lambda_r r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \Lambda_{ax} \frac{\partial T}{\partial z} - u_f(r) \rho_f c_{p,f} \frac{\partial T}{\partial z} \\ & + \rho_s (1 - \epsilon(r)) \frac{\partial}{\partial t} (\Delta h_{ads} x_s) \end{aligned} \quad (6.7)$$

In zahlreichen experimentellen Untersuchungen wurde in der Schüttung nahe der Reaktorwand ein „Sprung“ des radialen Temperaturprofils beobachtet (vgl. z. B. [Tsotsas, 1990](#)). Die starke Hemmung des Wärmetransports ist nach [Dixon \(2012\)](#) auf die in Wandnähe erhöhte Porosität und auf die laminare Grenzschicht sowie auf die reduzierte radiale Quervermischung des Fluids zurückzuführen. Um diesen Temperatursprung zu erfassen, wird im sogenannten α_w -Modell der im nahen Wandbereich stark abnehmende Wärmetransport durch einen fiktiven Wärmeübergangswiderstand α_w an der Rohrwand beschrieben (z. B. [Martin und Nilles, 1993](#), [Bey und Eigenberger, 1996](#), [Adler, 2000a,b](#), [Bauer, 2001](#)). In dem von [Winterberg et al. \(2000\)](#) vorgeschlagenen λ_r -Modell wird eine Korrelation für eine effektive radiale Wärmeleitfähigkeit vorgeschlagen, die in Wandnähe einen höheren Wärmetransportwiderstand aufweist. Im Gegensatz zum α_w -Modell führt dies nicht zu einer Diskontinuität der Temperatur an der Wand, sondern zu einem steilen Temperaturgradienten im wandnahen Bereich. Insbesondere im Bereich niedriger Reynolds-Zahlen empfehlen [Winterberg et al. \(2000\)](#) die Anwendung des λ_r -Modells, da das α_w -Modell seine physikalische Grundlage verliert ([Tsotsas, 1990, 2000](#)). [Bauer \(2001\)](#) hingegen zeigt in seinen Untersuchungen die Gültigkeit des α_w -Modells auch für kleine Reynolds-Zahlen.

Aufgrund der widersprüchlichen Aussagen zur Anwendbarkeit des α_w - und λ_r -Modells wurden in dieser Arbeit beide Modelle mit den experimentellen Untersuchungen verglichen. Eine bessere Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation wurde mit dem λ_r -Modell erzielt, so dass dies für die weitere Betrachtung herangezogen worden ist. Eine Übersicht über die entsprechenden Korrelationsgleichungen zur Bestimmung der radialen und axialen Wärmeleitfähigkeit findet sich im Anhang C.2.

6.1.3 Stoffbilanzgleichung

Die Stoffbilanzgleichung des Wasserdampfs x_w wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$\epsilon(r) \frac{\partial x_w}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_r r \frac{\partial x_w}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} D_{ax} \frac{\partial x_w}{\partial z} - u_f(r) \frac{\partial x_w}{\partial z} + \frac{\rho_s}{\rho_f} \left(1 - \epsilon(r) \right) \frac{\partial x_s}{\partial t} \quad (6.8)$$

In Gleichung 6.8 sind D_{ax} und D_r der axiale und der radiale Dispersionskoeffizient. Diese werden nach den in [Tsotsas \(1990\)](#) vorgeschlagenen Korrelationen berechnet. Die entsprechenden Gleichungen sind im Anhang C.2 aufgeführt. Der letzte Term in Gleichung 6.8 ist der Reaktionsterm (Adsorptionsgeschwindigkeit), der die zeitliche Änderung der Feststoffbeladung beschreibt. Die Adsorptionsgeschwindigkeit bei der Wasserdampfadsorption des Zeolithen hängt von der Adsorptivkonzentration und von der Temperatur ab. Daher ist die Stoffbilanzgleichung gleichzeitig mit der Energiebilanzgleichung zu lösen.

6.1.4 Adsorptionsgeschwindigkeit

Der Adsorptionsprozess setzt sich aus mehreren Teilschritten zusammen (vgl. z. B. [Mersmann et al., 2005](#)):

1. Transport des Adsorptivs aus der fluiden Phase durch die Konzentrationsgrenzschicht des Partikels zur Partikeloberfläche (äußerer Stofftransport)
2. Diffusion durch das Porensystem des Partikels ins Partikelinnere (innerer Stofftransport)
3. Adsorption an der inneren Adsorbensoberfläche

Die Desorption läuft in umgekehrter Richtung ab und beginnt mit der Desorption des Adsorptivs von der Adsorbensoberfläche.

Zur Beschreibung der Adsorptionsgeschwindigkeit wird ein Linear-Driving-Force (LDF) Ansatz gewählt, der erstmalig von [Glueckauf \(1955\)](#) vorgeschlagen wurde. Beim LDF-Ansatz wird vereinfacht eine über den Partikelradius homogene Adsorbensbeladung angenommen und der gesamte Transportwiderstand über einen effektiven Diffusionskoeffizienten δ_{eff} in der Konzentrationsgrenzschicht des Partikels beschrieben. Treibendes Potential für die zeitliche Änderung der mittleren Adsorbensbeladung ist ein Konzentrationsgradient zwischen der Gleichgewichtsbeladung

X^* bei der Temperatur T und dem Wasserdampfpartialdruck p_w und der aktuellen Adsorbensbeladung x_s :

$$\frac{\partial x_s}{\partial t} = \frac{15 \delta_{eff}}{(0,5 d_s)^2} [X^*(T, p_w) - x_s] \quad (6.9)$$

Aufgrund der Einfachheit des LDF-Ansatzes im Vergleich zu einem hochaufgelösten Partikelmodell, welches die örtliche Beladung im Partikel berücksichtigt, und der guten Übereinstimmung mit experimentellen Untersuchungen ist der LDF-Ansatz zur Beschreibung des Adsorptionsprozesses weit verbreitet (vgl. z. B. [Sircar, 1983](#), [Kast, 1988](#), [Bathen und Breitbach, 2001](#), [Gorbach et al., 2004](#), [Simo et al., 2009](#), [Ivanova et al., 2010](#)).

Der effektive Diffusionskoeffizient fasst den äußeren Stofftransportwiderstand (Schritt 1), den inneren Stofftransportwiderstand (Schritt 2) und die eigentliche Adsorption an der Adsorbensoberfläche (Schritt 3) zusammen. Geschwindigkeitslimitierend ist jedoch vor allem der Stofftransport im Inneren des Partikels (vgl. [Kast, 1988](#), [Bathen und Breitbach, 2001](#)).

Bei Zeolithen, die eine bidisperse Porenstruktur aus Makro- und Mikroporen aufweisen, ist zwischen einer Makro- und Mikroporendiffusion zu unterscheiden. Der Diffusionswiderstand in den Mikroporen ist jedoch erst dann von Bedeutung, wenn die Mikroporenweite nur wenig größer als die Molekülgröße des Adsorptivs ist ([Polte et al., 1985](#), [Kast, 1988](#)). Bei der Adsorption von Wasserdampf (Molekülgröße von etwa $2,8 \text{ \AA}$) an Zeolith 13X (Mikroporenweite 10 \AA) dominiert der Diffusionswiderstand in den Makroporen, so dass die Mikroporendiffusion vernachlässigt wird.

In Abhängigkeit von der Porengröße dominiert in den Makroporen die freie Gasdiffusion oder die Knudsen-Diffusion. Die Makroporenweite der Zeolithe ($d_{p,makro} \approx 50 \dots 300 \text{ nm}$) liegt in der Größenordnung der freien Weglänge der Wassermoleküle von $\lambda = 40 \text{ nm}$ (bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ und 1 bar , vgl. z. B. [Häupl et al. \(2012\)](#)). In diesem Fall ist eine eindeutige Zuordnung des dominierenden Diffusionsmechanismus nicht möglich. In dem Übergangsbereich, der durch die Knudsen-Zahl Kn ausgedrückt wird:

$$0,01 < Kn = \frac{\lambda}{d_{p,makro}} < 10 \quad (6.10)$$

wird von einer Überlagerung der Diffusionswiderstände ausgegangen. Der Gesamtdiffusionswiderstand D_{ges} berechnet sich nach [Bathen und Breitbach \(2001\)](#) zu:

$$D_{ges} = \left[\frac{1}{D_{Kn}} + \frac{1}{D_{i,j}} \right]^{-1} \quad (6.11)$$

In der Gleichung 6.11 ist D_{Kn} der Diffusionswiderstand der Knudsen-Diffusion, der bei Molekularströmung auftritt ($Kn > 1$) und $D_{i,j}$ der Diffusionswiderstand der freien Gasdiffusion mit den Gaskomponenten i und j , der in der Kontinuumsströmung ($Kn < 0,01$) vorliegt.

Für die Knudsen-Diffusion wird folgender Zusammenhang angegeben (z. B. **Kast, 1988**):

$$D_{Kn} = \frac{4}{3} d_{p,makro} \sqrt{\frac{\tilde{R}T}{2\pi M_{ads}}} \quad (6.12)$$

mit \tilde{R} als universeller Gaskonstante und M_{ads} als Molmasse des Adsorptivs.

Für die Berechnung der freien Gasdiffusion für ein binäres Gasgemisch aus den Komponenten i und j wird im VDI-Wärmeatlas (**VDI-Gesellschaft, 2002**) folgende Beziehung angegeben:

$$D_{i,j} = \frac{10^{-3} T^{1,75} \left[\frac{M_i + M_j}{M_i M_j} \right]^{1/2} 1,013}{p \left[(\sum v_i)^{1/3} + (\sum v_j)^{1/3} \right]^2} \quad \text{in [cm}^2/\text{s]} \quad (6.13)$$

In der Gleichung 6.13 sind der Druck p in bar und die Molmassen M_i und M_j in kg/kmol einzusetzen. Die Diffusionsvolumina der Moleküle $\sum v_i$ und $\sum v_j$ sind aus Tabellenwerken, z. B. **VDI-Gesellschaft (2002)**, zu entnehmen.

Bei Vernachlässigung des äußeren Transportwiderstands berechnet sich der effektive Diffusionskoeffizient in Gleichung 6.9 nach **Kast (1988)** mit:

$$\delta_{eff} = \frac{D_{ges}/\mu}{1 + \alpha(X)} \approx \frac{D_{ges}/\mu}{\alpha(X)} \quad (6.14)$$

mit dem Ausdruck:

$$\alpha(X) = \frac{\rho_s \tilde{R}T}{\epsilon_p M_{ads}} \frac{\partial X^*}{\partial p_i} \quad (6.15)$$

Der Tortuositätsfaktor μ berücksichtigt die Verzweigungen und Umlenkungen in den Poren, die zu einer Verlängerung des Transportwegs durch die Pore und damit zu einer Vergrößerung des Diffusionswiderstandes führen. Der Term $\partial X^*/\partial p_i$ beschreibt die lokale Steigung der Adsorptionsisotherme und ϵ_p ist die innere Porosität des Partikels.

Ist der äußere Transportwiderstand aufgrund eines gehemmten Stofftransports von der Partikeloberfläche an das Fluid nicht zu vernachlässigen, so wird folgende Gleichung

chung zur Berechnung von δ_{eff} angegeben (Kast, 1988):

$$\delta_{eff} = \frac{D_{ges}/\mu}{\alpha(X) (1 + 5/\text{Bi}^*)} \quad (6.16)$$

Die Biot-Zahl Bi^* beschreibt das Verhältnis des äußeren Stoffübergangs zur Diffusion im Korn:

$$\text{Bi}^* = \frac{0,5 \beta d_s}{\epsilon_p D_{ges}/\mu} \quad (6.17)$$

Die Berechnungsgleichungen zur Bestimmung des äußeren Stoffübergangskoeffizienten β sind im Anhang C.2 aufgeführt.

Bei Adsorptions- und Desorptionsprozessen ist der äußere Stofftransportwiderstand gegenüber dem Diffusionswiderstand im Korn klein (Kast, 1988), so dass er im Folgenden vernachlässigt wird. Der effektive Diffusionskoeffizient δ_{eff} , der in Gleichung 6.9 zur Beschreibung der Adsorptionsgeschwindigkeit eingeht, wird daher mit Gleichung 6.14 berechnet.

6.2 Numerisch-experimentelle Bestimmung der Stoffwerte des Zeolithen

Zur Lösung der Energie- und Stoffbilanzgleichungen werden die Stoffwerte (Dichte, Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität) der Luft und des Zeolithen und die Adsorptionscharakteristik (Sorptionskapazität, effektiver Diffusionskoeffizient) des Zeolithen benötigt. Die Stoffwerte der Luft sind in zahlreichen Untersuchungen bestimmt und in einer Vielzahl von Publikationen veröffentlicht worden. In dieser Arbeit wurden die Stoffwerte der Luft aus ASHRAE (1993), Eckert und Drake (1987), Vargaftik (1975), Weast (1988) entnommen.

Die Bestimmung der Stoffwerte des Zeolithen erfolgte mit Hilfe der in Abschnitt 5.2 und 5.3 vorgestellten experimentellen Untersuchungen im Sorptionsanalysator und im Festbettreaktor. Zusätzlich wurden ergänzende experimentelle Festbettuntersuchungen unter nahezu stationären Versuchsbedingungen ohne Wasserdampfadsorption des Zeolithen durchgeführt. Dies ermöglichte eine Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität des Zeolithen ohne den Einfluss der Adsorption (vgl. Abschnitt 6.2.8).

Für die Stoffwertbestimmung wurde ein numerisches Modell des Festbettreaktors mit der Finite-Elemente Software COMSOL Multiphysics (Version 4.3 COMSOL,

2012) erstellt. Mit diesem Modell wurden die experimentellen Untersuchungen nachgerechnet und in einer Parameterstudie die fehlenden Modellgrößen derart angepasst, dass eine gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der Simulation und den Messwerten erzielt wurde sowie diese physikalisch sinnvolle Werte annahmen. Eine Modellvalidierung wurde an weiteren für die Parameterstudie nicht verwendeten Untersuchungen durchgeführt.

6.2.1 Numerisches Modell des Festbettreaktors

Die Abbildung 6.2 zeigt schematisch das in COMSOL Multiphysics implementierte Modell des Festbettreaktors. In der Vorzone (1) befinden sich die inerten Partikel, das eigentliche Festbett aus der Zeolithschüttung ist in der Zone (2) und die Reaktorwand ist durch die Zone (3) abgebildet. Die Kopplung der Energiebilanzgleichungen zwischen der Zone (1) bzw. (2) und der Wand (3) erfolgt über eine Temperaturkontinuität an der Stelle $r = R_w$. Die Wärmeverluste des Reaktors werden über einen Wärmeverluststrom \dot{q}_0 an der Reaktoraußenwand $r = R_a$ erfasst:

$$\dot{q}_0 = k_a (T_{amb} - T) \quad (6.18)$$

In der Gleichung ist T_{amb} die unbeeinflusste Umgebungstemperatur und k_a der Wärmedurchgangskoeffizient, der sich aus der Wärmeleitfähigkeit und Schichtdicke der Dämmung sowie dem Wärmeübergangskoeffizienten von der Dämmung an die Luft zusammensetzt.

Die Energie- und Stoffbilanzgleichungen werden simultan gelöst. Zur Reduzierung der Rechenzeit erfolgt die Lösung der Impulsbilanzgleichung zur Bestimmung des Geschwindigkeitsfelds separat. Dies ist gerechtfertigt, da die durch die Adsorption hervorgerufene Temperatur- und Konzentrationsänderung im Festbett einen vernachlässigbar geringen Einfluss auf das Geschwindigkeitsfeld hat.

Die Anfangs- und Randbedingungen zur Lösung der Bilanzgleichungen lauten:

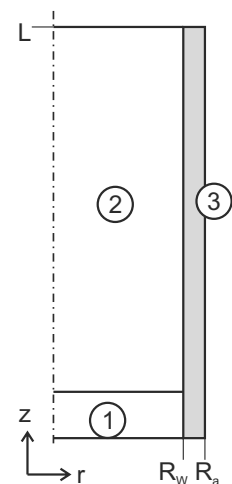


Abb. 6.2: Festbett-Modell

Energiebilanzgleichung im Bereich (1), (2), (3)

$$\begin{aligned}
 T \Big|_{z=0} &= T_{f,ein} & \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=0} &= 0 \\
 \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=L} &= 0 & \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=R_a} &= -\frac{\dot{q}_0}{\Lambda_r} \\
 T \Big|_{t=0} &= T_{f,ein} \Big|_{t=0} & &
 \end{aligned} \tag{6.19a}$$

Stoffbilanzgleichung im Bereich (1) und (2)

$$\begin{aligned}
 x_w \Big|_{z=0} &= x_{w,ein} & \frac{\partial x_w}{\partial r} \Big|_{r=0} &= 0 \\
 \frac{\partial x_w}{\partial z} \Big|_{z=L} &= 0 & \frac{\partial x_w}{\partial r} \Big|_{r=R_w} &= 0 \\
 x_w \Big|_{t=0} &= x_{w,ein} \Big|_{t=0} & &
 \end{aligned} \tag{6.19b}$$

Impulsbilanzgleichung im Bereich (1) und (2)

$$\begin{aligned}
 u_f \Big|_{z=0} &= u_{f,ein} & \frac{\partial u_f}{\partial r} \Big|_{r=0} &= 0 \\
 \frac{\partial u_f}{\partial z} \Big|_{z=0} &= 0 & u_f \Big|_{r=R_w} &= 0 \\
 u_f \Big|_{t=0} &= u_{f,ein} \Big|_{t=0} & &
 \end{aligned} \tag{6.19c}$$

In den obigen Gleichungen sind $T_{f,ein}$ die Temperatur der einströmenden Luft, $x_{w,ein}$ der Wasserdampfgehalt der einströmenden Luft, $u_{f,ein}$ die mittlere Einströmgeschwindigkeit der Luft und R_w und R_a der Innen- und Außenradius des Reaktors. Die Anfangsbeladung des Zeolithen $x_{s,0}$ entspricht der Gleichgewichtsbeladung der Desorption, die vor einer Adsorptionsuntersuchung durchgeführt wurde. Bei einer Desorptionstemperatur von 180 °C und einem Wasserdampfpartialdruck von 10 mbar ergibt sich aus den Isothermen eine Gleichgewichtsbeladung von $X^* = 83,4$ g/kg.

6.2.2 Partikeldichte

Die Partikeldichte bezeichnet die Dichte der Zeolithpartikel unter Berücksichtigung des Feststoff- und Porenvolumens. Davon unterscheidet sich die Feststoffdichte, die

sich nur auf das Feststoffvolumen bezieht.

Die Partikeldichte des Zeolithen wurde experimentell aus der Schüttdichte des Zeolithen bestimmt. Der Zeolith wurde in den Festbettreaktor eingefüllt, eine Adsorption bei einer Temperatur von $T_{ads} = 30^\circ\text{C}$ und einem Wasserdampfpartialdruck von $p_{w,ads} = 15\text{ mbar}$ durchgeführt und die Masse des beladenen Zeolithen bestimmt. Aus den Isothermenmessungen ist die Gleichgewichtsbeladung bekannt, so dass aus der Masse des Zeolithen die Trockenmasse $m_{s,0}$ bestimmt werden kann:

$$m_{s,0} = \frac{m_s}{1 + x_s} = \frac{m_s}{1 + X^*(T_{ads}, p_{w,ads})} \quad (6.20)$$

Die Schüttdichte ρ_{eff} und Partikeldichte ρ_s lassen sich nun mit folgenden Gleichungen bestimmen:

$$\rho_{eff} = \frac{m_{s,0}}{V} \quad \rho_s = \frac{\rho_{eff}}{1 - \epsilon_m} \quad (6.21)$$

In der Gleichung ist ϵ_m die über den Rohrradius R_w gemittelte Festbettporosität:

$$\epsilon_m = \frac{1}{R_w} \int_0^{R_w} \epsilon(r) dr \quad (6.22)$$

und V das Volumen der Schüttung.

Die Schüttdichte des Zeolithen berechnet sich zu $\rho_{eff} = 690\text{ kg/m}^3$ und die Partikeldichte zu $\rho_s = 1150\text{ kg/m}^3$. Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit den von [Kast \(1988\)](#) angegebenen Werten von $\rho_{eff} = 650\text{ kg/m}^3$ und $\rho_s = 1100\text{ kg/m}^3$ für einen Zeolithen des Typs X. Bei einer inneren Porosität des Partikels von etwa 0,6 (z. B. [Kast, 1988](#)) beträgt die Feststoffdichte des Zeolithen $\rho_{s*} = 2875\text{ kg/m}^3$.

6.2.3 Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit einer Schüttung λ_{bed} setzt sich aus der Wärmeleitfähigkeit der Luft λ_f und des Zeolithen λ_s zusammen (vgl. Gleichung [C.5](#) bis [C.9](#)). In der Literatur finden sich unterschiedliche Angaben zur Wärmeleitfähigkeit von Zeolithen. Die Werte liegen im Bereich von $0,18\text{ W/(mK)}$ ([Groll, 1993](#), binderhaltiger Zeolith vom Typ X) bis $0,58\text{ W/(mK)}$ ([Kast, 1988](#), Zeolith vom Typ X und Y). Der Einfluss der Temperatur und der Beladung auf die Wärmeleitfähigkeit des Zeolithen ist gering ([Schnabel, 2009](#)) und wird im Modell nicht berücksichtigt.

Zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit des binderfreien Zeolith 13X wurde mit

dem numerischen Modell des Festbettreaktors eine Parameterstudie durchgeführt. Die Wärmeleitfähigkeit des Zeolithen wurde zwischen $\lambda_s = 0,1 \dots 0,6 \text{ W/(m K)}$ variiert. Eine gute Übereinstimmung zwischen Modell und Messung wurde bei einer Wärmeleitfähigkeit des Zeolithen von $\lambda_s = 0,4 \text{ W/(m K)}$ erreicht. Dieser Wert liegt zwischen den von [Groll \(1993\)](#) und [Kast \(1988\)](#) angegebenen Werten, ist aber aufgrund der starken Abhängigkeit von anderen experimentell bestimmten Parametern, wie z. B. der Schüttungsporosität und des Wärmeverluststroms durch die Reaktorwand mit einer Unsicherheit behaftet.

Aufgrund der hohen Porosität liegt die Wärmeleitfähigkeit der Schüttung deutlich unter dem Wert des Zeolithpartikels. In [Abbildung 6.3](#) (links) ist die Wärmeleitfähigkeit des undurchströmten Festbetts und die effektive radiale und axiale Wärmeleitfähigkeit des durchströmten Festbetts in Abhängigkeit vom bezogenen Rohrwandabstand aufgetragen.

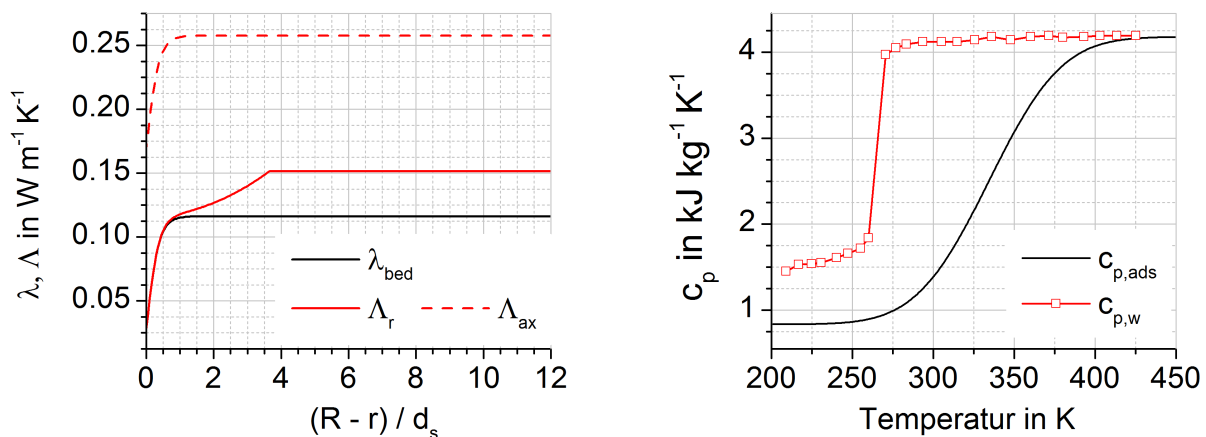


Abb. 6.3: Wärmeleitfähigkeit des undurchströmten Festbetts λ_{bed} und effektive radiale Λ_r und axiale Λ_{ax} Wärmeleitfähigkeit des durchströmten Festbetts (Berechnung nach [Winterberg et al. \(2000\)](#) mit Gleichung C.5 bis C.9 und $\lambda_f = 0,026 \text{ W/(m K)}$, $\lambda_s = 0,4 \text{ W/(m K)}$, $u_0 = 0,12 \text{ m/s}$, $\epsilon = 0,4$) (links); Spezifische Wärmekapazität von freiem $c_{p,w}$ und adsorbiertem $c_{p,ads}$ Wasser an Zeolith (NaA-Zeolith) in Abhängigkeit von der Temperatur nach [Vučelić und Vučelić \(1985\)](#) (rechts)

6.2.4 Spezifische Wärmekapazität

Die spezifische Wärmekapazität des Zeolithen lässt sich in zwei Terme zerlegen: die spezifische Wärmekapazität des trockenen Zeolithen $c_{p,s}$ und die spezifische Wärmekapazität des adsorbierten Wassers $c_{p,ads}$ (vgl. auch Gleichung 6.7). Für die spe-

zifische Wärmekapazität des trockenen Zeolithen werden Werte zwischen 0,8 und 0,9 kJ/(kg K) angegeben (Kast, 1988). Nach Schnabel (2009) ist die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität eines beladenen Zeolithen vor allem auf eine temperaturabhängige Wärmekapazität des adsorbierten Wassers zurückzuführen. Der Einfluss der Temperatur auf die Wärmekapazität des trockenen Zeolithen ist gering. Im Modell wird daher eine konstante spezifische Wärmekapazität des trockenen Zeolithen verwendet. Die spezifische Wärmekapazität des trockenen Zeolithen wird aus einer Parameterstudie, bei der die spezifische Wärmekapazität zwischen 0,8 und 1,0 kJ/(kg K) variiert wurde zu $c_p = 0,88$ kJ/(kg K) bestimmt.

Detaillierte Untersuchungen zur Bestimmung der temperaturabhängigen Wärmekapazität von adsorbiertem Wasser an unterschiedlichen Zeolithen wurden von Vučelić und Vučelić (1985) durchgeführt. Demnach ist die Wärmekapazität bei Temperaturen unterhalb der Umgebungstemperatur nahezu temperaturunabhängig und weist eine Wärmekapazität unterhalb der des Eises auf. Mit zunehmender Temperatur steigt die Wärmekapazität an und erreicht bei etwa 150 °C die Wärmekapazität des flüssigen Wassers. Folgende Näherungsgleichung zur Beschreibung der temperaturabhängigen spezifischen Wärmekapazität wird vorgeschlagen (Vučelić und Vučelić, 1985):

$$c_{p,ads} = c_{p,min} + \int_{T_{min}}^T A \exp[-B(T - T_0)^2] dT \quad (6.23)$$

Für die Konstanten A und B , die Integrationskonstante $c_{p,min}$, die die Wärmekapazität des adsorbierten Wassers bei einer niedrigen Temperatur T_{min} angibt, und die Temperatur T_0 geben Vučelić und Vučelić (1985) für einen NaA-Zeolith folgende Werte an:

$$A = 3,76e-2 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad B = 3,976e-4 \text{ K}^{-2} \quad T_0 = 335 \text{ K} \quad c_{p,min} = 0,836 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Aufgrund der ähnlichen chemischen Zusammensetzung eines NaA-Zeoliths und des hier betrachteten binderfreien Zeolith 13X wird davon ausgegangen, dass die spezifische Wärmekapazität des adsorbierten Wassers eine vergleichbare Charakteristik aufweist. Die von Vučelić und Vučelić (1985) angegebenen Werte werden daher auf den hier untersuchten binderfreien Zeolith 13X übertragen. Die Abbildung 6.3 (rechts) zeigt die temperaturabhängige spezifische Wärmekapazität des adsorbierten Wassers, die mit Gleichung 6.23 und einem Wert von $T_{min} = 210 \text{ K}$ berechnet wurde sowie die spezifische Wärmekapazität des freien Wassers nach Vučelić und Vučelić (1985).

6.2.5 Adsorptionsgleichgewicht

Die Beschreibung des temperatur- und druckabhängigen Beladungsgleichgewichts des binderfreien Zeolith 13X erfolgt mit den Gleichungen 3.2 bis 3.6 aus Abschnitt 3.2.2. Die in den Gleichungen verwendeten Parameter W_0 , E und n werden durch eine Anpassung der Näherungsgleichung (Methode der kleinsten Fehlerquadrate) an die aus den Isothermenmessungen bestimmten Gleichgewichtsdaten ermittelt. Folgende Werte wurden für die Parameter identifiziert:

Maximales Adsorptionsvolumen:	$W_0 = 341,03 \text{ ml/kg}$
Charakteristische Energie:	$E = 1192,25 \text{ kJ/kg}$
Exponent:	$n = 1,55$

In Abbildung 6.4 (links) ist die charakteristische Kurve für den binderfreien Zeolith 13X dargestellt. Die schwarzen Quadrate sind die aus den Isothermenmessungen bestimmten Werte von W , die roten sind die nach Gleichung 3.6 approximierten Werte. In der rechten Abbildung sind die nach Gleichung 3.4 berechneten Isothermen (rote Linien) und die gemessenen Isothermen (schwarzen Quadrate) dargestellt. Die aus den Näherungsgleichungen bestimmten Werte der Beladung sind in guter Übereinstimmung mit den Messdaten. Für einen großen Temperatur- und Druckbereich ist es daher möglich das Beladungsgleichgewicht mit Gleichung 3.4 anzugeben.

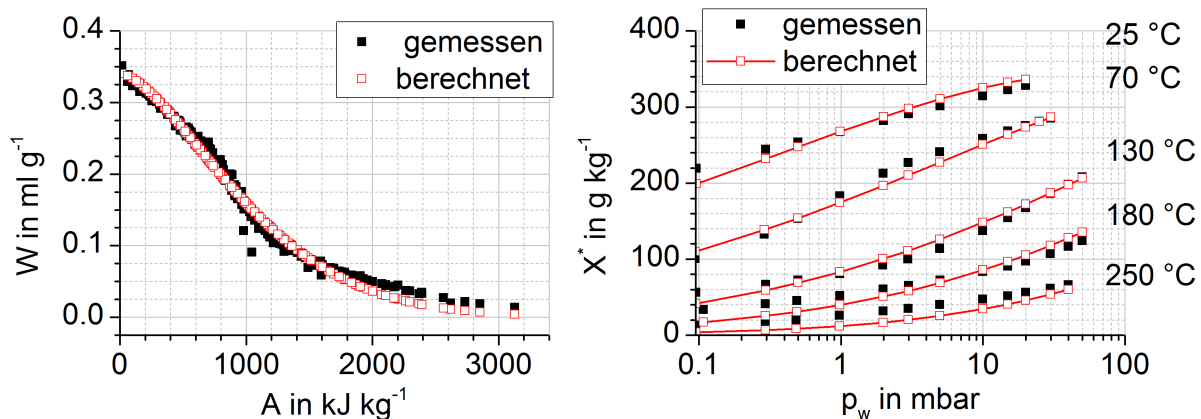


Abb. 6.4: Gemessene und mit Gleichung 3.6 berechnete charakteristische Kurve des binderfreien Zeolith 13X. Aufgetragen ist die volumetrische Beladung W über dem Adsorptionspotential A (links); Gemessene und mit Gleichung 3.4 berechnete Isothermen des binderfreien Zeolith 13X. Aufgetragen ist die Gleichgewichtsbeladung x^* des Zeolithen über dem Wasserdampfdruck p_w (rechts)

6.2.6 Adsorptionseenthalpie

Die beladungsabhängige Adsorptionseenthalpie kann mit Gleichung 3.9 und den Werten von W_0 , E und n berechnet werden. In Abbildung 6.5 ist die berechnete Adsorptionseenthalpie für den binderfreien Zeolith 13X in Abhängigkeit von der Beladung aufgetragen. Kalorimetrische Messungen zur Bestimmung der beladungsabhängigen Adsorptionseenthalpie wurden von Jänchen (Jänchen, 2013) für den binderfreien Zeolith 13X und in der Arbeitsgruppe um Dubinin (Bering et al., 1966) für einen pulverförmigen Zeolith 13X durchgeführt. Diese Messdaten sind zusätzlich in der Abbildung 6.5 eingetragen.

Im Gegensatz zu den berechneten Werten, bei denen die Enthalpie mit zunehmender Beladung kontinuierlich abnimmt, sind bei den experimentell bestimmten Werten mehrere Plateaus zu erkennen. Bering et al. (1966) führen diese Plateaus auf diskrete, energetisch unterschiedlichen Adsorptionsplätze im Zeolithen zurück. Bei niedriger Beladung werden zunächst die energetisch günstigen Adsorptionsplätze belegt, die eine starke Bindung mit dem adsorbierten Wasser eingehen. Daraus resultiert eine hohe Adsorptionsenergie. Mit steigender Beladung werden zunehmend niedrigerenergetische Adsorptionsplätze belegt. Die bei der Adsorption frei werdende Energie sinkt.

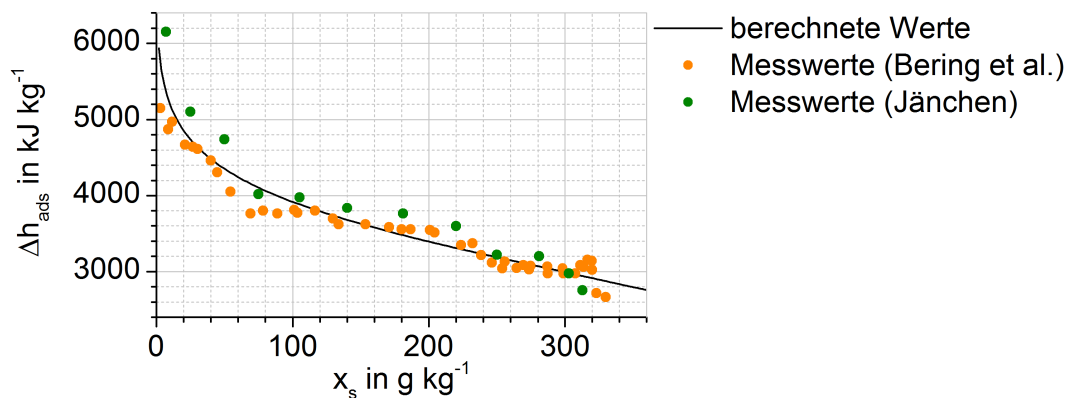


Abb. 6.5: Adsorptionseenthalpie in Abhängigkeit von der Beladung des Zeolithen nach Gleichung 3.9 und aus kalorimetrischen Messungen nach Bering et al. (1966) und nach Jänchen (2013)

Insgesamt wird die Adsorptionseenthalpie durch Gleichung 3.9 jedoch gut wiedergegeben, so dass eine Berechnungsgleichung zur Ermittlung der beladungsabhängigen Adsorptionseenthalpie zur Verfügung steht. Mit Hilfe des Adsorptionsgleichgewichts kann die Beladungsdifferenz Δx_s und eine mittlere Adsorptionseenthalpie $\Delta h_{ads,m}$ für

definierte Adsorptions- und Desorptionsbedingungen angegeben werden. Zusammen mit der Schüttdichte des Speichermaterials lässt sich daraus eine volumetrische Speicherdichte q_{vol} bestimmen:

$$q_{vol} = \Delta x_s h_{ads,m} \rho_{eff} \quad (6.24)$$

Tabelle 6.1 gibt eine Übersicht über die mittlere Adsorptionsenthalpie und die volumetrische Speicherdichte des binderfreien Zeolith 13X bei exemplarischen Desorptions- und Adsorptionsbedingungen.

Tab. 6.1: Mittlere Adsorptionsenthalpie und volumetrische Speicherdichte des binderfreien Zeolith 13X für exemplarische Desorptions- und Adsorptionsbedingungen

Desorption		Adsorption		$h_{ads,m}$ kJ/kg	q_{vol} kWh/m ³
T °C	p_w mbar	T °C	p_w mbar		
250	10	30	15	3607	202
180	10	30	15	3456	160
150	10	30	15	3369	133
100	10	30	15	3205	80

6.2.7 Adsorptionsgeschwindigkeit

Die Adsorptionsgeschwindigkeit des Zeolithen wird durch einen Linear-Driving-Force Ansatz beschrieben (vgl. Abschnitt 6.1.4). Über den effektiven Diffusionskoeffizienten δ_{eff} erfolgt eine Anpassung des Modells an die experimentellen Adsorptionsuntersuchungen.

Zur Ermittlung der Reaktionskinetik wurden in den Simulationen zwei Parameter variiert, der Makroporendurchmesser $d_{p,makro}$ des Zeolithen und der Tortuositätsfaktor μ . Während der Tortuositätsfaktor direkten Einfluss auf den effektiven Diffusionskoeffizienten nimmt, beeinflusst der Makroporendurchmesser direkt nur den Diffusionswiderstand der Knudsen-Diffusion (vgl. Gleichung 6.12 und 6.14). Über den Makroporendurchmesser kann daher der Einfluss der Knudsen-Diffusion am Gesamtdiffusionswiderstand angepasst werden.

Der Tortuositätsfaktor wurde in einem Bereich von $\mu = 1 \dots 10$ variiert, der Makroporendurchmesser in einem Bereich von $d_{p,makro} = 30 \dots 400$ nm. Eine gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen (Temperaturverlauf, Wasserdampfpartial-

druck) des Modells und der Experimente wurde für $\mu = 4$ und $d_{p,makro} = 300$ nm erzielt.

6.2.8 Ergebnisse und Diskussion

In der Tabelle 6.2 sind die charakteristischen Größen des binderfreien Zeolith 13X, wie sie im numerischen Modell implementiert wurden, zusammengefasst.

Tab. 6.2: Charakteristische Größen des binderfreien Zeolith 13X

Stoffwert	Symbol	Einheit	Wert
Partikeldurchmesser	d_s	mm	2,0
Feststoffdichte	ρ_{s*}	kg/m ³	2875,0
Partikeldichte	ρ_s	kg/m ³	1150,0
Schüttdichte	ρ_{eff}	kg/m ³	690,0
Partikelporosität	ϵ_p	-	0,6
Makroporendurchmesser	$d_{p,makro}$	nm	300,0
Wärmeleitfähigkeit	λ_s	W/(m K)	0,4
spezifische Wärmekapazität	$c_{p,s}$	J/(kg K)	880
Tortuositätsfaktor	μ	-	4,0

Die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit und der spezifischen Wärmekapazität des binderfreien Zeolith 13X erfolgte anhand von Festbettuntersuchungen, bei denen keine Wasserdampfadsorption oder -desorption am Zeolithen stattfand. Des Weiteren wurde aus diesen Untersuchungen der Wärmedurchgangskoeffizient k_a , der die radialen Wärmeverluste des Reaktor berücksichtigt (vgl. Gleichung 6.18), ermittelt. In einer Parametervariation wurde k_a derart angepasst, dass die Temperaturverläufe aus der Simulation denen aus der Messung entsprechen. Bei einem Wärmedurchgangskoeffizienten von $k_a = 1,4$ W/(m² K) wurde eine gute Übereinstimmung erreicht.

In den Versuchen wurde ein bei 180 °C getrockneter Zeolith im Festbettreaktor mit einem trockenen Luftstrom durchströmt. Die Temperatur der einströmenden Luft wurde in Stufen von 30 °C auf 130 °C erhöht. Anschließend erfolgte eine Reduzierung der Lufteintrittstemperatur auf 30 °C um den Zeolithen wieder abzukühlen. Jede Temperaturstufe wurde für 5 Stunden konstant gehalten, so dass sich ein nahezu stationärer Zustand im Reaktor einstellte. Aufgrund des sehr niedrigen Wasserdampfpartialdrucks der einströmenden Luft von $< 0,5$ mbar kann der Einfluss der Adsorption und der Adsorptionswärme auf die Temperatur im Festbettreaktor ver-

nachlässigt werden. Dadurch lassen sich die Stoffwerte getrennt von der Adsorption bestimmen.

Die Abbildung 6.6 zeigt die Festbettuntersuchungen ohne Adsorption des binderfreien Zeolith 13X im Festbettreaktor während der Materialerwärmung- und -abkühlung. Dargestellt sind die Temperaturen in der Reaktormitte ($T_{R,1-1}$ bis $T_{R,1-4}$, Abbildung links oben), bei $r = R/2$ ($T_{R,2-1}$ bis $T_{R,2-4}$, Abbildung rechts oben) und im nahen Wandbereich ($T_{R,3-1}$ bis $T_{R,3-4}$, Abbildung links unten). Die Bezeichnungen und Positionen der Temperatursensoren sind der Abbildung 5.8 entnommen. Die durchgezogenen Linien stellen die Ergebnisse der Simulation, die gestrichelten Linien die Messwerte dar. Die Aufheizung und Abkühlung erfolgte bei einem Massenstrom der Luft von 1 kg/h. Die Reaktorwand wurde nicht beheizt. Die Abkühlphase des Materials ab Stunde 25,5 ist für eine bessere Darstellung mit einer größeren Skala dargestellt.

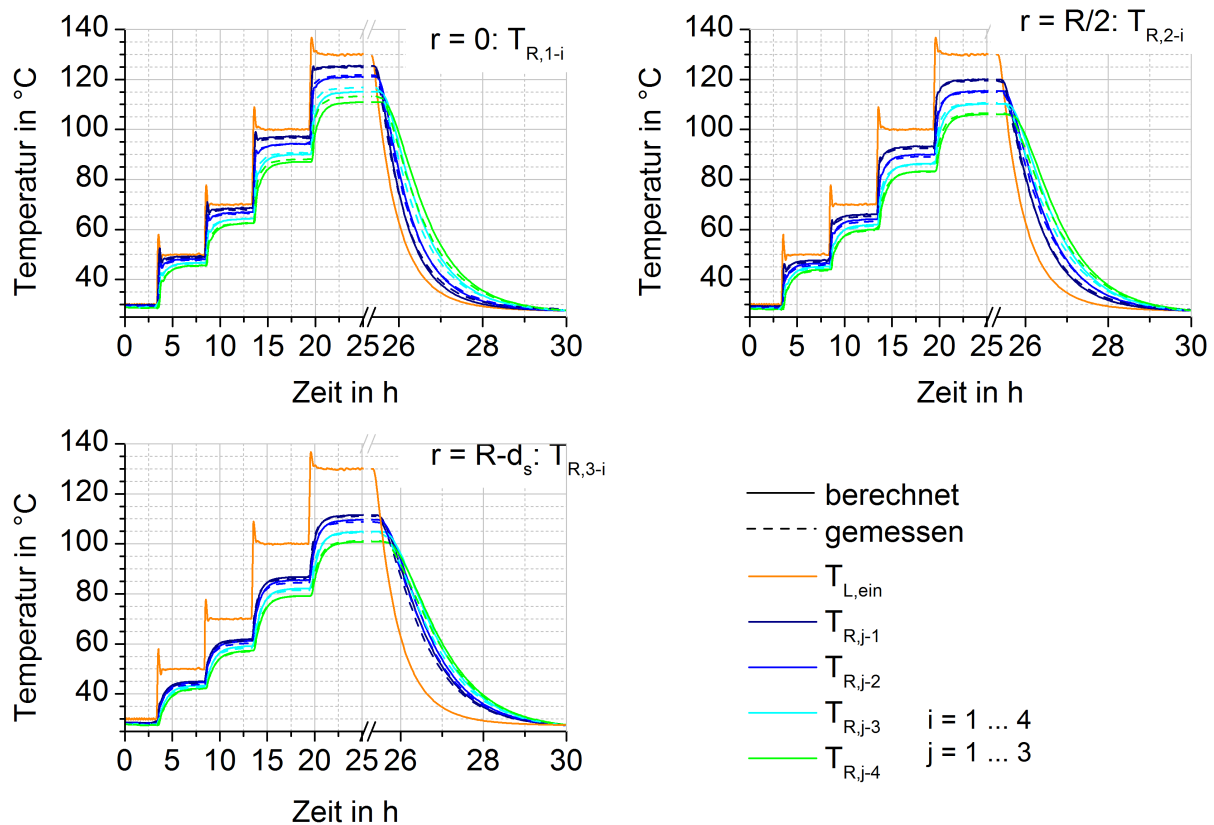


Abb. 6.6: Festbettuntersuchung ohne Wasserdampfadsorption am binderfreien Zeolith 13X während der Aufheizung und Abkühlung

Die berechneten Temperaturverläufe stimmen sehr gut mit den gemessenen Temperaturverläufen überein. Sowohl die instationären Prozesse der Materialaufheizung

und Materialabkühlung als auch die stationären Zustände während derer die Temperaturen im Festbett nahezu konstant sind werden durch das Modell gut wiedergegeben. Die Messung zeigt jedoch auch die hohen Wärmeverluste des Reaktors auf. Bei einer Lufteintrittstemperatur von 100 °C wird in der Festbettmitte in der vierten Ebene ($T_{R,4-1}$) eine Temperatur von 88 °C erreicht. Im Randbereich liegt die Temperatur in der gleichen Ebene ($T_{R,4-3}$) nur noch bei 79 °C .

Nachdem die spezifische Wärmekapazität und die Wärmeleitfähigkeit des Zeolithen bestimmt worden sind, wurden die bereits in Abschnitt 5.3 vorgestellten Adsorptionsuntersuchungen verwendet, um den Tortuositätsfaktor und den Makroporendurchmesser zu ermitteln. Diese Parameter definieren die Adsorptionsgeschwindigkeit des Wasserdampfes an den Zeolithen.

Die Abbildungen 6.7 und 6.8 zeigen die Temperaturverläufe einer Adsorptionsuntersuchung, die bei einer Lufteintrittstemperatur von 30 °C und einem Wasserdampfpartialdruck von 15 mbar durchgeführt wurde. Die durchgezogenen Linien stellen die berechneten Festbetttemperaturen dar, die gestrichelten Linien die Messwerte. Abgebildet sind die Temperaturen der vier Messebenen in der Reaktormitte ($r = 0$), auf halber Radiuslänge ($r = R/2$) und im Randbereich des Reaktors ($r = R - d_s$). Die gemessenen und berechneten Temperaturverläufe liegen nahezu aufeinander. Für alle Messstellen liegen über nahezu der gesamten Versuchsdauer die Abweichungen zwischen gemessener und berechneter Temperatur unter 1 K .

Die früheren Temperaturmaxima im Randbereich im Vergleich zur Reaktormitte, die auf die höhere Strömungsgeschwindigkeit und auf die höhere Porosität zurückzuführen sind, sind durch das Modell sehr gut abgebildet. Auch der Wandeinfluss, der zu einer langsameren Abkühlung der Schüttung insbesondere im wandnahen Bereich führt, wird gut wiedergegeben.

In der Abbildung 6.8 (rechts) ist der gemessene Wasserdampfpartialdruck der einströmenden (schwarze Linie) und ausströmenden Luft (grüne gestrichelte Linie) und der aus der Simulation berechnete Wasserdampfpartialdruck der ausströmenden Luft (grüne durchgezogene Linie) dargestellt. Aufgrund des früheren Durchbruchs der Adsorption in Wandnähe ist der aus der Simulation ermittelte Wasserdampfpartialdruck der ausströmenden Luft über den Rohrquerschnitt A_R nicht konstant. In der Abbildung ist daher ein nach Gleichung 6.25 gemittelter Wert aufgetragen.

$$p_{w,aus,m} = \frac{1}{A_R u_{f, ein}} \int_{r=0}^{r=R_w} u_f(r) p_{w,aus}(r) 2 \pi r dr \quad (6.25)$$

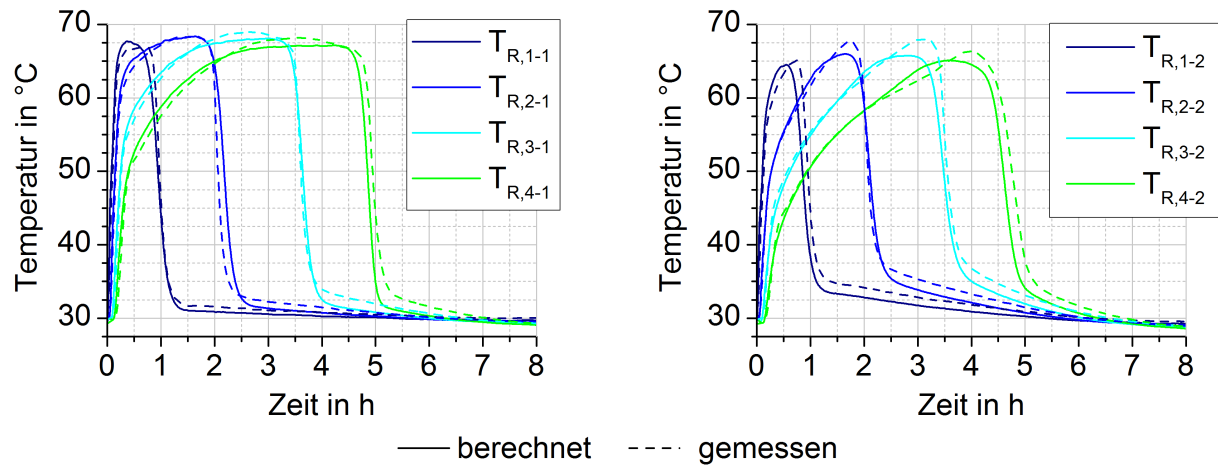


Abb. 6.7: Gemessene (gestrichelte Linien) und berechnete (durchgezogene Linien) Festbetttemperaturen bei $r = 0$ (links) und bei $r = R/2$ (rechts) während einer Adsorption bei einer Luft Eintrittstemperatur von 30 °C und einem Wasserdampfpartialdruck von 15 mbar

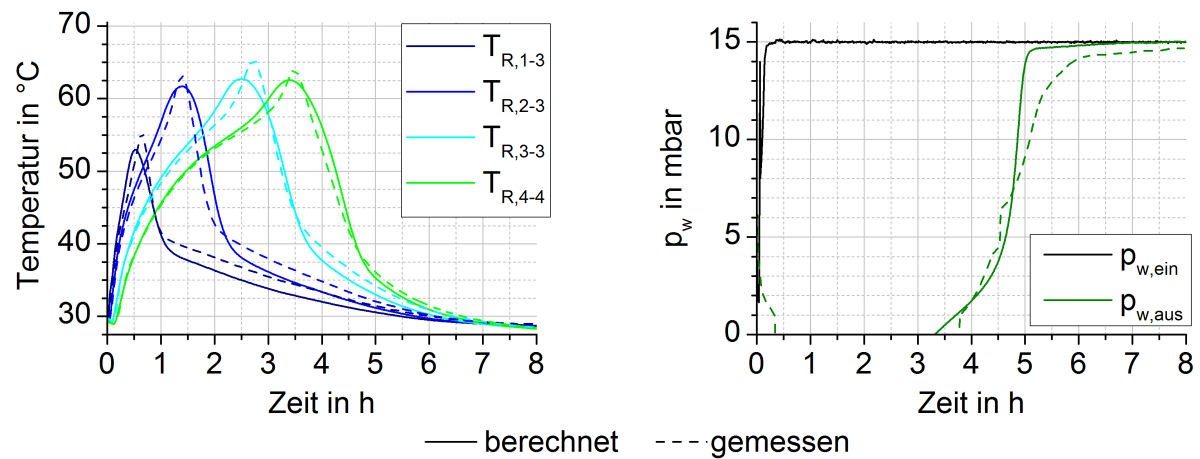


Abb. 6.8: Gemessene (gestrichelte Linien) und berechnete (durchgezogene Linien) Festbetttemperaturen bei $r = R - d_s$ (links); Gemessener Wasserdampfpartialdruck der ein- und ausströmenden Luft und berechneter Wasserdampfpartialdruck der ausströmenden Luft; Adsorption bei einer Luft Eintrittstemperatur von 30 °C und einem Wasserdampfpartialdruck von 15 mbar

Ab Stunde 3,5 steigt der berechnete Wasserdampfpartialdruck der ausströmenden Luft langsam an. Dies ist auf einen Durchbruch der Adsorption im wandnahen Bereich zurückzuführen. Sobald die Adsorption auch in der Reaktormitte durchbricht (Stunde 4,5) steigt der Wasserdampfpartialdruck deutlich schneller an.

Die Ergebnisse der Messung und der Simulation stimmen gut überein. Nur im oberen Bereich der Durchbruchskurve ist eine Abweichung zwischen Messung und Simulation zu beobachten. Der gemessene Wasserdampfgehalt der ausströmenden Luft verläuft im Vergleich zur Simulation etwas flacher. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei den experimentellen Adsorptionsuntersuchungen eine ungleichmäßige Schüttungshöhe vorliegt. Dies führt dazu, dass die Adsorption in Bereichen geringerer Schüttungshöhe früher beendet ist als in Bereichen mit einer etwas höheren Schüttungshöhe. Der über den Rohrradius gemittelte Wasserdampfgehalt der ausströmenden Luft ist daher geringer als im Modell angenommen, in dem die Schüttungshöhe über den Rohrradius konstant ist.

In den folgenden Abbildungen 6.9, 6.10 und 6.11 sind die Temperaturverläufe aus Simulation und Experiment weiterer Adsorptionsuntersuchungen dargestellt. Die Adsorptionsuntersuchung wurde bei 30 °C und einem Wasserdampfpartialdruck von 5 mbar (Abbildung 6.9) bzw. 30 mbar (Abbildung 6.10) sowie bei einer Temperatur von 50 °C und einem Wasserdampfpartialdruck von 15 mbar (Abbildung 6.11) durchgeführt. Abgebildet sind die aus der Messung (gestrichelte Linie) und aus der Simulation (durchgezogene Linie) bestimmten Festbetttemperaturen in der Reaktormitte und im wandnahen Bereich.

Für alle Adsorptionsuntersuchungen können die experimentell gemessenen Temperaturverläufe durch das numerische Modell sehr gut wiedergegeben werden. Dies bestätigt die Gültigkeit des aufgestellten numerischen Modells und der verwendeten Stoffwerte des Zeolithen für den hier betrachteten Temperatur- und Wasserdampfpartialdruckbereich. Mit den so validierten Berechnungsgleichungen ist es nun möglich das Reaktionsverhalten und die Wärmefreisetzung bei der Adsorption des binderfreien Zeolith 13X unter dynamischen Randbedingungen zu berechnen.

Im Folgenden wird das numerische Modell und die ermittelten Parameter des binderfreien Zeolith 13X für die Reaktorauslegung des thermochemischen Energiespeichers verwendet.

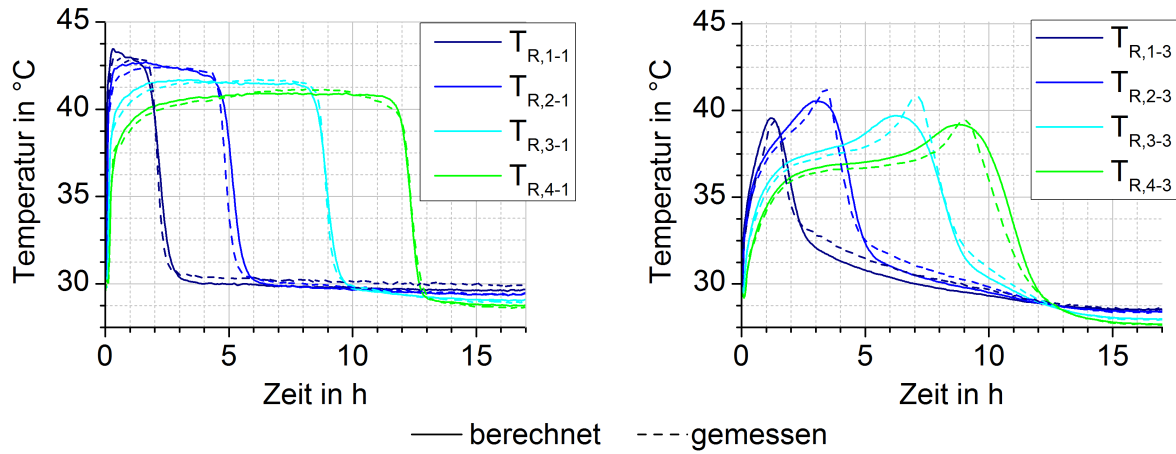


Abb. 6.9: Gemessene und berechnete Festbetttemperaturen bei $r = 0$ (links) und bei $r = R - d_s$ (rechts) während einer Adsorption bei einer Luft Eintrittstemperatur von 30°C und einem Wasserdampfpartialdruck von 5 mbar

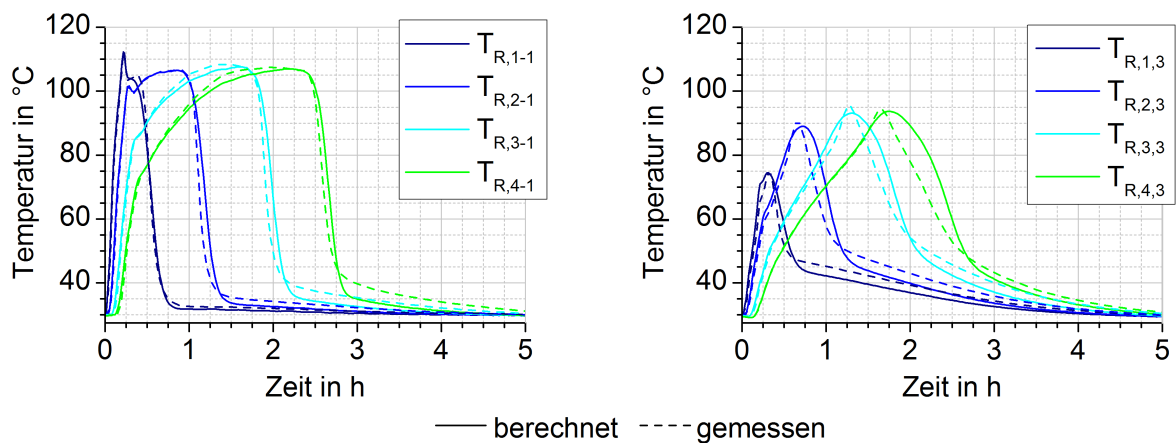


Abb. 6.10: Gemessene und berechnete Festbetttemperaturen bei $r = 0$ (links) und bei $r = R - d_s$ (rechts) während einer Adsorption bei einer Luft Eintrittstemperatur von 30°C und einem Wasserdampfpartialdruck von 30 mbar

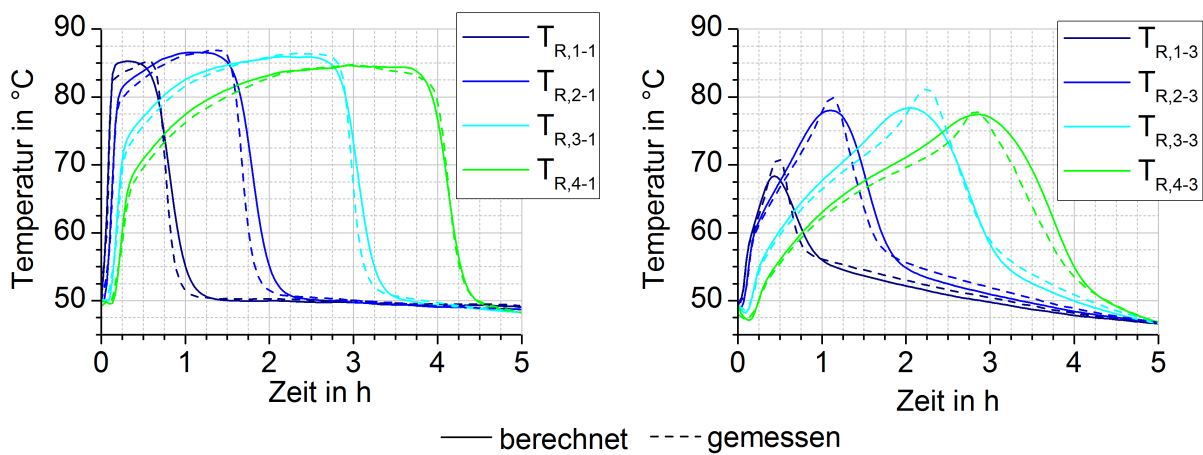


Abb. 6.11: Gemessene und berechnete Festbetttemperaturen bei $r = 0$ (links) und bei $r = R - d_s$ (rechts) während einer Adsorption bei einer Lufteintrittstemperatur von 50°C und einem Wasserdampfpartialdruck von 15 mbar

6.3 Konzeptionierung des externen Reaktors

Das zentrale Element eines thermochemischen Energiespeichers ist der Reaktor, in dem die thermische Speicherbe- und -entladung stattfindet. In diesem finden neben den thermischen Vorgängen der Wärmeübertragung zusätzlich chemische bzw. physikalische Vorgänge der Stoffübertragung statt. Der Reaktor ist daher so zu dimensionieren, dass sowohl der Wärmetransport als auch der Stofftransport effizient durchgeführt werden können. Insbesondere ist sicherzustellen, dass

- bei der thermischen Entladung des thermochemischen Energiespeichers die geforderte Leistung bei einer ausreichend hohen Temperaturerhöhung im Reaktor bereitgestellt werden kann und
- eine vollständige Beladung und Regeneration des Materials bei der thermischen Speicherent- und -beladung erzielt wird.

Neben der hohen Effizienz bei der Wärme- und Stoffübertragung ist außerdem eine hohe Betriebssicherheit und Betriebszuverlässigkeit bei einer möglichst geringen Hilfsenergieaufnahme z. B. für Ventilatoren zu garantieren.

Aus diesen konzeptionellen Anforderungen heraus ist eine Reaktoreinheit entwickelt worden, wie sie schematisch in der Abbildung 6.12 (links) abgebildet ist. Die Reaktoreinheit umfasst den eigentlichen Reaktor mit einem Luft-Wasser-Wärmeübertrager sowie einen Luft-Luft-Wärmeübertrager.

Das Speichermaterial wird von oben in den Reaktor eingefüllt und wandert schwerkraftgetrieben durch den Reaktor. Die Strömungsrichtung der Luft hängt von der Betriebsweise des thermochemischen Energiespeichers ab. Bei der thermischen Speicherentladung (Wärmefreisetzung im Reaktor) durchströmt die Luft zunächst das Festbett. Der Wasserdampf der Luft wird vom Speichermaterial adsorbiert und Adsorptionswärme wird frei. Über den Luftstrom wird die Adsorptionswärme aus dem Festbett heraustransportiert und in einem Luft-Wasser-Wärmeübertrager an den Solarkreis übergeben (vgl. Abbildung 4.2).

Bei der thermischen Speicherbeladung (Wärmezufuhr zum Reaktor) wird die Luftführung in die entgegengesetzte Richtung betrieben. Im Luft-Wasser-Wärmeübertrager wird der Luftstrom mit der vom Solarkreis bereitgestellten Wärme auf die Desorptionstemperatur erwärmt. Die warme Luft durchströmt das Festbett und transportiert den bei der Desorption freiwerdenden Wasserdampf konvektiv aus dem Reaktor heraus.

Verfügt das zu beheizende Gebäude über eine kontrollierte Lüftungsanlage, kann

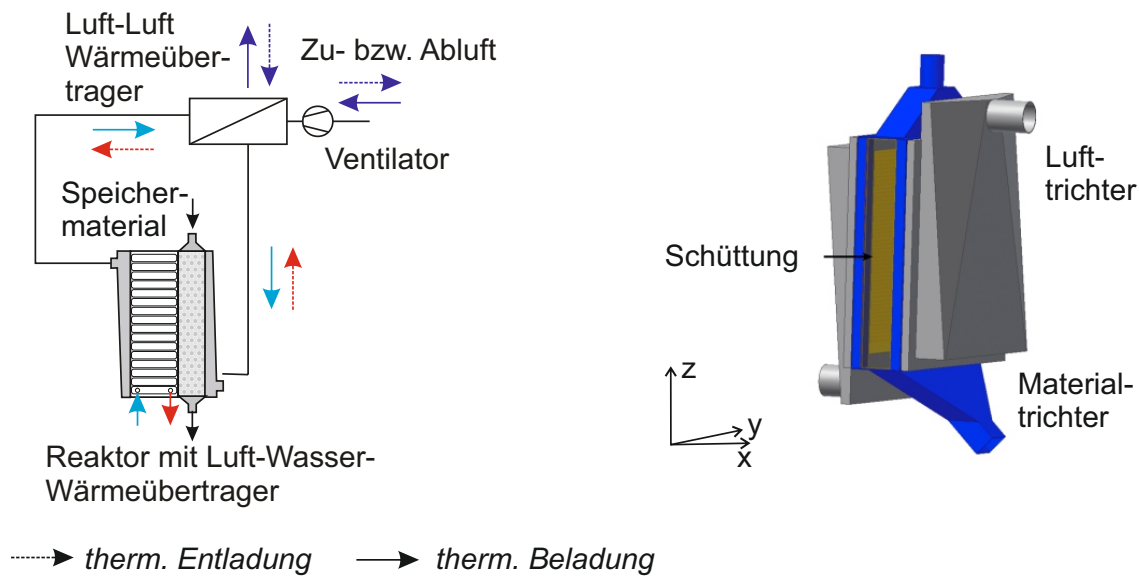


Abb. 6.12: Schematische Darstellung der Reaktoreinheit (links) und Gesamtansicht des Reaktors (rechts)

die Reaktoreinheit direkt daran gekoppelt werden. Die Raumabluft wird dann als Zuluft zum Reaktor genutzt. Wird ein höherer Luftmassenstrom benötigt, als durch die Lüftungsanlage bereitgestellt werden kann, ist der Raumabluft Umgebungsluft beizumischen.

Verfügt das Gebäude über keine kontrollierte Lüftungsanlage wird dem Reaktor Umgebungsluft zugeführt.

In der rechten Abbildung 6.12 ist der Reaktor (ohne Luft-Wasser-Wärmeübertrager) im Detail abgebildet. Der Reaktor hat eine rechteckige Form mit einem großen Durchströmungsquerschnitt (Höhe \times Breite $\approx 0,5 \times 0,5 \text{ m}^2$) und einer geringen Durchströmungslänge ($L \approx 0,08 \text{ m}$). Durch das gewählte Reaktorkonzept können die oben aufgeführten Forderungen zu großen Teilen umgesetzt werden:

- Durch die Queranströmung des Reaktors wird ein großer Strömungsquerschnitt erreicht. Zusammen mit der geringen Durchströmungslänge ist der Druckverlust beim Durchströmen des Speichermaterials gering. Dies reduziert die für die Luftströmung benötigte Ventilatorleistung.
- Da der Materialtransport im Reaktor auf Schwerkraft beruht, kann auf spezielle Materialtransporteinrichtungen verzichtet werden. Dies reduziert den energetischen und technischen Aufwand für den Materialtransport.

- Durch die örtliche Trennung zwischen Luftzu- und -abfuhr und Materialzu- und -abfuhr wird eine leichte Befüllung und Entleerung des Reaktors erreicht.
- Die kompakte Konstruktion mit geringen Distanzen zwischen Wärmequelle und Wärmesenke, im Speziellen zwischen Reaktor und Luft-Wasser-Wärmeübertrager, begünstigt einen effizienten Betrieb mit geringen Wärmeverlusten an die Umgebung.
- Der Luft-Luft-Wärmeübertrager wärmt die in den Prozess eintretende Luft vor, so dass die von dem Luftstrom an die Umgebung abgeführte Wärme und damit die Wärmeverluste reduziert werden.

Einen maßgeblichen Einfluss auf die Effizienz der thermischen Speicherbe- und -entladung hat die Reaktionsführung des Reaktors. Für das vorgestellte Reaktorkonzept wurden unterschiedliche Reaktionsführungen untersucht und für das hier betrachtete Anlagenkonzept und Speichermaterial bewertet. Die Untersuchungen zur Reaktionsführung fanden mit Hilfe von numerischen Reaktormodellen statt, mit dem der Wärme- und Stofftransport im Reaktor örtlich und zeitlich aufgelöst dargestellt wurden.

6.4 Numerische Untersuchung zur Reaktionsführung

Für das vorgestellte Reaktorkonzept wurden unterschiedliche Reaktionsführungen numerisch untersucht. Die Untersuchungen konzentrieren sich dabei auf die Speicherentladung. Grund hierfür ist, dass bei der Adsorption die thermische Leistung und Temperaturerhöhung im Reaktor aufgrund des geringen Wasserdampfgehalts der Zuluft als limitierende Größe bei dem entwickelten Verfahrenskonzept angesehen wird. Durch die Reaktionsführung ist sicherzustellen, dass die im Material gespeicherte Energie optimal freigesetzt und technisch nutzbar gemacht wird.

Eine Herausforderung, bei der Entwicklung der Reaktionsführung ist, dass die Reaktionsgeschwindigkeit des Speichermaterials mit zunehmender Materialbeladung abnimmt. Damit steht die Forderung einer hohen thermischen Leistung bei einer hohen Temperaturerhöhung zunächst im Konflikt mit der Forderung einer hohen Materialbeladung. Der zentrale Gegenstand der durchgeführten numerischen Untersuchungen ist es daher, unterschiedlichen Reaktionsführungen zu analysieren und für den Prozess der Wärmefreisetzung optimal auszulegen.

Es wurden drei Reaktionsführungen mit Hilfe von numerischen Modellen abgebil-

det: ein Festbettbetrieb, bei dem das Speichermaterial während der Reaktion im Reaktor ortsfest ist (vgl. Abbildung 6.13a), eine Kreuzstrombetrieb, bei dem das Speichermaterial im Kreuzstrom zur Luft geführt wird (vgl. Abbildung 6.13b) und ein quasikontinuierlicher Kreuzstrombetrieb, der eine Kombination aus Festbettbetrieb und Kreuzstrombetrieb darstellt.

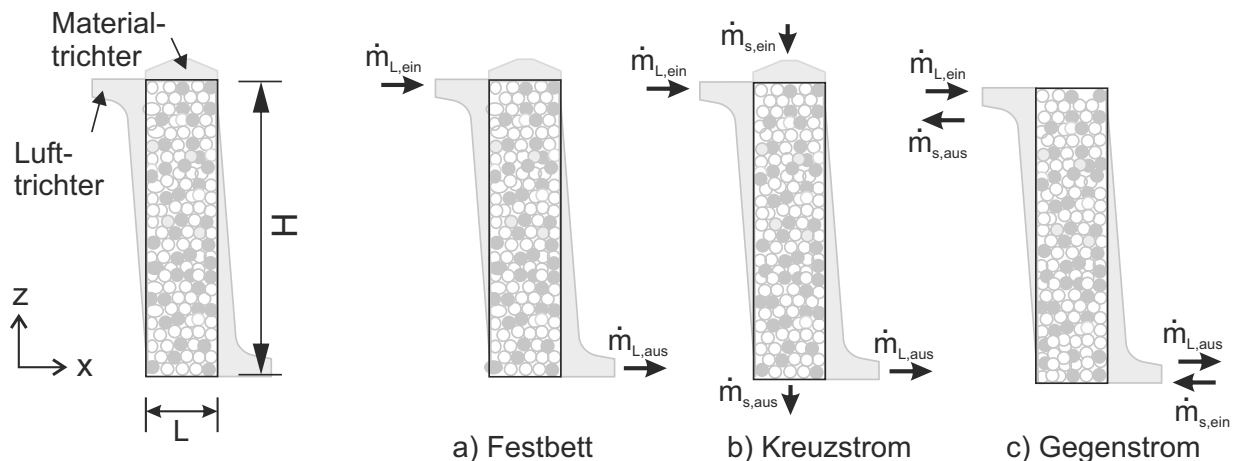


Abb. 6.13: Schematische Darstellung des Reaktordesigns und der Reaktionsführung als Festbett- (a), Kreuzstrom- (b) und Gegenstromreaktor (c)

Der Kreuzstrombetrieb und der quasikontinuierliche Kreuzstrombetrieb sind aus Überlegungen zu einem Gegenstromreaktor hervorgegangen (vgl. Abbildung 6.13c). Beim Gegenstromreaktor wird der Luftstrom in entgegengesetzter Richtung zum Materialstrom geführt. Indem das Speichermaterial am Materialauslass in Kontakt mit der einströmenden, kalten und feuchten Luft ist, ist eine hohe Beladung des Speichermaterials erzielbar. Gleichzeitig wird das Material vor dem Verlassen des Reaktors durch den kalten Luftstrom auf die Temperatur der einströmenden Luft abgekühlt. Dadurch wird erreicht, dass die im Speichermaterial gespeicherte Energie nahezu vollständig an den Luftstrom übergeben werden kann.

Die Nachteile des Gegenstrombetriebs werden in einer technischen Realisierung gesehen. Um den Druckverlust beim Durchströmen gering zu halten, wird eine geringe Durchströmungslänge und eine niedrige Strömungsgeschwindigkeit der Luft gefordert. Dies erfordert einen großen Durchströmungsquerschnitt, um eine ausreichend hohe Leistung aus dem Reaktor entnehmen zu können. Gleichzeitig ist ein gleichförmiger Materialfluss und eine gleichförmige Luftströmung über den Durchströmungsquerschnitt sicherzustellen, um eine homogene Beladung des Speichermaterials zu erzielen. Voraussetzung hierfür ist u. a. eine gleichmäßige Material- und Luftzu- und -abfuhr. Dies bei einem Gegenstromreaktor sicherzustellen ist technisch sehr auf-

wendig, da Material- und Luftzu- und -abfuhr örtlich zusammenfallen.

Beim Kreuzstrombetrieb und quasikontinuierlichen Kreuzstrombetrieb des Reaktors ist die technische Realisierung deutlich einfacher. Ein großer Vorteil besteht insbesondere darin, dass der Strömungsquerschnitt des Materials im Vergleich zum Gegenstrombetrieb deutlich kleiner ist und die Material- und Luftzu- und -abfuhr örtlich getrennt sind. Dies erleichtert das Sicherstellen einer gleichförmigen Material- und Luftströmung.

Zur Untersuchung der Reaktionsführung wurden die im Abschnitt 6.1 vorgestellten Modellgleichungen des Festbettreaktors auf den Reaktor des thermochemischen Energiespeichers übertragen. Dabei wurde die vereinfachende Annahme getroffen, dass Wandinflüsse des Reaktorgehäuses vernachlässigt werden können und die Porosität der Schüttung konstant ist. Es wurde weiterhin angenommen, dass die Luft und das Material gleichmäßig in den Reaktor einströmen, so dass die Luft- und Materialtrichter nicht mit abgebildet wurden. Zusätzlich werden thermische Kapazitäten des Reaktorgehäuses und Wärmeverluste an die Umgebung nicht berücksichtigt, da diese stark von den gewählten Konstruktionsmaterialien abhängen. Für eine vergleichende Bewertung der Reaktionsführung, welche das primäre Ziel der durchgeführten Untersuchungen ist, ist die Berücksichtigung zudem nicht erforderlich.

Die Annahmen zur Materialströmung im Reaktor beim Kreuzstrombetrieb und beim quasikontinuierlichen Kreuzstrombetrieb werden im Abschnitt 6.4.2 und 6.4.3 erläutert. Um die Reaktionsführungen untereinander vergleichen zu können wurden die Berechnungen unter einheitlichen Randbedingungen durchgeführt. Diese sind:

- Die Luft strömt mit einer Temperatur von 30 °C, einem Wasserdampfgehalt von 7,5 g/kg (50 % r. F. bei 20 °C) und einem Massenstrom von 200 kg/h in den Reaktor ein. Die maximale Beladung des Speichermaterials bei der Adsorption beträgt unter diesen Randbedingungen 322 g/kg.
- Die Beladung des in den Reaktor eintretenden Speichermaterials beträgt 84 g/kg. Dies entspricht einer vorangegangenen Desorption bei einer Temperatur von 180 °C und einem Wasserdampfpartialdruck von 10 mbar. Die Temperatur des in den Reaktor eintretenden Materials beträgt 20 °C.

Unter diesen Desorptions- und Adsorptionsbedingungen berechnet sich die mittlere Adsorptionenthalpie mit Gleichung 3.9 zu $\Delta h_{ads,m} = 3470 \text{ kJ/kg}$. Die mit Gleichung 4.1 berechnete thermische Leistung bei der Adsorption beträgt $\dot{Q} = 1,45 \text{ kW}$ und die volumetrische Speicherdichte $q_{vol} = 158,3 \text{ kWh/m}^3$. Da ein Teil der Adsorp-

tionswärme für das Erwärmen des Speichermaterials von 20 °C auf 30 °C benötigt wird, ist eine nutzbare volumetrische Speicherdichte von $q_{vol,nutz} = 155,3 \text{ kWh/m}^3$ erzielbar.

6.4.1 Festbettreaktor

Der im Modell abgebildete Festbettreaktor hat ein Volumen von $V_R = 20 \text{ l}$ ($L \times B \times H = 0,08 \times 0,5 \times 0,5 \text{ m}^3$, vgl. Abbildung 6.13, a). Bei einer Schüttdichte des binderfreien Zeolith 13X von 690 kg/m^3 (vgl. Tabelle 6.2) befindet sich eine Speichermaterialmenge von 13,8 kg im Reaktor.

Vor Beginn der Adsorption wird der Reaktor über den oberen Materialtrichter mit trockenem Speichermaterial befüllt. Die Luft wird dem Festbett durch den Lufttrichter seitlich zugeführt und verlässt den Reaktor auf der gegenüberliegenden Seite. Der Festbettbetrieb dauert so lange an, bis die Temperatur des Luftstroms am Austritt des Reaktors auf eine Mindesttemperatur abgesunken ist. Es erfolgt ein Austausch des Materials und anschließend beginnt der Festbettbetrieb erneut. Durch den in regelmäßigen Abständen stattfindenden Materialaustausch im Reaktor ist die Reaktionsführung diskontinuierlich.

Die Strömungsgeschwindigkeit der Luft ist, da die Annahme einer gleichmäßigen Durchströmung des Festbetts bei konstanter Schüttungsporosität getroffen wurde, über die Reaktorhöhe (z -Richtung), Reaktorbreite (y -Richtung) und Reaktorlänge (x -Richtung) konstant. Die Strömungsgeschwindigkeit der Luft kann daher direkt aus dem Massenstrom \dot{m}_f und der Dichte ρ_f der Luft berechnet werden:

$$u_{f,x} = u_{f,0} = \frac{\dot{m}_f}{\rho_f A_{y,z}} \quad u_{f,y} = u_{f,z} = 0 \quad (6.26)$$

Die Fläche $A_{y,z}$ ist der Durchströmungsquerschnitt der Luft ($B \times H$).

Werden Wärmeverluste über die Reaktorwand vernachlässigt, ändert sich das Beladungs- und Temperaturprofil in y - und z -Richtung nicht. Die Energie- und Stoffbilanzgleichung können daher für ein eindimensionales Reaktormodell gelöst werden. Die Randbedingungen der Energie- und Stoffbilanzgleichung für die x -Richtung lau-

ten:

$$\begin{aligned} \Lambda_{ax} \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=0} &= u_{f,0} \rho_f c_{p,f} (T_{f, \text{ein}} - T) & x_w \Big|_{x=0} &= x_{w, \text{ein}} \\ \Lambda_{ax} \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=L} &= 0 & \frac{\partial x_w}{\partial x} \Big|_{x=L} &= 0 \end{aligned} \quad (6.27)$$

Ergebnis und Diskussion des Festbettreaktors

Der Druckverlust bei der Durchströmung des Festbetts wird mit der erweiterten Brinkman-Gleichung berechnet und beträgt 87,8 Pa. Dieser Wert ist für den Einsatz in eine Lüftungsanlage vergleichsweise hoch. Durch eine Vergrößerung des Durchströmungsquerschnitts auf $0,6 \times 0,6 \text{ m}^2$ kann der Druckverlust bei gleichem Massenstrom bereits um 37 % auf 55,1 Pa reduziert werden. Da die Reaktorgeometrie auf den jeweiligen Einsatzbereich angepasst werden kann, wird der Druckverlust bei der Durchströmung des Festbetts nicht als limitierender Faktor angesehen.

In der Abbildung 6.14 links, ist die thermische Leistung des Reaktors und die Temperaturdifferenz der Luft zwischen Reaktoraus- und -eintritt (ΔT_f) während der Adsorption dargestellt. Zu Beginn erwärmt die mit 30°C in den Reaktor einströmende Luft das Speichermaterial, das zu Beginn der Adsorption eine Temperatur von 20°C aufweist. Aus diesem Grund sind während der ersten Minuten die Werte der thermischen Leistung negativ.

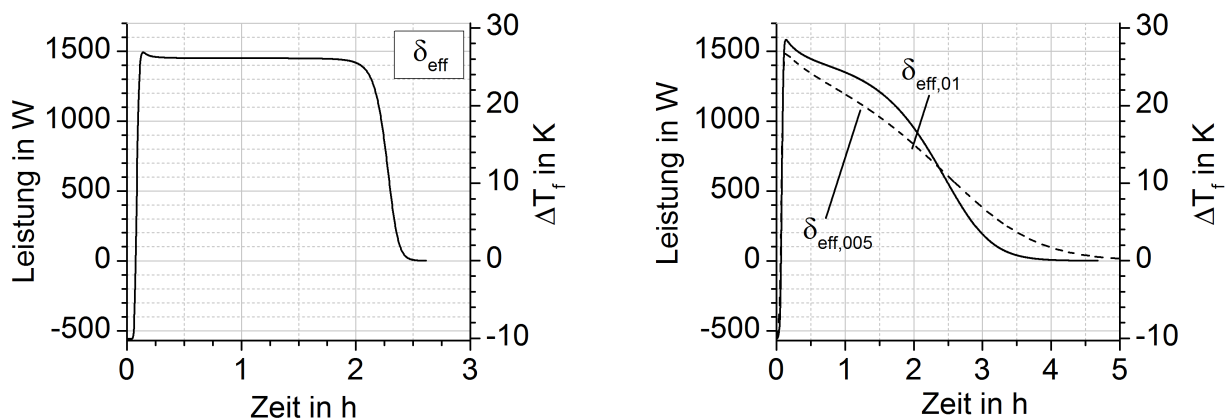


Abb. 6.14: Thermische Leistung und Temperaturdifferenz zwischen der ein- und ausströmenden Luft während des Festbettbetriebs für binderfreien Zeolith 13X (13XBF, links) und für Speichermaterialien mit geringeren Reaktionsgeschwindigkeiten (Diffusionskoeffizienten von $\delta_{\text{eff},01} = 0,1 \delta_{\text{eff}}$ bzw. von $\delta_{\text{eff},005} = 0,05 \delta_{\text{eff}}$, rechts)

Bereits 6 Minuten nach Beginn der Adsorption wird eine thermische Leistung von fast 1,5 kW bei einer Temperaturerhöhung des Luftstroms von 26 K bereitgestellt. Nach etwa 2 Stunden beginnen Temperatur und Leistung abzufallen, nach 2,5 Stunden ist die Adsorption abgeschlossen.

Über den Luftstrom wird während der Adsorption insgesamt eine Wärme von 3,1 kWh aus dem Reaktor abgeführt. Wird eine minimale Temperatur der ausströmenden Luft von 45 °C gefordert ($\Delta T_f = 15$ K), muss die Adsorption nach 2,15 h beendet und das Material ausgewechselt werden. Bis zu dieser Zeit wird eine Wärme von 3,05 kWh über den Luftstrom aus dem Reaktor abgeführt. Dies entspricht einer nutzbaren volumetrischen Speicherdichte des Materials von 152,5 kWh/m³. Wird eine Temperatur von 40 °C der ausströmenden Luft gefordert, erhöht sich die nutzbare volumetrische Speicherdichte nur geringfügig auf 153,9 kWh/m³.

Um zu untersuchen, wie sich eine langsamere Reaktionsgeschwindigkeit, wie sie z. B. die untersuchten Komposite aus Zeolith und Salz aufweisen, auf die Reaktionsführung auswirkt, wurden weitere Berechnungen durchgeführt. Ein Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit ist der effektive Diffusionskoeffizient δ_{eff} des Speichermaterials (vgl. Gleichung 6.9 bis 6.14, Seite 79ff). Es wurden zwei weitere Simulationen mit einem effektiven Diffusionskoeffizienten von $\delta_{eff,01} = 0,1 \delta_{eff}$ und $\delta_{eff,005} = 0,05 \delta_{eff}$ durchgeführt (δ_{eff} bezeichnet den Diffusionskoeffizienten des binderfreien Zeolith 13X; zur Berechnung wurden die charakteristischen Größen des binderfreien Zeolithen aus Tabelle 6.2 herangezogen).

Der Einfluss der Reaktionsgeschwindigkeit auf die thermische Leistung und die Temperaturerhöhung des Luftstroms während der Adsorption ist in Abbildung 6.14 rechts dargestellt. Zu Beginn der Adsorption kann im Reaktor eine vergleichbar hohe thermische Leistung von 1,5 kW bereitgestellt werden. Diese wird jedoch deutlich kürzer aufrechterhalten. Die Leistung und Luftaustrittstemperatur beginnen früher, dafür jedoch mit einem geringeren Gradienten abzufallen. Dieses Verhalten ist umso ausgeprägter, je geringer die Reaktionsgeschwindigkeit des Speichermaterials ist. Bei einer geforderten Luftaustrittstemperatur von 45 °C wird eine nutzbare volumetrische Speicherdichte des Materials von 131,5 kWh/m³ ($\delta_{eff,01}$) bzw. von 110,9 kWh/m³ ($\delta_{eff,005}$) erreicht. Dies ist eine Reduktion um 14 % bzw. 27 % im Vergleich zum Zeolithen.

Bei einer Reduzierung der geforderten Luftaustrittstemperatur auf 40 °C kann die Speicherdichte um 9 % auf 143,3 kWh/m³ ($\delta_{eff,01}$) bzw. um 19 % auf 132,5 kWh/m³ ($\delta_{eff,005}$) gesteigert werden. Dies zeigt, dass der Einfluss der geforderten Luftaustrittstemperatur sich bei geringeren Reaktionsgeschwindigkeiten (niedrigen Werten des

effektiven Diffusionskoeffizienten) signifikant auf die nutzbare volumetrische Speicherdichte auswirkt.

In der Tabelle 6.3 sind die Ergebnisse der Simulationen zusammengefasst. $\dot{Q}_{nutz,m}$ ist die mittlere thermische Leistung, die über den Luftstrom aus dem Reaktor abgeführt werden kann, $q_{nutz,vol}$ die nutzbare volumetrische Speicherdichte des Materials bei einer geforderten Temperaturerhöhung des Luftstroms von ΔT_{min} und $x_{s,m}$ die mittlere Beladung des Speichermaterials vor einem Materialaustausch zum Zeitpunkt t^* . Die Berechnung der Größen erfolgt mit folgenden Gleichungen:

$$\begin{aligned} Q_{nutz} &= \int_{t=0}^{t^*} \dot{m}_f c_{p,f} \Delta T_f dt & \dot{Q}_{nutz,m} &= \frac{Q_{nutz}}{t^*} \\ q_{nutz,vol} &= \frac{Q_{nutz}}{V_R} & x_{s,m} &= \frac{1}{L} \int_{x=0}^L x_s(t^*) dx \end{aligned} \quad (6.28)$$

Tab. 6.3: Ergebnisse der Simulation bei einer Reaktionsführung als Festbettreaktor

Diffusions- koeffizient	ΔT_{min} K	$\dot{Q}_{nutz,m}$ kW	$q_{nutz,vol}$ kWh/m ³	$x_{s,m}$ g/kg
δ_{eff}	15	1,42	152,5	317,3
	10	1,40	153,9	319,6
$\delta_{eff,01} = 0,1 \delta_{eff}$	15	1,27	131,5	283,9
	10	1,19	143,3	302,3
$\delta_{eff,005} = 0,05 \delta_{eff}$	15	1,16	110,9	251,0
	10	1,05	132,5	284,6

Die Ergebnisse der Simulation zeigen, dass eine Reaktionsführung im Festbettbetrieb bei Speichermaterialien mit einer hohen Reaktionsgeschwindigkeit, wie sie z. B. Zeolithe aufweisen, sehr effizient ist. Grund hierfür ist, dass sich bei der hohen Reaktionsgeschwindigkeit eine schmale Reaktionszone ausbildet, in der sehr große Temperatur- und Konzentrationsgradienten auftreten (vgl. auch Abbildung 6.16 rechts). Über einen sehr langen Zeitraum wird der zugeführte Wasserdampf vollständig vom Speichermaterial adsorbiert, so dass die Luftaustrittstemperatur sehr lange auf einem konstant hohen Niveau gehalten wird. Der Temperaturabfall beginnt erst, wenn die Reaktionszone am Luftaustritt angelangt ist und bereits nahezu das gesamte Speichermaterial beladen ist.

Mit abnehmender Reaktionsgeschwindigkeit vergrößert sich die Reaktionszone im

Reaktor und die Temperatur- und Konzentrationsgradienten sind weniger stark ausgeprägt. Bereits nach deutlich kürzerer Zeit erreicht die Reaktionszone den Luftaustritt und der zugeführte Wasserdampf wird nicht mehr vollständig vom Speicher material adsorbiert. Der freigesetzte Wärmestrom nimmt ab, so dass die Lufttemperatur am Austritt unter der geforderten Mindesttemperatur abfällt. Ein Materialaustausch ist daher bereits erforderlich, bevor das Speicher material vollständig beladen ist. Dadurch reduziert sich die nutzbare volumetrische Speicherdichte der Materialien.

6.4.2 Kreuzstromreaktor

Der Kreuzstromreaktor hat die gleichen Abmaße wie der bereits beschriebene Festbettreaktor (vgl. Abbildung 6.13b). Im Kreuzstrombetrieb wird das Material dem Reaktor durch den oberen Materialtrichter kontinuierlich zugeführt, wandert durch den Reaktor und verlässt den Reaktor durch den unteren Materialtrichter. Die Luft wird dem Reaktor horizontal durch den Lufttrichter zugeführt und verlässt den Reaktor auf der gegenüberliegenden Seite.

Für das numerische Modell werden einige Vereinfachungen angenommen. Die Luft weist, wie beim Festbettbetrieb nur eine axiale Geschwindigkeitskomponente auf, die entlang der Reaktorbreite und -höhe konstant ist. Die Strömungsgeschwindigkeit der Luft berechnet sich analog zum Festbettbetrieb mit Gleichung 6.26.

Das Material sinkt gleichmäßig im Reaktor ab und weist nur eine Geschwindigkeitskomponente in z-Richtung auf (vgl. Abbildung 6.15). Für die Strömungsgeschwindigkeit des Speicher materials gilt:

$$u_{s,z} = -w_{s,0} = -\frac{\dot{m}_s}{\rho_s A_{x,z}}; \quad u_{s,x} = u_{s,y} = 0 \quad (6.29)$$

In der Gleichung ist $w_{s,0}$ die Strömungsgeschwindigkeit, \dot{m}_s der Massenstrom und ρ_s die Partikeldichte des Speicher materials. Die Fläche $A_{x,z}$ ist die Einströmfläche des Speicher materials ($L \times B$).

Um eine vollständige Beladung des Materials beim Reaktoraustritt zu erzielen müssen die Massenströme der Luft und des Feststoffs aufeinander abgestimmt werden. Wird angenommen, dass der dem Material zugeführte Wasserdampfstrom $\dot{m}_f x_w$ vollständig vom Speicher material adsorbiert wird, berechnet sich der Feststoffmassenstrom zu:

$$\dot{m}_s = \dot{m}_f \frac{x_w}{\Delta x_{s,max}} \quad (6.30)$$

In der Gleichung ist $\Delta x_{s,max}$ die maximale Beladungsänderung des Speichermaterials. Bei den hier gewählten Randbedingungen berechnet sich der Feststoffmassenstrom mit Gleichung 6.30 zu 6,1 kg/h.

Im unteren Bereich des Reaktors, in dem das Speichermaterial bereits eine hohe Beladung aufweist, ist die Annahme einer vollständigen Adsorption des zugeführten Wasserdampfs nicht mehr gültig. Um dies zu berücksichtigen wurde der Massenstrom in der Simulation so lange reduziert, bis das Speichermaterial beim Verlassen des Reaktors eine Beladung von $x_s > 321$ g/kg aufwies (das Gleichgewicht wäre $X^* = 322$ g/kg). Dies wurde bei einem Massenstrom von 5,7 kg/h erreicht.

Der Kreuzstromreaktor kann, da keine Änderungen entlang der Reaktorbreite (y-Richtung) auftreten, durch ein zweidimensionales Modell beschrieben werden. Neben den bereits für den Festbettreaktor formulierten Randbedingungen, die auch für dieses Modell gültig sind, wurden folgende Randbedingungen für die z-Richtung formuliert:

$$\begin{aligned} \Lambda_z \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=H} &= -w_{s,0} \rho_s c_{p,s} (T_{s, \text{ein}} - T) & x_s \Big|_{z=H} &= x_{s, \text{ein}} \\ \Lambda_z \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=0} &= 0 & \frac{\partial x_s}{\partial z} \Big|_{z=0} &= 0 \end{aligned} \quad (6.31)$$

In den Gleichungen sind $T_{s, \text{ein}}$ und $x_{s, \text{ein}}$ die Temperatur und Beladung des in den Reaktor einströmenden Speichermaterials und Λ_z die effektive Wärmeleitfähigkeit des durchströmten Festbetts senkrecht zur Strömungsrichtung der Luft. Die effektive Wärmeleitfähigkeit wird mit Gleichung C.11 aus dem Anhang berechnet. Da die Schüttungsporosität über den Reaktor als konstant angenommen wurde, sind die vom Radius abhängigen Terme gleich Eins.

Durch die kontinuierliche Zufuhr von Speichermaterial und Luft geht die Reaktionsführung des Kreuzstromreaktors nach einer Anlaufzeit in einen stationären Betrieb über, so dass ein kontinuierlicher Reaktorbetrieb möglich ist.

Ergebnisse und Diskussion des Kreuzstrombetriebs

In Abbildung 6.15 sind das sich im stationären Zustand einstellende Beladungsprofil des Speichermaterials (mittig) und das Temperaturprofil (rechts) dargestellt. Es bildet sich eine diagonale Reaktionszone aus, die von links oben (Eintritt des Speichermaterials und der Luft) nach rechts unten (Austritt des Speichermaterials und der Luft) verläuft. Die sich in der Reaktionszone ausbildenden Temperatur- und Beladungsgradienten sind sehr groß.

Neben dem Temperaturgradienten, der durch die Reaktionszone hervorgerufen wird,

gibt es einen zweiten ausgeprägten Temperaturgradienten im Bereich des Speichermaterialeinlasses. Dieser ist auf die Einströmung des kühleren Speichermaterials zurückzuführen, welches erst im Reaktor durch den Luftstrom und durch die Adsorption erwärmt wird.

Das Speichermaterial ist beim Austritt aus dem Reaktor nahezu vollständig beladen. Die Temperatur des Materials ist nur wenig höher als die Lufttemperatur. Die über den Materialaustritt ($z = 0$) gemittelte Temperatur des Speichermaterials beträgt $30,05\text{ °C}$, die mittlere Beladung beträgt $321,8\text{ g/kg}$. Die nutzbare volumetrische Speicherdichte ist mit einem Wert von $q_{vol,nutz} = 155\text{ kWh/m}^3$ sehr hoch. Gleichzeitig kann eine hohe thermische Leistung von $1,3\text{ kW}$ bei einer mittleren Luftaustrittstemperatur von $52,9\text{ °C}$ bereitgestellt werden.

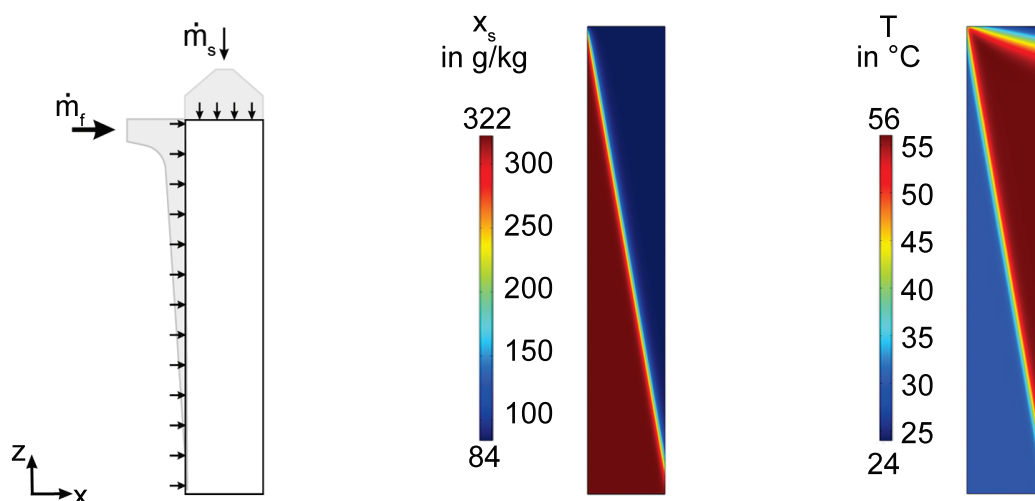


Abb. 6.15: Schema des Kreuzstromreaktors (links); Materialbeladung (mittig) und Temperatur (rechts) im Reaktor während des stationären Kreuzstrombetriebs

Um zu untersuchen, wie sich ein nicht auf den Wasserdampfstrom abgestimmter Massenstrom des Speichermaterials auf die Effizienz der Reaktionsführung auswirkt, wurden weitere Simulationen bei einer Variation des Feststoffmassenstroms durchgeführt.

In der Abbildung 6.16 ist das Beladungsprofil im Reaktor für einen Massenstrom von $4,6\text{ kg/h}$ (-20%) und von $6,8\text{ kg/h}$ ($+20\%$) dargestellt.

Wird der Massenstrom des Speichermaterials auf $4,6\text{ kg/h}$ reduziert, verschiebt sich die Reaktionszone nach oben. Im unteren Bereich des Reaktors, in dem das Material bereits beladen ist, wird keine Adsorptionswärme mehr frei. Die thermische Leistung nimmt um 20% ab. Die mittlere Luftaustrittstemperatur reduziert sich auf $48,3\text{ °C}$.

Da das Material den Reaktor mit der maximal möglichen Beladung verlässt und auf Lufteintrittstemperatur abgekühlt ist, wird die theoretisch maximal nutzbare Speicherdichte von $155,3 \text{ kWh/m}^3$ erzielt.

Wird der Massenstrom des Speichermaterials auf $6,8 \text{ kg/h}$ erhöht, wandert die Reaktionszone aus dem Reaktor heraus. Das Material verlässt den Reaktor bevor es vollständig beladen ist. Die mittlere Beladung des Speichermaterials über den Materialaustritt beträgt $295,8 \text{ g/kg}$ (minus 8%). Die mittlere Temperatur des Speichermaterials beim Materialaustritt beträgt $33,4 \text{ }^\circ\text{C}$. Durch die unvollständige Reaktion und der höheren über das Speichermaterial abtransportierten Wärme reduziert sich die nutzbare Speicherdichte des Materials auf $137,7 \text{ kWh/m}^3$.

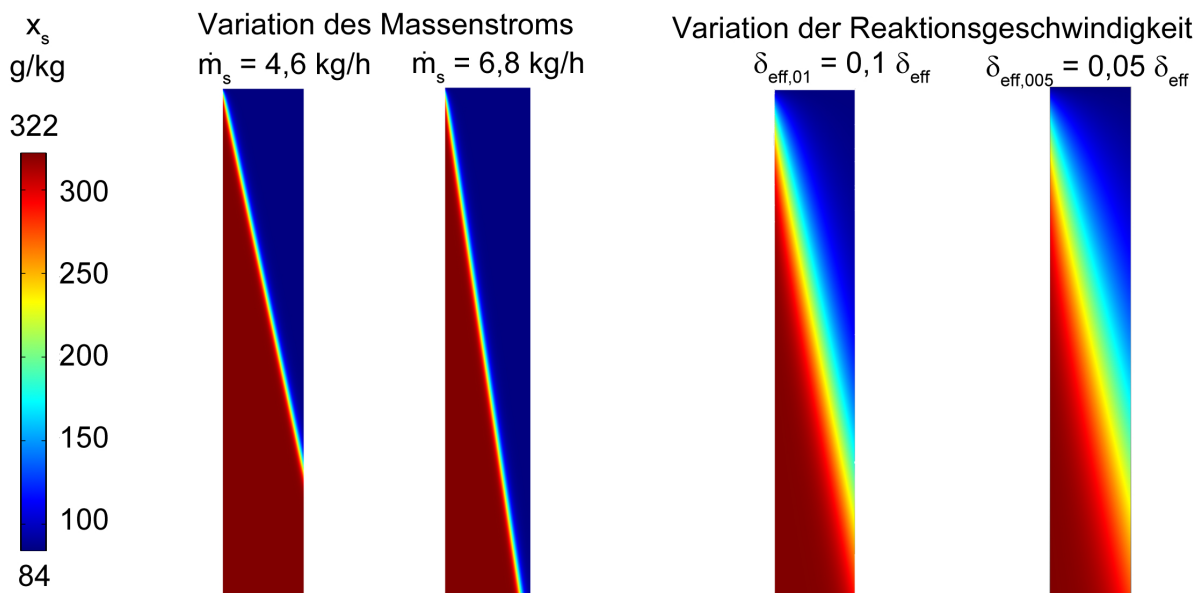


Abb. 6.16: Materialbeladung während des Kreuzstrombetriebs bei einer Variation des Feststoffmassenstroms und des effektiven Diffusionskoeffizienten

Durch eine Variation des effektiven Diffusionskoeffizienten wurde untersucht, welchen Einfluss die Reaktionsgeschwindigkeit auf den Kreuzstrombetrieb nimmt. Da mit abnehmender Reaktionsgeschwindigkeit die Breite der Reaktionszone zunimmt, wurde der Massenstrom des Speichermaterials reduziert. Dadurch wird sichergestellt, dass am Materialaustritt eine hohe Speichermaterialbeladung erzielt wird. Bei einem Diffusionskoeffizienten des Speichermaterials von $\delta_{\text{eff},01} = 0,1 \delta_{\text{eff}}$ wird dies bei einem Massenstrom von $4,6 \text{ kg/h}$ erreicht, bei einem Diffusionskoeffizienten von $\delta_{\text{eff},005} = 0,05 \delta_{\text{eff}}$ ist eine weitere Reduzierung auf 4 kg/h erforderlich.

In der Abbildung 6.16 rechts, ist das Beladungsprofil bei den reduzierten Reaktionsgeschwindigkeiten dargestellt.

Bei einer langsameren Reaktionsgeschwindigkeit nehmen die thermische Leistung und die mittlere Luftaustrittstemperatur ab. Bei einem effektiven Diffusionskoeffizienten des Speichermaterials von $0,1 \delta_{eff}$ wird eine thermische Leistung von $1,0 \text{ kW}$ bei einer mittleren Temperaturerhöhung des Luftstroms von 18 K erzielt. Bei einem effektiven Diffusionskoeffizienten des Speichermaterials von $0,05 \delta_{eff}$ reduziert sich die thermische Leistung auf $0,9 \text{ kW}$ bei einer mittleren Temperaturerhöhung des Luftstroms von 15 K . In beiden Fällen kann jedoch am Materialauslass eine vergleichsweise hohe Beladung des Speichermaterials erzielt werden. Dadurch wird ein großer Anteil der im Material gespeicherten Energie freigesetzt (98% bei $\delta_{eff,01}$ und 96% bei $\delta_{eff,005}$).

Die Tabelle 6.4 fasst die Ergebnisse der Simulationen zusammen. \dot{Q}_{nutz} ist die thermische Leistung des Reaktors, $T_{f,m}$ die über die Reaktorhöhe gemittelte Luftaustrittstemperatur, $\Delta T_{f,m}$ die mittlere Temperaturerhöhung des Luftstroms zwischen Luftein- und Luftaustritt, $T_{s,m}$ die mittlere Temperatur und $x_{s,m}$ die mittlere Beladung des Speichermaterials beim Austritt aus dem Reaktor. Die Berechnung der Größen erfolgt mit folgenden Gleichungen:

$$\begin{aligned} T_{f,m} &= \frac{1}{H} \int_{z=0}^H T_f(z) dz \Big|_{x=L} & T_{s,m} &= \frac{1}{L} \int_{x=0}^L T_s(x) dx \Big|_{z=0} \\ \Delta T_{f,m} &= T_{f,m} - T_{f,ein} & \dot{Q}_{nutz} &= \dot{m}_f c_{p,f} \Delta T_{f,m} \end{aligned} \quad (6.32)$$

Tab. 6.4: Ergebnisse bei einer Reaktionsführung im Kreuzstrombetrieb

Diffusionskoeffizient	\dot{m}_s kg/h	\dot{Q}_{nutz} kW	$q_{vol,nutz}$ kWh/m ³	$x_{s,m}$ g/kg	$\Delta T_{f,m}$ K	$T_{s,m}$ °C
δ_{eff}	5,70	1,28	155,2	321,8	22,9	30,1
	4,56	1,03	155,3	322,0	18,3	30,0
	6,84	1,37	137,7	295,8	24,4	33,4
$\delta_{eff,01} = 0,1 \delta_{eff}$	4,56	1,01	152,5	317,3	18,0	30,5
$\delta_{eff,005} = 0,05 \delta_{eff}$	3,99	0,86	148,6	310,7	15,4	31,0

Beim Kreuzstrombetrieb kann eine hohe thermische Leistung erzielt und gleichzeitig die Energiespeicherdichte des Speichermaterials nahezu vollständig nutzbar gemacht werden. Die hohe Effizienz kann auch bei Speichermaterialien, die eine geringere Reaktionsgeschwindigkeit aufweisen, beibehalten werden. Voraussetzung dafür ist jedoch, dass der Massenstrom des Speichermaterials stets auf den zuge-

fürten Wasserdampfstrom eingestellt wird. Wird der Feststoffmassenstrom nicht auf den Wasserdampfstrom abgestimmt, sinkt die thermische Leistung des Reaktors (zu geringer Feststoffmassenstrom) bzw. wird die im Material gespeicherte Energie nicht vollständig genutzt (zu hoher Feststoffmassenstrom). Die Effizienz der Reaktionsführung wird dadurch herabgesetzt.

Eine technische Umsetzung des Kreuzstrombetriebs für das hier beschriebene Verfahrenskonzept eines thermochemischen Energiespeichers für die Gebäudebeheizung wird kritisch gesehen. Eine Schwäche des Kreuzstrombetriebs ist, dass bei instationären Betriebsbedingungen, die sich zum Beispiel durch eine veränderliche Feuchte oder Temperatur der einströmenden Luft ergeben, der Feststoffmassenstrom kontinuierlich an die sich ändernden Randbedingungen angepasst werden muss. Dies setzt eine hohe Regelgenauigkeit, aber auch eine genaue Erfassung des Wasserdampfgehalts der Luft voraus. Eine weitere Schwierigkeit besteht darin, die sehr geringen Feststoffmassenströme zu realisieren. Das Dosiersystem am Materialauslass muss auf einen niedrigen Durchfluss geregelt werden können und darf dabei den gleichmäßigen Materialfluss im Reaktor nicht beeinflussen.

6.4.3 Quasikontinuierlicher Kreuzstromreaktor

Der quasikontinuierliche Kreuzstrombetrieb kombiniert die Betriebsweise des Festbettreaktors mit dem Kreuzstromreaktor. Bei dieser Reaktionsführung wird in regelmäßigen Abständen der Materialauslass geöffnet, jedoch nur ein Teil des sich im Reaktor befindenden Materials abgelassen. Gleichzeitig erfolgt von oben eine Auffüllung des Reaktors mit trockenem Material. Sind die Zeitintervalle zwischen den Materialentnahmen sehr kurz, geht die Reaktionsführung in den Kreuzstrombetrieb über. Sind die Zeitintervalle zwischen den Materialentnahmen sehr lang, wird der Reaktor als Festbettreaktor betrieben.

Ziel der quasikontinuierlichen Reaktionsführung ist es, dass sich ähnlich wie beim Kreuzstromreaktor, eine diagonale Reaktionsfront im Reaktor ausbildet. Dadurch kann eine hohe Materialbeladung bei einer hohen thermischen Leistung des Reaktors erzielt werden. Die Schwierigkeit des gleichmäßigen und auf den Wasserdampfstrom abgestimmten Materialflusses im Reaktor wird gelöst, indem die Adsorption im Festbettbetrieb durchgeführt wird.

Das Reaktordesign wurde für den quasikontinuierlichen Kreuzstrombetrieb angepasst. Eine schematische Darstellung ist in [Abbildung 6.17](#) auf Seite 114 gegeben. Im unteren Bereich des Reaktors ist eine Querschnittsverengung des Reaktors von

$L = 0,08$ m auf $L^* = 0,05$ m vorgenommen worden. Aufgrund der geringen Durchströmungslänge ist der Strömungswiderstand im verengten Bereich geringer und die Strömungsgeschwindigkeit der Luft höher. Dadurch ist die Adsorption im verengten Bereich früher abgeschlossen als im übrigen Reaktor.

Im verengten Bereich ($L^* \times B^* \times H^* = 0,05 \times 0,5 \times 0,15 \text{ m}^3$) befindet sich eine Materialmenge von 2,6 kg und im gesamten Reaktor von 15,6 kg. Sobald das Material im verengten Bereich vollständig beladen ist, wird der Materialauslass geöffnet und das Material im verengten Bereich abgelassen. Zeitgleich wird der Reaktor von oben mit trockenem Material befüllt. Anschließend wird die Adsorption im Festbettbetrieb fortgesetzt.

Der quasikontinuierliche Kreuzstrombetrieb wird in zwei Zuständen betrieben, die im numerischen Modell separat gelöst wurden. Zunächst wird der Reaktor als Festbettreaktor betrieben, bei dem das Material ortsfest ist und von der Luft durchströmt wird. Daran schließt sich eine Teilentnahme des Materials und Wiederbefüllung des Reaktors an. In dieser Zeit wird die Strömungsgeschwindigkeit der Luft zu Null gesetzt und das Material sinkt im Reaktor ab. Hierbei wird sehr vereinfacht angenommen, dass sich die Materialströmung im Inneren des Reaktors durch eine Stokes-Strömung beschreiben lässt und entlang der Reaktorwand eine ungehinderte, reibungsfreie Materialströmung vorliegt.

In der Abbildung 6.17 links, ist das in COMSOL implementierte Reaktormodell schematisch dargestellt. Zusätzlich zu dem Speichermaterial im eigentlichen Reaktor wurde die Einströmung der Luft durch den Lufttrichter und das Material, das sich im oberen Materialtrichter befindet, abgebildet.

Im Lufttrichter bildet sich aufgrund des über die Höhe veränderlichen Reaktorquerschnitts ein Geschwindigkeitsfeld mit Geschwindigkeitskomponenten in x- und z-Richtung aus. Die Berechnung des Geschwindigkeitsfelds im Lufttrichter erfolgt mit der Navier-Stokes-Gleichung für eine laminare Strömung, die über eine Stetigkeitsbedingung mit der Brinkman-Gleichung im Festbett gekoppelt wird. Die Navier-Stokes-Gleichung ist im Anhang C.1 aufgeführt.

Im Materialtrichter ist das Material im direkten Kontakt mit dem Speichermaterial im Festbett. Durch einen konvektiven Wärme- und Stofftransport über die Luftströmung und durch Wärmeleitung und Diffusion findet im Materialtrichter eine Erwärmung und in einem geringen Umfang auch Beladung des Materials statt, bevor es in den Reaktor eintritt. Diese Effekte wurden im Modell mituntersucht. Die Strömungsgleichungen (Navier-Stokes-Gleichung zur Berechnung des Strömungsfelds der Luft und Stokes-Gleichung zur Lösung des Strömungsfelds des Materials) wurden für

einen stationären Zustand gelöst. Es wird angenommen, dass die Temperatur- und Konzentrationsänderungen der Luft keinen Einfluss auf das Strömungsfeld haben. Die Randbedingungen zur Lösung der Bilanzgleichungen lauten (die Randnummerierung ist der Abbildung 6.17 auf S. 114 zu entnehmen):

Impulsbilanz: Festbettreaktorbetrieb

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_f &= u_{f,0} \mathbf{n} && \text{für Rand 1} \\ \mathbf{u}_f &= 0 && \text{für Rand 2, 3, 4, 5} \\ \frac{\partial \mathbf{u}_f}{\partial \mathbf{n}} &= 0 && \text{für Rand 6} \end{aligned} \quad (6.33a)$$

Impulsbilanz: Materialentnahme und Befüllung

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_s &= w_{s,0} \mathbf{n} && \text{für Rand 4} \\ \frac{\partial \mathbf{u}_s}{\partial \mathbf{n}} &= 0 && \text{für Rand 1', 3, 5, 6} \end{aligned} \quad (6.33b)$$

Energiebilanz

$$\begin{aligned} T &= T_{f, \text{ein}} && \text{für Rand 1} \\ T &= T_{s, \text{ein}} && \text{für Rand 4} \\ \frac{\partial T}{\partial \mathbf{n}} &= 0 && \text{für Rand 2, 3, 5, 6} \end{aligned} \quad (6.33c)$$

Stoffbilanz

$$\begin{aligned} x_w &= x_{w, \text{ein}} && \text{für Rand 1} \\ \frac{\partial x_w}{\partial \mathbf{n}} &= 0 && \text{für Rand 2, 3, 4, 5, 6} \\ x_s &= x_{s, \text{ein}} && \text{für Rand 4} \\ \frac{\partial x_s}{\partial \mathbf{n}} &= 0 && \text{für Rand 1', 3, 4, 5, 6} \end{aligned} \quad (6.33d)$$

In der Gleichung sind \mathbf{u} die Geschwindigkeitsvektoren und \mathbf{n} die Normalenvektoren auf dem Rand.

Der Zeitpunkt des Teil-Materialaustausches erfolgt über eine Temperaturregelung. Sinkt die Temperatur der aus dem verengten Querschnitt ausströmenden Luft an der Stelle T_l unter eine Solltemperatur, wird die Luftzufuhr unterbrochen und ein Teil des Materials ausgewechselt. Im Modell wird die Solltemperatur auf 38 °C, d. h. 8 K über der Lufteintrittstemperatur, festgelegt. Der Massenstrom des Materials bei der Entnahme und Befüllung wird mit $\dot{m}_s = 300 \text{ kg/h}$ angesetzt.

Diese sehr einfache Temperaturregelung ist für eine spätere technische Anwendung unvollständig, da sie nicht direkt auf instationäre Betriebszustände übertragbar ist. Bei einem geringen Wasserdampfgehalt der einströmenden Luft, wird ein geringerer Wärmestrom freigesetzt. Fällt die Temperatur am Sensor T_1 aufgrund eines zu geringen Wasserdampfgehalts der Luft unter die Solltemperatur, ist der Festbettbetrieb zu unterbrechen, ohne dass eine Materialentnahme stattfindet.

In der Simulation wurden jedoch nur stationäre Prozesse betrachtet, so dass instationäre Betriebsbedingungen hier unberücksichtigt bleiben können.

Ergebnis und Diskussion des quasikontinuierlichen Kreuzstrombetriebs

Das Strömungsfeld der Luft während des Festbettbetriebs ist in Abbildung 6.17 (mittig) abgebildet. Im oberen Bereich des Festbetts, in dem die Reaktorlänge 0,08 m beträgt, liegt die mittlere Strömungsgeschwindigkeit der ausströmenden Luft bei $u_{f,x} = 0,14 \text{ m/s}$. Im verengten Bereich des Festbetts steigt die mittlere Strömungsgeschwindigkeit der ausströmenden Luft auf $u_{f,x} = 0,19 \text{ m/s}$ an. Es ist zu erkennen, dass ein geringer Teil der Luft durch den oberen Materialtrichter strömt. Insgesamt liegt der Massenstrom der in den Materialtrichter einströmenden Luft (und vice versa) unter 1 kg/h .

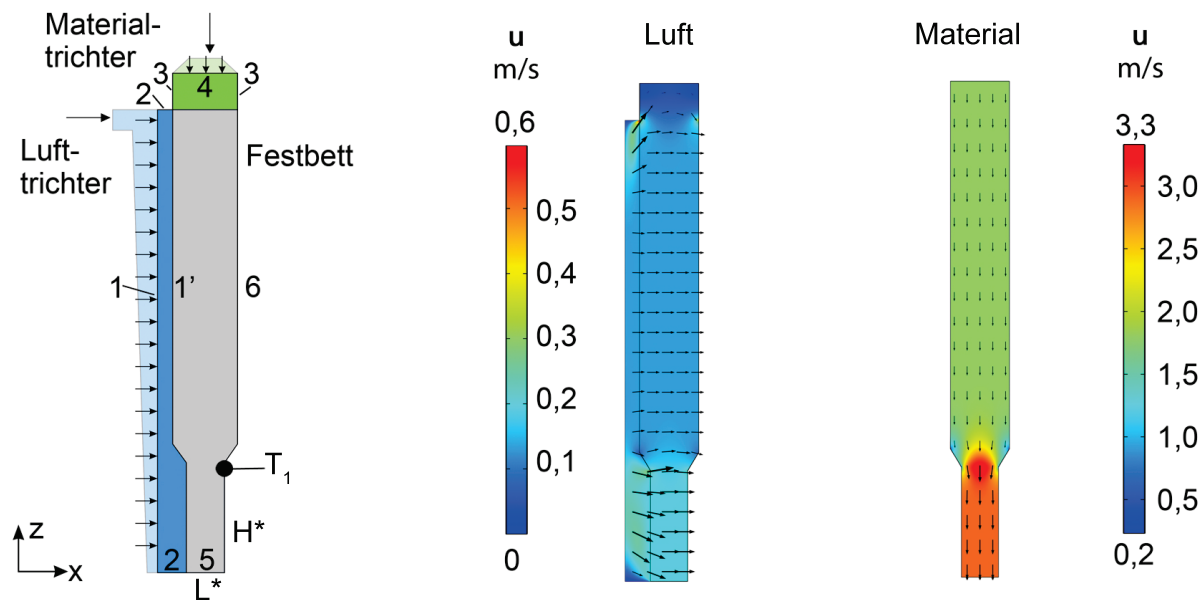


Abb. 6.17: Schematische Darstellung des Reaktordesigns für den quasikontinuierlichen Kreuzstrombetrieb (links) und Strömungsgeschwindigkeit der Luft (mittig) und des Materials (rechts)

In der Abbildung 6.17 (rechts) ist das Strömungsfeld des Feststoffs während der teilweisen Materialentnahme und Befüllung abgebildet. Aufgrund der getroffenen

Annahmen einer Stokes-Strömung und einer reibungsfreien Wand sinkt das Material über die Reaktorlänge gleichmäßig ab. Im unteren Bereich ist die Strömungsgeschwindigkeit höher, da hier eine Verengung des Querschnitts vorliegt.

Mit dem berechneten Strömungsfeld erfolgt die Untersuchung des quasikontinuierlichen Kreuzstrombetriebs während der Adsorption und des Teil-Materialaustausches. Der quasikontinuierliche Reaktorbetrieb wird über einen Zeitraum von 8 Stunden betrieben. In dieser Zeit wurde der Materialauslass 13 Mal geöffnet, so dass insgesamt eine Materialmenge von $m_s = 33,6$ kg durchgesetzt wurde.

In der Abbildung 6.18 links ist die Feststoffbeladung im Reaktor für drei exemplarische Zeiten dargestellt. Abgebildet ist die Beladung unmittelbar vor dem ersten, vierten und zwölften Materialaustausch ($t = 1,86$ h, $2,96$ h, $6,58$ h). Mit zunehmender

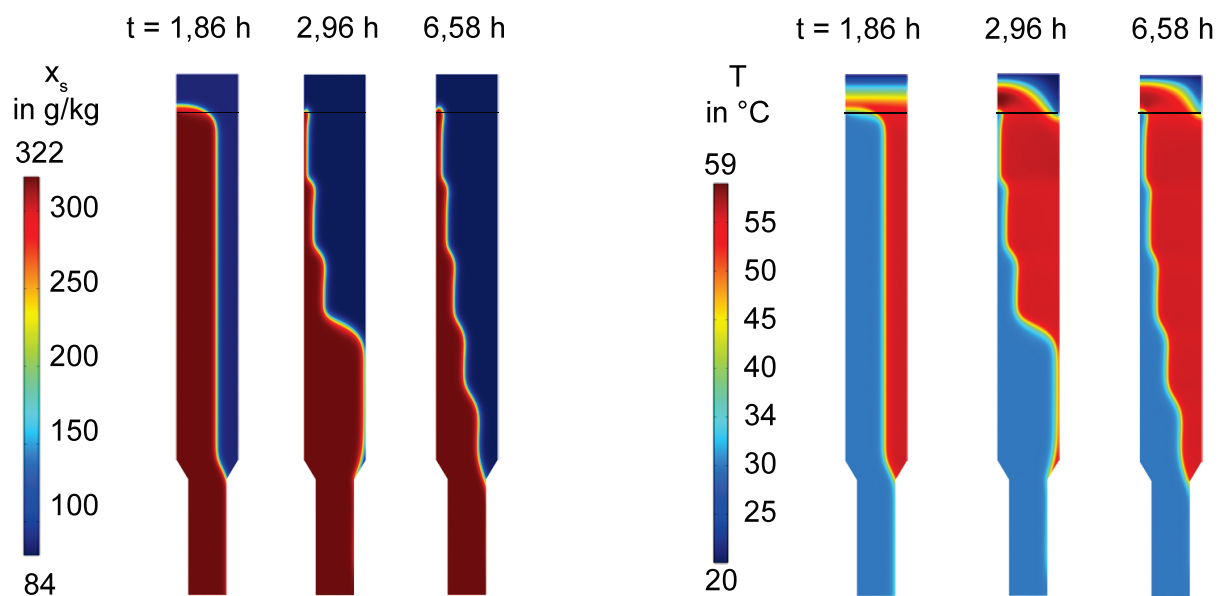


Abb. 6.18: Beladung x_s und Temperatur T im Reaktor für exemplarische Zeiten während des quasikontinuierlichen Reaktorbetriebs

Reaktionszeit bildet sich ein stufenförmiges Beladungsprofil im Reaktor aus. Vom Materialeinlass zum Materialauslass nimmt die Beladung über der Reaktorlänge immer weiter zu. Im verengten Querschnitt des Reaktors ist das Speichermaterial vor der Materialentnahme und Befüllung nahezu vollständig beladen.

In der Abbildung 6.18 rechts sind für die gleichen Zeiten die Festbetttemperaturen dargestellt. Analog zum Beladungsprofil stellt sich ein stufenförmiges Temperaturprofil im Reaktor ein. Im verengten Querschnitt ist das Speichermaterial vor dem Teil-Materialaustausch bereits nahezu auf die Temperatur der einströmenden Luft abgekühlt. Im oberen Bereich liegt die Temperatur der ausströmenden Luft mit

etwa 56°C deutlich über der Lufteintrittstemperatur, so dass auch in den Zeiten kurz vor dem Materialaustausch die mittlere Temperatur der ausströmenden Luft bei etwa 48°C liegt.

Im oberen Materialtrichter findet eine deutliche Erwärmung des Speichermaterials statt, die Materialbeladung ist hingegen sehr gering. Die Materialerwärmung ist primär auf einen Wärmetransport durch Wärmeleitung zurückzuführen, wohingegen der konvektive Transport über den Luftstrom sehr gering ist.

In der Abbildung 6.19 links, ist die thermische Leistung und Temperaturerhöhung der ausströmenden Luft während des quasikontinuierlichen Kreuzstrombetriebs dargestellt. Vor jeder Materialentnahme und Befüllung fallen die Leistung und die mittlere Luftaustrittstemperatur ab. Grund hierfür ist, dass das Material im verengten Querschnitt bereits nahezu vollständig beladen ist und der freigesetzte Wärmestrom abnimmt. Wenige Zeit nachdem der Teil-Materialaustausch durchgeführt wurde steigt die Leistung und Temperatur auf ein Maximum an, um dann wieder erneut abzufallen.

Der starke Temperatur- und Leistungseinbruch etwa 3 h nach Beginn des Reaktorbetriebs ist darauf zurückzuführen, dass nicht nur im verengten Bereich, sondern teilweise auch im oberen Bereich des Reaktors das Speichermaterial bereits über die gesamte Reaktorlänge beladen ist. Der Wärmestrom bei der Adsorption sinkt dadurch deutlich ab.

Nach der sechsten Materialentnahme ($t = 3,5\text{ h}$, $m_s = 15,5\text{ kg}$), stellt sich ein quasi-stationärer Kreuzstrombetrieb ein, bei dem die Leistungs- und Temperaturmaxima und -minima annähernd unverändert bleiben.

Während des achtstündigen Festbettbetriebs beträgt die mittlere Temperatur der ausströmenden Luft $T_{f,m} = 50,8^\circ\text{C}$. Damit ergibt sich eine mittlere thermische Leistung des Reaktors von $1,15\text{ kW}$.

Die mittlere Temperatur des aus dem Reaktor abgelassenen Speichermaterials beträgt $30,2^\circ\text{C}$ und liegt damit nur $0,2\text{ K}$ über der Lufteintrittstemperatur. Die mittlere Beladung des abgelassenen Materials beträgt 321 g/kg . Während des quasikontinuierlichen Kreuzstrombetriebs wird nahezu die vollständige im Material gespeicherten Energie an den Luftstrom übergeben. Es wird eine volumetrische Speicherichte des Materials von $155,0\text{ kWh/m}^3$ erzielt.

Auch für diesen Reaktorbetrieb wurde untersucht, wie sich eine geringere Reaktionsgeschwindigkeit auf die thermische Leistung und nutzbarer Speicherichte auswirkt. Dafür wurde in der Simulation der effektive Diffusionskoeffizient auf $\delta_{eff,01} = 0,1 \delta_{eff}$

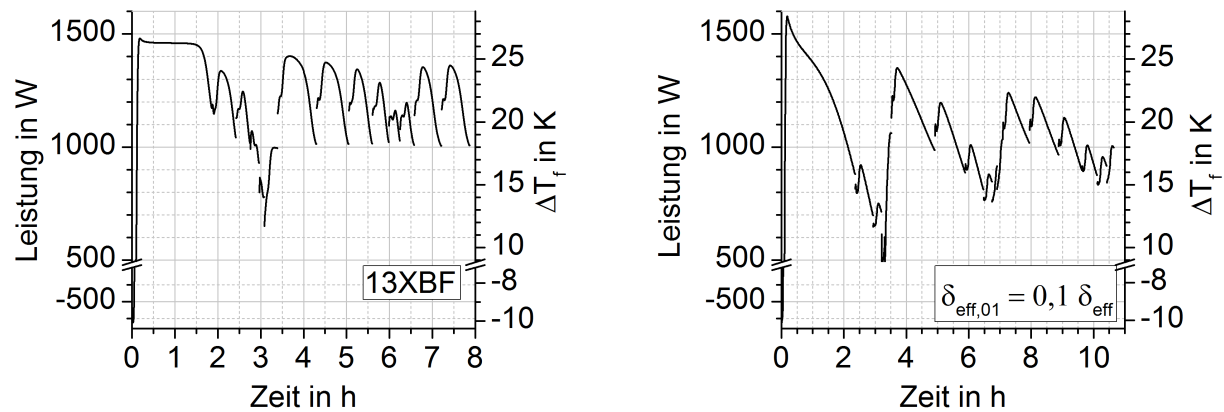


Abb. 6.19: Thermische Leistung und Temperaturerhöhung der ausströmenden Luft bei einem quasikontinuierlichen Reaktorbetrieb (binderfreier Zeolith 13X, links) und bei Reduzierung des effektiven Diffusionskoeffizienten auf $\delta_{eff}^* = 0,1 \delta_{eff}$ (rechts)

reduziert. Der quasikontinuierliche Reaktorbetrieb wurde über 10,5 h Stunden durchgeführt. Während dieser Zeit wurde das Material 17 Mal abgelassen. Dies entspricht einer Materialmenge von 43,9 kg.

Die Abbildung 6.19 rechts zeigt die thermische Leistung und die Temperaturdifferenz zwischen der Luft am Reaktoraus- und -eintritt. Es stellt sich ein zackenförmiger Kurvenverlauf ein. Die Leistungs- und Temperaturmaxima und -minima liegen niedriger als bei der ursprünglichen Reaktionsgeschwindigkeit. Dennoch kann eine mittlere Leistung von 900 W bei einer mittleren Luftaustrittstemperatur von 47°C bereitgestellt werden. Eine geforderte Temperaturerhöhung des Luftstroms von über 15 K kann fast durchgehend gewährleistet werden.

In der Tabelle 6.5 sind die Ergebnisse der Simulation zusammengefasst. Die Größen wurden mit folgenden Gleichungen berechnet:

$$\begin{aligned}
 T_{f,m} &= \frac{1}{H} \frac{1}{u_{f,0} t_{fb}} \int_{t_{fb}} \int_{z=0}^H T (u_{f,x} n_x + u_{f,y} n_y) dz dt \Big|_{x=L(z)} \\
 \Delta T_{f,m} &= (T_{f,m} - T_{f,ein}) \\
 T_{s,m}^* &= \frac{1}{L} \frac{1}{w_{s,0} t_{mw}} \int_{t_{mw}} \int_{x=0}^L T w_{s,0} dx dt \Big|_{z=0} \\
 \dot{Q}_{nutz,m} &= \dot{m}_f c_{p,f} (T_{f,m} - T_{f,ein})
 \end{aligned} \tag{6.34}$$

In der Gleichung sind n_x und n_y die Normalenkomponenten auf dem Rand 6. Die Zeit t_{fb} ist die Zeit, während der der Reaktor als Festbettreaktor betrieben wird

und t_{mw} die Zeit, während der der Materialauslass geöffnet ist und Speichermaterial abgelassen wird.

Tab. 6.5: Simulationsergebnisse bei einer Reaktionsführung im quasikontinuierlichen Kreuzstrombetrieb

Diffusions- koeffizient	$\dot{Q}_{nutz,m}$ kW	$q_{nutz,vol}$ kWh/m ³	$x_{s,m}$ g/kg	$\Delta T_{f,m}$ K	$T_{s,m}$ °C
δ_{eff}	1,15	155,0	321,0	20,8	30,2
$\delta_{eff,01} = 0,1 \delta_{eff}$	0,90	149,2	310,7	16,9	30,9

Die quasikontinuierliche Reaktionsführung erlaubt einen sehr effizienten Reaktorbetrieb, der auch bei Speichermaterialien mit einer langsameren Reaktionsgeschwindigkeit beibehalten werden kann. Während beim Festbettbetrieb bei Speichermaterialien mit einem effektiven Diffusionskoeffizienten von $0,1 \delta_{eff}$ nur etwa 85 % der im Material gespeicherten Energie genutzt werden kann, wird beim quasikontinuierlich betriebenen Kreuzstrom ein Wert von 96 % erreicht. Indem der Prozess der Wärmefreisetzung im Festbettbetrieb durchgeführt wird, sind die Anforderungen an die Regelung im Vergleich zum Kreuzstromreaktor gering. Eine Abstimmung des Feststoffmassenstroms und der Luftströmung entfällt. Die höheren Massenströme und die größeren Materialmengen bei der Materialentnahme und Befüllung sind technisch deutlich einfacher zu realisieren.

6.5 Experimentelle Untersuchung des externen Reaktorkonzepts

Zur Überprüfung des entwickelten und numerisch untersuchten Reaktorkonzepts für einen thermochemischen Energiespeicher wurde ein Laborreaktor konstruiert und in einer Labor-Demonstrationsanlage experimentell untersucht. Der Laborreaktor ist in der Abbildung 6.20 links (ohne Strömungstrichter) schematisch dargestellt. Der Durchströmungsquerschnitt beträgt $0,53 \times 0,53 \text{ m}^2$, die Durchströmungslänge beträgt 0,085 m. Damit befindet sich eine Speichermaterialmenge von 16,5 kg im eigentlichen Reaktor. Zusätzlich befindet sich in den Materialtrichtern eine Speichermaterialmenge von etwa 8 kg. Eine schematische Darstellung der Labor-Demonstrationsanlage zur Prüfung des Labor-Reaktors ist in Abbildung 6.20 rechts dargestellt. Anstatt eines Luft-Wasser-Wärmeübertragers wurde ein Luft-Öl-Wärmeübertrager in der Labor-Demonstrationsanlage eingesetzt, da so der Ölkreis auch

bei den hohen Regenerationstemperaturen bei einem relativ niedrigem Druck betrieben werden kann.

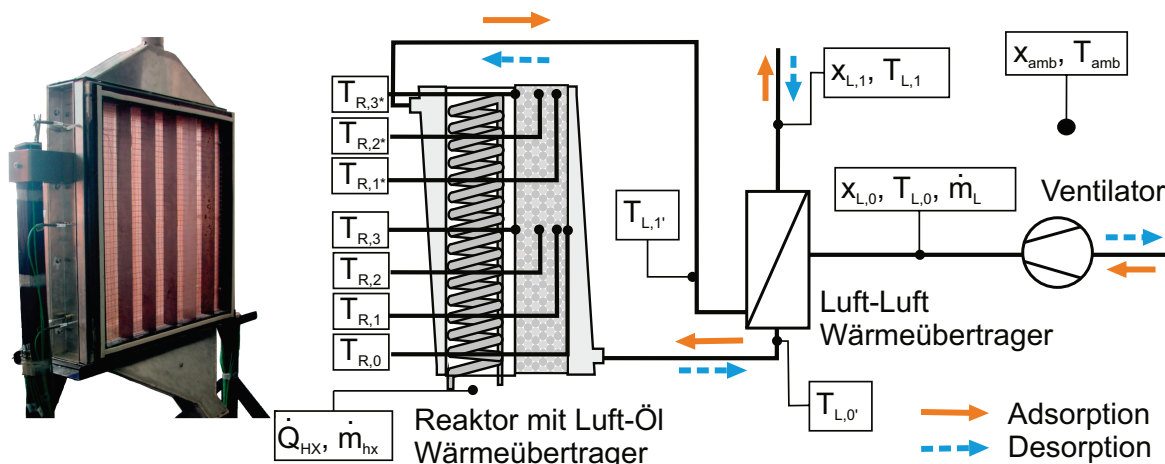


Abb. 6.20: Foto des Labor-Reaktors (links) Schematische Darstellung der Labor-Demonstrationsanlage (rechts)

Bei der Materialbeladung (Adsorption) wird Umgebungsluft von einem Ventilator angesaugt, zur Vorwärmung über einen Luft-Luft-Wärmeübertrager geleitet und anschließend dem Reaktor zugeführt. Im Reaktor adsorbiert das Speichermaterial den über den Luftstrom zugeführten Wasserdampf. Die im Reaktor frei werdende Adsorptionswärme wird über den Luftstrom zum Luft-Öl-Wärmeübertrager transportiert und an den Ölkreis übertragen. Anschließend wird die Abluft zur Vorwärmung der Zuluft durch den Luft-Luft-Wärmeübertrager geführt und in die Umgebung abgeführt. Die Temperierung des Ölkreises erfolgt mit einem Umwälzthermostaten (Fa. Huber, unistat 385w, Temperaturbereich -85 bis 150 °C, Heizleistung 3 kW, Kälteleistung 2 kW).

Bei der Materialregeneration (Desorption) wird der Luftkreis in die entgegengesetzte Richtung betrieben. Die angesaugte Umgebungsluft wird im Luft-Luft-Wärmeübertrager durch die Abluft vorgewärmt, anschließend im Luft-Öl-Wärmeübertrager auf die Regenerationstemperatur erwärmt und dem Reaktor zur Materialregeneration zugeführt. Der bei der Desorption frei werdende Wasserdampf wird über den Luftstrom aus dem Reaktor heraus transportiert. Nachdem die Luft zur Vorwärmung der Zuluft über den Luft-Luft-Wärmeübertrager geleitet wurde, wird sie in die Umgebung abgeführt.

Der Luftmassenstrom wird vor Eintritt in den Luft-Luft-Wärmeübertrager mit einem Vortex-Strömungssensor der Firma Höntzsch gemessen (VA40, Messbereich: 8 bis 820 kg/h bei 21 °C und 1013 mbar, Messgenauigkeit: ± 1 % vom Messwert zu-

züglich $\pm 0,1\%$ vom Messbereichsendwert). Die Temperaturen in den Rohrleitungen und im Reaktor werden mit Thermoelementen des Typs K (Messgenauigkeit: ± 1 K), die Umgebungstemperatur mit einem PT100-Widerstandstemperaturfühler (Genauigkeitsklasse AA) gemessen. Die Taupunkttemperaturen der Umgebung sowie der in den Reaktor ein- und ausströmenden Luft werden mit Taupunktsensoren (Edge-Tech Dew Master DS1, Taupunkttemperatur Messbereich bei 25°C : $-20 \dots 95^\circ\text{C}$, maximale Taupunktdifferenz: 45 K, Messgenauigkeit: $\pm 0,2$ K, Änderungsgeschwindigkeit der Taupunkttemperatur: 1,7 K/min) gemessen.

Folgende Größen werden in einem Zeitintervall von 30 Sekunden aufgezeichnet (vgl. auch Abbildung 6.20):

- T_{amb}, x_{amb} : Umgebungstemperatur und Wasserdampfgehalt der Umgebungsluft
- $T_{L,0}, T_{L,0'}$: Lufttemperatur der Zuluft (Adsorption) bzw. Abluft (Desorption) in Strömungsrichtung vor/nach dem Luft-Luft-Wärmeübertrager
- $T_{R,0}, T_{R,1}, T_{R,2}, T_{R,3}$: Temperaturen im Reaktor (mittig) bei $L_0 = 0$ mm, $L_1 = 10$ mm, $L_2 = 35$ mm, $L_3 = 80$ mm
- $T_{R,1*}, T_{R,2*}, T_{R,3*}$: Temperaturen im Reaktor (rechts oben) bei $L_{1*} = 10$ mm, $L_{2*} = 35$ mm, $L_{3*} = 80$ mm
- $T_{L,1'}, T_{L,1}$: Temperatur der Abluft (Adsorption) bzw. Zuluft (Desorption) in Strömungsrichtung vor/nach dem Luft-Luft-Wärmeübertrager
- $x_{L,0}, x_{L,1}$: Wasserdampfgehalt der Zu- und Abluft (Adsorption) bzw. der Ab- und Zuluft (Desorption)
- \dot{m}_L, \dot{m}_{HX} : Massenstrom der Luft bzw. des flüssigen Wärmeträgerfluids im Luft-Öl-Wärmeübertrager
- \dot{Q}_{hx} : Thermische Leistung, die vom Luftstrom an den Ölkreis übertragen wird

In der Labor-Demonstrationsanlage wurde eine Adsorptionsuntersuchung am binderfreien Zeolith 13X im Festbettbetrieb durchgeführt. Ziel der Untersuchung war die experimentelle Überprüfung der numerischen Simulation sowie die Demonstration des erarbeiteten Reaktorkonzepts im Labormaßstab.

Die Adsorption wurde mit aus der Umgebung angesaugter Luft durchgeführt. Die Eintrittstemperatur der Luft in die Labor-Demonstrationsanlage betrug $T_{amb} = 21^\circ\text{C}$ bei einer relativen Feuchte von 45 % bzw. einem Wasserdampfgehalt von $x_{amb} = 7,0$ g/kg. Der vom Ventilator angesaugte Luftmassenstrom betrug 124,8 kg/h. Die im Reaktor

frei werdende Adsorptionswärme wird im Luft-Öl-Wärmeübertrager an den Ölkreis übertragen. Die Rücklauftemperatur des Ölkreises wurde über den Umwälzthermostaten auf $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Der Massenstrom des Wärmeträgerfluids im Ölkreis betrug $\dot{m}_{HX} = 140\text{ kg/h}$.

Der in den Reaktor eingefüllte Zeolith wurde zuvor in einem Umluft-Trockenofen bei $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einem Wasserdampfgehalt der Luft von $7,8\text{ g/kg}$ getrocknet und danach in einem geschlossenen Behälter auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Eine Trocknung des Zeolithen in der Labor-Demonstrationsanlage war nicht möglich, da das Umwälzthermostat der Labor-Demonstrationsanlage die hohe Regenerations-temperatur nicht bereitstellen kann.

In Abbildung 6.21 sind die gemessenen Temperaturen und Feuchten der Adsorptionsuntersuchung dargestellt.

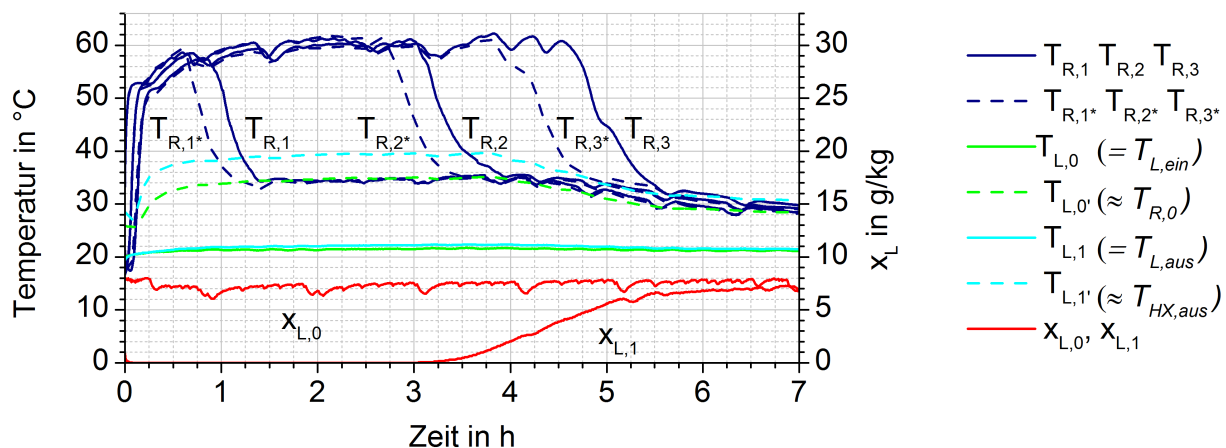


Abb. 6.21: Adsorptionsuntersuchung in der Labordemonstrationsanlage

Deutlich zu erkennen sind die Temperaturfronten, die in Strömungsrichtung durch den Reaktor wandern. Es wird eine Temperaturerhöhung von etwa 25 K im Reaktor erzielt, so dass über den Luftstrom eine Leistung von etwa 860 W bereitgestellt werden kann. Nach einer Stunde beginnt der Temperaturabfall am Sensor $T_{R,1}$, nach 3 Stunden am Sensor $T_{R,2}$ und nach $4,7$ Stunden am Sensor $T_{R,3}$. Nach $5,5$ Stunden ist die Adsorption abgeschlossen. Im wandnahen Bereich beginnt der Temperaturabfall im Vergleich zur Reaktormitte früher. Bereits nach $3,8$ Stunden fällt die Temperatur am Sensor $T_{R,3}^*$ ab. Dies deutet darauf hin, dass die Adsorption im wandnahen Bereich früher abgeschlossen ist als im Bereich der ungestörten Schüttung in der Mitte des Reaktors. Dies ist auf eine geringere Schüttdichte des Speichermaterials im wandnahen Bereich und auf die höhere Strömungsgeschwindigkeit der Luft zurückzuführen. Dies führt zu einem über den Reaktorquerschnitt

ungleichmäßigen Fortschreiten der Adsorptionsfront.

Der Wasserdampfpartialdruck der aus dem Reaktor ausströmenden Luft steigt bereits nach 3,5 Stunden an und erreicht nach etwa 5,5 Stunden die Feuchte der einströmenden Luft. Der frühe Beginn der Durchbruchskurve sowie der relativ flache Anstieg bestätigen die Annahme der ungleichmäßigen Durchströmung des Festbetts. Die insgesamt vom Speichermaterial adsorbierte Wassermenge beträgt 4,05 kg.

Zur Abschätzung der während der Adsorption freigesetzten Wärme wird die Temperaturdifferenz zwischen der Reaktoraustrittstemperatur ($\approx T_{R,3}$) und der Reaktoreintrittstemperatur ($\approx T_{L,0'}$) herangezogen (vgl. Gleichung 6.35).

$$Q = \int_t \dot{m}_f c_{p,f} (T_{R,3} - T_{L,0'}) dt \quad (6.35)$$

Die mit dieser Gleichung berechnete Adsorptionswärme liegt bei 4,3 kWh. Wird in Gleichung 6.35 anstatt der Temperatur am Sensor $T_{R,3}$ eine mittlere Reaktoraustrittstemperatur ($T_{R,3,m} = 0,5 [T_{R,3} + T_{R,3*}]$) eingesetzt, reduziert sich der Wert der Reaktionswärme auf 3,9 kWh.

Die an den Ölkreis übertragene Leistung beträgt etwa 500 W und ist damit deutlich geringer (60 %) als die im Reaktor freigesetzte Leistung. Auch die insgesamt an den Ölkreis übertragene Wärme liegt mit einem Wert von 2,1 kWh deutlich unter den Werten der im Reaktor freigesetzten Adsorptionswärme. Grund hierfür ist ein zu klein dimensionierter Luft-Öl-Wärmeübertrager sowie Wärmeverluste des Wärmeübertragers und der Luftrohrleitungen an die Umgebung.

Die aufgenommene Wassermenge sowie die freigesetzte Adsorptionswärme im Experiment sind höher als bei einer Speichermaterialmenge von 16,5 kg zu erwarten gewesen wäre. Aus dem Adsorptionsgleichgewicht und der Adsorptionsenthalpie des binderfreien Zeolith 13X (vgl. Abschnitt 6.2.5 und 6.2.6) berechnet sich die adsorbierte Wassermenge zu 3,9 kg und die Adsorptionswärme zu 3,8 kWh. Grund für die im Experiment gemessenen höheren Werte ist, dass ein Teil des Speichermaterials, das sich in den Materialtrichtern befindet, ebenfalls von der Luft durchströmt wird. Dadurch ist mehr Speichermaterial aktiv an der Adsorption beteiligt als mit 16,5 kg angesetzt.

Die experimentellen Ergebnisse der im Festbett durchgeführten Adsorptionsuntersuchung stimmen insgesamt gut mit den aus der Simulation ermittelten Ergebnissen überein (vgl. Abschnitt 6.4.1). Die maximale in der Simulation berechnete Temperaturerhöhung des Luftstroms betrug 26 K und liegt damit nur 1 K oberhalb der gemessenen Werte. Der höhere Wert ist vor allem auf den in der Simulation etwas

höher gewählten Feuchtegehalt der Luft von 7,5 g/kg gegenüber 7,0 g/kg im Experiment sowie auf Unsicherheiten bei der Temperaturmessung (Genauigkeit von ± 1 K) zurückzuführen.

Die hohe Reaktionsgeschwindigkeit des Zeolithen, die zu einer schmalen Reaktionszone im Festbett führt, lässt sich im Experiment aus dem schnellen Abfall der Festbetttemperaturen ableiten. Im Experiment fallen die Festbetttemperaturen innerhalb von 45 bis 50 Minuten auf die Temperatur der in den Reaktor einströmenden Luft ab. In der Simulation ist der Temperaturgradient deutlich steiler. Bereits innerhalb von 27 Minuten (Reduktion um 40 %) fällt die Temperatur der aus dem Reaktor ausströmenden Luft auf die Temperatur der einströmenden Luft ab. Der Grund für die in der Simulation berechnete schnellere Abkühlung des Speichermaterials ist der höhere Luftmassenstrom (Faktor von 1,6), der zu einem schnelleren konvektiven Abtransport der fühlbar im Speichermaterial gespeicherten Wärme führt.

In der Labor-Demonstrationsanlage konnte die hohe Effizienz des Reaktorkonzepts und der Reaktionsführung im Festbettbetrieb aufgezeigt werden. Es wurden jedoch auch einige Schwachstellen bei der technischen Umsetzung aufgedeckt, die in zukünftigen Arbeiten verbessert werden sollten. Um eine hohe Leistung über den gesamten Festbettbetrieb aufrecht halten zu können ist eine gleichmäßige Durchströmung des Festbetts zwingend erforderlich. Dies setzt eine homogene Schüttung sowie eine homogene Einströmung der Luft in das Festbett voraus. Dies ist konstruktiv z. B. durch eine veränderte Geometrie der Lufttrichter zu berücksichtigen.

Für eine effizientere Übertragung der Adsorptionswärme ist der Luft-Öl-Wärmeübertrager für die Prozessbedingungen größer zu dimensionieren. Zudem sollte der Abstand zwischen Reaktor und Wärmeübertrager gering und der Aufbau kompakt und gut wärmegeämmt sein. Dies ließ sich in der Labor-Demonstrationsanlage aufgrund der erforderlichen Messtechnik nicht ausreichend gut umsetzen.

6.6 Diskussion und Bewertung der Ergebnisse

Es wurden drei Reaktionsführungen für den Reaktorbetrieb eines thermochemischen Energiespeichers untersucht. Anhand von numerischen Modellen wurde der Adsorptionsprozess bei einem Festbettreaktor, Kreuzstromreaktor und quasikontinuierlichen Kreuzstromreaktor abgebildet. Eine Validierung des numerischen Modells sowie eine experimentelle Überprüfung des Reaktordesigns und der Reaktionsführung erfolgten in einer Labor-Demonstrationsanlage am Beispiel des Festbettbetriebs

Der Kreuzstrombetrieb stellt hohe Anforderungen an das Reaktordesign und die Reaktorregelung, wie z. B. der Sicherstellung einer gleichmäßigen Materialströmung im Reaktor und einer präzise regelbaren Materialdosierung. Eine Realisierung bei instationären Betriebsbedingungen, z. B. aufgrund einer variablen Luftfeuchte wie sie bei dem hier betrachteten Einsatzbereich für die Gebäudebeheizung vorliegt, wird als technisch aufwendig angesehen. Für andere Einsatzbereiche, bei denen eine kontinuierliche Betriebsführung mit annähernd konstanten Randbedingungen gegeben ist (z. B. industrielle Prozesse), ist diese Betriebsführung jedoch sehr gut geeignet. Es kann eine kontinuierliche Leistung auf vergleichsweise hohem Temperaturniveau bereitgestellt werden. Gleichzeitig wird ein großer Teil der im Material gespeicherten Energie nutzbar gemacht.

Der Festbettbetrieb ist bei Speichermaterialien mit einer hohen Reaktionsgeschwindigkeit eine sehr effiziente und hinsichtlich der Regelung sehr einfache Reaktionsführung. Die im Speichermaterial gespeicherte Energie kann nahezu vollständig freigesetzt werden. Zudem ist die Reaktionsführung gut für Einsatzbereiche geeignet, bei denen die Wärme diskontinuierlich bereitgestellt werden soll, da in regelmäßigen Zeitintervallen von wenigen Stunden das gesamte Speichermaterial im Reaktor ausgewechselt wird.

Bei Speichermaterialien mit geringeren Reaktionsgeschwindigkeiten nimmt die Effizienz des Reaktorbetriebs ab. Bereits kurze Zeit nach Beginn der Adsorption fällt die Temperatur der ausströmenden Luft und damit die thermische Leistung des Reaktors ab. Um eine geforderte Luftaustrittstemperatur bereitstellen zu können, ist ein Austausch des Speichermaterials erforderlich, bevor eine vollständige Beladung erfolgt ist. Dies reduziert die nutzbare Speicherdichte des Materials erheblich.

Der quasikontinuierliche Kreuzstrombetrieb kombiniert die Vorteile des Kreuzstrom- und Festbettbetriebs. Eine vollständige Beladung des Speichermaterials wird auch bei geringeren Reaktionsgeschwindigkeiten bei einer vergleichsweise hohen thermischen Leistung erreicht. Dadurch kann nahezu die gesamte im Speichermaterial gespeicherte Energie freigesetzt werden. Indem der Reaktor in Zeiten, in denen die Wärmefreisetzung stattfindet, als Festbettreaktor betrieben wird, werden die Probleme die sich beim Kreuzstrombetrieb aus den geringen Materialmassenströmen und des gleichmäßigen Materialflusses im Reaktor ergeben, umgangen.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass der Festbettbetrieb und der quasikontinuierliche Kreuzstrombetrieb sehr effiziente Reaktionsführungen für den Reaktorbetrieb eines thermochemischen Energiespeichers darstellen. Bei Speichermaterialien mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit, wie es z. B. bei Zeolithen der Fall ist, zeigt der Festbettbetrieb aufgrund des einfachen Reaktordesigns und der einfachen Regelung Vorteile auf. Bei Materialien mit einer geringeren Reaktionsgeschwindigkeit, wie sie z. B. Komposite aus hygroskopischen Salzen auf Trägermaterialien aufweisen, ist der Festbettbetrieb jedoch ineffizienter als der quasikontinuierliche Kreuzstrombetrieb. Die abnehmende Reaktionsgeschwindigkeit geht mit einer signifikanten Einbuße in der nutzbaren Speicherdichte der Speichermaterialien einher. Hier zeigt der quasikontinuierliche Kreuzstrombetrieb seine Stärken, da auch bei langsamerer Reaktionsgeschwindigkeit eine hohe Leistung und eine hohe nutzbare Speicherdichte erzielt werden können.

7. Optimierte Prozessführung bei reduzierter Desorptionstemperatur

Bei dem Einsatz von zeolithischen Speichermaterialien in einem thermochemischen Energiespeicher werden zur Erzielung hoher Speicherdichten hohe Regenerationstemperaturen benötigt. Die Bereitstellung der hohen Temperaturen ist durch Hochleistungskollektoren bei akzeptablen Wirkungsgraden möglich, jedoch ist die Prozess- und Sicherheitstechnik auf die hohen Temperaturen und Drücke, wenn Wasser als Wärmeträgermedium eingesetzt wird, auszulegen. Dies stellt hohe Anforderungen an die Temperatur- und Druckbeständigkeit der eingesetzten Komponenten und führt daher zu vergleichsweise hohen Investitionskosten.

Aus diesem Grund werden für solare Anwendungen vor allem Speichermaterialien mit niedrigeren Regenerationstemperaturen, wie z. B. Silicagele, betrachtet (Läve-mann et al., 1982, Mittelbach, 1999, Wagner, 2006). Nachteil des Silicagels ist jedoch die im Vergleich zum Zeolithen geringe Adsorptionswärme und Speicherdichte.

Um die Vorteile der Zeolithe bereits bei deutlich niedrigeren Regenerationstemperaturen nutzbar zu machen, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein neues Regenerationsverfahren entwickelt und experimentell und numerisch untersucht. Mit diesem Verfahren ist eine Reduzierung der Regenerationstemperatur von 180 °C auf 130 °C möglich, ohne die Sorptionskapazität der Speichermaterialien herabzusetzen.

In diesem Kapitel werden zunächst die theoretischen Grundlagen des neuen Regenerationsverfahrens erläutert. Ein verfahrenstechnisches Konzept zur Einbindung des neuen Regenerationsverfahrens in einen thermochemischen Energiespeicher wird am Beispiel des bereits vorgestellten Verfahrenskonzepts einer solaren Kombianlage mit thermochemischem Energiespeicher vorgestellt. Die theoretischen Überlegungen werden anhand von experimentellen Untersuchungen überprüft und validiert. Um das dynamische Verhalten der Gesamtanlage mit dem neuen und dem „konventionellen“ Regenerationsverfahren unter energetischen Gesichtspunkten zu untersuchen

wurden Jahressimulationen durchgeführt. Die Ergebnisse aus diesen Jahressimulationen werden gegenübergestellt, diskutiert und bewertet.

7.1 Theoretische Grundlagen des entwickelten Regenerationsverfahrens

Bei einem thermochemischen Energiespeicher, der in eine solare Kombianlage integriert ist, nimmt die Regenerationstemperatur direkten Einfluss auf die Effizienz zweier Prozesse:

1. Eine hohe Regenerationstemperatur wird für die Speichermaterialregeneration benötigt, um eine geringe Restbeladung und hohe energetische Speicherdichte zu erzielen.
2. Der Wirkungsgrad von Sonnenkollektoren nimmt mit zunehmender Kollektortemperatur ab, so dass niedrigere Regenerationstemperaturen die Effizienz der solaren Wärmebereitstellung erhöhen.

Im Folgenden wird der Einfluss der Regenerationstemperatur auf den Kollektorwirkungsgrad und auf die Restbeladung des Speichermaterials im Detail betrachtet.

7.1.1 Kollektorwirkungsgrad

Der Wirkungsgrad eines solarthermischen Kollektors wird maßgeblich durch die Temperaturdifferenz zwischen der mittleren Absorbtemperatur des Kollektors $T_{Abs,m}$ und der Umgebungstemperatur T_{amb} beeinflusst. Die Berechnungsgleichung zur Bestimmung des Kollektorwirkungsgrads η_{col} lautet:

$$\eta_{col} = \eta_0 - k_1 \frac{(T_{Abs,m} - T_{amb})}{I_{glob}} - k_2 \frac{(T_{Abs,m} - T_{amb})^2}{I_{glob}} \quad (7.1)$$

In der Gleichung sind η_0 der optische Wirkungsgrad, k_1 und k_2 lineare bzw. quadratische Wärmeverlustkoeffizienten und I_{glob} die Bestrahlungsstärke in Kollektorebene. In Abbildung 7.1 sind für drei unterschiedliche Kollektortypen (typischer Flachkollektor, typischer Vakuumröhrenkollektor, Vakuumflachkollektor) exemplarische Kollektorwirkungsgradkennlinien in Abhängigkeit von der mittleren Absorbtemperatur für eine Umgebungstemperatur von 25 °C und einer Bestrahlungsstärke in Kollektorebene von 1000 W/m² bzw. von 500 W/m² aufgetragen.

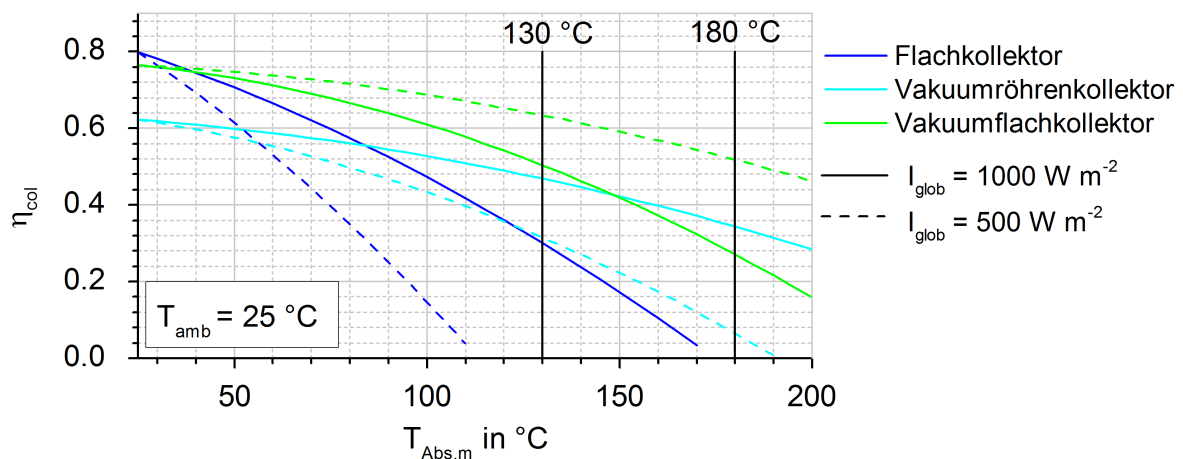


Abb. 7.1: Kollektorwirkungsgrade in Abhängigkeit der mittleren Absorbtemperatur für $I_{glob} = 1000 \text{ W/m}^2$ bzw. $I_{glob} = 500 \text{ W/m}^2$ und $T_{amb} = 25 \text{ }^{\circ}C$

Mit zunehmender mittlerer Absorbtemperatur nehmen die Wärmeverluste eines solarthermischen Kollektors zu und der Wirkungsgrad sinkt. Der Flachkollektor kann die geforderte Regenerationstemperatur von $130 \text{ }^{\circ}C$ bzw. $180 \text{ }^{\circ}C$ aufgrund der hohen Wärmeverluste nicht oder nur bei einem geringen Wirkungsgrad bereitstellen. Daher ist er für den Einsatz in dem hier betrachteten Verfahrenskonzept nicht geeignet.

Sowohl der Vakuumröhrenkollektor als auch der Vakuumflachkollektor weisen bei den hohen Absorbtemperatur akzeptable Wirkungsgrade auf, der Einfluss der Absorbtemperatur auf den Kollektorwirkungsgrad wird in der Abbildung jedoch sehr deutlich. Wird die Absorbtemperatur von $180 \text{ }^{\circ}C$ auf $130 \text{ }^{\circ}C$ abgesenkt, so steigt der Kollektorwirkungsgrad bei einer Bestrahlungsstärke von 1000 W/m^2 um etwa 12 % (absolut) von 34,4 % auf 46,9 % (Vakuumröhrenkollektor) bzw. von 51,8 % auf 63,4 % (Vakuumflachkollektor). Bei einer Bestrahlungsstärke von 500 W/m^2 ist der Einfluss der Absorbtemperatur noch ausgeprägter. Bei einem Vakuumflachkollektor kann durch eine Reduktion der Absorbtemperatur von $180 \text{ }^{\circ}C$ auf $130 \text{ }^{\circ}C$ der Wirkungsgrad von 27,1 % auf 50,4 % erhöht werden. Beim Vakuumröhrenkollektor wird eine Erhöhung von 6,5 % auf 31,5 % erzielt.

Die Ergebnisse zeigen, dass niedrige Absorbtemperaturen entscheidend zu einer energetischen Prozessoptimierung beitragen können.

7.1.2 Speichermaterialregeneration

Die Sorptionsisothermen des binderfreien Zeolith 13X wurden bereits im Kapitel 6.2.5 vorgestellt. In Abbildung 7.2 ist noch einmal die 180 °C und die 130 °C Isotherme in Abhängigkeit vom Wasserdampfpartialdruck dargestellt. Typische Werte des Wasserdampfpartialdrucks der Umgebungsluft in den Sommermonaten liegen im grau hinterlegten Bereich zwischen $p_w = 8 \dots 18$ mbar. Der mittlere Wasserdampfpartialdruck der Luft liegt in den Sommermonaten bei etwa 13 mbar (55 % r. F. bei 25 °C). Die Werte wurden dem Wetterdatensatz des Deutschen Wetterdiensts für den Standort Würzburg entnommen (Testreferenzjahr 05, Franken und nördliches Baden-Württemberg).

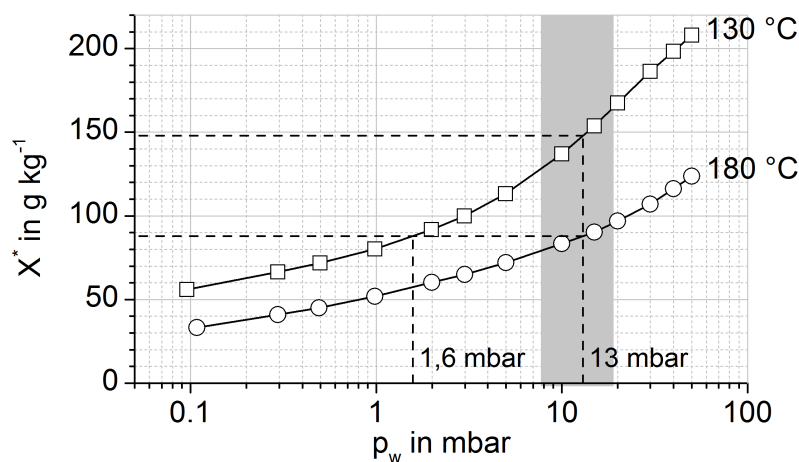


Abb. 7.2: Wasserdampfadsorptionsisotherme für binderfreien Zeolith 13X bei einer Temperatur von 180 °C und 130 °C

Bei einer Regenerationstemperatur von 180 °C und einem Wasserdampfpartialdruck von 13 mbar beträgt die Gleichgewichtsbeladung des Zeolithen 88 g/kg. Durch eine Reduzierung der Regenerationstemperatur auf 130 °C erhöht sich bei konstantem Wasserdampfpartialdruck die Restbeladung auf 148 g/kg. Entsprechend reduziert sich die Sorptionskapazität des Zeolithen um 27 %, wenn von einer maximalen Beladung des Zeolithen von 310 g/kg ausgegangen wird (Adsorption bei 30 °C und 10 mbar Wasserdampfpartialdruck). Da die Sorptionskapazität ein direktes Maß für die energetische Speicherdichte des Zeolithen ist, ist ein Absenken der Regenerationstemperatur mit einer erheblichen Reduzierung der Speicherdichte verbunden. Soll die Sorptionskapazität des Zeolithen trotz reduzierter Regenerationstemperatur beibehalten werden, ist der Wasserdampfpartialdruck der Luft während der Regeneration ebenfalls abzusenken. In dem gewählten Beispiel wäre ein Wasserdampfparti-

alldruck von maximal 1,6 mbar erlaubt, um bei 130 °C eine maximale Restbeladung von 88 g/kg zu erzielen.

Der Einfluss der Regenerationstemperatur und des Wasserdampfpartialdrucks auf die Restbeladung des Zeolithen wird bei dem neu entwickelten Regenerationsverfahren ausgenutzt. Um den Wasserdampfgehalt der Zuluft gezielt abzusenken, wird ein Adsorptionstrockner in den Regenerationsprozess integriert. Damit steht ein sehr trockener Luftstrom für die Regeneration des Zeolithen zur Verfügung.

7.2 Prozessintegration der Lufttrocknung

Im Kapitel 4.2 wurde für eine offene Prozessführung die Einbindung des thermochemischen Energiespeichers in eine thermische Solaranlage vorgestellt. Dieses Verfahrenskonzept wird auf die Prozessführung mit dem neuen Regenerationsverfahren übertragen. Der wesentliche Unterschied zum ursprünglichen Konzept besteht in dem Luftkreis, in welchem im neuen Regenerationsverfahren eine Lufttrocknungseinheit zur Vortrocknung der Zuluft integriert wird.

Der Einsatz einer Lufttrocknungseinheit zur Reduzierung des Wasserdampfgehalts der Zuluft bei der Regeneration von Zeolithen ist nicht neu und wurde z. B. von [Hallermayer et al. \(1985\)](#) untersucht. Neu an dem hier vorgestellten Regenerationsverfahren ist die Nutzung der Lufttrocknung, um die Regenerationstemperatur bei der thermischen Beladung des thermochemischen Energiespeichers signifikant zu reduzieren. Die Verwendung von Zeolithen als Speichermaterial bei solaren Anwendungen wird dadurch deutlich attraktiver.

Die Abbildung 7.3 zeigt schematisch die ursprüngliche Prozessführung der Luft (links) und die um die Lufttrocknungseinheit erweiterte Prozessführung (rechts).

In der ursprünglichen Prozessführung wird Umgebungsluft durch einen Ventilator (1) angesaugt, in einem Luft-Luft-Wärmeübertrager (2) von der aus dem Prozess ausströmenden Luft vorgewärmt, im Luft-Wasser-Wärmeübertrager (3) auf die Regenerationstemperatur von 180 °C erwärmt und anschließend dem Reaktor zugeführt.

In der neuen Prozessführung ist dem ursprünglichen Regenerationsprozess eine Lufttrocknungseinheit vorgeschaltet. Kernelement der Lufttrocknungseinheit ist eine Sorptionseinheit (LT1), in der durch Wasserdampfadsorption an zeolithischen Materialien die Luftfeuchtigkeit der einströmenden Umgebungsluft auf einen sehr niedrigen Wert reduziert wird. Erst danach wird die Luft dem eigentlichen Regenerations-

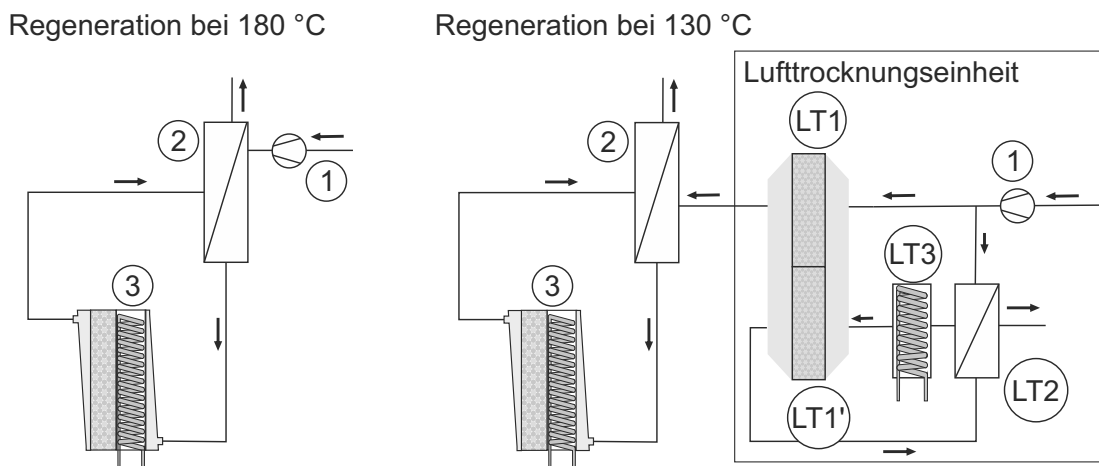


Abb. 7.3: Schematische Darstellung der Luftführung in der ursprünglichen Prozessführung (links) und der neuen Prozessführung mit Lufttrocknungseinheit (rechts)

prozess zugeführt. Um die Materialmenge in der Sorptionseinheit gering zu halten, erfolgt eine kontinuierliche oder in regelmäßigen Abständen stattfindende Regeneration der Sorptionsmaterialien in der Lufttrocknungseinheit. Dafür wird die Umgebungsluft in einem Luft-Wasser-Wärmeübertrager (LT3) auf die Regenerationstemperatur von 130 °C erwärmt und für die Regeneration der Sorptionsmaterialien einer zweiten Sorptionseinheit (LT1') zugeführt. Die ausströmende feuchte Luft wird über einen Luft-Luft-Wärmeübertrager (LT2) geführt, um die einströmende Luft vorzuwärmen. Zwischen den Sorptionseinheiten (LT1) und (LT1') wird in regelmäßigen Abständen umgeschaltet, so dass eine Sorptionseinheit für die Lufttrocknung zur Verfügung steht, während die andere Einheit regeneriert wird.

Alternativ ist auch ein diskontinuierlicher Betrieb möglich, bei dem das Speicher-material zunächst ohne die zusätzliche Lufttrocknung, d. h. mit Umgebungsfeuchte, regeneriert wird. Erst wenn die Regeneration mit Umgebungsluft abgeschlossen ist, wird die Lufttrocknungseinheit zugeschaltet, um eine niedrige Restbeladung des Zeolithen zu erzielen. Eine Regeneration der Materialien in der Sorptionseinheit (LT1) erfolgt dann ebenfalls diskontinuierlich zu den Zeiten, in denen die Lufttrocknungseinheit nicht betrieben wird.

Die Regeneration der Lufttrocknungseinheit ist mit einem zusätzlichen energetischen Aufwand verbunden. Die Kollektoren müssen in den Sommermonaten sowohl Wärme für die Regeneration der Speicher-materialien bereitstellen als auch für die Regeneration der Lufttrocknungseinheit. Es stellt sich daher die Frage, ob sich durch die neue Prozessführung mit Lufttrocknungseinheit eine zu dem ursprünglichen Verfah-

renskonzept vergleichbare thermische Leistungsfähigkeit erzielen lässt. Dieser Frage wird im Abschnitt 7.4 nachgegangen.

Des Weiteren ist zu klären, ob die Speichermaterialien bei einer Regeneration mit einem trockenen Luftstrom auf eine vergleichbar geringe Restbeladung getrocknet werden können, wie bei einer Regeneration bei 180 °C. Dies wurde anhand von experimentellen Untersuchungen überprüft. Die Methodik und Ergebnisse werden im nächsten Abschnitt vorgestellt.

7.3 Experimentelle Untersuchungen der neu entwickelten Prozessführung bei der Desorption

Die experimentellen Untersuchungen gliedern sich in zwei Teile. Es wurden Vorversuche an dem bereits in Abschnitt 5.3 vorgestellten Festbettreaktor durchgeführt, um die aus den Gleichgewichtsisothermen abgeleitete Theorie des neuen Regenerationsverfahrens zu validieren und die generelle Anwendbarkeit der Lufttrocknung zu überprüfen. Anschließend wurde untersucht, ob sich das Verfahren auf ein anwendungsnahes System eines thermochemischen Energiespeichers übertragen lässt. Dafür wurde eine Lufttrocknungseinheit in den für die Prüfung des thermochemischen Energiespeichers entwickelten Labor-Demonstrationsanlage integriert.

7.3.1 Voruntersuchungen zur Lufttrocknung

Die theoretischen Überlegungen des neuen Regenerationsverfahrens beruhen primär auf den Isothermenmessungen des binderfreien Zeolith 13X (vgl. Abschnitt 5.3). Diese Messungen unterscheiden sich zum Teil von den Bedingungen, wie sie in der späteren technischen Anwendung vorliegen werden. Die Isothermenmessungen werden mit sehr geringen Materialmengen von < 100 mg unter reiner Wasserdampf Atmosphäre durchgeführt. Zusätzlich werden die Messungen so lange fortgeführt bis das Sorptionsgleichgewicht erreicht wird. Die Wasseraufnahme bzw. -abgabe des Materials ist daher nicht durch die Sorptionsgeschwindigkeit limitiert. In den Voruntersuchungen sollen folgende Fragestellungen beantwortet werden:

1. Kann die Luftfeuchte der einströmenden Luft durch die Lufttrocknung auf die geforderten Werte von 1,6 mbar (1 g/kg) reduziert werden?

2. Wird mit dem neuen Regenerationsverfahren bei niedrigen Regenerationstemperaturen und -feuchten eine vergleichbar geringe Restbeladung des Zeolithen erzielt wie beim ursprünglichen Verfahren?

Zur Klärung dieser Fragen wurden die in der Lufttrocknungseinheit stattfindenden Prozesse im Festbettreaktor nachgebildet. Folgende Untersuchungsschritte wurden durchgeführt:

Schritt 1: Lufttrocknung in der Lufttrocknungseinheit:

Der binderfreie Zeolith 13X wird bei einer Lufteintrittstemperatur von 130 °C und einem Wasserdampfpartialdruck der Luft von 10 mbar getrocknet. Dies entspricht der solaren Regeneration der Lufttrocknungseinheit mit Umgebungsluft. Anschließend wird der getrocknete Zeolith mit einem Luftstrom ($T = 22\text{ °C}$, $p_w = 10\text{ mbar}$) durchströmt. Dieser Prozess entspricht der Trocknung der Umgebungsluft in der Lufttrocknungseinheit. Der Luftstrom tritt mit einem Wasserdampfpartialdruck $p_{w,LT}$ aus der Lufttrocknungseinheit aus.

Schritt 2a: Regeneration des Zeolithen mit Lufttrocknung

Es wird eine Regeneration des zuvor beladenen Zeolithen bei einer Lufteintrittstemperatur von 130 °C und einem Wasserdampfpartialdruck der Luft von $p_{w,LT}$ durchgeführt. Dieser Prozess entspricht einer Regeneration des Speichermaterials mit Lufttrocknung. Das Gewicht des getrockneten Zeolithen, welches Aufschluss über die Restbeladung gibt, wird durch Wiegen ermittelt.

Schritt 2b: Regeneration des Zeolithen ohne Lufttrocknung

Es wird erneut eine Regeneration des zuvor beladenen Zeolithen durchgeführt. Die Regeneration erfolgt jedoch ohne Lufttrocknung bei einer Lufteintrittstemperatur von 180 °C und einem Wasserdampfpartialdruck von 10 mbar. Erneut wird das Gewicht des getrockneten Zeolithen bestimmt.

Folgende Ergebnisse wurden in der Voruntersuchung erzielt:

Bei der Lufttrocknung (Schritt 1) liegt der Wasserdampfgehalt der aus dem Festbett ausströmenden Luft unterhalb der Messauflösung des Sensors ($< 0,5\text{ mbar}$) und ist damit niedriger als der geforderte Wert von 1,6 mbar.

Die anschließende Regeneration des Speichermaterials wurde bei 130 °C und einem Wasserdampfpartialdruck der einströmenden Luft von 1,3 mbar durchgeführt (Schritt 2a). Dieser Wert liegt über dem nach der Lufttrocknungseinheit gemessenen

Wert von $< 0,5$ mbar. Eine Regelung des Wasserdampfpartialdrucks auf geringere Werte war jedoch nicht möglich. Das Trockengewicht des Zeolithen nach der Regeneration betrug 183,3 g.

Nach erneutem Beladen des Zeolithen wurde die Regeneration bei 180°C und einem Wasserdampfpartialdruck von 10 mbar durchgeführt (Schritt 2b). Das unter diesen Regenerationsbedingungen ermittelte Gewicht des getrockneten Zeolithen beträgt 183,8 g. Die Restbeladung ist damit geringfügig höher als bei der Regeneration mit Lufttrocknung. Dieses Ergebnis bestätigt die prinzipielle Anwendbarkeit der Lufttrocknung zur Reduzierung der Regenerationstemperatur.

7.3.2 Untersuchungen in einer Labor-Demonstrationsanlage

Um das neue Regenerationsverfahren in einem anwendungsnahen System eines thermochemischen Energiespeichers zu untersuchen, wurde die im Abschnitt 6.5 beschriebene Labor-Demonstrationsanlage um eine Lufttrocknungseinheit erweitert. Mit dieser erweiterten Labor-Demonstrationsanlage wurden Desorptions- und Adsorptionsuntersuchungen durchgeführt.

Der schematische Aufbau der Labor-Demonstrationsanlage mit integrierter Lufttrocknungseinheit ist in Abbildung 7.4 dargestellt.

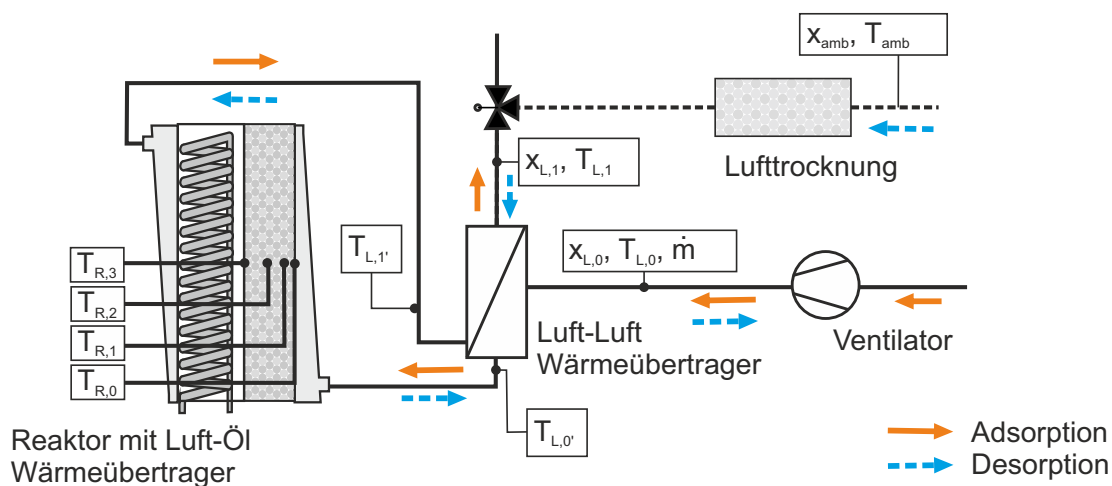


Abb. 7.4: Schema der Labor-Demonstrationsanlage einschließlich der Lufttrocknungseinheit

Bei der Materialregeneration mit Lufttrocknung wird die angesaugte Umgebungsluft zunächst durch die Lufttrocknungseinheit, eine zeolithische Kugelschüttung (binderfreier Zeolith 13X, Betthöhe 100 mm bis 150 mm, Materialmenge etwa 4 kg bis 6 kg) geleitet. Durch Adsorption des Wasserdampfs am Zeolithen wird der Wasserdampf-

gehalt der Umgebungsluft reduziert. Erst nach der Lufttrocknung wird die Luft dem eigentlichen Prozess der Speichermaterialregeneration zugeführt.

Bei der Adsorption wird die Lufttrocknungseinheit nicht betrieben und der Luftstrom, der aus dem Luft-Luft-Wärmeübertrager austritt, direkt in die Umgebung abgeführt.

Desorptionsuntersuchung

Bei der Desorptionsuntersuchung wurde ein zuvor beladener binderfreier Zeolith 13X zunächst mit Umgebungsluft ohne Lufttrocknung bei 130 °C getrocknet. Anschließend wurde die Lufttrocknungseinheit für eine weitere Regeneration des Speichermaterials zugeschaltet. Ziel der Untersuchung war es den Einfluss des reduzierten Wasserdampfgehalts der in den Reaktor einströmenden Luft auf die Materialregeneration zu analysieren.

Während des Versuchs wurde der Labor-Demonstrationsanlage Umgebungsluft mit einer Temperatur von etwa 20 °C und einer relativen Feuchte von 50 % zugeführt. Bei der Desorption ohne Lufttrocknung betrug der vom Ventilator bereitgestellte Luftmassenstrom 110 kg/h. Bei der Desorption mit Lufttrocknung reduzierte sich der Luftmassenstrom aufgrund des erhöhten Druckverlusts beim Durchströmen der Kugelschüttung bei gleicher Ventilatorleistung auf 85 kg/h. Dies entspricht einem zusätzlichen Druckverlust von etwa 15 Pa.

Abbildung 7.5 zeigt die während der Regeneration gemessenen Temperaturen (links) und den Wasserdampfgehalt der Umgebungsluft sowie der Zu- und Abluft (rechts).

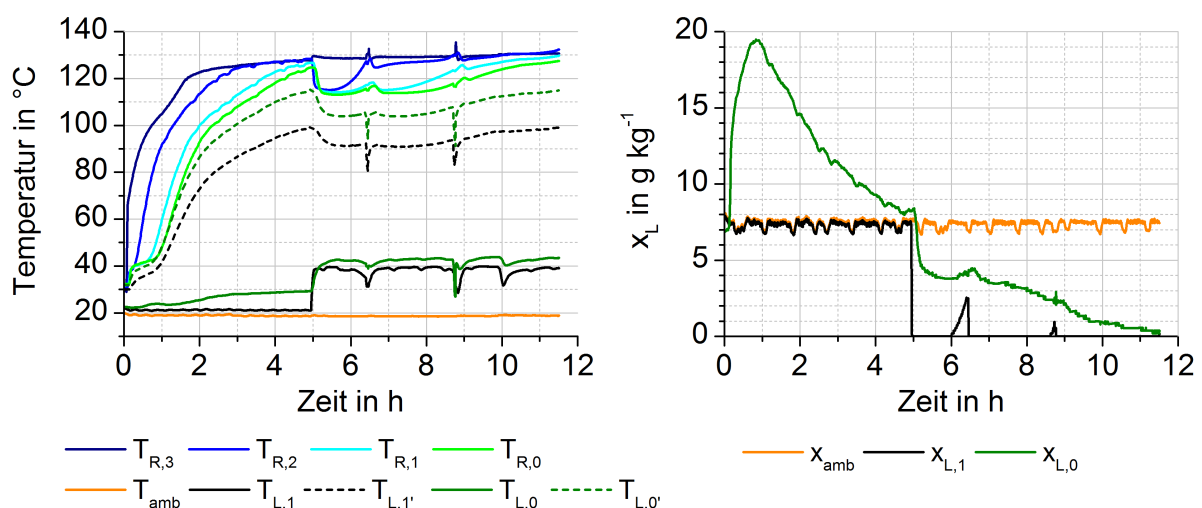


Abb. 7.5: Ergebnisse der Desorptionsuntersuchung mit Lufttrocknung in der Labor-Demonstrationsanlage. Links: Temperaturen; Rechts: Wasserdampfgehalt

Während der ersten fünf Stunden, in denen die Regeneration ohne Lufttrocknung durchgeführt wird, beträgt der Wasserdampfgehalt der in den Reaktor einströmenden Luft etwa 7,4 g/kg. Sobald die Festbetttemperatur ansteigt ($T_{R,0} \approx 70^\circ\text{C}$) beginnt die Desorption des Zeolithen und der Wasserdampfgehalt der Abluft steigt schnell an. Bereits nach wenigen Minuten übersteigt der Wasserdampfgehalt der im Luft-Luft-Wärmeübertrager durch die Zuluft abgekühlten Abluft, die Sättigungsfeuchte von $x_{LI} > 17 \dots 20$ g/kg (bei 21 bis 25 °C). Wasser kondensiert in der Abluftleitung aus, so dass Feuchten oberhalb der Sättigungsfeuchte messtechnisch nicht erfasst werden.

Im Reaktor bildet sich eine Temperaturfront aus, die in Strömungsrichtung durch den Reaktor wandert. Mit zunehmender Regenerationszeit steigt die Temperatur im Festbett auf die Regenerationstemperatur von 130 °C an. Gleichzeitig sinkt mit zunehmender Regenerationszeit der Wasserdampfgehalt der Abluft ab bis er nach fünf Stunden nahezu auf den Wasserdampfgehalt der einströmenden Luft abgefallen ist. Dies deutet darauf hin, dass die Desorption des Speichermaterials abgeschlossen ist.

Nach fünf Stunden wird die Lufttrocknung zugeschaltet. Der Wasserdampfgehalt der Luft sinkt umgehend ab und liegt mit Werten von $< 0,6$ g/kg unterhalb der Messauflösung des Sensors (Taupunkttemperatur von -20°C). Gleichzeitig fällt die Temperatur im Festbett um fast 15 K ab. Dies ist auf eine erneute Desorption zurückzuführen. Der Wasserdampfgehalt der Abluft liegt anfänglich bei etwa 4 g/kg, fällt mit zunehmender Regenerationszeit ab und erreicht nach 11,5 Stunden den Wert der Zuluft. Die Temperatur im Reaktor steigt beginnend am Sensor T_{R1} , dann am Sensor T_{R2} und T_{R3} langsam auf die Regenerationstemperatur von 130 °C an.

Während der Regeneration wurde das Material in der Lufttrocknungseinheit zwei Mal ausgewechselt (6,4 h und 8,7 h nach Beginn der Regeneration). Während des Materialwechsels wurde die Luftzufuhr zur Labor-Demonstrationsanlage unterbrochen, was die Temperaturschwankungen in der Anlage zu diesen Zeitpunkten begründet. Auslöser für den Materialwechsel war ein Anstieg des Wasserdampfgehalts der Luft hinter der Lufttrocknungseinheit. Dies wurde dadurch hervorgerufen, dass der Zeolith in der Lufttrocknungseinheit bereits eine so hohe Beladung aufweist, dass der Wasserdampf der Zuluft nicht mehr vollständig adsorbiert werden kann. Die mittlere Beladung des ausgewechselten Zeolithen lag bei 320 g/kg (1. Wechsel) bzw. 310 g/kg (2. Wechsel). Dies entspricht 98,5 % (1. Wechsel) bzw. 95,4 % (2. Wechsel) der maximal möglichen Beladung. Insgesamt wurden 3,9 kg Wasser in der Lufttrocknungseinheit adsorbiert. Die während der Regeneration mit Lufttrocknungseinheit

desorbierte Wassermenge betrug 1,4 kg.

Nach Beendigung der Materialregeneration wurden vier Produktproben à 10 g aus dem Reaktor entnommen, gewogen und anschließend bei 180 °C und Umgebungsfeuchte (etwa 50 % r. F. bei 20 °C) erneut getrocknet. Die relative Massendifferenz zwischen der 180 °C Trocknung (bei Umgebungsfeuchte) und der Regeneration in der Labor-Demonstrationsanlage bei 130 °C (mit Lufttrocknung) lag bei $\pm 1\%$ und damit innerhalb der Messunsicherheit. Das Experiment bestätigt damit die Funktionsfähigkeit des entwickelten Regenerationsverfahrens.

Adsorptionsuntersuchung

Der mit der Lufttrocknung in der Labor-Demonstrationsanlage getrocknete Zeolith wurde anschließend in einer Adsorptionsuntersuchung, die ebenfalls in der Labor-Demonstrationsanlage durchgeführt wurde, erneut beladen. Ziel der Untersuchung war es, das Adsorptionsverhalten eines mit Lufttrocknung bei 130 °C getrockneten Zeolithen mit dem Adsorptionsverhalten eines bei 180 °C und ohne Lufttrocknung getrockneten Zeolithen zu vergleichen.

Die Adsorptionsuntersuchung des getrockneten Zeolithen wurde unter vergleichbaren Randbedingungen, wie bei der Adsorption ohne Lufttrocknung bei 180 °C (s. Abschnitt 6.5) durchgeführt. Die Luft strömte mit einer Temperatur von 22,3 °C und einem Wasserdampfgehalt von 7,6 g/kg in die Labor-Demonstrationsanlage ein. Der Luftmassenstrom betrug 122,2 kg/h. Die Adsorptionswärme wurde im Luft-Öl-Wärmeübertrager an den Ölkreis, der über den Umwälzthermostaten auf 30 °C gekühlt wurde, abgeführt.

In der Abbildung 7.6 sind die gemessenen Temperaturen und Feuchten der Adsorptionsuntersuchung eines zuvor mit Lufttrocknung (Adsorption mit LT) bzw. ohne Lufttrocknung (Adsorption ohne LT) getrockneten Zeolithen gegenübergestellt. Die Bezeichnung der Messstellen ist der Abbildung 7.4 entnommen.

Die Temperaturen im Reaktor sind bei der Adsorption ohne Lufttrocknung etwas niedriger als bei der Adsorption mit Lufttrocknung. Dies ist auf den etwas geringeren Wasserdampfgehalt der einströmenden Luft bei der Adsorption ohne Lufttrocknung (7,0 g/kg ohne LT gegenüber 7,6 g/kg mit LT) zurückzuführen. Der Temperaturanstieg und -abfall an den jeweiligen Messstellen im Reaktor (T_{R1} , T_{R2} , T_{R3}) und der Anstieg der Luftaustrittsfeuchte ($x_{L,0}$) beginnen bei beiden Adsorptionsuntersuchungen jedoch fast zeitgleich.

Die bei der Adsorption mit Lufttrocknung freigesetzte Wärme berechnet sich mit Gleichung 6.35 zu 4,6 kWh und ist damit etwas höher als bei der Adsorption ohne

Lufttrocknung (4,3 kWh). Auch die Wasseraufnahme während der Adsorption mit Lufttrocknung ist mit einem Wert von 4,2 kg etwas höher als bei der Adsorption ohne Lufttrocknung (4,05 kg).

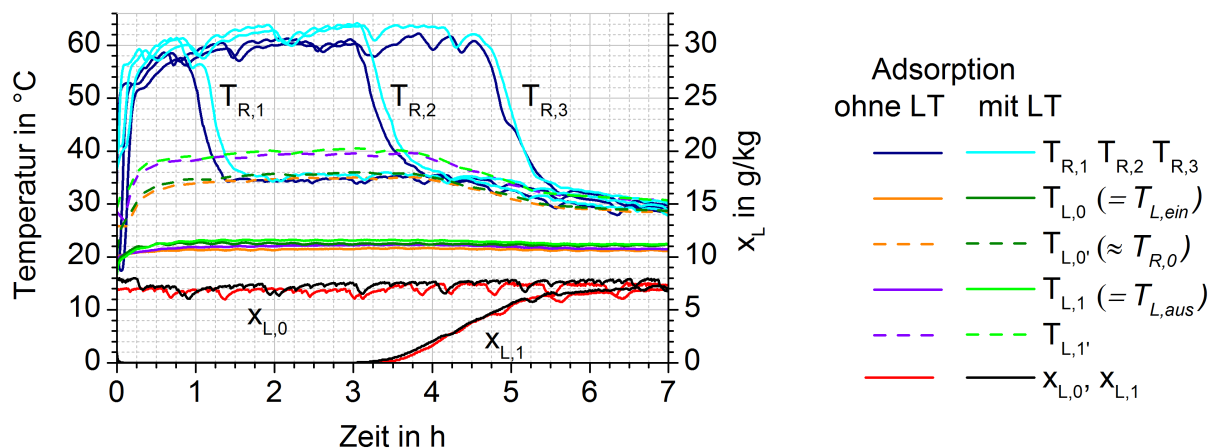


Abb. 7.6: Adsorptionsuntersuchung in der Labordemonstrationsanlage

Ergebnis der Untersuchung in der Labor-Demonstrationsanlage

Das erstmalig in dieser Art in einer Demonstrationsanlage untersuchte Konzept der Lufttrocknung bestätigt, dass eine Reduzierung der Regenerationstemperatur von 180 °C auf 130 °C unter Beibehaltung bzw. sogar bei einer geringen Steigerung der Sorptionskapazität des Zeolithen möglich ist. Insbesondere für solarthermische Anwendungen eröffnet dies neue Wege für die Verfahrensentwicklung thermochemischer Energiespeicher auf Basis von zeolithischen Speichermaterialien. Durch die niedrigeren Regenerationstemperaturen werden vor allem bei der technischen Integration des thermochemischen Energiespeichers in die Heizungsanlage große Vorteile gesehen. So kann zu großen Teilen aufgrund der geringeren Temperaturen und Drücke im Solarkreis konventionelle Heizungstechnik (Armaturen, Pumpen, Ventile, etc.) eingesetzt werden, ohne dass auf alternative und meist kostenintensive Wärmeträgerfluide, z. B. Thermoöl, zurückgegriffen werden muss.

Die hier experimentell untersuchte Prozessintegration ist sehr einfach gestaltet und diente primär zur Überprüfung des entwickelten Verfahrens. Weitere Arbeiten sind nun notwendig, um das entwickelte Verfahren konzeptionell weiterzuentwickeln und die Effizienz des neuen Regenerationsverfahrens zu erhöhen. So ist z. B. die für die Lufttrocknung benötigte Materialmenge verhältnismäßig groß und liegt in der gleichen Größenordnung wie die zu trocknende Materialmenge im Reaktor. Eine Möglichkeit zur Effizienzsteigerung besteht darin, die Abluft aus dem Reaktor, die eine

geringere Feuchte aufweist als die Umgebungsluft, für die Regeneration der Lufttrocknungseinheit zu nutzen. Dadurch kann das Material in der Lufttrocknungseinheit auf eine geringere Restbeladung getrocknet und die Sorptionskapazität der Materialien in der Lufttrocknungseinheit erhöht werden. Eine Reduzierung der Materialmenge in der Lufttrocknungseinheit um mehr als 20 % ist realistisch.

Eine Verkürzung der Regenerationszeit ist möglich, indem von Beginn an die Regeneration der Speichermaterialien mit der Lufttrocknung durchgeführt wird. In ersten Untersuchungen konnte dadurch die Regenerationszeit bereits auf etwa 8 h bei einem Luftmassenstrom von 90 kg/h reduziert werden. Nachteilig an dieser Prozessführung ist, dass mehr Wärme für die Regeneration der Lufttrocknungseinheit benötigt wird.

Diese und weitere Untersuchungen zur Prozessoptimierung sind zukünftigen Arbeiten vorbehalten und nicht mehr Gegenstand der hier vorliegenden Arbeit

7.4 Energetische Analyse des neuen Regenerationsverfahrens

Die thermische Leistung der solaren Kombianlage mit saisonalem thermochemischem Energiespeicher (vgl. Abbildung 4.2) wurde in einer Jahressimulation untersucht. Ziel der Untersuchung war es, die Verfahrenskonzepte mit und ohne Lufttrocknung unter den dynamischen Betriebsbedingungen eines Jahres zu analysieren und hinsichtlich der Effizienz der Wärmebereitstellung zu vergleichen. Für die Jahressimulation wurde die Simulationssoftware TRNSYS (V. 16) verwendet (Klein et al., 2007). TRNSYS ist ein modular aufgebautes Simulationsprogramm zur thermischen Modellierung von Gebäuden sowie Energiesystemen zur Gebäudeklimatisierung. Die Software beinhaltet eine umfangreiche Bibliothek an Anlagenkomponenten, mit denen die Abbildung eines breiten Spektrums von Energiesystemen möglich ist. Weiterhin besteht die Möglichkeit eigene Komponenten, sogenannte Types, hinzuzufügen.

Zur numerischen Abbildung des thermochemischen Energiespeichers wurden zwei neue Types, Type 349 (idealer Gegenstrom-Sorptionspeicher) und Type 302 (temperaturgeführter Beladungsmultiplexer) entwickelt (Asenbeck, 2012).

Der Type 349 bildet die Prozesse im Reaktor eines thermochemischen Energiespeichers ab. Die wesentlichen Annahmen des zugrundeliegenden numerischen Modells sind:

1. Die Beladung des Speichermaterials wird nur durch das Sorptionsgleichgewicht und nicht durch die Reaktionsgeschwindigkeit limitiert.
2. Die thermischen Kapazitäten der Luft und des Speichermaterials sind konstant.
3. Der Wärmeübergang zwischen Luft und Speichermaterial ist so groß, dass kein Temperaturgradient zwischen Speichermaterial und Luft auftritt.

Eine Validierung des Types 349 erfolgte anhand des in Kapitel 6 beschriebenen und durch experimentelle Untersuchungen überprüften, numerischen Modells (Kerskes et al., 2012).

Der Type 302 ist ein auf einer Temperaturregelung beruhender Regeltype für den Solarkreis. Je nach Kollektoraustrittstemperatur und Temperatur im Kombispeicher wird entschieden, ob eine solare Beladung des Kombispeichers oder des Sorptionsspeichers vorgenommen wird. Die Beladung des Kombispeichers hat Priorität bis eine Mindesttemperatur im Kombispeicher erreicht wird. Eine gleichzeitige Beladung des Kombispeichers und des Sorptionsspeichers ist nicht möglich.

Für die Jahressimulation wird das im Kapitel 4 beschriebene und in Abbildung 4.2 dargestellte Anlagenkonzept in TRNSYS abgebildet. Dabei konnte zu großen Teilen auf bereits vorhandene Arbeiten zurückgegriffen werden. Eine ausführliche Beschreibung des in TRNSYS implementierten Modells der Anlage ist in Kerskes et al. (2012) enthalten. Die Lufttrocknungseinheit wird wie in Abbildung 7.3 dargestellt über zwei Sorptionseinheiten in den thermochemischen Energiespeicher eingebunden. Das Speichermaterial im Reaktor wird mit einem in der Lufttrocknungseinheit getrockneten Luftstrom bei 130 °C regeneriert. Die Lufttrocknung erfolgt in einer ersten Sorptionseinheit. Für eine kontinuierliche Betriebsführung findet zeitgleich eine kontinuierliche Regeneration der zweiten Sorptionseinheit statt.

Die Jahressimulation wurde für folgende Randbedingungen durchgeführt:

- Das Gebäude befindet sich in Würzburg, Deutschland. Die globale Einstrahlung auf der nach Süden ausgerichteten, um 45° geneigten Kollektorfläche beträgt 1230 kWh/m²
- Der jährliche Heizwärmebedarf des Gebäudes mit einer Grundfläche von 128 m² beträgt 35 kWh/(m² a) bzw. insgesamt 4550 kWh/a. Der tägliche Warmwasserbedarf beträgt 200 l bei 45 °C.
- Die Kollektorfläche der solaren Kombianlage beträgt 16 m². Es werden Vakuumflachkollektoren (Prüfbericht 2011Col1028, TZS, Universität Stuttgart, vgl.

Abbildung 7.1) eingesetzt. Der solare Kombispeicher hat ein Wasservolumen von 900 l.

- Der Luft-Luft- und der Luft-Wasser-Wärmeübertragers wurden mit konstanter Effektivität $\eta_{hx} = \dot{Q}_{hx}/\dot{Q}_{max} = 0,9$ abgebildet. Darin ist \dot{Q}_{max} der im Wärmeübertrager maximal übertragbare Wärmestrom und \dot{Q}_{hx} der tatsächlich übertragene Wärmestrom.
- Das Gebäude ist mit einer kontrollierten Gebäudelüftung ausgestattet. Die Gebäudeabluft wird während der Entladung des thermochemischen Energiespeichers durch den Reaktor geführt.
- Als Speichermaterial wird der binderfreie Zeolith 13X eingesetzt. Die Adsorptionenthalpie wird als näherungsweise konstant angenommen und beträgt $\Delta h_{ads,m} = 3470 \text{ kJ/kg}$.
- Die Materialmenge im thermochemischen Energiespeicher entspricht genau der Materialmenge, die im Sommer regeneriert werden kann, d. h. sämtliche von den Sonnenkollektoren bereitgestellte Wärme wird genutzt.
- Die Regenerationstemperatur des thermochemischen Energiespeichers wird für das Anlagenkonzept ohne Lufttrocknung auf $180 \text{ °C} \pm 5 \text{ K}$ und für das Anlagenkonzept mit Lufttrocknung auf $130 \text{ °C} \pm 5 \text{ K}$ festgelegt.
- Die Länge der im Haus verlegten Rohrleitung zum und vom Kollektorfeld beträgt jeweils 10 m. Die längenbezogene Wärmeverlustrate der Rohrleitung wird mit $U_{Rohr} = 3,86 \text{ W/(m K)}$ angesetzt.

Als Bewertungsgrößen für die thermische Leistungsfähigkeit der Anlage wird die jährliche anteilige Energieeinsparung f_{sav} und der Kollektornutzungsgrad $\eta_{col,an}$ verwendet. Die jährliche anteilige Energieeinsparung vergleicht den Gesamtwärmebedarf einer konventionellen (nicht solaren) Heizungsanlage Q_{conv} mit der in der solaren Heizungsanlage zur vollständigen Deckung des Wärmebedarfs zusätzlich noch benötigten Wärme Q_{aux} der Nachheizung:

$$f_{sav} = \frac{Q_{conv} - Q_{aux}}{Q_{conv}} \quad (7.2)$$

Der jährliche Kollektornutzungsgrad $\eta_{col,an}$ setzt die durch das Kollektorfeld während eines Jahres bereitgestellte Wärme Q_{col} (Kollektorertrag) zur solaren Einstrah-

lung in Kollektorebene $E_{glob,col} \cdot A_{col}$ in Beziehung:

$$\eta_{col,an} = \frac{Q_{col}}{E_{glob,col} \cdot A_{col}} \quad (7.3)$$

Ergebnis und Diskussion der Jahressimulation

In der Tabelle 7.1 sind die Ergebnisse der Jahressimulation der solaren Kombianlage mit thermochemischem Energiespeicher ohne Lufttrocknung (ohne LT) und mit Lufttrocknung (mit LT) gegenübergestellt.

Tab. 7.1: Ergebnisse der Jahressimulation der solaren Heizungsanlage mit thermochemischem Energiespeicher (TCES) ohne und mit Lufttrocknung

	Einheit	ohne LT	mit LT
Gesamtwärmebedarf für Raumhgz. + TW	kWh/a	7486	7486
Speichermaterialmenge	kg	8108	9502
	m ³	11,8	13,8
Energieinhalt des Speichermaterials	kWh/a	1710	2057
Gespeicherte Energie (Zyklenzahl 1,08/a)	kWh/a	1854	2233
von den Kollektoren bereitgestellte Wärme (Q_{col})	kWh/a	8654	10192
solarer Wärmeeintrag in Kombispeicher	kWh/a	4782	4662
solarer Wärmeeintrag in Reaktor (Regeneration)	kWh/a	2785	2758
solarer Wärmeeintrag zur Regeneration der LT	kWh/a	-	1825
Wärmeverluste der Rohrleitungen	kWh/a	1086	947
Beladung des Kombispeichers durch TCES	kWh/a	1611	1984
zugeführte Wärme der Nachheizung (Q_{aux})	kWh/a	2405	2086
Betriebszeit des Kollektorkreises	h	1969	1754
jährliche anteilige Energieeinsparung (f_{sav})	%	70,4	74,3
jährlicher Kollektor-Nutzungsgrad ($\eta_{col,an}$)	%	44,0	51,8

Die Ergebnisse der Jahressimulationen zeigen, dass durch die Lufttrocknung der Kollektorertrag um 18 % gegenüber dem Anlagenkonzept ohne Lufttrocknung gesteigert werden kann. Dies wird durch eine längere Betriebszeit des Kollektorkreises (1969 Stunden mit Lufttrocknung, 1742 Stunden ohne Lufttrocknung) sowie einen höheren Kollektorwirkungsgrad bei der Regeneration erreicht. Gleichzeitig sind die Wärmeverluste in den Kollektorkreis-Rohrleitungen aufgrund der geringeren Regenerationstemperatur beim Anlagenkonzept mit Lufttrocknung geringer. Sie belaufen sich auf 9,3 % des Kollektorertrags, gegenüber 12,5 % beim Anlagenkonzept

ohne Lufttrocknung. Dies führt dazu, dass dem thermochemischen Energiespeicher (TCES) im Anlagenkonzept mit Lufttrocknung insgesamt mehr Solarwärme zugeführt werden kann (+ 1798 kWh/a). 40 % dieser Wärme (1825 kWh/a) werden für die Regeneration der Lufttrocknungseinheit benötigt. Der übrige Teil, 2758 kWh/a, wird dem Reaktor für die eigentliche Speichermaterial-Regeneration zugeführt. Die letztlich im Material gespeicherte Energie liegt aufgrund von Wärmeverlusten bei der Regeneration deutlich unterhalb der zugeführten Reaktionswärme und beträgt 2233 kWh/a. Der eigentliche Energieinhalt des thermochemischen Energiespeichers liegt mit 2057 kWh/a etwas unterhalb von diesem Wert. Der Grund für den niedrigeren Wert ist, dass ein geringer Teil des Speichermaterials mehrfach pro Jahr be- und entladen wird (Speicherzyklenzahl von 1,08).

Bei der Materialregeneration ohne Lufttrocknung bei 180 °C wird dem Reaktor eine Wärme von 2785 kWh/a zugeführt. Dieser Wert liegt in der gleichen Größenordnung wie beim Anlagenkonzept ohne Lufttrocknung. Es können jedoch nur 1854 kWh/a im Speichermaterial gespeichert werden. Dies ist eine Reduktion um 17 % gegenüber dem Anlagenkonzept mit Lufttrocknung. Hierbei zeigt sich erneut, dass die Effizienz der Materialregeneration stark vom Temperaturniveau abhängt.

Im Anlagenkonzept mit Lufttrocknung wird dem Kombispeicher insgesamt eine solarthermisch bereitgestellte Wärme von 6646 kWh/a (4662 kWh/a + 1984 kWh/a) zugeführt. Die über die Zusatzheizung eingebrachte Wärme liegt bei 2086 kWh/a. Damit wird eine anteilige Energieeinsparung von 74,3 % erreicht. Im Anlagenkonzept ohne Lufttrocknung ist der Anteil der über die Zusatzheizung bereitgestellten Wärme (2405 kWh/a) höher und die anteilige Energieeinsparung liegt etwas niedriger bei 70,4 %.

Die Restbeladung des Speichermaterials liegt beim Anlagenkonzept mit Lufttrocknung mit 90 g/kg etwas niedriger als beim Anlagenkonzept ohne Lufttrocknung, bei dem eine Restbeladung nach der Regeneration von 96 g/kg erzielt wird. Dies führt zu einer geringfügig höheren Energiespeicherdichte des Materials von 149,4 kWh/m³ mit Lufttrocknung gegenüber 145,5 kWh/m³ ohne Lufttrocknung.

7.5 Diskussion und Bewertung

Es wurde ein neues Regenerationsverfahren vorgestellt, mit dem es möglich ist die Regenerationstemperatur für Sorptionsspeicher, die in einer offenen Prozessführung betrieben werden, signifikant zu reduzieren. Das Regenerationsverfahren wurde in experimentellen Untersuchungen überprüft und die Funktionsfähigkeit gezeigt. Die

auf einer Jahressimulation beruhende energetische Analyse einer solaren Kombianlage mit thermochemischem Energiespeicher zeigte auf, dass die thermische Leistungsfähigkeit der Anlage bei Einbindung des neuen Regenerationsverfahrens durch das Absenken der Regenerationstemperatur gegenüber dem ursprünglichen Anlagenkonzept ohne Lufttrocknung gesteigert werden konnte. Die wesentlichen Vorteile des neuen Regenerationsverfahrens sind:

- Hohe Anlageneffizienz
 - Die Sonnenkollektoren werden aufgrund der niedrigeren Regenerationstemperaturen effizienter betrieben.
 - Die niedrigeren Regenerationstemperaturen werden durch die Sonnenkollektoren schneller und häufiger bereitgestellt, so dass insgesamt mehr Wärme für die Regeneration der Speichermaterialien zur Verfügung steht.
 - Die Wärmeverluste im Kollektorkreis und im thermochemischen Energiespeicher können aufgrund der niedrigeren Temperaturen erheblich reduziert werden.
- Durch die geringere Temperatur und den geringeren Druck im Kollektorkreis besteht die Möglichkeit auf Komponenten der konventionellen Heiztechnik zurückzugreifen (Kollektor, Pumpen, Ventile). Dies ermöglicht eine deutliche Kostenreduktion.

Mit diesem Regenerationsverfahren ist es nun möglich Zeolithe auch in solchen Anwendungen als Speichermaterial einzusetzen, in denen bislang vor allem Silicagel aufgrund der niedrigen Regenerationstemperatur in Betracht gezogen worden sind. Aufgrund der höheren energetischen Speicherdichte der Zeolithe und der im Vergleich zum Silicagel höheren Reaktionsgeschwindigkeit bietet dies erhebliche Vorteile.

Ein Nachteil des neuen Regenerationsverfahrens ist der zusätzliche technische Aufwand, der durch die Lufttrocknungseinheit hervorgerufen wird. Neben mindestens einer zusätzlichen Sorptionseinheit werden weitere Wärmeübertrager (Luft-Luft- und Luft-Wasser-Wärmeübertrager) benötigt. Ziel zukünftiger Arbeiten sollte es daher sein, verschiedene verfahrenstechnische Konzepte zu untersuchen die eine möglichst einfache Integration der Lufttrocknungseinheit in die Gesamtanlage ermöglichen. Eine Möglichkeit wäre z. B. kommerziell am Markt verfügbare Sorptionsrotoren für die Lufttrocknung zu verwenden und diese in das Verfahrenskonzept des thermochemischen Energiespeichers zu integrieren.

Es ist zu erwarten, dass die genannten Vorteile, die sich aus der niedrigen Regenerationstemperatur ergeben, deutlich überwiegen und der damit verbundenen zusätzlichen technische Aufwands gerechtfertigt ist.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Mit einem zunehmenden Anteil an erneuerbaren Energien im globalen Energiemix werden effiziente Technologien zur Kurz- und Langzeitspeicherung thermischer Energie immer bedeutender. In allen Bereichen der Energiewandlung, Energieversorgung und des Energieverbrauchs werden sie entscheidend dazu beitragen, die Versorgungssicherheit zu erhöhen und die Energieeffizienz zu verbessern. Thermochemische Energiespeicher stellen aufgrund ihrer hohen Energiespeicherdichte und der nahezu verlustfreien Energiespeicherung einen wichtigen Schritt in Richtung einer neuen Generation von thermischen Energiespeichertechnologien dar.

In dieser Arbeit wurde die thermochemische Energiespeicherung für den Einsatzbereich als thermischer Langzeitenergiespeicher für thermische Solaranlagen betrachtet. Dies stellt jedoch nur eines von vielen Anwendungsfeldern der thermochemischen Energiespeicherung dar. Durch effiziente und kompakte thermische Energiespeicher ist z. B. auch eine deutlich höhere Flexibilisierung in der Stromproduktion z. B. aus stromgeführten Kraft-Wärme-Kopplungsanlagen möglich. Gleichzeitig können thermische Energiespeicher signifikant zur Netzstabilisierung beitragen, indem „Überschussstrom“ aus fluktuierenden Energiequellen z. B. aus Windkraft- und Photovoltaikanlagen in thermischen Energiespeichern gespeichert und zeitlich versetzt als Wärme wieder zur Verfügung gestellt wird. Damit stellen sie eine sinnvolle Ergänzung zu elektrischen Energiespeichern dar.

Um die Technologie der thermochemischen Energiespeicherung in ein marktfähiges, wirtschaftliches Produkt zu überführen sind Forschungs- und Entwicklungsarbeiten im Bereich der Grundlagenforschung und der angewandten Forschung unerlässlich. Mit dieser Arbeit soll hierzu ein Beitrag geleistet werden.

Ausgangspunkt der durchgeführten Untersuchungen war ein im Projekt CWS (Kerkes et al., 2012) erarbeitetes Verfahrenskonzept eines saisonalen, in einer offenen Prozessführung betriebenen, thermochemischen Energiespeichers für solare Kombianlagen. Für die thermische Beladung des thermochemischen Energiespeichers wird

„Überschusswärme“, die in den Sommermonaten von den Sonnenkollektoren bereitgestellt wird, genutzt. Die thermische Entladung des thermochemischen Energiespeichers zur Bereitstellung von Raumwärme und Trinkwarmwasser erfolgt vorwiegend in den Wintermonaten. Der Prozess der Be- und Entladung des thermochemischen Energiespeichers findet in einem externen, von der Speichermaterialbevorratung getrennten Reaktor statt.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag in der Entwicklung eines Reaktorkonzepts und der Erarbeitung einer Reaktionsführung, die einen effizienten Wärme- und Stofftransport im Reaktor sicherstellt. Diese verfahrenstechnischen Arbeiten wurden eng mit detaillierten Materialuntersuchungen an neuen Speichermaterialien verknüpft, welche Aufschluss über die thermischen Eigenschaften und das Reaktionsverhalten der Speichermaterialien gaben. Diese Vorgehensweise erlaubte es, ein Reaktordesign und eine Reaktionsführung zu erarbeiten, die für den technischen Prozess und für das Speichermaterial optimiert sind.

Es wurde weiterhin ein neues Regenerationsverfahren entwickelt, welches vor allem bei solaren Anwendungen die Nachteile der hohen Regenerationstemperatur bei Zeolithen als Speichermaterial umgeht.

Im Folgenden werden die wichtigsten Ergebnisse zusammengefasst:

Materialuntersuchung

Es wurden neue Speichermaterialien aus Zeolith und den Salzen Magnesiumsulfat und Calciumchlorid für die thermochemische Energiespeicherung im Niedertemperaturbereich hergestellt und experimentell untersucht. Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag auf der Bestimmung des Reaktionsverhaltens (Wärme- und Stofftransport im Festbett) und der Speicherdichte (Sorptionskapazität und –enthalpie). Ein neuer, von den Chemiewerken Bad Köstritz entwickelter binderfreier Zeolith 13X (13XBFK[©]) zeigt für das hier entwickelte Verfahrenskonzept eines thermochemischen Energiespeichers sehr positive Eigenschaften auf. Er kombiniert eine schnelle Reaktionsgeschwindigkeit mit einer hohen Sorptionskapazität. In experimentellen Untersuchungen in einem Festbettreaktor wurde unter anwendungsnahen Desorptions- und Adsorptionsbedingungen eine Energiespeicherdichte von etwa 160 kWh/m³ erzielt.

Das Einbringen der Salze in den Zeolithen, d. h. die Herstellung von Kompositmaterialien, führte nicht, wie zunächst erwartet, zu einer Steigerung der Sorptionskapazität. Über einen weiten Temperatur- und Wasserdampfpartialdruckbereich lag die Sorptionskapazität des Komposits unterhalb der Werte des reinen Zeolithen. Damit

unterscheiden sich die Ergebnisse von denen, die beim Einbringen der Salze in das passive Trägermaterial Tonmineral erzielt wurden. Hier wurde mit zunehmendem Salzgehalt eine zunehmende Sorptionskapazität gemessen.

Trotz der verminderten Sorptionskapazität wurde beim Komposit aus Zeolith und Magnesiumsulfat zum Teil eine höhere energetische Speicherdichte gemessen als beim reinen Zeolithen. Ursächlich hierfür ist die im Vergleich zur Adsorptionswärme höhere Hydratationswärme des Magnesiumsulfats.

Der Grund für die Abnahme der Sorptionskapazität konnte mit Hilfe einer Porenanalyse, die zur Charakterisierung der Porenstruktur des Zeolithen und der Komposite durchgeführt wurde, ermittelt werden. Die eingebrachten Salze verringern das Mikroporenvolumen und die Mikroporenoberfläche des Zeolithen erheblich. Bei der Abnahme des Mikroporenvolumens und der Mikroporenoberfläche ist eine starke Abhängigkeit von der eingebrachten Salzmenge erkennbar. Bei einem Magnesiumsulfatgehalt von 6 Gew.-% reduzieren sich die Werte um 30 %, bei einem Magnesiumsulfatgehalt von 10 Gew.-% um 39 %. Das Meso- und Makroporenvolumen, das beim binderfreien Zeolith 13X nur 11 % des gesamten Porenvolumens ausmacht, wird hingegen durch das eingebrachte Salz kaum verringert.

Die Ergebnisse der Materialuntersuchungen lassen darauf schließen, dass die Salze die Zugänglichkeit zu den Mikroporen des Zeolithen behindern bzw. zum Teil vollständig verhindern. Die Adsorptionskapazität des Zeolithen wird so stark herabgesetzt, dass trotz der zusätzlichen Hydratation der Salze, die Sorptionskapazität insgesamt abnimmt.

Die Ergebnisse der Materialuntersuchungen bekräftigen, wie auch bereits von anderen Forschergruppen z. B. [Aristov et al. \(2006\)](#), [Posern \(2012\)](#) gezeigt, die starke Abhängigkeit der Porenstruktur und der Salzmischung auf das Reaktionsverhalten der Komposite. Daher sollen die erzielten Ergebnisse in keiner Weise die Forschungstätigkeiten zu neuen Kompositmaterialien für die thermochemische Energiespeicherung in Frage stellen. Vielmehr wird hierdurch die Notwendigkeit der weiteren grundlegenden und systematischen Materialanalyse und Materialsynthese für die Anwendung der thermochemischen Energiespeicherung aufgezeigt.

Reaktordesign und Reaktionsführung

Für die offene Prozessführung des thermochemischen Energiespeichers wurde ein externer Reaktor zur Speicherbe- und Entladung entwickelt. Die für die Regeneration der Speichermaterialien benötigte Reaktionswärme wird über die thermische Solaranlage bereitgestellt. Die während der Entladung des thermochemischen Ener-

giespeichers freiwerdende Reaktionswärme wird dem Kombispeicher der Solaranlage zugeführt. Indem der Kombispeicher als Pufferspeicher bei der Entladung des thermochemischen Energiespeichers dient, ist eine Auslegung des Reaktors für geringe thermische Leistungen möglich.

Die Zu- und Abfuhr des Wasserdampfs und der Reaktionswärme zum/vom Speicher material erfolgt im Reaktor konvektiv über einen Luftstrom. Dies hat den Vorteil, dass trotz der geringen Wärmeleitfähigkeit des Speichermaterials ein guter Wärmetransport durch die erzwungene Konvektion erreicht wird. Die Übertragung der Reaktionswärme vom Luftstrom an den Solarkreis bzw. vice versa erfolgt über einen Luft-Wasser-Wärmeübertrager, der sich - in Strömungsrichtung betrachtet - unmittelbar vor (bei thermischer Speicherbeladung) bzw. hinter (bei thermischer Speicherentladung) dem Reaktor befindet. Dadurch wird eine kompakte Bauweise und eine Wärmeübertragung mit geringen Wärmeverlusten sichergestellt. Indem die Strömungsrichtung bei der thermischen Speicherbeladung entgegengesetzt zur thermischen Speicherentladung ist, wird nur ein Wärmeübertrager für die Wärmezufuhr und -abfuhr benötigt.

Um den Wärme- und Stofftransport im Reaktor während der Speicherentladung detailliert zu untersuchen, wurde ein numerisches Modell des Reaktors mit der Finite-Elemente-Software COMSOL Multiphysics erstellt. Die für die Modellbildung benötigten Parameter, wie die Stoffwerte und das Reaktionsverhalten des Zeolithen, wurde aus den durchgeführten Materialuntersuchungen ermittelt.

Für die Speicherentladung wurden drei unterschiedliche Reaktionsführung untersucht: ein Festbettbetrieb, ein Kreuzstrombetrieb und ein quasikontinuierlicher Kreuzstrombetrieb.

Beim *Festbettbetrieb* befindet sich das Speichermaterial während der Reaktion ortsfest im Reaktor und wird von der Luft durchströmt. In regelmäßigen Abständen, sobald die Reaktion im Reaktor beendet ist, wird das Speichermaterial abgelassen, der Reaktor mit „frischem“ Speichermaterial neu befüllt und der Festbettbetrieb erneut begonnen.

Beim *Kreuzstrombetrieb* wird das Speichermaterial dem Reaktor von oben kontinuierlich zugeführt und wandert schwerkraftgetrieben durch den Reaktor. Die Luft wird dem Reaktor seitlich zugeführt und strömt im Kreuzstrom zum Speichermaterial. Mit zunehmender Verweilzeit des Speichermaterials im Reaktor nimmt die Beladung des Materials zu bis es schließlich nahezu vollständig beladen den Reaktor am unteren Materialauslass verlässt.

Der *quasikontinuierliche Reaktorbetrieb* stellt eine Kombination aus Festbettbetrieb

und Kreuzstrombetrieb dar. Bei dieser Betriebsführung wird die Reaktion im Festbettbetrieb, d. h. ohne kontinuierliche Speichermaterialzu- und abfuhr, durchgeführt. In regelmäßigen Abständen wird ein Teil des sich im Reaktor befindenden Materials abgelassen. Zeitgleich zum Materialablass findet eine Auffüllung des Reaktors von oben mit frischem Speichermaterial statt. Durch eine angepasste Reaktor-geometrie mit einer Querschnittsverengung im unteren Bereich wird sichergestellt, dass das abgelassene Speichermaterial eine hohe Beladung aufweist.

Bei Speichermaterialien mit einer hohen Reaktionsgeschwindigkeit, wie sie z. B. Zeolithe aufweisen, ist der Festbettbetrieb eine einfache und gleichzeitig sehr effiziente Betriebsführung. Die Ergebnisse der durchgeführten Simulationen zeigen, dass bei einer Durchströmung des Reaktors mit Raumabluft (20 °C und 50 % r. F., Luftmassenstrom von 200 kg/h) eine deutliche Temperaturerhöhung von 26 K im Reaktor bei einer thermischen Leistung von 1,5 kW erzielt wird. Es wird eine hohe Materialbeladung im Reaktor erreicht, bevor der im Reaktor freigesetzte Wärmestrom absinkt und das Speichermaterial ausgewechselt und regeneriert werden muss. Dadurch wird nahezu die gesamte im Material gespeicherte Energie während der Reaktion freigesetzt.

Bei Speichermaterialien mit einer geringeren Reaktionsgeschwindigkeit, wie z. B. von Kompositen aus einer Trägerstruktur und Salz, nehmen beim Festbettbetrieb die thermische Leistung und die Effizienz der Reaktionsführung signifikant ab. Der Grund hierfür ist, dass mit zunehmender Reaktionszeit der über den Luftstrom zugeführte Wasserdampf nicht mehr vollständig vom Speichermaterial adsorbiert wird. Dadurch sinkt der im Reaktor freigesetzte Wärmestrom. Um die geforderte thermische Leistung und Temperaturerhöhung des Luftstroms sicherzustellen, ist ein Materialaustausch im Reaktor erforderlich, bevor eine vollständige Beladung des Speichermaterials erfolgt ist. Dies reduziert die effektiv nutzbare Energiespeicherdichte des Materials.

Eine hohe Effizienz bei der Speicherentladung auch bei Speichermaterialien mit einer geringeren Reaktionsgeschwindigkeit ermöglicht der quasikontinuierliche Kreuzstrombetrieb. Die Ergebnisse der Simulationen zeigen, dass bei dieser Reaktionsführung auch bei Speichermaterialien, die eine deutlich langsamere Reaktionsgeschwindigkeit als Zeolithe aufweisen, eine Temperaturerhöhung der aus dem Reaktor ausströmenden Luft von über 15 K und eine thermische Leistung von etwa 1 kW (bei den oben genannten Reaktionsbedingungen) erzielt wird. Gleichzeitig wird eine hohe Beladung des Speichermaterials vor einem Materialablass erreicht. Dadurch wird ein deutlich größerer Anteil der im Material gespeicherten Energie nutzbar gemacht,

als dies bei gleichen Reaktionsbedingungen beim Festbettbetrieb möglich ist. Der Kreuzstrombetrieb ist ebenfalls bei Speichermaterialien mit einer geringen Reaktionsgeschwindigkeit eine effiziente Reaktionsführung. Eine technische Umsetzung, die einen zuverlässigen Betrieb garantiert, ist jedoch technisch sehr aufwendig. Schwierigkeiten liegen in der sehr präzisen Regelung der geringen Massenströme und der Regelung der Luft- und Feststoffmassenströme bei instationären Reaktionsbedingungen, die z. B. durch einen variablen Wasserdampfgehalt der Luft hervorgerufen werden.

In einer Labor-Demonstrationsanlage fand eine experimentelle Überprüfung des entwickelten externen Reaktorkonzepts am Beispiel einer Adsorptionsuntersuchung im Festbettbetrieb statt. Die Ergebnisse der Untersuchung sind in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Simulation. Des Weiteren bestätigt die durchgeführte Adsorptionsuntersuchung die hohe Effizienz der Wärmebereitstellung, die mit dem entwickelten Reaktordesign realisierbar ist.

Regenerationsverfahren mit reduzierter Regenerationstemperatur

Für zeolithische Speichermaterialien und eine offene Prozessführung des thermochemischen Energiespeichers wurde im Rahmen dieser Arbeit ein neues Regenerationsverfahren erarbeitet und numerisch sowie experimentell überprüft, das eine Reduzierung der Regenerationstemperatur ermöglicht. Schlüsselkomponente des Regenerationsverfahrens ist eine Lufttrocknungseinheit, welche dem Prozess der Speichermaterialregeneration vorgeschaltet ist. In der Lufttrocknungseinheit wird die in den Prozess einströmende Luft durch Wasserdampfadsorption an zeolithischen Materialien getrocknet. Durch die Lufttrocknung ist es möglich, die Regenerationstemperatur von 180 °C auf 130 °C zu reduzieren ohne dabei die Sorptionskapazität der Speichermaterialien herabzusetzen.

In experimentellen Untersuchungen in einer Labor-Demonstrationsanlage wurde das Verfahrenskonzept überprüft und die prinzipielle Funktionsfähigkeit aufgezeigt. Mit der Simulationssoftware TRNSYS wurde eine energetische Analyse des Regenerationsverfahrens anhand einer Jahressimulationen einer solaren Kombianlage mit thermochemischem Energiespeicher durchgeführt. Die Ergebnisse der Jahressimulation zeigten auf, dass trotz des zusätzlichen thermischen Aufwands, der durch die Regeneration der Lufttrocknungseinheit hervorgerufen wird, die über den thermochemischen Energiespeicher bereitgestellte Wärme und damit die anteilige Energieeinsparung im Vergleich zum Anlagenkonzept ohne Lufttrocknung erhöht werden kann. Die hohe Effizienz des neuen Regenerationsverfahrens liegt vor allem darin begrün-

det, dass das Kollektorfeld aufgrund der niedrigeren Temperaturen effizienter betrieben wird. Zusätzlich reduzieren sich die Wärmeverluste in den Rohrleitungen und den Wärmeübertragern des Luftkreises.

Die Möglichkeit der signifikanten Reduzierung der Regenerationstemperatur durch ein Absenken des Wasserdampfpartialdrucks bei gleichzeitiger Beibehaltung bzw. sogar Steigerung der Systemeffizienz eröffnet neue Wege bei der Verfahrensentwicklung thermochemischer Energiespeicher für solare Anwendungen. Ein entscheidender Vorteil des neuen Regenerationsverfahren besteht darin, dass der Druck im Kollektorkreis auch bei Wasser als Wärmeträgermedium deutlich abgesenkt werden kann. Dies reduziert den apparativen Aufwand und damit verbunden die Kosten bei der technischen Realisierung des thermochemischen Energiespeichers.

Ein grundlegendes Verfahrenskonzept zur thermochemischen Energiespeicherung mit neuen und innovativen Ansätzen im Bereich des Reaktordesigns, der Reaktionsführung und der Speichermaterialien wurden im Rahmen dieser Arbeit erarbeitet. Die prinzipielle Funktionsfähigkeit des erarbeiteten Verfahrenskonzepts eines in einer offenen Prozessführung betriebenen thermochemischen Energiespeichers wurde in dieser Arbeit belegt. In zukünftige Arbeiten gilt es nun das Verfahrenskonzept weiter zu untersuchen, zu optimieren und in Richtung der Entwicklung eines Prototyps voranzutreiben.

Gleichzeitig gibt die Arbeit wichtige Impulse für weitere Forschungen im Bereich der Speichermaterialien. Die Notwendigkeit einer gezielten Materialentwicklung für die thermochemische Energiespeicherung wurde aufgezeigt. Ziel zukünftiger Arbeiten sollte es sein die Energiespeicherdichte der Speichermaterialien weiter zu erhöhen und die thermischen und chemischen Eigenschaften zu verbessern. Gleichzeitig müssen die Herstellungskosten der Speichermaterialien reduziert werden, insbesondere wenn diese für Anwendungen zur thermischen Langzeitenergiespeicherung eingesetzt werden. Ein Ansatz können Kompositmaterialien z. B. aus kostengünstigen Zeolithen und hygroskopischen Salzen darstellen.

Literaturverzeichnis

- Adler, R. (2000a). Stand der Simulation von heterogen-gaskatalytischen Reaktionsabläufen in Festbettrohrreaktoren , Teil 1. *Chemie Ingenieur Technik*, 72(6):555–564.
- Adler, R. (2000b). Stand der Simulation von heterogen-gaskatalytischen Reaktionsabläufen in Festbettrohrreaktoren, Teil 2. *Chemie Ingenieur Technik*, 72(7):688–699.
- Alefeld, G. (1980). Verbesserte oder neue Möglichkeiten zur Kraft-Wärme-Umwandlung durch Anwendung neuer Stoffe. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 84(10):995–1008.
- Alefeld, G., Maier-Laxhuber, P., und Rothmeyer, M. (1981). Zeolite heat pump and zeolite heat transformer for load management. In Yeh, H., editor, *Technologies for the transition*, pages 855–860. Society of Mechanical Engineers.
- Aristov, Y. (2007). Novel materials for adsorptive heat pumping and storage: Screening and nanotailoring of sorption properties. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 40(13):1242–1251.
- Aristov, Y. I., Dawoud, B., Glaznev, I. S., und Elyas, A. (2008). A new methodology of studying the dynamics of water sorption/desorption under real operating conditions of adsorption heat pumps: Experiment. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 51(19–20):4966–4972.
- Aristov, Y. I., Glaznev, I. S., Freni, A., und Restuccia, G. (2006). Kinetics of water sorption on SWS-1L (calcium chloride confined to mesoporous silica gel): Influence of grain size and temperature. *Chemical Physics Letters*, 61(5):1453–1458.

- Aristov, Y. I., Restuccia, G., Cacciola, G., und Parmon, V. N. (2002). A family of new working materials for solid sorption air conditioning systems. *Applied Thermal Engineering*, 22(2):191–204.
- Aristov, Y. I., Tokarev, M. M., Cacciola, G., und Restuccia, G. (1996). Selective water sorbents for multiple applications, 1. CaCl₂ confined in mesopores of silica gel: Sorption properties. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 59(2):325–333.
- Asenbeck, S. (2012). Idealer Gegenstrom-Sorptionsspeicher (Type 349) und temperaturgeführter Beladungsmultiplexer (Type 302) für TRNSYS: Gespräch.
- ASHRAE (1993). *ASHRAE Handbook of Fundamentals: Fundamentals (I-P edition)*. American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, Atlanta.
- Atkins, P. W., Trapp, C. A., und Zillgitt, M. (2001). *Physikalische Chemie*. VCH, Weinheim [u.a.], 3 edition.
- Bathen, D. und Breitbach, M. (2001). *Adsorptionstechnik*. Springer, Berlin and New York.
- Bauer, M. (2001). *Theoretische und experimentelle Untersuchungen zum Wärmetransport in gasdurchströmten Festbettrohrreaktoren*. PhD thesis, Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg.
- Beek, T. v., Rindt, C., und Zondag, H. (2012). Performance analysis of an atmospheric packed bed thermo-chemical heat storage system. In Innostock, editor, *Proceedings of Innostock 2012, 12th International Conference on Energy Storage*.
- Bellat, J.-P., Paulin, C., Jeffroy, M., Boutin, A., Paillaud, J.-L., Patarin, J., Di Lella, A., und Fuchs, A. (2009). Unusual Hysteresis Loop in the Adsorption–Desorption of Water in NaY Zeolite at Very Low Pressure. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(19):8287–8295.
- Bering, B. P., Dubinin, M. M., und Serpinsky, V. V. (1966). Theory of volume filling for vapor adsorption. *Journal of colloid and interface science*, 21(4):378–393.
- Bertsch, F., Kerskes, H., und Müller-Steinhagen, H. (2010). Materialuntersuchung für chemische Langzeitwärmespeicher. In *20. Symposium Thermische Solar-energie*. OTTI.

- Bey, O. und Eigenberger, G. (1996). Bestimmung von Strömungsverteilung und Wärmetransportparametern in schüttungsgefüllten Rohren. *Chemie Ingenieur Technik - CIT*, 68:1294–1299.
- Bey, O. und Eigenberger, G. (1997). Fluid flow through catalyst filled tubes. *Chemical Engineering Science*, 52(8):1365–1376.
- Bey, O. und Eigenberger, G. (2001). Gas flow and heat transfer through catalyst filled tubes. *International Journal of Thermal Sciences*, 40(2):152–164.
- BMWi (2012). Zahlen und Fakten, Energiedaten, Nationale und Internationale Entwicklung.
- Brdička, R. und Dvořák, J. (1985). *Grundlagen der physikalischen Chemie*. Dt. Verl. d. Wiss., Berlin, 15 edition.
- Chan, K. C., Chao, C. Y. H., Sze-To, G. N., und Hui, K. S. (2012). Performance predictions for a new zeolite 13X/CaCl₂ composite adsorbent for adsorption cooling systems. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 55(11–12):3214–3224.
- Close, D. J. und Dunkle, R. V. (1977). Use of adsorbent beds for energy storage in drying of heating systems. *Solar Energy*, 19(3):233–238.
- Close, D. J. und Pryor, T. L. (1976). The behaviour of adsorbent energy storage beds. *Solar Energy*, 18(4):287–292.
- COMSOL (2012). *COMSOL Multiphysics Software V4.3*. COMSOL Multiphysics GmbH, Göttingen (Germany).
- DeKock, C. W. (1986). *Thermodynamic Properties of Selected Metal Sulfates and Their Hydrates*. United States Department of the Interior, Bureau of Mines, 9081, Washington and D.C. (USA).
- Dixon, A. G. (2012). Fixed bed catalytic reactor modelling-the radial heat transfer problem. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 90(3):507–527.
- Do, D. D. (1998). *Adsorption analysis: Equilibria and kinetics*. Imperial College Press, London.

- Eckert, E. R. G. und Drake, R. M. (1987). *Analysis of heat and mass transfer*. Hemisphere Publishing Corp and Springer and Hemisphere Pub. Corp., Washington and New York and London u.a.
- Ehrenmann, J., Henninger, S. K., und Janiak, C. (2011). Water Adsorption Characteristics of MIL-101 for Heat-Transformation Applications of MOFs. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2011(4):471–474.
- Ergun, S. (1952). Fluid flow through packed columns. *Chemical Engineering Progress*, 48.
- ESTTP (2009). Solar Heating and Cooling for a Sustainable Energy Future in Europe. Brussel (Belgium).
- Ferschaud, C., Zondag, H., Boer, R. d., und Rindt, C. (2012). Characterization of the sorption process in thermochemical materials for seasonal solar heat storage application. In Innostock, editor, *Proceedings of Innostock 2012, 12th International Conference on Energy Storage*.
- Gehlin, S., editor (2009). *Effstock 2009, Thermal Energy Storage for Efficiency and Sustainability: 11th International Conference on Thermal Energy Storage, abstract book & proceedings*, Stockholm (Sweden). Energi- och Miljötekniska Föreningen / EMTF Förlag.
- Giese, M., Rottschäfer, K., und Vortmeyer, D. (1998). Measured and modeled superficial flow profiles in packed beds with liquid flow. *AIChE Journal*, 44(2):484–490.
- Giese, M., Vortmeyer, D., und Krischke, A. (1997). Effektive Viskositäten zur Modellierung von Strömungen in Festbetten. *Chemie Ingenieur Technik*, 69(9):1309–1310.
- Glueckauf, E. (1955). Theory of chromatography. Part 10. - Formulae for diffusion into spheres and their application to chromatography. *Trans. Faraday Soc*, 51:1540–1551.
- Gnielinski, V. (2002). Wärmeübertragung Partikel - Fluid in durchströmten Haufwerken. In VDI-Gesellschaft, editor, *VDI-Wärmeatlas : Berechnungsblätter für den Wärmeübergang*, volume GJ. Springer, Berlin [u.a.].

- Gorbach, A., Stegmaier, M., und Eigenberger, G. (2004). Measurement and Modeling of Water Vapor Adsorption on Zeolite 4A—Equilibria and Kinetics. *Adsorption*, 10(1):29–46.
- Gordeeva, L., Grekova, A., Krieger, T., und Aristov, Y. (2013). Composites "binary salts in porous matrix" for adsorption heat transformation. *Applied Thermal Engineering*, 50(2):1633–1638.
- Gordeeva, L. G., Glaznev, I. S., Savchenko, E. V., Malakhov, V. V., und Aristov, Y. I. (2006). Impact of phase composition on water adsorption on inorganic hybrids "salt/silica". *Journal of colloid and interface science*, 301(2):685–691.
- Gordeeva, L. G., Restuccia, G., Freni, A., und Aristov, Y. I. (2002). Water sorption on composites "LiBr in a porous carbon". *Fuel Processing Technology*, 79(3):225–231.
- Gordeeva, L. G., Restuccia, G., Tokarev, M. M., Cacciola, G., und Aristov, Y. I. (2000). Adsorption properties of the lithium bromide-water system in pores of extended graphite, sibunit, and alumina. *Russian Journal of Physical Chemistry*, 74:2016–2020.
- Grah, A. (2004). *Entwicklung und Anwendung modularer Software zur Simulation und Parameterschätzung in gaskatalytischen Festbettreaktoren*. PhD thesis, Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg.
- Groll, M. (1993). Reaction beds for dry sorption machines: Special Issue Solid Sorption Refrigeration and Heat Pumps. *Heat Recovery Systems and CHP*, 13(4):341–346.
- Häberle, A., editor (2012). *1st International Conference on Solar Heating and Cooling for Buildings and Industry (SHC 2012)*, volume 30. Elsevier.
- Hallermayer, R., Jung, D., Khelifa, N., Lävemann, E., und Sizmann, R. (1985). *Langzeit-Energiespeicherung in Zeolithen zur ganzjährigen Nutzung solarer Energie im Bereich der Niedertemperaturwärme: Forschungsbericht T 85-158*. Forschungsbericht T. Bundesministerium für Forschung und Technologie.
- Hashimoto, S. (2003). Zeolite photochemistry: impact of zeolites on photochemistry and feedback from photochemistry to zeolite science. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 4(1):19–49.

- Hauer, A. (2002). A Thermal energy storage with zeolite for heating and cooling applications. In *Proceedings of 3rd workshop of annex 17 ECES IA/IEA*.
- Häupl, P., Homann, M., Kölzow, C., Riese, O., Maas, A., Höfker, G., und Nocke, C. (2012). *Lehrbuch Der Bauphysik: Schall - Wärme - Feuchte - Licht - Brand - Klima*. Vieweg + Teubner Verlag.
- Haynes, W. M. (2012). *CRC handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical data*. Taylor & Francis, London (England), 93 edition.
- Henning, T. (2004). *Zur Problematik der Schätzung von Modellparametern aus Versuchsdaten des Integralreaktors am Beispiel der partiellen o-Xylol-Oxidation*. PhD thesis, Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg.
- Henninger, S., Schmidt, F., und Henning, H.-M. (2010a). Water adsorption characteristics of novel materials for heat transformation applications. *Applied Thermal Engineering*, 30(13):1692–1702.
- Henninger, S. K., Habib, H. A., und Janiak, C. (2009). MOFs as Adsorbents for Low Temperature Heating and Cooling Applications. *Journal of the American Chemical Society*, 131(8):2776–2777.
- Henninger, S. K., Munz, G., und Müller, S. (2010b). Hydrothermale Stabilitätsuntersuchung von Sorptionsmaterialien und Verbundsystemen: Zwischenbericht; Förderkennzeichen 27004.
- Hongois, S., Kuznik, F., Stevens, P., und Roux, J.-J. (2011). Development and characterisation of a new MgSO₄-zeolite composite for long-term thermal energy storage. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95:1831–1837.
- Innostock, editor (2012). *Proceedings of Innostock 2012, 12th International Conference on Energy Storage*.
- Ivanova, E. P., Kostova, M. A., und Koumanova, B. K. (2010). Kinetics of water and alcohol vapors adsorption on natural zeolite. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 5(6):869–881.
- Iyimen-Schwarz, Z. und Lechner, M. D. (1983). Energiespeicherung durch chemische reaktionen. I. DSC-Messungen zur quantitativen Verfolgung der Enthalpieänderungen von Speicherstoffen für die Hin- und Rückreaktion. *Thermochimica Acta*, 68(2–3):349–361.

- Jänchen, J. (2013). Kalorimetrische Messung zur belastungsabhängigen Adsorptionenthalpie von Wasser an binderfreien Zeolith 13X: Persönliche Mitteilung (E-Mail).
- Jänchen, J., Ackermann, D., und Stach, H. (2002). Adsorption properties of aluminophosphate molecular sieves – potential applications for low temperature heat utilization. In Wang, R., editor, *Proceedings of the International Sorption Heat Pump Conference*, pages 635–638. Science Press.
- Jänchen, J., Ackermann, D., Weiler, E., Stach, H., und Brösicke, W. (2005). Calorimetric investigation on zeolites, AlPO_4 's and CaCl_2 impregnated attapulgite for thermochemical storage of heat. *Thermochimica Acta*, 434(1–2):37–41.
- Jänchen, J., Schumann, K., Thrun, E., Brandt, A., Unger, B., und Hellwig, U. (2012). Preparation, hydrothermal stability and thermal adsorption storage properties of binderless zeolite beads. *Int. J. Low-Carbon Tech.*, 00:1–5.
- Johnson, G. W. und Kapner, R. S. (1990). The dependence of axial dispersion on non-uniform flows in beds of uniform packing. *Chemical Engineering Science*, 45(11):3329–3339.
- Kakiuchi, H., Shimooka, S., Iwade, M., Oshima, K., Yamazaki, M., Terada, S., Watanabe, H., und Takewaki, T. (2004). Water Vapor Adsorbent FAM-Z02 and Its Applicability to Adsorption Heat Pump. *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 31:273–277.
- Kakiuchi, H., Takewaki, T., Fujii, M., Yamazaki, M., Takumi, H., Wanatabe, H., Inagaki, K., Kosaka, A., Inoue, S., und Inoue, S. (2003). Adsorption heat pump, and use of adsorption material as adsorption material for adsorption heat pump; Patent-Nr. EP1363085.
- Kast, W. (1988). *Adsorption aus der Gasphase: Ingenieurwissenschaftliche Grundlagen und technische Verfahren*. VCH, Weinheim.
- Kerskes, H., Bertsch, F., Asenbeck, S., und Mette, B. (2012). Abschlussbericht CWS - Chemische Wärmespeicherung mittels reversibler Feststoff-Gasreaktionen, Teilvorhaben Niedertemperatur-Wärmespeicherung; BMWI Verbundprojekt, Förderkennzeichen 0327468B.

- Kerskes, H., Mette, B., Bertsch, F., Asenbeck, S., und Drück, H. (2011). Development of a thermo-chemical energy storage for solar thermal applications. In *ISES Solar World Congress 2011*. International Solar Energy Society.
- Kerskes, H., Sommer, K., und Müller-Steinhagen, H. (2007). MonoSorp, Integrales Konzept zur solarthermischen Gebäudeheizung mit Sorptionswärmespeicher: Forschungsbericht FZKA-BWPLUS.
- Klein, Beckman, Mitchel, Duffie, und et. al (2007). TRNSYS 16: a transient system simulation program.
- Kwapinski, W., Salem, K., Mewes, D., und Tsotsas, E. (2010). Thermal and flow effects during adsorption in conventional, diluted and annular packed beds. *Chemical Engineering Science*, 65(14):4250–4260.
- Lävemann, E., Jung, D., und Khelifa, N. S. R. (1982). Energiebilanz einer thermochemischen Kieselgel-Wasserdampf Speicheranlage für den Niedertemperaturbereich. In DGS, editor, *Tagungsbericht des 4. Internationalen Sonnenforums*, pages 1212–1219.
- Levitskij, E., Aristov, Y. I., Tokarev, M. M., und Parmon, V. N. (1996). "Chemical Heat Accumulators": A new approach to accumulating low potential heat. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 44(3):219–235.
- Lippens, B. C. und Boer, J. H. d. (1965). Studies on pore systems in catalysts: V. The t method. *Journal of Catalysis*, 4(3):319–323.
- Lowell, S. (2010). *Characterization of porous solids and powders: Surface area, pore size and density*, volume 16 of *Particle technology series*. Springer, Dordrecht, 1 edition.
- Martin, H. und Nilles, M. (1993). Radiale Wärmeleitung in durchströmten Schüttingsrohren. *Chemie Ingenieur Technik*, 65(12):1468–1477.
- Mersmann, A., Kind, M., und Stichlmair, J. (2005). *Thermische Verfahrenstechnik: Grundlagen und Methoden*. Springer, Berlin [u.a.], 2 edition.
- Mittelbach, W. H. C. H. H.-M. (1999). Experimental studies on a thermochemical storage system for solar space heating at a technical scale. In Krainer, A. und Goetzberger, A., editors, *EuroSun 98*. Franklin Co. Consultants.

- Mugele, J. (2005). *Optimierung von Speichermaterialien für den Einsatz in geschlossenen thermochemischen Wärmespeichern für gebäudetechnische Anwendungen*. Fortschritt-Berichte VDI / 19: Wärmetechnik, Kältetechnik. VDI-Verl.
- Nitsch, J., Pregger, T., Naegler, T., Heide, D., Tena, D. L. d., Trieb, F., Scholz, Y., Nienhaus, K., Gerhardt, N., Sterner, M., Trost, T., Oehsen, A. v., Schwinn, R., Pape, C., Hahn, H., Wickert, M., und Wenzel, B. (2012). Langfristszenarien und Strategien für den Ausbau der erneuerbaren Energien in Deutschland bei Berücksichtigung der Entwicklung in Europa und global - Schlussbericht. bwplus - Förderkennzeichen BWE 27004. Berlin.
- Pitzer, K. und Shi, Y. (1993). Thermodynamics of calcium chloride in highly concentrated aqueous solution and in hydrated crystals. *Journal of Solution Chemistry*, 22(2):99–105.
- Polte, W., Scholl, S., und Mersmann, A. (1985). Adsorptionskinetik von Gasen an bidispersen Adsorbentien. *Chemie Ingenieur Technik*, 57(9):789–792.
- Posern, K. (2012). *Untersuchungen von Magnesiumsulfat-Hydraten und Sulfat/Chlorid-Mischungen für die Eignung als Aktivstoff in Kompositmaterialien für die thermochemische Wärmespeicherung*. PhD thesis, Bauhaus-Universität Weimar, Weimar.
- Posern, K. und Kaps, C. (2010). Calorimetric studies of thermochemical heat storage materials based on mixtures of MgSO₄ and MgCl₂. *Thermochimica Acta*, 502(1–2):73–76.
- Rouquerol, J., editor (1994). *Proceedings of the IUPAC Symposium (COPS III), Marseille, France, May 9-12, 1993*, volume 3 of *Characterization of porous solids*. Elsevier, Amsterdam [u.a.].
- Ruthven, D. M. (1984). *Principles of adsorption and adsorption processes*. Wiley, New York.
- Schnabel, L. (2009). *Experimentelle und numerische Untersuchung der Adsorptionskinetik von Wasser an Adsorbens-Metallverbundstrukturen*. PhD thesis, Technische Universität Berlin, Berlin.
- Schönbucher, A. (2002). *Thermische Verfahrenstechnik: Grundlagen und Berechnungsmethoden für Ausrüstungen und Prozesse*. Springer, Berlin.

- Schumann, K., Unger, B., Brandt, A., und Scheffler, F. (2012). Investigation on the pore structure of binderless zeolite 13 \times shapes: Special Issue: Characterisation of Porous Solids IX. *Microporous and Mesoporous Materials*, 154(0):119–123.
- Schwabe, K. (1975). *Physikalische Chemie, Band 1*. Adademie Verlag, Berlin, 2 edition.
- Seidel, H.-P. (1965). Untersuchungen zum Wärmetransport in Füllkörpersäulen. *Chemie Ingenieur Technik*, 37(11):1125–1132.
- Simo, M., Sivashanmugam, S., Brown, C. J., und Hlavacek, V. (2009). Adsorption/Desorption of Water and Ethanol on 3A Zeolite in Near-Adiabatic Fixed Bed: Industrial & Engineering Chemistry Research. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48(20):9247–9260.
- Sircar, S. (1983). Linear-driving-force model for non-isothermal gas adsorption kinetics. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 79(4):785–796.
- Steiger, M., Linnow, K., Ehrhardt, D., und Rohde, M. (2011). Decomposition reactions of magnesium sulfate hydrates and phase equilibria in the MgSO₄–H₂O and Na⁺–Mg²⁺–Cl[–]–SO₄^{2–}–H₂O systems with implications for Mars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(12):3600–3626.
- Tokarev, M., Gordeeva, L., Romannikov, V., Glaznev, I., und Aristov, Y. (2002). New composite sorbent CaCl₂ in mesopores for sorption cooling/heating. *International Journal of Thermal Sciences*, 41(5):470–474.
- Tsotsas, E. (1990). *Über die Wärme- und Stoffübertragung in durchströmten Festbetten: Experimente Modelle Theorien: Zugl.: Karlsruhe, Univ., Habil.-Schr., 1990*. Fortschrittberichte VDI : Reihe 3, Verfahrenstechnik. VDI-Verl, Düsseldorf.
- Tsotsas, E. (2000). Entwicklungsstand und Perspektiven der Modellierung von Transportvorgängen in durchströmten Festbetten. *Chemie Ingenieur Technik*, 72(4):313–321.
- Tsotsas, E. (2002). Wärmeleitung und Dispersion in durchströmten Schüttungen. In VDI-Gesellschaft, editor, *VDI-Wärmeatlas : Berechnungsblätter für den Wärmeübergang*, volume Abschnitt Mh. Springer, Berlin [u.a.].

- van Heyden, H., Munz, G., Schnabel, L., Schmidt, F., Mintova, S., und Bein, T. (2009). Kinetics of water adsorption in microporous aluminophosphate layers for regenerative heat exchangers. *Applied Thermal Engineering*, 29(8–9):1514–1522.
- Vargaftik, N. B. (1975). *Tables on the thermophysical properties of liquids and gases: In normal and dissociated states*, volume 4. Hemisphere Publishing Corp, Washington, 2 edition.
- VDI-Gesellschaft, editor (2002). *VDI-Wärmeatlas, 9., überarb. u. erw. Aufl.* Springer, Berlin [u.a.].
- Verdonschot, J. K. M. (1980). Thermal storage system based on the heat of adsorption in air-based solar heating systems. In DenOuden, C., editor, *Thermal storage of solar energy: International Symposium Proceedings*, pages 283–294. The Hague: M. Nijhoff.
- Vortmeyer, D. (1987). Die mathematische Modellierung von Reaktions- und Austauschprozessen in durchströmten Festbetten unter Berücksichtigung von ungleichmäßigen Strömungsverteilungen. *Heat and Mass Transfer*, 21(4):247–257.
- Vučelić, V. und Vučelić, D. (1985). Heat Capacities of Water on Zeolites. In B. Držaj, S. H. und Pejovnik, S., editors, *Studies in Surface Science and Catalysis : Zeolites Synthesis, Structure, Technology and Application: Proceedings*, volume 24, pages 475–480. Elsevier.
- Wagman, D. D., American chemical society., American Institute of Physics., und États-Unis. National bureau of standards. (1982). *The NBS tables of chemical thermodynamic properties: Selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units*. U.S. Secretary of Commerce, New York.
- Wagner, W. (2006). *Modularer Energiespeicher nach dem Sorptionsprinzip mit hoher Energiedichte: (MODESTORE) ; ein Projektbericht im Rahmen der Programmlinie "Haus der Zukunft" ; Impulsprogramm Nachhaltig Wirtschaften*, volume 2006,81 of *Berichte aus Energie- und Umweltforschung*. Bundesministerium für Verkehr Innovation und Technologie, Österreich, Wien.
- Weast, R. C., editor (1988). *CRC handbook of chemistry and physics*. CRC Press, Boca Raton and FL, 1 edition.

- Wijsman, A. J. T. M., Oosterhaven, R., und Ouden, C. d. (1979). Development of a thermal storage system based on the heat of adsorption of water in hygroscopic materials. In Böer, K. W. und Glenn, B. H., editors, *Sun II*, volume 1979,3 of *Annual Meeting of the American Section of the International Solar Energy Society*, pages 619–623. Pergamon Press.
- Winterberg, M., Tsotsas, E., Krischke, A., und Vortmeyer, D. (2000). A simple and coherent set of coefficients for modelling of heat and mass transport with and without chemical reaction in tubes filled with spheres. *Chemical Engineering Science*, 55(5):967–979.
- Zehner, P. und Schlünder, E. U. (1970). Wärmeleitfähigkeit von Schüttungen bei mäßigen Temperaturen. *Chemie Ingenieur Technik*, 42(14):933–941.
- Zondag, H., Kikkert, B., Smeding, S., Boer, R. d., und Bakker, M. (2012). Prototype thermochemical heat storage with open reactor system. In Innostock, editor, *Proceedings of Innostock 2012, 12th International Conference on Energy Storage*.
- Zondag, H., van Essen, V., Bakker, M., und Bach, P. (2010a). An evaluation of the economical feasibility of seasonal sorption heat storage. In *5th International Renewable Energy Storage Conference (IRES 2010)*. EUROSOLAR.
- Zondag, H., van Essen, V., Bleijendaal, L. P. J., Kikkert, B., und Bakker, M. (2010b). Application of $MgCl_2 \cdot H_2O$ for thermochemical seasonal solar heat storage. In *5th International Renewable Energy Storage Conference (IRES 2010)*. EUROSOLAR.
- Zondag, H. A. (2009). Engineering Assessment of Reactor Designs for Thermochemical Storage of Solar Heat. In Gehlin, S., editor, *Effstock 2009, Thermal Energy Storage for Efficiency and Sustainability*. Energi- och Miljötekniska Föreningen / EMTF Förlag.
- Zondag, H. A., Schuitema, R., Bleijendaal, L. P. J., Gores, J. C., Essen, M. v., van Helden, W., und Bakker, M. (2009). R&D of thermochemical reactor concepts to enable heat storage of solar energy in residential houses. In ASME, editor, *Proceedings of the ASME 3rd International Conference on Energy Sustainability–2009*. American Society of Mechanical Engineers.

A. Reaktionsgleichgewicht und Energiespeicherdichte

A.1 Reaktionsgleichgewicht

Die thermodynamischen und physikalischen Größen der Salze sind aus [Wagman et al. \(1982\)](#), [DeKock \(1986\)](#), [Pitzer und Shi \(1993\)](#) und [Haynes \(2012\)](#) entnommen. Die Referenzbedingungen sind: $T^0 = 298,15 \text{ K}$, $p^0 = 1 \text{ bar}$.

Tab. A.1: Thermodynamische Daten einiger Salze

Salz	$\Delta_f H^0$ kJ/mol	S_f^0 J/(mol K)	C_p^0 J/(mol K)	ρ g/cm ³
Magnesiumsulfat				
Anhydrat	-1284,9	91,6	96,5	2,66
Dihydrat	-1896,6	167,4	175,7	-
Tetrahydrat	-3497,1	251,0	246,9	-
Hexahydrat	-3087,3	348,1	389,9	-
Heptahydrat	-3389,0	374,7	380,7	1,67
Calciumchlorid				
Anhydrat	-795,8	104,6	72,6	2,15
Dihydrat	-1402,9	206,2	172,3	1,85
Tetrahydrat	-2009,6	271,9	245,1	-
Hexahydrat	-2607,9	341,7	311,0	1,71
Magnesiumchlorid				
Anhydrat	-933,6	-	-	2,32
Hexahydrat	-2499,0	-	-	1,56

A.2 Energiespeicherdichte

Die volumetrische Speicherdichte q_{vol} der Salze wird nach Gleichung A.1 berechnet und bezieht sich auf die Schüttdichte der Materialien. Für die Berechnung wird die Molmasse M und Dichte ρ des Hydrats verwendet. Die Schüttungsporosität ϵ wird für alle Speichermaterialien mit $\epsilon = 0,4$ angesetzt.

$$q_{vol} = \frac{\Delta_R H^0}{M} \rho_{eff} \quad (\text{A.1})$$

Die volumetrische Speicherdichte von Zeolithen berechnet sich nach Gleichung A.2. Es wird eine mittlere Sorptionsenthalpie von $\Delta h_{ads,m} = 3600 \text{ kJ/kg}$, eine Beladungsdifferenz von $\Delta x_s = 0,18 \dots 0,28$ und eine Schüttdichte von $\rho_{eff} = 700 \text{ kg/m}^3$ angesetzt.

$$q_{vol} = \Delta h_{ads,m} \Delta x_s \rho_{eff} \quad (\text{A.2})$$

B. Kompositherstellung und Ergebnisse

Für die kleinen Produktproben der erste Voruntersuchungen wurden Komposite aus Tonmineral bzw. Zeolith und den Salzen Magnesiumsulfat und Calciumchlorid hergestellt. Die Tabelle B.1 gibt die Konzentration der Salzlösung an, die für die Herstellung der Komposite verwendet wurde sowie den Salzgehalt der hergestellten Komposite. Des weiteren zeigt die Tabelle die unter Wasserdampfatosphäre (100 % r. F. bei 22 °C) und bei Raumfeuchte (50 % r. F. bei 22 °C) aufgenommen Wassermenge der Komposite sowie die theoretisch maximale Wasseraufnahme bei einer vollständigen Hydratation zur höchsten festen Hydratstufe.

Tab. B.1: Kleine Produktmengen für die Voruntersuchung: Lösungskonzentration bei der Kompositherstellung, Salzgehalt der Komposite und Wasseraufnahme bei 25 °C und 100 % r. F., 50 % r. F. und theoretisch maximale Wasseraufnahme, bei einer vollständigen Hydratation

	Salzlösung g/l	Salzgehalt g/kg	Wasseraufnahme bei 22 °C und 100 % r. F. 50 % r. F. Theorie		
			g/kg	g/kg	g/kg
Tonmineral					
Ref. T1	-	-	50	31	31
Zeolith					
Ref. Z1	-	-	241	213	213
Tonmineral und Magnesiumsulfat					
T-Mg1	200	160	270	58	194
T-Mg2	280	359	402	173	399
T-Mg3	480	683	588	221	663

Tab. B.1: Fortsetzung

	Salzlösung g/l	Salzgehalt g/kg	Wasseraufnahme bei 22 °C und		
			100 % r. F. g/kg	50 % r. F. g/kg	Theorie g/kg
Zeolith und Magnesiumsulfat					
Z-Mg1	250	62	366	212	297
Z-Mg2	250	92	309	216	324
Z-Mg3	670	195	271	226	417
Tonmineral und Calciumchlorid					
T-Ca1	130	149	615	266	195
T-Ca2	270	278	1045	476	320
T-Ca3	530	567	1315	858	602
T-Ca4	750	737	1727	1104	767
T-Ca5	1000	916	2042	1352	942
Zeolith und Calciumchlorid					
Z-Ca1	-	-	241	213	213
Z-Ca2	250	152	625	-	390
Z-Ca3	670	458	1070	406	688
Z-Ca4	670	353	897	282	585
Z-Ca5	670	440	1057	400	670

In der Tabelle B.2 ist die für die Herstellung der großen Produktproben, die für eine weitere Untersuchung im Sorptionsanalysator und im Festbettreaktor hergestellt wurden, verwendete Lösungskonzentration und der Salzgehalt der Komposite aufgelistet.

Tab. B.2: Große Produktmengen: Lösungskonzentration bei der Kompositherstellung und Salzgehalt der Komposite

Komposit	Salzlösung	Salzgehalt
	g/l	g/kg
Tonmineral und MgSO ₄	480	340
Tonmineral und CaCl ₂	270	230
Binderfreier Zeolith 13X und MgSO ₄	670	100
Binderfreier Zeolith 13X und CaCl ₂	530	110

C. Modellgleichungen

C.1 Navier-Stokes-Gleichung

Die Navier-Stokes-Gleichungen beschreiben die Impulsgleichungen für ein Newtonsches Fluid. Bei Vernachlässigung der Volumenviskosität (Stokes'sche Hypothese) und der Volumenkraft lautet sie:

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} + u_j \frac{\partial u_i}{\partial x_j} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial x_j} \mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{i,j} \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \right) \quad (\text{C.1})$$

In der Gleichung ist $\delta_{i,j}$ das Kronecker Symbol ($\delta_{i,j} = 1$, wenn $i = j$ und $\delta_{i,j} = 0$ wenn $i \neq j$).

C.2 Wärme- und Stofftransport im durchströmten Festbett

Effektive axiale Dispersion und Wärmeleitfähigkeit

Die effektive axiale Dispersion D_{ax} und die effektive axiale Wärmeleitfähigkeit Λ_{ax} berechnet sich nach [Tsotsas \(2002\)](#) zu:

$$D_{ax} = \delta_{bed} + \frac{Pe_d}{2} D_{i,j} \quad (\text{C.2})$$

$$\Lambda_{ax} = \lambda_{bed} + \frac{Pe_\lambda}{2} \lambda_f \quad (\text{C.3})$$

In den Gleichungen [C.2](#) und [C.3](#) sind δ_{bed} und $D_{i,j}$ die Diffusionskoeffizienten des nicht durchströmten Festbetts und der freien Gasströmung und λ_{bed} und λ_f die Wärmeleitfähigkeit des nicht durchströmten Festbetts und des Fluids. Die molekularen Péclet-Zahlen für die Dispersion Pe_d und den Wärmeübergang Pe_λ berechnen

sich mit folgenden Gleichungen (Tsotsas, 2002):

$$Pe_d = \frac{u_0 d_s}{D_{i,j}} \quad (\text{C.4a})$$

$$Pe_\lambda = \frac{u_0 d_s \rho_f c_{p,f}}{\lambda_f} \quad (\text{C.4b})$$

In der Gleichung ist u_0 die mittlere axiale Leerrohrgeschwindigkeit.

Die Wärmeleitfähigkeit des nicht durchströmten Festbetts λ_{bed} wird primär von der Wärmeleitfähigkeit des Partikels λ_s , des Fluids λ_f und der Schüttungsporosität ϵ beeinflusst. Wärmeübertragung durch Wärmestrahlung kann bei kleinen Partikeldurchmessern und niedrigen Temperaturen von $T < 300^\circ\text{C}$ vernachlässigt werden (z. B. Adler, 2000a, Seidel, 1965, Zehner und Schlünder, 1970). Zehner und Schlünder (1970) geben folgende Berechnungsgleichung für die Wärmeleitfähigkeit des nicht durchströmten Festbetts an.

$$\lambda_{bed} = \lambda_f \left(1 - \sqrt{1 - \epsilon} + \sqrt{1 - \epsilon} k_c \right) \quad (\text{C.5})$$

mit:

$$k_c = \frac{2}{N} \left(\frac{B}{N^2} \frac{k_f - 1}{k_s} \ln \frac{k_s}{B} - \frac{B + 1}{2} - \frac{B - 1}{N} \right) \quad (\text{C.6})$$

In der Gleichung C.6 ist k_s die auf das Fluid bezogene Wärmeleitfähigkeit des Partikels:

$$k_s = \frac{\lambda_s}{\lambda_f} \quad (\text{C.7})$$

Der Parameter N ist definiert mit:

$$N = 1 - \frac{B}{k_s} \quad (\text{C.8})$$

Für den Verformungsparameter B wird für kugelförmige Partikel folgende Gleichung angegeben:

$$B = 1,25 \left(\frac{1 - \epsilon}{\epsilon} \right)^{10/9} \quad (\text{C.9})$$

Für den Diffusionskoeffizienten des nicht durchströmten Festbetts geben Zehner und Schlünder (1970) folgende Beziehung an:

$$\delta_{bed} = D_{i,j} \left(1 - \sqrt{1 - \epsilon} \right) \quad (\text{C.10})$$

Effektive radiale Dispersion und Wärmeleitfähigkeit

Die radiale Dispersion und Wärmeleitfähigkeit werden nach Winterberg et al. (2000) als Funktion der radialen Koordinate r beschrieben. Die effektive radiale Wärmeleitfähigkeit wird durch folgende Beziehung beschrieben:

$$\Lambda_r = \lambda_{bed} + K_{1,h} Pe_\lambda \frac{u_c}{u_0} f(R-r) \lambda_f \quad (\text{C.11})$$

mit:

$$f(R-r) = \begin{cases} \left(\frac{R-r}{K_{2,h} d_s}\right)^2 & \text{für } 0 < R-r \leq K_{2,h} d_s \\ 1 & \text{für } K_{2,h} d_s < R-r \leq R \end{cases} \quad (\text{C.12})$$

Die Geschwindigkeit u_c ist die Strömungsgeschwindigkeit des Fluids in der Rohrmitte. Der Parameter $K_{1,h}$ bestimmt den Anstieg der effektiven Wärmeleitfähigkeit mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit, der Parameter $K_{2,h}$ ist ein Dämpfungsparameter, der den Abstand zur Wand definiert, ab dem die Wärmeleitfähigkeit zur Wand hin abnimmt. Folgende Größen werden für die Parameter angegeben (Winterberg et al., 2000):

$$K_{1,h} = 0,125 \quad (\text{C.13a})$$

$$K_{2,h} = 0,44 + 4 \exp\left(-\frac{Re_0}{70}\right) \quad (\text{C.13b})$$

Für die radiale Dispersion wird eine analoge Beziehung formuliert:

$$D_r = \delta_{bed} + K_{1,m} Pe_d \frac{u_c}{u_0} f(R-r) D_{i,j} \quad (\text{C.14})$$

mit:

$$f(R-r) = \begin{cases} \left(\frac{R-r}{K_{2,m} d_s}\right)^2 & \text{für } 0 < R-r \leq K_{2,m} d_s \\ 1 & \text{für } K_{2,m} d_s < R-r \leq R \end{cases} \quad (\text{C.15})$$

Die Parameter $K_{1,m}$ und $K_{2,m}$ sind durch folgende Werte und Funktionen definiert:

$$K_{1,m} = 0,125 \left[1 + \frac{3}{(Pe_{d,c})^{0,5}}\right] \quad (\text{C.16a})$$

$$K_{2,m} = 0,44 \quad (\text{C.16b})$$

Die Péclet-Zahl in der Rohrmitte $Pe_{d,c}$ ist mit der Strömungsgeschwindigkeit in der Rohrmitte u_c definiert:

$$Pe_{d,c} = \frac{u_{0,c} d_s}{D_{i,j}} \quad (\text{C.17})$$

Äußerer Stoffübergang zwischen Fluid und Festbett

Der Stoffübergang zwischen Fluid und Festbett ist höher als der Stoffübergang eines einzelnen umströmten Partikels. Unter Annahme der Gültigkeit der Analogie zwischen Wärme- und Stoffübertragung gibt [Gnielinski \(2002\)](#) folgende Gleichungen zur Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten β an:

$$Sh = \frac{\beta d_s}{D_{i,j}} = f_a Sh_p \quad (\text{C.18a})$$

$$Sh_p = 2 + \sqrt{Sh_{lam}^2 + Sh_{turb}^2} \quad (\text{C.18b})$$

$$Sh_{lam} = 0,644 \sqrt{Re_0} Sc^{1/3} \quad (\text{C.18c})$$

$$Sh_{turb} = \frac{0,037 Re_0^{0,8} Sc}{1 + 2,443 Re_0^{-0,1} (Sc^{2/3} - 1)} \quad (\text{C.18d})$$

Darin ist Sh , Sh_p , Sh_{lam} und Sh_{turb} die Sherwood-Zahl des Festbetts, des einzelnen Partikels, der laminaren Strömung und der turbulenten Strömung. Die Schmidt-Zahl Sc ist definiert mit:

$$Sc = \frac{\eta_f}{\rho_f D_{i,j}} \quad (\text{C.19})$$

Für den Formfaktor f_a gilt in einem Festbett mit gleich großen Kugeln:

$$f_a = 1 + 1,5 (1 - \epsilon) \quad (\text{C.20})$$