

Dissertation

Thermodynamische Eigenschaften
und Umsatzverhalten von Salzhydraten
zur Speicherung und Transformation von Wärme

Michael Niermann

Hamburg
2020

Universität Hamburg
Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften
Fachbereich Chemie – Institut für Anorganische und Angewandte Chemie

Thermodynamische Eigenschaften und Umsatzverhalten von Salzhydraten zur Speicherung und Transformation von Wärme

Dissertation
zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

an der

Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften
im Fachbereich Chemie der Universität Hamburg

vorgelegt von

Michael Niermann

Hamburg

2020

1. Gutachter: Prof. Dr. M. Steiger
2. Gutachter: Prof. Dr. S. Mascotto
Datum der Disputation: 20.11.2020
Datum der Druckfreigabe: 24.11.2020

Danksagung

Die Durchführung der experimentellen Arbeiten erfolgte im Zeitraum von März 2016 bis März 2020 während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. M. Steiger am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie des Fachbereiches Chemie der Universität Hamburg.

Herrn Prof. Dr. M. Steiger danke ich für die Möglichkeit meine Doktorarbeit in seiner Arbeitsgruppe durchzuführen, die Übernahme des Gutachtens und den Freiraum bei der Auswahl des Themas. Prof. Dr. S. Mascotto danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens. Prof. Dr. C. Herrmann und Prof. Dr. V. Vill danke ich für die Bereitschaft als Prüfer an meiner Disputation mitzuwirken.

Amelie Stahlbuhk danke ich für die vielen hilfreichen Diskussionen, die konstruktive Zusammenarbeit und die gemeinsame Bürozeit. Weiterhin möchte ich die Studierenden Maarten Mackaji, Felix Bettin, Michel Stefan, Maria Taplik, Ahmad Altoun, Ramona Buschen, Geske Gohde, Cindy Budweth und Jannik Kessler dankend erwähnen, deren studentische Arbeiten ich in der Arbeitsgruppe betreuen durfte.

Der Forschungswerkstatt der Physikalischen Chemie, der Elektronikwerkstatt Physikalische Chemie und der Glastechnischen Werkstatt Chemie I danke ich für die Realisierung meiner Konstruktionen. Der Haus- und Betriebstechnik des Fachbereichs danke ich für die Umbauten und Erweiterungen zur Aufrechterhaltung der Energieversorgung.

Insbesondere danke ich Kristina für die Ablenkung vom Arbeitsalltag, den notwendigen Freiraum zum Erstellen dieser Arbeit und vor allem dafür, dass sie immer da ist.

Hamburg, September 2020

Michael Niermann

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	vii
Abstract	ix
1 Einleitung und Fragestellung	1
2 Grundlagen und Stand der Forschung	5
2.1 Gas-Feststoff-Reaktionen	6
2.1.1 Gasfeuchte	6
2.1.2 Thermodynamische Eigenschaften	8
2.1.3 Phasendiagramme	10
2.1.4 Kinetisches Verhalten	12
2.2 Wärmespeicherung und Wärmetransformation	17
2.2.1 Sensible Energiespeicher	18
2.2.2 Latente Energiespeicher	19
2.2.3 Thermochemische Energiespeicher	20
2.2.4 Wärmetransformation	22
2.3 Salzhydrate	26
2.3.1 Auswahl der Materialien	26
2.3.2 Strontiumbromid	28
2.3.3 Calciumoxalat	30
2.3.4 Parascholzit	32
2.4 Analytische Methoden	33
2.4.1 Kalorimetrie	33
2.4.2 Raman-Spektroskopie	35
2.4.3 Mess- und Regeltechnik	38
3 Untersuchungen der thermodynamischen Eigenschaften	43
3.1 Auslegung und Aufbau des Versuchsstands	44
3.2 Allgemeine experimentelle Durchführung	46
3.2.1 Inbetriebnahme des Versuchsstands	46
3.2.2 Hydratation	47

3.2.3	Dehydratation	48
3.3	Weitere Untersuchungen	48
3.3.1	Rasterelektronenmikroskopie	48
3.3.2	Raman-Spektroskopie	49
3.4	Experimente	49
3.4.1	Isotherme Bestimmung der Reaktionsenthalpie und der Phasenübergänge	49
3.4.2	Isobare Bestimmung der Reaktionsenthalpie und der Phasenübergänge	51
3.4.3	Bestimmung der temperaturabhängigen Wärmekapazität	52
3.4.4	Dampfdruckmessungen	53
4	Untersuchungen zum Reaktionsverlauf	55
4.1	Untersuchungen in durchströmten Schüttungen	56
4.1.1	Auslegung und Aufbau des Versuchssands	56
4.1.2	Mess- und Regeltechnik	57
4.1.3	Messwerterfassung	59
4.1.4	Vorbereitung des Untersuchungsmaterials	59
4.1.5	Allgemeine experimentelle Durchführung	60
4.1.6	Abhängigkeit der relative Feuchte vom Massenstrom	61
4.1.7	Versuchsplan zur Untersuchung des Umsatzverhaltens	62
4.2	Weitere Untersuchungen zum Umsatzverhalten	63
4.2.1	Untersuchungen der Dehydratation mittels Ramanspektroskopie	63
4.2.2	Beurteilung der Morphologie	63
5	Ergebnisse und Diskussion	65
5.1	Reaktionsenthalpie und Phasenübergänge	66
5.1.1	Strontiumbromid	67
5.1.2	Calciumoxalat	74
5.1.3	Parascholzit	77
5.1.4	Bewertung der Reaktionsenthalpie und der Phasenübergänge	80
5.2	Temperaturabhängige Wärmekapazität	81
5.3	Reaktionsverlauf und Umsatzverhalten	86
5.3.1	Kalibration der Gasfeuchte	88
5.3.2	Bilanzierung des Umsatzverlaufs aus der relativen Gasfeuchte	90
5.3.3	Umsatzverlauf der Hydratation	92
5.3.4	Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Umsatz	94
5.3.5	Bewertung der Untersuchung zum Umsatzverlauf	102
5.3.6	Empirische Modellbildung	103
5.3.7	Bewertung des empirischen Modells	110
5.3.8	Untersuchungen der Dehydratation mittels Ramanspektroskopie	110

5.3.9	Morphologische Eigenschaften des Materials nach den Experimenten	113
5.4	Zusammenfassende Bewertung der Untersuchungen	118
6	Zusammenfassung	121
A	Ergänzungen	125
A.1	Ergänzungen zu den Labortestständen	125
A.1.1	Feuchte-Sensoren Vaisala	125
A.2	Ergänzungen zu den Versuchsauswertungen	127
A.2.1	Sättigungsdampfdruck für Wasser	127
A.2.2	Stoffeigenschaften	128
A.2.3	Konstanten und Umrechnungen	128
A.3	Ergänzungen zu den Versuchsergebnissen	130
B	Verwendete Chemikalien	143
	Eidesstattliche Versicherung	145
	Symbole und Abkürzungen	147
	Tabellenverzeichnis	151
	Abbildungsverzeichnis	153
	Literatur	155

Kurzfassung

Sowohl im privaten als auch industriellen Bereich führt die Wärmeproduktion zu einer hohen Belastung in Form von CO₂-Emissionen, wobei die entstehende Abwärme nur unzureichend wiederverwendet wird. Die Nutzung regenerativer Energiequellen sowie die Wiederverwendung von Abwärme wird durch eine diskontinuierliche Bereitstellung erschwert. Eine Lösung stellen thermochemische Energiespeicher dar.

In dieser Arbeit werden thermochemische Energiespeicher in Hinblick auf eine Anwendung bei erhöhten Temperaturen untersucht. Die temperaturabhängigen Reaktionsenthalpien für drei vielversprechende Salzhydrate werden erstmalig bei Temperaturen bis zu 210 °C bestimmt und aus den erhaltenen Daten experimentelle Phasendiagramme aufgestellt. Die Bestimmung der thermodynamischen Daten erfolgt durch ein modifiziertes Kalorimeter, welches Untersuchungen von reversiblen Gas-Feststoff-Reaktionen in einem Temperaturbereich von 30 °C bis 300 °C und absoluten Drücken bis zu 1.5 MPa ermöglicht. Für das vielversprechendste Material Strontiumbromid wird ergänzend das Umsatzverhalten bei erhöhter Temperatur und Druck in einem dafür speziell konstruierten Versuchsstand unter Berücksichtigung unterschiedlicher Parameter systematisch untersucht. Anhand der experimentellen Daten wird ein empirisches Modell erstellt.

Die vorliegende Arbeit stellt eine Weiterentwicklung der Untersuchungsmethoden thermochemischer Speichermaterialien im erweiterten Druck- und Temperaturbereich dar. Die erhaltenen Daten der thermodynamischen Untersuchungen liefern Ergebnisse, welche bisher nicht erhältlich, für eine Beurteilung oder Anwendung der Materialien aber unverzichtbar sind. Die Messmethode ist auf andere Materialsysteme übertragbar. Die entwickelte Methodik der Untersuchungen zum Umsatzverhalten kann ebenfalls zur Analyse weiterer Materialien angewendet werden. Die verwendete Methode ermöglicht eine erste Beurteilung des Umsatzverhaltens und deckt den Untersuchungsbereich zwischen der Mikrokalorimetrie (wenige Milligramm) und einem Prototypen (Kilogramm-Maßstab) ab.

Abstract

Heat production in both the private and industrial sector leads to a high impact in the form of CO₂ emissions, while waste heat is only insufficiently reused. Moreover the use of regenerative energy sources and the reuse of waste heat is affected by discontinuous supply. Thermochemical energy storage is one possible solution.

In this work, thermochemical energy storage systems are investigated with respect to their application at elevated temperatures. The temperature-dependent reaction enthalpies for three promising salt hydrates were determined for the first time at temperatures up to 210 °C and experimental phase diagrams were established from the experimental data. The determination of thermodynamic data was performed by a modified calorimeter, which allows investigation of reversible gas-solid reactions in a temperature range from 30 °C to 300 °C and absolute pressures up to 1.5 MPa. For the most promising material, strontium bromide, the conversion behaviour at elevated temperature and pressure was also systematically investigated in a specially designed test stand, taking various parameters into account. Based on the experimental data, an empirical model was created.

The present work represents a further development of the investigation methods of thermochemical storage materials in the elevated pressure and temperature range. The obtained data of the thermodynamic investigations provide results, which were not accessible so far and are indispensable for an evaluation or application of the materials. The measuring technique is transferable to other material systems. The developed methodology of investigation of the turnover behaviour can also be used for the analysis of other materials. The method allows a first evaluation of the turnover rate and closes the investigation gap between microcalorimetry (a few milligrams) and a prototype scale (kilograms).

1 Einleitung und Fragestellung

Die Reduktion von CO₂-Emissionen, die Nutzung alternativer sowie regenerativer Energiequellen und die Vermeidung fossiler Brennstoffe sind Schwerpunkte in einer Diskussion zur Limitierung der globalen Erwärmung auf eine Größe, welche durch das Kyoto-Protokoll oder das Übereinkommen von Paris vorgegeben ist. Die Ziele, den globalen Temperaturanstieg auf 1.5 °C zu beschränken sowie die Anpassung durch veränderte klimatische Bedingungen an die Umwelt stellen größte Herausforderungen für die Gesellschaft dar.

Der CO₂-Äquivalent-Ausstoß pro Einwohner liegt mit 8.9 t/a für die Europäische Union höher als der weltweite Durchschnitt (6.7 t/a) und nahezu auf dem Niveau von China (9.4 t/a), wobei die CO₂-Emissionen in Deutschland mit 11.4 t/a signifikant höher liegen [1, 2]. Für die Emissionen kommen eine Reihe von Quellen, unter anderem die Industrie, der Verkehr und private Haushalte, in Frage. Die Verteilung der CO₂-Emissionen nach den Quellen innerhalb Deutschlands zeigt, dass die energieverzeugende und produzierende Industrie für nahezu 50 % der gesamten Emissionen verantwortlich ist (Abb. 1.1) [3]. Dabei entsprechen 18 % dieses Ausstoßes dem gesamten Anteil, der durch Haushalte verursacht wird. In den letzten Jahrzehnten sind deutliche Fortschritte in Bezug auf die Reduzierung an CO₂-Äquivalent-Emissionen erreicht worden, jedoch ist auch ersichtlich, dass es weiterer Optimierungen und insbesondere neuer Lösungsansätze bedarf, um das gewünschte Ziel einer weitestgehenden Treibhausgas-Neutralität zu erreichen [4].

Wärme hat mit 50 % einen sehr großen Anteil an dem Verbrauch der Endenergie [5]. Während Haushalte den größten Teil an primärer Energie für die Raumheizung verwenden, handelt es sich in der Industrie um Prozesswärme (Abb. 1.2). In beiden Bereichen wird die Wärme fast zu Hälfte durch die Verbrennung von Gas erzeugt. Der

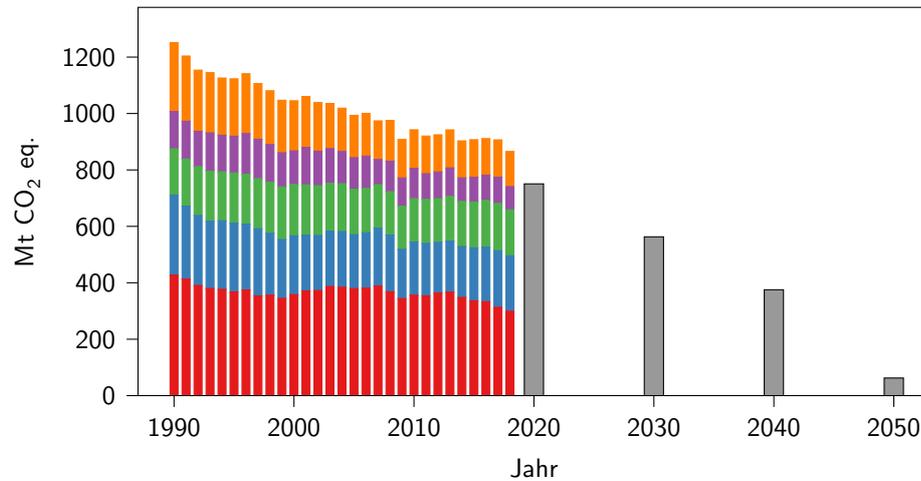


Abb. 1.1: CO₂-Emissionen in Deutschland nach Sektoren mit den Anteilen an Energiewirtschaft (■), Industrie (■), Verkehr (■), Haushalte (■), Sonstige Sektoren (■) und die zu erreichenden Ziele (■) zur weitestgehenden Treibhausgas-Neutralität. Sonstige Sektoren: Gewerbe, Handel, Dienstleistungen, Landwirtschaft, Sonstiges, Abfall und Abwasser. [3].

Anteil an alternativen oder regenerativen Energiequellen ist in beiden Anwendungsbereichen mit 17 % für die Raumheizung in Haushalten und 5 % für die Erzeugung von Prozesswärme niedrig [6].

Neben einer Einschränkung im Verbrauch fossiler Energieträger und der daraus resultierenden CO₂-Emission stellt sowohl die Verwendung regenerativer Wärmequellen als auch die Wiederverwendung von Abwärme eine Möglichkeit dar, die erforderlichen Ziele der Reduktion von CO₂-Emissionen zu erreichen. Dies wird bereits heute durch die Integration von Abwärme in chemische oder technische Prozesse realisiert. Allerdings werden jährlich 476 PJ an Abwärme an die Umwelt abgegeben, da sich Nutzung und Produktion zeitlich unterscheiden oder eine weitere Anwendung aufgrund eines zu niedrigen Temperaturniveaus technisch oder wirtschaftlich nicht sinnvoll ist [8–10].

Für die Umsetzung einer innovativen und effizienten Energieversorgung spielen reversible Gas-Feststoffreaktionen sowohl für die Wärmespeicherung als auch für die thermische Aufwertung von Abwärme eine wichtige Rolle. Einen wesentlichen Beitrag zur Sicherung der Energieversorgung in der Zukunft leisten daher Verfahren zur Speicherung oder Aufwertung solarer Energie und industrieller Abwärme. Insbe-

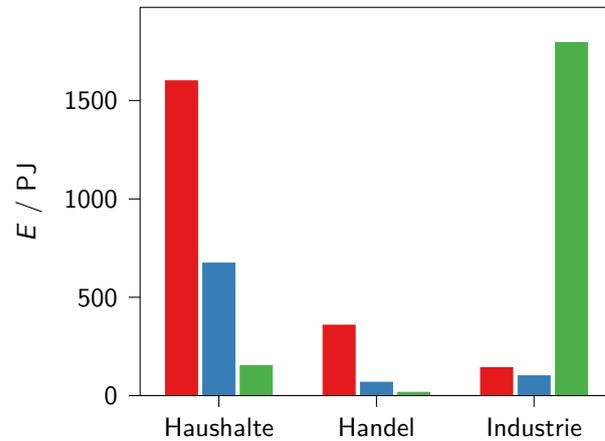


Abb. 1.2: Primärenergie Verbrauch in Deutschland nach Sektoren mit den Anteilen an Raumwärme (■), Warmwasser (■) und Prozesswärme (■) [7].

sondere die Verwendung von Materialien, die durch reversible Salzhydratation eine Speicherung oder gezielte Transformation des Temperaturniveaus ermöglichen, ist vielversprechend.

Während für den niedrigen Temperaturbereich die Hydratation von Salzen mit Wasserdampf in einem offenen System gewöhnlich kein großes Problem darstellt, ändert sich dies mit steigender Temperatur und somit steigendem Wasserdampf-sättigungsdampfdruck. Der Wechsel auf ein geschlossenes System oder ein offenes System, welches unter Druck gesetzt werden kann und die damit verbundene Möglichkeit höhere Wasserdampfpartialdrücke zu erreichen, ermöglicht eine Hydratation von Salzen, die in bisherigen Screening-Experimenten (s. Abschnitt 2.3.1) als irreversibel ausgeschlossen wurden. Neben der Möglichkeit weitere Salzsysteme zugänglich zu machen, kann durch die Erhöhung des Wasserdampfpartialdrucks zusätzlich die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydratation positiv beeinflusst werden. Dem entgegen wirkt die Bildung einer Lösung des Salzes ab einem bestimmten Wasserdampfpartialdruck (Deliqueszenz). Ein erweitertes Verständnis der Reaktion und die Optimierung des Prozesses erfordern somit neben der Reaktionsenthalpie, ebenfalls Kenntnisse über die auftretenden Phasenübergänge der einzelnen Hydrat-Stufen sowie den Beginn der Lösungsbildung als thermodynamische Eigenschaften des Materials. Der Reaktionsverlauf ist für die Auswahl eines Materials zur Wärmespeicherung oder -transformation ebenfalls von großer Bedeutung. Während die thermodynamischen Eigenschaften Informationen

über den Gleichgewichtszustand der Reaktion liefern, gibt der Reaktionsverlauf Auskunft über die Zeit und den Weg, in der dieser Zustand erreicht werden kann. Für eine Anwendung müssen somit nach thermodynamischen Kriterien geeignete Materialien ebenfalls eine hinreichend hohe Umsatzgeschwindigkeit aufweisen, um die gewünschte Wärme zeitnah gewinnen zu können.

Ein enormes Potential zur Einsparung von CO₂-Emissionen liegt daher in der Speicherung und Aufwertung industrieller Abwärme. Zur ökologischen und ökonomischen Umsetzung der thermischen Aufwertung von Abwärme oberhalb von 160 °C fehlen derzeit die technischen Voraussetzungen (s. Abschnitt 2.2.4). Die Verwendung von Salzhydraten, als vielversprechender Ansatz zur Speicherung oder Transformation von Wärme, erfordert daher für eine Anwendung Untersuchungen der thermodynamischen Eigenschaften und des Umsatzverhaltens in einem für industrielle Anwendungen relevanten Temperatur- und Druckbereich. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur führt bei einem geeigneten Phasenübergang zu der gleichzeitigen Erhöhung des notwendigen Wasserdampfpartialdrucks. Momentan kommerziell erhältliche Geräte zur Untersuchungen der Reaktionsenthalpie sind allerdings auf einen Wasserdampfpartialdruck unterhalb von 95 kPa limitiert. Es besteht somit die Notwendigkeit die experimentellen Untersuchungsmethoden auf den relevanten Temperatur- und Druckbereich zu erweitern.

Zur thermodynamischen Charakterisierung der Materialien sollte daher ein Kalorimeter mit einem Versuchsaufbau modifiziert werden, welcher die experimentellen Möglichkeiten der kommerziell erhältlichen Geräte in Bezug auf den Temperatur- und Druckbereich erweitert. Weiterhin sollte mit Hilfe der neu entwickelten Untersuchungsmethode ein vielversprechendes Material ausgewählt und anhand eines weiteren neu konstruierten Versuchsstandes ergänzend die Umsatzgeschwindigkeit durch Variation verschiedener Prozessparameter systematisch untersucht werden.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Erweiterung der experimentellen Möglichkeiten zur Charakterisierung von Materialien im erhöhten Druck- und Temperaturbereich sowie die Bildung einer Datenbasis zur präziseren Vorhersage und zum erweiterten Verständnis der thermodynamischen Eigenschaften und des Umsatzverhaltens von Salzhydraten zur Speicherung und Transformation von Wärme.

2 Grundlagen und Stand der Forschung

Speichertechnologien sind eine Schlüsselkomponente bei der Nutzung von regenerativen oder alternativen Energiequellen. Dabei spielt die Speicherung oder Wiederverwertung von Wärme in einer technischen Lösung eine zentrale Rolle bei der Senkung von CO₂-Emissionen (Kapitel 1) und wird in der Literatur vielfach diskutiert [11–13]. Die zeitlichen oder örtlichen Unterschiede zwischen der Erzeugung und dem Verbrauch bei nicht konstanten, witterungsbedingten Energiequellen wie Sonne oder Wind und der damit verbundene diskontinuierliche Energiefluss kann durch eine Speicherung ausgeglichen werden. Andererseits kann durch eine thermische Aufwertung ein zu geringes Temperaturniveau angehoben werden. Zentraler Bestandteil dieser Arbeit ist die Untersuchung des Verhaltens von Materialien, welche zur Speicherung oder Aufwertung von Wärme bei Temperaturen oberhalb von 120 °C Verwendung finden können. In diesem Kapitel werden die notwendigen Größen und theoretischen Grundlagen vorgestellt und bilden mit dem Stand der Forschung die Basis der Untersuchungen, welche in dieser Arbeit durchgeführt werden. Dazu wird neben den Eigenschaften von Gas-Feststoff-Reaktionen auf die Speicherung und Transformation von Wärme eingegangen. Es werden besonders Materialien berücksichtigt, welche aufgrund der Anwendungstemperatur einen erhöhten Wasserdampfpartialdruck zur Reaktion benötigen. Dies trifft insbesondere auf Salzhydrate zu, da sie mit steigender Temperatur weniger Hydrate ausbilden und zugleich bei einer Hydratation höhere Wasserdampfpartialdrücke benötigen. Neben den thermodynamischen Eigenschaften werden ebenfalls die kinetischen Grundlagen besprochen, die für eine Anwendung relevant sind. Anschließend werden verschiedene Auswahlverfahren diskutiert, welche die Auswahl der Materialien begründen. Weiterhin werden die analytischen Methoden beschrieben, welche im Zusammenhang mit Untersuchungen oder experimentellen Aufbauten dieser Arbeit von besonderer Bedeutung sind.

2.1 Gas-Feststoff-Reaktionen

Thermochemische Speichermaterialien, zu denen unter anderem anorganische Salze zählen, können in fester Form vorliegen und mit Wasserdampf reagieren. Die Reaktionspartner zeigen bestimmte charakteristische Eigenschaften, welche für ein Verständnis der Vorgänge erforderlich sind und im Folgenden näher beschrieben werden.

2.1.1 Gasfeuchte

Die Menge an Wasserdampf in einer Gasphase kann durch verschiedene Feuchtigkeitsgrößen angegeben werden. Es werden hier die Größen definiert, welche in dieser Arbeit Anwendung finden.

Der Dampfdruck p_w ist der Partialdruck des Wasserdampfes im feuchten Gas. Der Sättigungsdampfdruck p_{ws} ist der bei einer Temperatur maximal mögliche Dampfdruck. Die relative Gasfeuchte φ gibt das Verhältnis von Partialdruck des Wasserdampfes p_w zum Sättigungsdampfdruck p_{ws} einer reinen Flüssigkeit oberhalb einer ebenen Oberfläche an.

$$\varphi = \frac{p_w}{p_{ws}} \quad (2-1)$$

Ist es erforderlich, das nicht ideale Verhalten von Gasen zu berücksichtigen, wird anstelle des Partialdampfdrucks die Fugazität f des Gases verwendet. Dabei entspricht das Verhältnis der Fugazität f zur Fugazität über reinem Wasser f° der Wasseraktivität a_w . Somit ist es möglich im idealen Verhalten die Wasseraktivität mit der relativen Feuchte gleichzusetzen.

$$a_w = \frac{f}{f^\circ} \approx \frac{p_w}{p_{ws}} = \varphi \quad (2-2)$$

Die relative Gasfeuchte φ wird durch die Abhängigkeit des Sättigungsdampfdrucks von der Temperatur beeinflusst. Die Berechnung des Sättigungsdampfdrucks p_{ws} zu einer bestimmten Temperatur T erfolgt durch die empirische Gleichung von Wagner und Pruss [14] (Parameter s. Anhang A.2.1, S. 127).

$$\ln \frac{p_{ws}}{p_c} = \frac{T_c}{T} (a_1 \tau + a_2 \tau^{1.5} + a_3 \tau^3 + a_4 \tau^{3.5} + a_5 \tau^4 + a_6 \tau^{7.5}) \quad (2-3)$$

Eine weitere Größe zur Beschreibung feuchter Gase ist das Mischungsverhältnis μ , welches das Verhältnis der Masse von Wasserdampf m_w zu der Masse von trockenem Gas m_{gas} angibt und ebenfalls über das Verhältnis der Dichten von Wasser und Gas berechnet werden kann (Gleichung (2-4)).

$$\mu = \frac{m_w}{m_{\text{gas}}} = \frac{\rho_w}{\rho_{\text{gas}}} \quad (2-4)$$

Mit dem allgemeinen Gasgesetz in der Form

$$p = \frac{\rho}{M} \cdot RT, \quad (2-5)$$

der Dichte von Wasser ρ_w , sowie der Dichte des Gases ρ_{gas} eingesetzt in Gleichung (2-4) und dem Gesetz von Dalton

$$p_{\text{abs}} = p_w + p_{\text{gas}}, \quad (2-6)$$

gilt in guter Näherung Gleichung (2-7).

$$\mu = \frac{M_w}{M_{\text{gas}}} \cdot \frac{p_w}{p_{\text{abs}} - p_w} \quad (2-7)$$

Die Näherung besteht aus der Verwendung des idealen Gasgesetzes anstelle einer Gleichung für reale Gase, wie beispielsweise der Virialgleichung. Dabei wird vorausgesetzt, dass der Messfehler der Sensoren und Aktoren in den Ergebnissen größer als die Abweichung durch das vernachlässigte nicht ideale Verhalten der Gase im untersuchten Druck- und Temperaturbereich ist.

Die Taupunkttemperatur τ beschreibt die Temperatur, bei deren Unterschreitung gerade eine Kondensatbildung einsetzt. Sie ist somit die Temperatur, bei der eine Sättigung des Gases mit Wasserdampf erfolgt und eine relative Feuchte von $\varphi = 1$ erreicht wird. Somit ist bei der Taupunkttemperatur τ der Dampfdruck p_w gleich dem Sättigungsdampfdruck p_{ws} .

$$p_{\text{ws}} = p_w(\tau) \quad (2-8)$$

2.1.2 Thermodynamische Eigenschaften

Eine wichtige Größe zur Charakterisierung von Wärmespeichermaterialien, ist die Energie, welche in Form von Wärme bei der Entladung freigesetzt werden kann oder zur Beladung aufgebracht werden muss. Bei thermochemischen Speichermaterialien entspricht dies der Standardreaktionsenthalpie $\Delta_r H^\ominus$. Sie ist mit einer zentralen thermodynamischen Größe, der freien Standardreaktionsenthalpie $\Delta_r G^\ominus$, über Gleichung (2-9) verbunden [15].

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus \quad (2-9)$$

Für eine Gas-Feststoff-Reaktion in der Form



können die Standardreaktionsenthalpie $\Delta_r H^\ominus$ und die Standardreaktionsentropie $\Delta_r S^\ominus$ aus der Differenz der Standardbildungsenthalpien $\Delta_f H^\ominus$, bzw. den Standardbildungsentropien $\Delta_f S^\ominus$ und den stöchiometrischen Koeffizienten n der Reaktionsgleichung erhalten werden.

$$\Delta_r H^\ominus = \sum_{\text{Prod.}} (n \cdot \Delta_f H^\ominus) - \sum_{\text{Edukte}} (n \cdot \Delta_f H^\ominus) \quad (2-11)$$

$$\Delta_r S^\ominus = \sum_{\text{Prod.}} (n \cdot \Delta_f S^\ominus) - \sum_{\text{Edukte}} (n \cdot \Delta_f S^\ominus) \quad (2-12)$$

Zur Betrachtung des Gleichgewichts einer Reaktion kann mithilfe der Gleichgewichtskonstanten K der Einfluss der Temperatur T auf die freie Enthalpie $\Delta_r G$ untersucht werden.

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus(298.15 \text{ K}) + RT \ln K(298.15 \text{ K}) \quad (2-13)$$

Ist $\Delta_r G < 0$ läuft die Hinreaktion freiwillig ab (exergon), für den Fall $\Delta_r G > 0$ gilt, dass die Rückreaktion freiwillig abläuft (endergon), während für den Fall $\Delta_r G = 0$ die Reaktion im Gleichgewicht ist. Die Gleichgewichtskonstante K kann über das

Verhältnis der Aktivitäten der Reaktanden definiert werden.

$$K = \frac{a_A \cdot a_B^n}{a_{AB}} \quad (2-14)$$

Für Feststoffe beträgt die Aktivität von $a_A = a_{AB} = 1$ im Standardzustand. Wird die Aktivität der Gasphase mit Gleichung (2-2) und dem Gleichgewichtsdruck p_B ersetzt, vereinfacht sich die Gleichgewichtskonstante mit dem Standarddruck p^\ominus zu

$$K = a_B^n = \left(\frac{p_B(T)}{p^\ominus} \right)^n. \quad (2-15)$$

Für eine Reaktion im Gleichgewichtszustand gilt $\Delta_r G = 0$. Die Substitution der freien Standardreaktionsenthalpie $\Delta_r G^\ominus$ in Gleichung (2-13) mit Gleichung (2-9) und der Gleichgewichtskonstanten K mit Gleichung (2-15) führt, unter der Annahme das $\Delta_r H$ konstant ist, zu Gleichung (2-16).

$$\begin{aligned} \ln \left(\frac{p_B(T)}{p^\ominus} \right)^n &= -\frac{\Delta_r H^\ominus + T \Delta_r S^\ominus}{RT} \\ \ln \left(\frac{p_B(T)}{p^\ominus} \right) &= -\frac{1}{T} \cdot \frac{\Delta_r H^\ominus}{nR} + \frac{\Delta_r S^\ominus}{nR} \end{aligned} \quad (2-16)$$

Mit Gleichung (2-16) ist es möglich aus den in der Literatur vorhandenen Standardbildungsenthalpien (Gleichung (2-11)) und -entropien (Gleichung (2-12)) den Gleichgewichtsdruck einer Reaktion in Abhängigkeit von der Temperatur zu bestimmen. Bei der Verwendung der Standardreaktionsenthalpie $\Delta_r H^\ominus$ ist dies allerdings nur für kleine Temperaturintervalle im Bereich der Standardbedingungen gültig. Werden Temperaturen betrachtet, welche von den Standardbedingungen abweichen, darf nicht mehr die Standardreaktionsenthalpie verwendet werden. Allgemein gilt für eine Änderung der Reaktionsenthalpie von einer Temperatur T_1 auf eine Temperatur T_2 ohne Phasenübergang Gleichung (2-17) (Kirchhoffsches Gesetz).

$$\Delta_r H(T_2) = \Delta_r H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p \, dT \quad (2-17)$$

Die Differenz der Wärmekapazitäten ΔC_p berechnet sich dabei aus der Differenz der molaren Wärmekapazitäten C_p der Produkte und Edukte, gewichtet mit dem stöchiometrischen Faktor n der Reaktionsgleichung.

$$\Delta C_p = \sum_{\text{Prod.}} (n \cdot C_p) - \sum_{\text{Edukte}} (n \cdot C_p) \quad (2-18)$$

Die Änderung der Reaktionsenthalpie auf eine Temperatur T_2 berechnet sich aus der Standardreaktionsenthalpie über

$$\Delta_r H(T_2) = \Delta_r H^\ominus(298.15 \text{ K}) + \int_{298.15 \text{ K}}^{T_2} \Delta C_p \, dT. \quad (2-19)$$

Nur für den Fall kleiner Temperaturdifferenzen dT kann die Wärmekapazität ΔC_p für das Temperaturintervall als konstant angesehen werden und Gleichung (2-19) vereinfacht sich zu

$$\Delta_r H(T_2) = \Delta_r H^\ominus(298.15 \text{ K}) + \Delta C_p (T_2 - 298.15 \text{ K}). \quad (2-20)$$

2.1.3 Phasendiagramme

Ein Phasendiagramm veranschaulicht grafisch, unter welchen thermodynamischen Zuständen eine Verbindung Phasenumwandlungen eingehen kann und welcher Aggregatzustand oder welche Zusammensetzung bei einem definierten Zustand des thermodynamischen Systems vorliegt. Es wird somit das Gleichgewicht beschrieben, in dem sich eine Verbindung, ein Gemisch oder eine Lösung mit der Umgebung befindet. Zur Beschreibung des Systems werden dabei die Zustandsgrößen Temperatur, Druck und Volumen herangezogen. Phasenumwandlungen können auf unterschiedliche Art und Weise erfolgen, dazu zählen Hydratation, Dehydratation, Kristallisation und Deliqueszenz. Eine theoretische Untersuchung von potentiellen thermochemischen Speichermaterialien ist über die Erstellung von Phasendiagrammen möglich.

Die in dieser Arbeit verwendeten Phasendiagramme beschränken sich auf die beiden Größen Druck p und Temperatur T , wobei das Volumen der betrachteten Feststoffe als

konstant angesehen wird. Die Phasengrenzen werden als Linien dargestellt und können, wie im Phasendiagramm für Wasser, Bereiche unterschiedlicher Aggregatzustände abgrenzen (Abb. 2.1a).

Das p - T -Diagramm für Wasser zeigt die für ein Einstoffsystem typischen Phasengrenzen, mit Ausnahme der Erstarrungs- oder Schmelzkurve zwischen den Aggregatzuständen *fest* und *flüssig*. Die negative Steigung dieser Phasengrenze beruht auf dem anomalen Verhalten des Wassers und ist für andere Verbindungen positiv. Phasengrenzen können ebenfalls die Existenzbereiche verschiedener Kristallmodifikationen oder Hydratationsstufen von Salzen aufzeigen und stellen immer das thermodynamische Gleichgewicht bezüglich des Drucks und der Temperatur zwischen den angrenzenden Phasen dar. Somit ist die freie Standardreaktionsenthalpie $\Delta_r G$ entlang der Grenze gleich null (Gleichung (2-13)). An der Schnittstelle der drei Phasengrenzen, dem Tripelpunkt ①, stehen sowohl feste, flüssige, als auch gasförmige Phase miteinander im Gleichgewicht. Der kritische Punkt ② stellt das obere Ende der Dampfdruckkurve dar. In diesem Punkt unterscheiden sich die Aggregatzustände zwischen flüssig und gasförmig nicht mehr und die Dichten beider Phasen gleichen sich an.

Die detaillierte Beschreibung des thermodynamischen Gleichgewichts thermochemischer Wärmespeicher- und Wärmetransformationsmaterialien erfolgt in der Literatur ebenfalls mit Phasendiagrammen. Hierbei wird im allgemeinen das van't-Hoff-Diagramm (Abb. 2.1b) verwendet. Ausgehend von Gleichung (2-16) wird in diesem

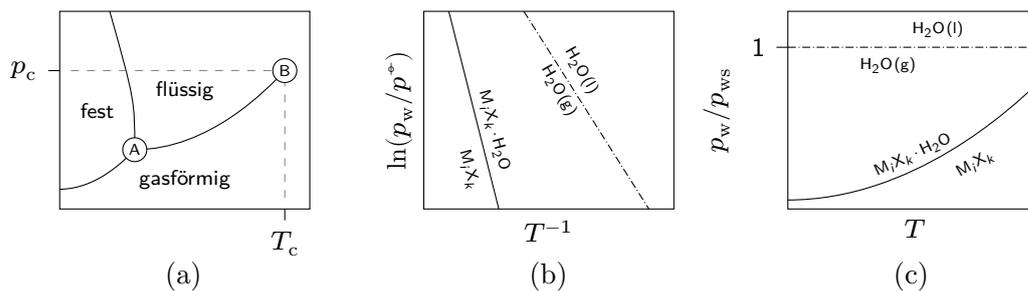


Abb. 2.1: Verschiedene schematische Phasendiagramme. (a) Phasendiagramm von Wasser, mit kritischer Temperatur T_c , kritischem Druck p_c , Wasserdampfpartialdruck p_w , Tripelpunkt ①, kritischem Punkt ②. (b) van't-Hoff-Diagramm, Standarddruck p^* , (c) Phasendiagramm der relativen Feuchte $\varphi = p/p^*$ als Funktion der Temperatur T

Diagramm der Logarithmus des Verhältnisses von Dampfdruck zu Standarddruck über die reziproke Temperatur aufgetragen. Unter Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität erhält man eine Gerade mit der Steigung $\Delta_r H \cdot R^{-1}$. Exemplarisch ist in Abb. 2.1b die Dampfdruckkurve für Wasser als gestrichelte Linie und die Phasengrenze zwischen einem allgemeinen Salz $M_i X_k$ und dem Monohydrat $M_i X_k \cdot H_2O$ als durchgezogene Linie aufgetragen.

Eine weitere Möglichkeit ist die Darstellung der relativen Feuchte als Quotient aus Wasserdampfpartialdruck und Sättigungsdampfdruck über die Temperatur (Abb. 2.1c). Auch hier ist die Phasengrenze zwischen einem allgemeinen Salz $M_i X_k$ und dem Hydrat $M_i X_k \cdot H_2O$ aufgetragen. Eine Besonderheit dieser Darstellung ist die Limitierung der Ordinate bei einer relativen Feuchte von $\varphi = p_w \cdot (p_{ws})^{-1} = 1$, wobei diese Linie der Phasengrenze zwischen flüssigem und gasförmigem Wasser im van't-Hoff-Diagramm entspricht.

Beide Darstellungen haben unterschiedliche Vorteile. Das van't-Hoff-Diagramm lässt durch den linearisierten Zusammenhang von Druck und Temperatur eine übersichtliche Darstellung der Prozesse während der Wärmespeicherung und -transformation zu. Die Auftragung der relativen Feuchte über die Temperatur ermöglicht im Gegenzug eine detailliertere Darstellung der Phasengrenzen, da sich der Verlauf der Kurven weder mit der Einheit der Temperatur ändert, noch eine Stauchung durch die logarithmische Skalierung der Ordinate im Bereich höherer Drücke erfolgt. Für zahlreiche Fragestellungen ist außerdem die relative Feuchte aufgrund der Verknüpfung mit der Wasseraktivität und somit auch der Fugazität (Gleichung (2-2)) die relevante Größe. Im weiteren Verlauf der Arbeit werden beide Diagramme aufgrund der angesprochenen Vorteile parallel verwendet.

2.1.4 Kinetisches Verhalten

Neben den thermodynamischen Eigenschaften von Materialien zur Speicherung oder Transformation von Wärme, ist das Umsatzverhalten von ebenso großer Bedeutung. Die Geschwindigkeit einer Reaktion kann allgemein durch experimentelle Daten erhalten

werden, indem die Änderung der Konzentration c eines Edukts oder Produkts in Abhängigkeit von der Zeit t verfolgt wird.

$$\frac{dc}{dt} = k(T)f(c) \quad (2-21)$$

Bei einer heterogenen Reaktion wird gewöhnlich anstelle der zeitlichen Änderung der Konzentration, der Verlauf des Umsatzes α in Abhängigkeit von der Zeit t betrachtet.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (2-22)$$

Die Reaktionsmodelle $f(\alpha)$ sind im Allgemeinen von physikalischen oder geometrischen Annahmen abgeleitet, wobei die Kinetik der Keimbildung (A_n), die Diffusion D_n oder das Fortschreiten der Reaktionsgrenzfläche (R_n) berücksichtigt werden. Modelle der homogenen Reaktionskinetik werden ebenfalls berücksichtigt (F_n). Eine Auswahl verschiedener Modell-Funktionen ist in Tabelle 2.1 zusammengestellt. Dabei entspricht die Funktion $f(\alpha)$ dem Verhältnis der Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit $v = d\alpha/dt$ zur Geschwindigkeitskonstanten k . Eine Übersicht über den zeitlichen Verlauf des Umsatzes nach den verschiedenen Modellen findet sich in Abb. 2.2. Grundsätzlich können die Gas-Feststoff-Reaktionen in drei Gruppen unterteilt werden. Zum einen gibt es Reaktionen, welche eine zunehmende Umsatzgeschwindigkeit $d\alpha/dt$ mit der Reaktionszeit t aufweisen, und mit dem Potenzgesetz P_n abgebildet werden können. Das Verhalten von Reaktionen, die sich während des Umsatzes verlangsamen, wird durch Modelle wiedergegeben, die entweder den Fortschritt einer Phasengrenze (R_n) oder die Diffusion eines Reaktionspartners (D_n) einbeziehen. Zeigen die Messungen zum Umsatzverhalten einen sigmoidalen Verlauf, bieten sich die Modelle von Johnson–Mehl–Avramii–Erofe’ev–Kolmogorov (JMAEK, A) oder Prout–Tompkins (PT) [17] an. Diese Modelle bilden grundsätzlich ein Verhalten einer Reaktion ab, deren Umsatzgeschwindigkeit sich zu Beginn beschleunigt, nach einer bestimmten Zeit allerdings wieder verlangsamt. Der sigmoidale Verlauf in der α/t -Kurve muss allerdings kritisch betrachtet werden [16, 18]. Eine Beeinflussung der Reaktion durch experimentelle Bedingungen kann ebenfalls zu diesem Verhalten führen. Aufgrund der hohen Anpassungsfähigkeit an den Verlauf der experimentellen Daten finden diese Modelle eine weite Verbreitung.

Tabelle 2.1: Auswahl an Funktionen kinetischer Modelle $f(\alpha)$ [16].

Modell	$f(\alpha) = (1/k)(d\alpha/dt)$	
Reaktionsordnung	F_0	1
	F_1	$1 - \alpha$
	F_n	$(1 - \alpha)^n$
Potenzgesetze	P_n	$n(\alpha)^{(n-1)/n}$
Phasengrenzen-kontrollierte Modelle		
Fläche 2-D	R_2	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$
Volumen 3-D	R_3	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$
Diffusions-kontrollierte Modelle		
1-D	D_1	$\frac{1}{2}\alpha$
2-D	D_2	$-(\ln(1 - \alpha))^{-1}$
3-D	D_3	$3 \cdot (1 - \alpha)^{2/3} / [2(1 - (1 - \alpha)^{1/3})]$
Nukleation und Wachstum		
JMAEK	A_n	$n(1 - \alpha)(-\ln(1 - \alpha))^{1-1/n}$
Prout-Tompkins	PT	$\alpha(1 - \alpha)$
	ePT	$\alpha^m(1 - \alpha)^n$

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k von der Temperatur T in Gleichung (2-22) kann über die Arrhenius-Gleichung (2-23), mit der Stoßzahl A_0 und der Aktivierungsenergie E_a , beschrieben werden [15].

$$k(T) = A_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2-23)$$

Weiterhin sind bei der Beurteilung des Umsatzverhaltens einer Gas-Feststoff-Reaktion verschiedene Eigenschaften der festen Phase, wie die Größenverteilung der Partikel, die Kristallinität oder die äußere Oberfläche, relevant. Die umgebende Atmosphäre, die Probenmasse oder, bei nicht isothermen Experimenten, die Heizrate, stellen weitere experimentelle Parameter dar, die einen Einfluss auf das Umsatzverhalten haben können. Feststoffreaktionen, die Gase als Reaktionspartner verbrauchen oder freisetzen, zeigen ebenfalls ein verändertes Umsatzverhalten in Abhängigkeit des Partialdrucks [19–22].

Eine Empfehlung zur Durchführung und Auswertung thermischer Analysen liefert das

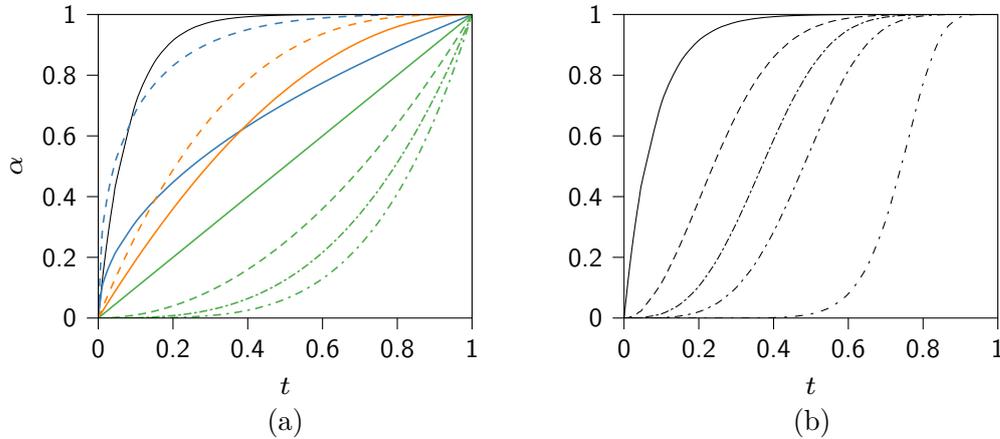


Abb. 2.2: Verschiedene kinetische Modelle für Gas-Festphasen Reaktionen. (a) Modelle, die sich verlangsamen: Reaktion erster Ordnung — F_1 , Diffusionsmodelle — D_1 , D_3 , geometrische Modelle — R_2 , R_3 , Beschleunigende Modelle nach dem Potenzgesetz Pn — P_1 , P_2 , P_3 , P_4 , (b) Modelle nach JMAEK A_n : — A_1 , A_2 , A_3 , A_4 , A_{10} .

ICTAC (*International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry*) Kinetics Committee [23–25]. Dort wird eine Gleichung vorgeschlagen, die den zusätzlichen Term $h(p)$ in Gleichung (2-22) aufnimmt, welcher die Druckabhängigkeit berücksichtigt.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \cdot h(p) \quad (2-24)$$

Ron [26] gibt eine Übersicht verschiedener druckabhängiger Funktionen unterschiedlicher Autoren. Molenda [27] verwendet beispielsweise bei der kinetischen Untersuchung von CaCl_2 -Hydraten für die Hydratation als druckabhängigen Term $(p/p_{\text{eq}} - 1)^x$, sowie $(1 - p/p_{\text{eq}})^y$ für die Dehydratation. Eine Anpassung an die Messdaten erfolgt durch die Einführung der Exponenten m und n . Diese Methode wird von Ron [26] als *normalized pressure dependence method* (NPDM) bezeichnet. Es ergeben sich

Gleichung (2-25) für die Hydratation und Gleichung (2-26) für die Dehydratation.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \cdot (p/p_{\text{eq}} - 1)^x \quad (2-25)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = A_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \cdot (1 - p/p_{\text{eq}})^y \quad (2-26)$$

Eine Herausforderung besteht in der Auswahl eines Modells, welches sowohl den Verlauf der Messdaten einer geeigneten Untersuchungsmethode wiedergibt, als auch plausibel ist.

Die experimentelle Bestimmung ist durch verschiedene spezifische Methoden denkbar. So lässt sich die Wärmeentwicklung einer Reaktion verfolgen, welche über die Reaktionsenthalpie proportional zu der umgesetzten Stoffmenge ist [28]. Eine weitere Möglichkeit bietet die gravimetrische Verfolgung des Umsatzes [29], da bei einer stöchiometrischen Reaktion durch die Änderung der Masse eines Reaktionspartners auf den erfolgten Umsatz geschlossen werden kann. Hierbei ist es jedoch erforderlich die Reaktionsmasse und -volumen möglichst gering zu halten, um störende Effekte, wie Stoff- oder Wärmetransport innerhalb der Schüttung des Untersuchungsmaterials, vernachlässigen zu können. Dies kann in der Praxis jedoch nicht immer erreicht werden. Im Allgemeinen ist diese Überschneidung der Effekte bei einer Bestimmung kinetischer Eigenschaften nicht erwünscht [24]. Sie lassen sich jedoch nicht immer vollständig trennen und können bei einer systematischen Untersuchung ebenfalls wichtige Ergebnisse liefern. Daher muss bei der Betrachtung des zeitlichen Ablauf des Umsatzes immer eine Unterscheidung in mikrokinetische und makrokinetische Effekte vorgenommen werden. Zu der Mikrokinetik wird die Reaktionskinetik mit der entsprechenden Auswahl eines Reaktionsmechanismus gezählt, wohingegen zur Makrokinetik der Stofftransport gezählt wird.

2.2 Wärmespeicherung und Wärmetransformation

Die Speicherung von Energie ist unabdingbar in der Nutzung alternativer oder regenerativer Energiequellen. Falls Energie in Form von Wärme anfällt, ist eine Speicherung sinnvoll, solange das Temperaturniveau passend für die Anwendung ist, jedoch der Ort oder die Zeit der Nutzung sich von der Bereitstellung unterscheiden. Zusätzlich kann die Speicherung von Wärme, welche durch sogenannte Power-to-X Ansätze erzeugt wird, eine Rolle in einer ganzheitlichen Energieversorgung spielen. Power-to-X Ansätze beschreiben die Konvertierung von Strom in eine andere Energieform. Diese kann entweder einer direkten Anwendung, wie beispielsweise Wasserstoff für den Fahrzeugantrieb, zugeführt oder in Form von Wärme gespeichert werden. Ist das Temperaturniveau der eingesetzten Wärme allerdings zu niedrig, kann eine thermische Aufwertung durch eine Transformation mit Hilfe einer Wärmepumpe erfolgen. Im folgenden Abschnitt werden verschiedene Wärmespeichertechniken und ihre Eigenschaften vorgestellt, sowie der Stand der Forschung an ausgewählten Beispielen aufgezeigt. Die Wärmetransformation von einer niedrigen zu einer höheren Temperatur wird am Beispiel der chemischen Wärmepumpe unter der Verwendung von Salz-Hydraten diskutiert.

In der Literatur finden sich unterschiedliche Einteilungen zu dem Themengebiet der Wärmespeicherung und Wärmetransformation, welche nach unterschiedlichen Kriterien erfolgen kann. Eine Einteilung ist nach dem Temperaturbereich, der Speicherdauer oder dem Standort (zentral/dezentral) möglich. Im Allgemeinen wird nach der Speichertechnologie in sensible, latente und thermochemische Speichermaterialien unterschieden. Sorptionsspeicher werden dabei häufig zu der Gruppe der thermochemischen Speicher gezählt (Abb. 2.3). Die einzelnen Gruppen werden wiederum anhand der Aggregatzustände der beteiligten Reaktionspartner unterteilt und in diesem Abschnitt besprochen. Allgemein lässt sich sagen, dass die Energiedichte der Speicherform von sensiblen über latente zu thermochemischen Speichern zunimmt, während der Fortschritt in der Forschung und Technik in dieser Reihenfolge gleichzeitig abnimmt. Die Energie- oder Speicherdichte w kann sowohl gravimetrisch als Verhältnis $w = Q \cdot m^{-1}$ der gespeicherten Wärmemenge Q zur Speichermasse m als auch volumetrisch als Verhältnis $w = Q \cdot V^{-1}$ der gespeicherten Wärmemenge Q zum Speichervolumen V definiert werden.

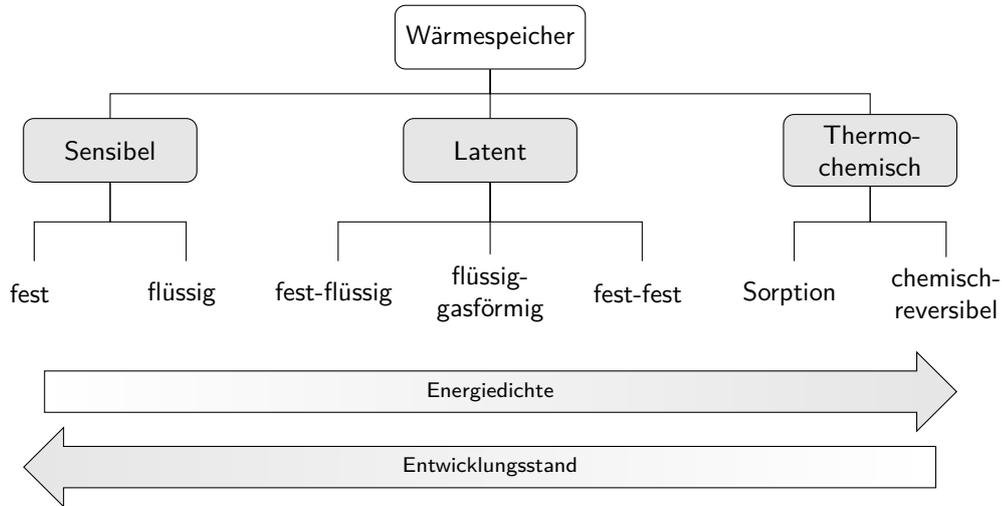


Abb. 2.3: Übersicht verschiedener Technologien zur Speicherung thermischer Energie, der Energiedichte und dem Entwicklungsstand [30]

2.2.1 Sensible Energiespeicher

Sensible Wärmespeicher (*sensible heat storage*, SHS), als technisch einfachste Umsetzung von Wärmespeichern, nutzen einerseits Flüssigkeiten wie Wasser, Thermoöle, Salzschnmelzen oder flüssige Metalle [31] zur Speicherung. Andererseits finden auch Feststoffe wie Beton, Kies oder Vulkanstein Verwendung [32]. Der Anwendungsbereich der Speicher liegt in einem Temperaturbereich von -40 °C bis 1600 °C [33]. Sensible Energiespeicher finden je nach Anwendungstemperatur in der Klimatisierung oder in Solarkraftwerken Anwendung [34]. Die Speicherung der Wärme Q erfolgt abhängig von der Wärmekapazität C_p als Temperaturänderung dT des Materials mit der Stoffmenge n ohne Phasenübergang zwischen der Starttemperatur T_{ini} und Endtemperatur T_{fin} (Abb. 2.4a).

$$Q = \int_{T_{\text{ini}}}^{T_{\text{fin}}} n \cdot C_p \, dT \quad (2-27)$$

Vereinfachend wird in der Literatur häufig der Wärmehalt Q mit Hilfe der Gleichung (2-28) über den gesamten Temperaturbereich mit der konstanten Wärmekapazität ΔC_p angegeben.

$$Q = n \cdot C_p \cdot (T_{\text{fin}} - T_{\text{ini}}) \quad (2-28)$$

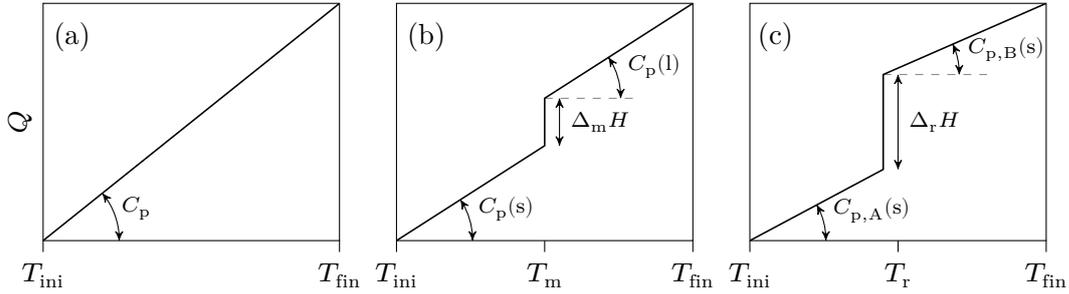


Abb. 2.4: Schematische Einteilung der Wärmespeicherung. (a) sensible, (b) latente und (c) thermochemische Wärmespeicherung, mit Wärmekapazität C_p der Materialien, Schmelzenthalpie $\Delta_m H$, Reaktionsenthalpie $\Delta_r H$, Schmelztemperatur T_m , Reaktionstemperatur T_r und Wärmemenge Q .

Der technische Entwicklungsstand ist bei sensiblen Speichern sehr hoch, sie weisen jedoch eine geringe Energiedichte auf. Weiterhin ist die Verlustwärme nur durch eine aufwendige Isolierung für eine Speicherung über lange Zeiträume zu vermeiden, was diese Speicherart für saisonale Speicherung häufig ausschließt.

2.2.2 Latente Energiespeicher

Latente Wärmespeichermaterialien (*latent heat storage*, LHS) ändern während der Ladung und Entladung ihren Aggregatzustand. Dieser Phasenübergang ist mit einem großem Energieaustausch verbunden, welcher in Abb. 2.4b als Schmelzenthalpie $\Delta_m H$ dargestellt ist. Ein Speichermaterial (*phase change material*, PCM) ändert im ersten Abschnitt der Erwärmung $T_{\text{ini}} \rightarrow T_m$ den Wärmeinhalt wie ein sensibler Speicher aufgrund der Wärmekapazität des Feststoffs $C_p(s)$ und der Stoffmenge n . Im weiteren Verlauf der Erwärmung wird der Schmelzpunkt T_m erreicht und es erfolgt der Phasenübergang von fest nach flüssig. Während des Phasenübergangs wird die Schmelzenthalpie $\Delta_m H$ aufgenommen und die Schmelztemperatur T_m bleibt konstant. Die Schmelze verhält sich bei weiterer Temperaturerhöhung $T_m \rightarrow T_{\text{fin}}$ wieder wie ein sensibles Speichermaterial mit der Wärmekapazität $C_p(l)$. Der gesamte Prozess und der Wärmeinhalt eines Materials kann mit Gleichung (2-29) formuliert werden.

$$Q = \int_{T_{\text{ini}}}^{T_m} n \cdot C_p(s) dT + n \cdot \Delta_m H + \int_{T_m}^{T_{\text{fin}}} n \cdot C_p(l) dT \quad (2-29)$$

Latente Wärmespeicher finden unter anderem in der Haustechnik, der Wärmerückgewinnung von Verbrennungsmotoren oder in der Kraftwerkstechnik Anwendung. Pielichowska und Pielichowski [35] klassifizieren verschiedene latente Speichermaterialien anhand der Aggregatzustände des Reaktionssystems. Zahlreiche Salzhydrate, sowie deren Eigenschaften und Kosten werden von Kenisarin und Mahkamov [36] gegenübergestellt. Pereira da Cunha und Eames [37] vergleichen unterschiedliche Prototypen und deren Anwendung. Huang et al. [38] untersuchen die Morphologie verschiedener sensibler Speichermaterialien, während Mohamed et al. [39] einen allgemeinen Überblick der Herausforderungen bei der Verwendung anorganischer Latentwärmespeichermaterialien geben.

Neben dem Vorteil der höheren Speicherdichte gegenüber sensiblen Speichern, ist der Phasenübergang allerdings auf ein begrenztes Temperaturintervall beschränkt. Außerhalb dieses Temperaturintervalls verhalten sich latente und sensible Speichermaterialien identisch. Nachteilig ist bei verschiedenen anorganischen Salzhydraten ebenfalls die Übersättigung der Schmelze und die damit verbundene verzögerte Kristallisation. Lane [40] schlägt unterschiedliche Reagenzien vor, welche die Keimbildung von $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ unterstützen.

2.2.3 Thermochemische Energiespeicher

Thermochemische Energiespeichermaterialien (*thermochemical heat storage materials*, TCM) setzen während einer reversiblen Reaktion Enthalpie $\Delta_r H$ in Form von Wärme frei (Abb. 2.4c). In einer geeigneten Reaktion lassen sich die Reaktionspartner trennen, wodurch eine Rückreaktion verhindert und die Speicherung über einen langen Zeitraum ermöglicht wird. Obwohl die Sorption teilweise ein physikalischer Vorgang ist, werden die Speichermaterialien im Allgemeinen zu der Gruppe der thermochemischen Materialien gezählt. Bei der Physisorption beruht die Wechselwirkung zwischen Adsorptiv und Adsorbens auf der Ausbildung physikalischer Kräfte, wohingegen bei der Chemisorption die Bindung kovalente Anteile aufweist und die Adsorptionsenthalpie größer ist. Der Energiegewinn bei der Sorption beruht auf der freigesetzten Adsorptionsenergie zwischen Adsorbens und Adsorbat. Werden auf einer monomolekularen Schicht weitere Lagen ausgebildet, nimmt der Energiegewinn ab, da die Adsorption nun am Adsorbat

erfolgt. Die dabei freigesetzte Wärme entspricht mit zunehmenden Abstand immer mehr der im Vergleich zur Adsorptionsenthalpie kleineren Kondensationsenthalpie. Eine Trennung zwischen Physisorption und Chemisorption nicht immer eindeutig. Zusätzlich ist eine Chemisorption von einer chemischen Reaktion alleine aufgrund der freigesetzten Wärme nicht zu unterscheiden, da beide Vorgänge in der gleichen Größenordnung liegen.

Anhand der Reaktionsenthalpie $\Delta_r H$ und der eingesetzten Stoffmenge n wird die freigesetzte Wärmemenge Q mit Gleichung (2-30) bestimmt.

$$Q = n \cdot \Delta_r H \quad (2-30)$$

Betrachtet man das gesamte Temperaturintervall während der Be- oder Entladung, müssen ebenfalls die Wärmekapazitäten der Feststoffe $C_{p,A}(s)$ vor und nach $C_{p,B}(s)$ der Reaktion mit einbezogen werden. In Gleichung (2-31) wird die freigesetzte Wärmemenge Q mit der Temperatur zu Beginn T_{ini} , während T_r und am Ende T_{fin} der Reaktion bestimmt.

$$Q = \int_{T_{\text{ini}}}^{T_r} n \cdot C_{p,A}(s) dT + n \cdot \Delta_r H + \int_{T_r}^{T_{\text{fin}}} n \cdot C_{p,B}(s) dT \quad (2-31)$$

Allgemein können Wärmespeicher in Hochtemperatur- ($\vartheta_r > 150^\circ\text{C}$) und Niedertemperatur-Wärmespeicher ($\vartheta_r < 150^\circ\text{C}$) eingeteilt werden [33, 41, 42], wobei Speichertechnologien mit niedrigen Temperaturen bei der Entladung insbesondere in der Haustechnik Anwendung finden [43].

Mögliche Materialien für die Speicherung im Hochtemperaturbereich sind beispielsweise Carbonate, Ammoniakate oder Metall-Hydride. Yan et al. [44] und Pardo et al. [45] geben eine Übersicht möglicher Reaktionen und Materialien. Salzhydrate stellen ebenfalls eine Gruppe potentieller Materialien zur thermochemischen Wärmespeicherung dar und wurden insbesondere für den Niedertemperaturbereich zahlreich untersucht. Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Materialien können dieser Gruppe zugeordnet werden. Sie werden in Abschnitt 2.3 näher beschrieben und diskutiert.

2.2.4 Wärmetransformation

Die Grundlage einer chemischen Wärmepumpe auf Basis von Salzen ist ein Verfahren, welches es ermöglicht, unter Energiezufuhr ein Salz-Hydrat reversibel zu dehydratisieren und das entstehende Wasser durch Kondensation abzutrennen. Zugleich ist es erforderlich, dass das dehydratisierte Salz, bei einem im Vergleich zur Dehydratation erhöhten Wasserdampfpartialdruck, anschließend wieder hydratisiert werden kann. Die dabei entstehende Nutzwärme wird dem Prozess entnommen.

Eine geeignete Reaktion von Salzen kann mit der allgemeinen Gleichung (2-32) beschrieben werden.



Diese Gas-Feststoff-Reaktion mit Salzhydraten umgeht die Limitierung kommerziell erhältlicher Wärmepumpen, welche momentan auf eine Nutzwärmetemperatur von 160 °C beschränkt sind [46]. Eine Gas-Feststoff-Reaktion ist vorteilhaft, da sich die Reaktionspartner einfach trennen lassen und somit die verfahrenstechnische Umsetzung vereinfacht wird. Weiterhin ist durch diesen Reaktionstyp eine Erhöhung des Temperaturniveaus durch Wärmetransformation möglich. Die technische Umsetzung erfolgt dabei in Form einer chemischen Wärmepumpe. Die dabei zugrunde liegenden Prozesse können in zwei Kategorien (Abb. 2.5) eingeteilt werden [47, 48].

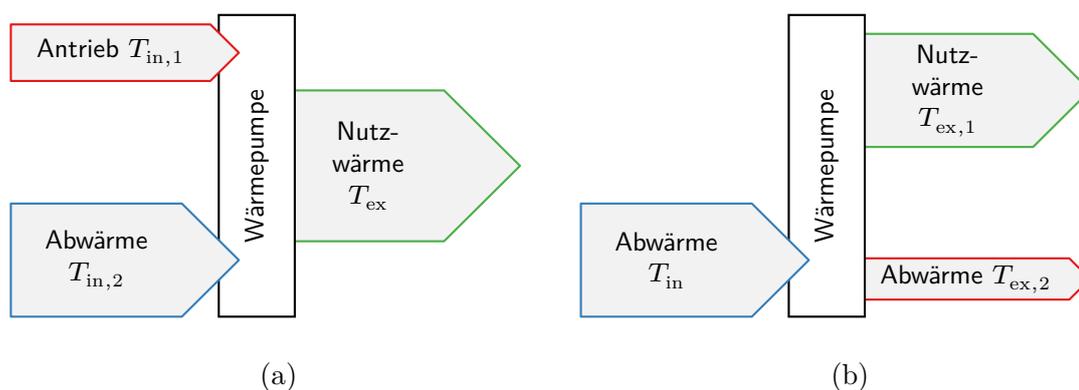


Abb. 2.5: (a) Synproportionierung und (b) Disproportionierung von Wärme

In einem Prozess (Synproportionierung) wird Abwärme bei niedriger Temperatur $T_{in,2}$ mit einer Antriebswärme auf einem höheren Temperaturniveau $T_{in,1}$ zu einer Nutzwärme auf einem mittleren Temperaturniveau T_{ex} umgesetzt (Abb. 2.5a). Es ist in einem weiteren Prozess (Disproportionierung) ebenfalls möglich mit Abwärme bei niedriger Temperatur T_{in} eine Nutzwärme $T_{ex,1}$ auf höherem Niveau zu erhalten. Dabei fällt zwangsläufig immer ein geringer Anteil an Abwärme bei niedriger Temperatur $T_{ex,2}$ an (Abb. 2.5b).

Alle Wärmepumpen benötigen eine Wärmequelle, welche konventionell durch das Verbrennen fossiler Treibstoffe wie Gas oder Öl bereitgestellt wird. Ein Austausch der Wärmequelle durch alternative oder erneuerbare Energiequellen, wie beispielsweise Sonnenenergie, geothermische Energie, Strom oder Abwärme, reduziert die CO_2 -Emission um den Anteil, welcher bei der Verbrennung entsteht. Ein schematischer Aufbau einer chemischen Wärmepumpe ist in Abb. 2.6 dargestellt.

Im Reaktor reagiert die durch regenerative Energien verdampfte Flüssigkeit mit dem Wärmetransformationsmaterial und die entstehende Reaktionsenthalpie in Form von Wärme kann auf die Wärmesenke übertragen werden. Das Material wird anschließend bei geringerem Druck dehydratisiert, wobei im ursprünglichen Verdampfer das Wasser kondensiert.

Eine detaillierte Beschreibung des Vorgangs ist durch Phasendiagramme möglich (Abb. 2.7). In Abb. 2.7a ist die Phasengrenze zwischen einem Salzhydrat und dem

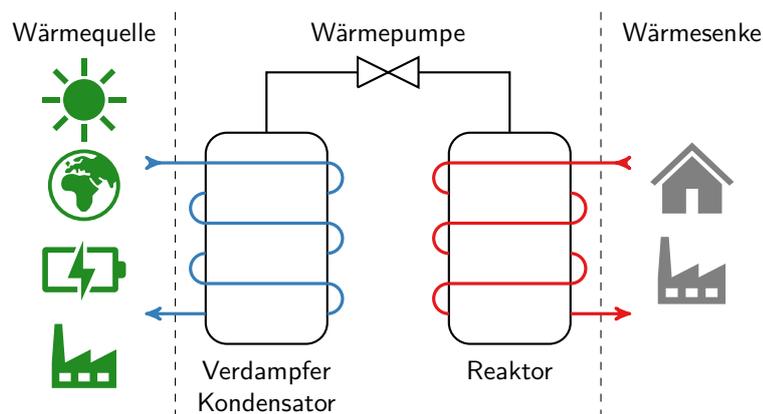


Abb. 2.6: Funktionsprinzip einer thermochemische Wärmepumpe

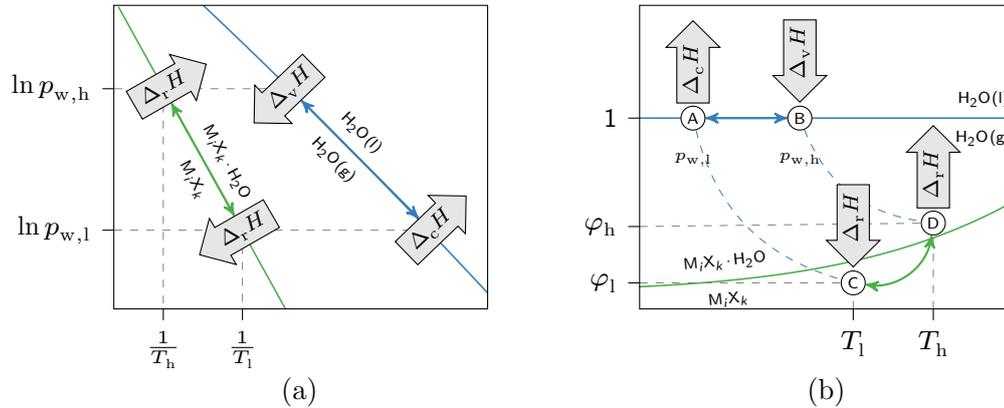


Abb. 2.7: Prinzip der Wärmetransformation mit einer thermochemische Wärmepumpe. (—) Phasengrenze $H_2O(g) - H_2O(l)$, (—) Phasengrenze $M_iX_k - M_iX_k \cdot H_2O$, $p_{w,l}$ niedriger Wasserdampfpartialdruck, $p_{w,h}$ hoher Wasserdampfpartialdruck, T_l niedrige Temperatur, T_h hohe Temperatur. (a) van't-Hoff-Diagramm, (b) relative Gasfeuchte φ als Funktion der Temperatur T .

Anhydrat in einem van't-Hoff-Diagramm als grüne Linie dargestellt, während die Phasengrenze zwischen flüssigem und gasförmigen Wasser blau eingezeichnet ist. Im ersten Schritt wird ein Wärmetransformationsmaterial bei der Temperatur T_l und dem Druck $p_{w,l}$ mit der Energie $\Delta_r H$ dehydratisiert. Durch Kondensation des Wasserdampfes wird die Kondensationsenthalpie $\Delta_c H$ frei, welche zu einem Teil wieder für die Verdampfung $\Delta_v H$ von Wasser bei einer höheren Temperatur verwendet werden kann. Die höhere Temperatur führt zu dem höheren Wasserdampfpartialdruck $p_{w,h}$. Das Material wird mit Wasserdampf bei dem höheren Druck $p_{w,h}$ wieder hydratisiert. Die entstehende Reaktionswärme $\Delta_r H$ wird dabei als Nutzwärme bei der erhöhten Temperatur T_h dem System entnommen. In einer Wärmepumpe wird das Material abwechselnd be- und entladen. Gleichzeitig wird im Verdampfer das Wasser abwechselnd verdampft oder kondensiert. Somit ist es möglich aus einer niedrigeren Antriebswärme bei der Temperatur T_l eine höhere Nutzwärme bei der Temperatur T_h zu erhalten. Die Temperaturdifferenz zwischen T_l und T_h entspricht dem Temperaturhub der jeweiligen Reaktion in Bezug auf die Wasserdampfpartialdrücke $p_{w,l}$ und $p_{w,h}$. Das Gleiche gilt für die Darstellung in Abb. 2.7b. Allerdings ist hier das Gleichgewicht zwischen dem Anhydrat bei der Temperatur T_l und der relativen Feuchte φ_l , sowie dem Hydrat bei der Temperatur T_h und der relativen Feuchte φ_h dargestellt. Die entsprechenden

Wasserdampfpartialdrücke bei der Verdampfung und der Kondensation sind als blau gestrichelte Linien eingezeichnet. In einer Anwendung ist die Temperatur T_1 und die Steigung der Phasengrenze in Abb. 2.7a von großer Bedeutung. So ist die Temperatur T_1 über den Druck $p_{w,l}$ mit der Temperatur, bei der das Wasser kondensiert wird, verbunden. Hier ist es sinnvoll, eine Kondensationstemperatur anzustreben, die ohne aktive Kühlung auch in der gewünschten Umgebung erreicht werden kann.

Im Gegensatz zu einer Wärmepumpe ist bei der Speicherung die Temperaturerhöhung nicht relevant. So kann ein bei einem Druck $p_{w,l}$ dehydratisiertes System schon bei einem geringfügig höheren Druck $p_{w,h}$ wieder hydratisiert werden.

Neben der vorgestellten chemischen Wärmepumpe auf der Basis des Systems Salz–H₂O existieren weitere, mit unterschiedlichen Arbeitspaaren. Eine ausführliche Übersicht verschiedener Technologien, Anwendungen und Systeme geben Wongsuwan et al. [11]. Sie bilden eine Systematik, indem verschiedene Reaktionstypen wie Festphasen-Adsorption, Metall-Hydride und chemische Reaktionen unterschieden werden. Ein Schwerpunkt der Forschung im Bereich chemischer Wärmepumpen liegt auf Systemen mit Ammoniak als gasförmigen Reaktionspartner. Eine Untersuchung verschiedener NH₃-Komplexe in Bezug auf deren Reaktionsenthalpie veröffentlichten Donkers et al. [49]. Spoelstra et al. [50] untersuchen die Aufwertung industrieller Abwärme. Sie zeigen, dass die Systeme MnSO₄–NH₃ und NiCl–NH₃ bei einer thermischen Aufwertung von 120 °C auf 259 °C eine wesentlich größere Leistung als die ebenfalls untersuchte katalytische Hydrierung von Aceton zu Isopropanol bei 80 °C auf 200 °C erzielen. Exemplarisch für eine Anwendung sei hier eine solargetriebenen Wärmepumpe zur Trocknung landwirtschaftlicher Erzeugnisse von Fadhel et al. [51] genannt, welche in ihren Untersuchungen das System CaCl₂–NH₃ verwenden. Kato et al. [52] untersuchen die Durchführbarkeit einer chemischen Wärmepumpe mit dem Arbeitspaar CaO/CaCO₃–PbO/PbCO₃ und dem Gas CO₂ bei Temperaturen oberhalb von 880 °C mit kinetischen Experimenten. Die Systeme mit NH₃ und CO₂ als Reaktionspartner haben die Besonderheit, Gase zu verwenden, welche unter Standardbedingungen nicht kondensieren. Nachteilig ist jedoch die Toxizität von NH₃. Die Arbeitspaare bilden hier prinzipiell zwei Salze mit unterschiedlicher Stöchiometrie bezüglich der Komponente, welche in den gasförmigen Zustand überführt wird.

Für Systeme auf Basis von Wasserdampf reichte Jonsson et al. [53] im Jahr 2001 ein Patent über einen Aufbau einer chemische Wärmepumpe mit dem allgemeinen Salz-System $\text{MX}-\text{H}_2\text{O}$ ein. Kato et al. [54] untersuchten das System $\text{MgO}-\text{H}_2\text{O}$ bei einer Temperatur von 150°C und Wasserdampfpartialdrücken von 31.2 kPa bis 70.1 kPa. Molenda et al. [27, 55] untersuchten ausführlich das System $\text{CaCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ bei Wasserdampfpartialdrücken im Bereich von 5.0 kPa bis 96.5 kPa.

2.3 Salzhydrate

Verschiedene Salze haben die Fähigkeit Wassermoleküle reversibel in ihre Kristallstruktur einzubauen. Derartige Hydratations- und Dehydratations-Reaktionen von Salzhydraten können mit der allgemeinen Reaktionsgleichung



beschrieben werden. Es ist somit möglich, bestimmte Salzhydrate unter Zufuhr von Energie in Form von Wärme zu einem Salz niedrigerer Hydratationsstufe zu dehydratisieren oder unter Wärmeerzeugung zu hydratisieren. Diese Vorgänge sind sowohl von der Temperatur, als auch von der umgebenden Luftfeuchtigkeit und somit vom Wasserdampfpartialdruck abhängig. Eine Erhöhung des Wasserdampfpartialdrucks führt zugleich zu einer Erhöhung der Konzentration des gasförmigen Reaktionspartners und dadurch zu der Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung der Edukte. Gleichzeitig wird in einer exothermen Reaktion die Reaktionsenthalpie $\Delta_r H$ in Form von Wärme freigesetzt. Salzhydrate bieten die Möglichkeit Wärmeenergie, mit einer hohen Speicherdichte zu speichern.

2.3.1 Auswahl der Materialien

Eine systematische Untersuchung möglicher Salzhydrate wurde von verschiedenen Autoren veröffentlicht. Cot-Gores et al. [56] veröffentlichen eine Übersicht der Ergebnisse verschiedener Untersuchungen der letzten zwei Jahrzehnte mit dem Fokus auf einer praktischen Anwendung. Solé et al. [57] erstellen verschiedenen Konzepte in der

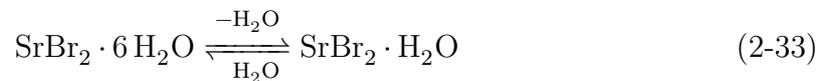
Beurteilung thermochemischer Speichermaterialien und weisen auf die Berücksichtigung einer Lösungsbildung hin. N'Tsoukpoe et al. [58] vergleichen 80 Materialien zur Wärmespeicherung unterhalb von 105 °C unter anderem in Bezug auf sicherheitstechnische Voraussetzungen wie Brandförderung, Toxizität oder Kanzerogenität. Sie untersuchen 45 Verbindungen mittels TGA/DSC und schlagen $\text{SrBr}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{LaCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ als geeignet vor. Yan et al. [44] stellen eine Auswahl verschiedener Systeme zusammen, welche andere gasförmige Komponenten als Wasserdampf verwenden. Eine Auswahl an Gas-Feststoff-Reaktionen werden von André et al. [59] unter der Berücksichtigung als Hochtemperaturspeicher in einem Temperaturbereich von 400 °C bis 1200 °C zusammengefasst. Deutsch et al. [60] entwickeln einen Algorithmus, der mögliche Verbindungen zur thermochemischen Wärmespeicherung aus einer Datenbasis von 4528 verschiedenen Materialien aussucht. Eine Übersicht von 563 Reaktionen potentieller thermochemischer Speichermaterialien basierend auf einer Literaturrecherche thermodynamischer Daten geben Donkers et al. [61]. Richter et al. [62] untersuchen 308 Salze in einem mittleren Temperaturbereich, wie er beispielsweise für die Aufwertung thermischer Abwärme Verwendung findet. Die Vorgehensweise folgt einer Systematik, nach der in einer ersten theoretischen Analyse Materialien ausgeschlossen werden, welche definierte Vorgaben zur Sicherheit, Thermodynamik oder Hydratbildung nicht erfüllen. In einem weiteren experimentellen Schritt mit Wasserdampfpartialdrücken von 5 kPa und 96 kPa wird anhand eines festgelegten Analyseplans die Reversibilität im Allgemeinen oder die Zyklenfestigkeit im Speziellen bestimmt. Richter et al. schlagen SrBr_2 und CaSO_4 als geeignete Materialien vor. Afferbach und Trettin [63] untersuchen 29 Minerale in einem Temperaturbereich von 100 °C bis 400 °C und Wasserdampfpartialdrücken von 5.5 kPa und 95 kPa analog der zuvor beschriebenen Methode von Richter et al. Es werden die Mineralien Scholzit $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und Whewellite $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ vorgeschlagen.

Im Hinblick auf eine erfolgreiche Anwendung müssen neben den Materialeigenschaften, wie die Speicherdichte und eine ausreichend große Reaktionsenthalpie bei einer vollkommen reversiblen Reaktion, weitere Kriterien beachtet werden. Im Rahmen eines nachhaltigen Wärmespeichermaterials ist die Wirkung auf Mensch und Umwelt nicht zu vernachlässigen. Somit sollte, soweit möglich, eine Lebenszyklusanalyse (*life cycle assessment*, LCA) in die Beurteilung und den Vergleich verschiedener Materialien

mit einfließen. Exemplarisch sei hier nur die CO₂-Emission genannt. Bei einem vollständigen Vergleich unterschiedlicher Technologien müssen ebenfalls die Gewinnung, Aufarbeitung, Transport, Anwendung und Entsorgung mit in die Bilanz einbezogen werden.

2.3.2 Strontiumbromid

Strontiumbromid bildet mit SrBr₂ · 6 H₂O und SrBr₂ · H₂O zwei Hydrate.



In der älteren Literatur wird ebenfalls ein Dihydrat diskutiert [64, 65], welches aber bisher nicht bestätigt werden kann. Von Strontiumbromid sind keine größeren Lagerstätten bekannt, welches den kommerziellen Einsatz zunächst auf Grund hoher Materialkosten ausschließt. Gilles et al. [66] schlägt alternative Wege vor, indem es aus dem natürlich vorkommenden SrCO₃ (Strontianit) mit Bromwasserstoffsäure gewonnen werden kann.



Weiterhin wird dort eine Umwandlung von dem häufiger vorkommenden Mineral SrSO₄ (Coelestin) in SrCO₃ durch unterschiedliche Prozesse diskutiert.

Dworkin und Bredig [67] untersuchten die Bildungsenthalpie, Schmelzpunkt und Wärmekapazität von SrBr₂. Sie geben für das Anhydrat eine Schmelztemperatur von 930 K an. Collins und Menzies [68] berichten die Wasserdampfpartialdrücke gesättigter Lösungen von SrBr₂ · 6 H₂O, SrBr₂ · H₂O und dem Übergang 6–1 in Gleichung (2-33) in Abhängigkeit von der Temperatur. Buzágh-Gere et al. geben zwei unterschiedliche Schmelzpunkte bei 65 °C [69] und 90 °C [65] für das Hexahydrat an. Collins und Menzies [68] berichten den Phasenübergang bei 88.0 °C. Weiterhin bestimmen sie die Dehydratation des Monohydrats zum Anhydrat bei 180 °C. Die Wärmekapazitäten

der verschiedenen Strontiumbromide werden von Hüttig und Slonim [64] für einen Temperaturbereich von -77.0 °C bis 95.3 °C bestimmt. Taylor und Smith [70] ermitteln für SrBr_2 die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität in einem Bereich von 70 K bis 1150 K und bilden aus den Messwerten ein Polynom. Diese Messwerte dienen unter anderem für ein erweitertes Polynom, welches von Chase [71] aufgestellt wird. Eine Zusammenstellung weiterer thermodynamischer Daten findet sich in verschiedenen Tabellenwerken [71–74].

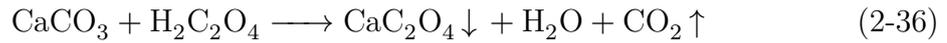
Adams und Trumble [75] beschreiben die Ergebnisse Ihrer Raman-spektroskopischen Untersuchungen von $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Lutz et al. [76] untersuchen die Dehydratation von $\text{SrBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit Hilfe der Differentialthermoanalyse (DTA) und Hochtemperatur-IR-Spektroskopie. Donnelly und Nash [77], Engelen et al. [78] und Kaupp et al. [79] untersuchen die Struktur von SrBr_2 und $\text{SrBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. In weiteren Veröffentlichungen werden die Schwingungen von H_2O , HDO und D_2O in verschiedenen Monohydraten von Barium- und Strontiumhaliden beschrieben [80, 81]. Aktueller Gegenstand der Forschung ist die Verwendung von Strontiumbromid und verschiedene poröse Trägermaterialien in Form von Kompositen [82–88]. Im Allgemeinen soll die zusätzliche Porosität zu einer Verbesserung der Umsatzgeschwindigkeit führen. Esaki und Kobayashi [89] haben in Bezug auf die Kinetik den Übergang zwischen Hexahydrat und Monohydrat bei Temperaturen von 303.15 K bis 323.15 K bei 1.2 kPa Wasserdampfpartialdruck untersucht. Fopah Lele [43] untersucht ausführlich die Eigenschaften und mögliche Anwendung als Niedrig-Temperatur Wärmespeicher. Die Untersuchungen zu Strontiumbromid $\text{SrBr}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ beschränken sich in der neueren Literatur im Allgemeinen auf eine Temperatur unterhalb der gewünschten minimalen Reaktionstemperatur ϑ_r von 120 °C mit dem Fokus auf Wärmespeicher im Bereich der Haustechnik [90–96].

Erst in der neueren Literatur wird von Stengler et al. [97] ein Prototyp vorgestellt, der die Reaktion von SrBr_2 zwischen Monohydrat und Anhydrat in einem Maßstab von 1 kg SrBr_2 untersucht. Aus diesen Untersuchungen erfolgte eine Maßstabsvergrößerung der Versuchsanlage auf eine Wärmeleistung von 1 kW bei Temperaturen von bis zu 280 °C , und Wasserdampfpartialdrücken von 560 kPa [98]. In einer bisher unveröffentlichten Arbeit wurden von Stengler et al. [99] erweiterte thermodynamische und kinetische Untersuchungen auf Basis der Untersuchungen des bereits erwähnten Laborreaktors durchgeführt. Es wird neben der Reaktionsgeschwindigkeit eine Näherung

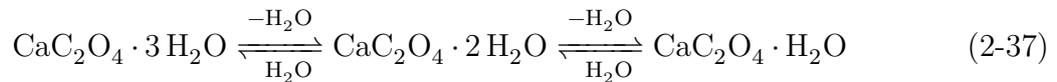
der experimentellen Daten für den Gleichgewichtsdruck während der Hydratation und Dehydratation angegeben.

2.3.3 Calciumoxalat

Calciumoxalate $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ bilden drei natürlich vorkommende Hydrate. Zum einen wird das am weitesten verbreitete thermodynamisch stabile $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (COM, Whewellit) gefunden, weiterhin das metastabile $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (COD, Weddellit) [100–102] und das selten vorkommende $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (COT, Caosit) [100, 103, 104]. Zusätzlich kann die wasserfreie Form CaC_2O_4 durch Trocknung erhalten werden. Natürlich vorkommende Calciumoxalate finden sich nicht in großen Lagerstätten. Eine Bildung ist aus Calcit CaCO_3 und Oxalsäuren pflanzlicher oder tierischer Herkunft möglich.



Es finden sich zahlreiche Untersuchungen zur Dehydratation oder Zersetzung der Calciumoxalate [105, 106], allerdings berichten nur Chanaa et al. [107, 108] und Knoll et al. [109] über die Hydratation. Die hohe Zahl der Untersuchungen der Dehydratation von $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ liegt in der Verwendung als Kalibrierstandard für thermische Analysen [110, 111]. Der Ablauf der Dehydratation und die Zersetzung des Calciumoxalats lässt sich in unterschiedliche Stufen unterteilen. Im ersten Schritt erfolgt anhand Gleichung (2-37) stufenweise eine thermische Dehydratation des Trihydrats zum Monohydrat.



Die Dehydratation des Monohydrats zum Anhydrat in Gleichung (2-38) ist die in dieser Arbeit untersuchte Reaktion, da sie in einem Temperaturbereich erfolgt, welcher

für die Anwendung als Wärmetransformationsmaterial innerhalb einer chemischen Wärmepumpe geeignet ist. Bei weiterer Temperaturerhöhung erfolgt anhand Gleichung (2-39) die Decarboxylierung des Calciumoxalats über Calciumcarbonat bis hin zum Calciumoxid. Chang und Huang [111] bestimmen bei einer Heizrate von 5 K min^{-1} die Dehydratation vom Monohydrat zum Anhydrat bei 167.0°C , die Decarboxylierung zum CaCO_3 bei 467.4°C und zum CaO bei 647.9°C . Echigo et al. [103] berichten eine Temperatur der Dehydratation vom Monohydrat zum Anhydrat bei 166.9°C . Buzágh-Gere et al. [69] bestimmen die Dehydratation bei einer Heizrate von 1 K min^{-1} bei 165°C . Die Ergebnisse zur Bestimmung der Phasenübergänge werden allerdings durch die Heizrate während der Untersuchung deutlich beeinflusst [112–114]. Gérard et al. [115], Shimzu und Taniguchi [116], Wagman et al. [72] Nerád et al. [117], Rak et al. [118] und Sádovská und Wolf [119] berichten die Standardreaktionsenthalpie $\Delta_r H^\ominus$ und Standardreaktionsentropie $\Delta_r S^\ominus$ der Dehydratation von Calciumoxalat-Monohydrat (Tabelle 2.2). Latimer et al. [120] bestimmen die temperaturabhängige Wärmekapazität im Bereich von 19.31 K bis 299.78 K von $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Rak et al. [118] berechnen die Bildungsenthalpie, freie Enthalpie und Wärmekapazität der gasförmigen Verbindungen. Zahlreiche Arbeiten beschäftigten sich ebenfalls mit der Kinetik der Dehydratation [106, 121–132], jedoch nur wenige mit der Kinetik der Hydratation [107–109]. Echigo et al. [103] und Conti et al. [104] untersuchen $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ spektroskopisch. Chang und Huang [111] berichten die temperaturabhängigen Raman-spektren von $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ im Bereich von 30°C bis 420°C . Duval und Sr. Condrate bestimmen ebenfalls $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in einem Temperaturbereich von 308 K bis 483 K [133, 134]. Bei Raumtemperatur an Kulturgegenständen untersuchen Edwards et al.

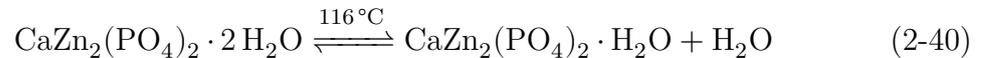
Tabelle 2.2: Standardreaktionsenthalpie $\Delta_r H^\ominus$ und -entropie $\Delta_r S^\ominus$ der Dehydratation von Calciumoxalat-Monohydrat.

$\Delta_r H^\ominus$ kJ mol^{-1}	$\Delta_r S^\ominus$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	Quelle
69.8 ± 3.0		Nerád et al. [117]
69.5 ± 0.8	134.0 ± 1.7	Shimzu und Taniguchi [116]
65.7 ± 3.8		Gérard et al. [115]
66.5 ± 0.2	120.9 ± 12.6	Sádovská und Wolf [119]
74.4		Wagman et al. [72]

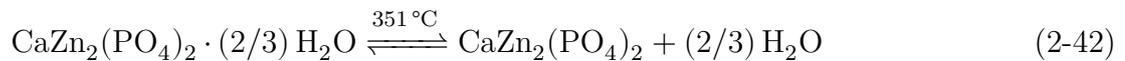
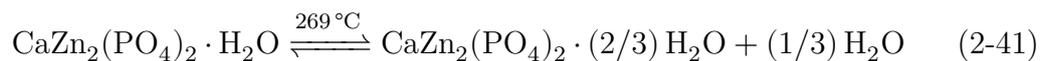
[135] $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, während Kontoyannis et al. [136] die gleichen Verbindungen in Harnsteinen mittels Raman-Spektroskopie bestimmen. In Hinblick auf das Vorkommen extraterrestrischen Wassers untersuchen Frost und Weier [137] verschiedene Mineralien spektroskopisch, unter anderem Whewellit und Weddellit. Diese beiden Mineralien werden von ihnen erneut in einer weiteren Veröffentlichung bei erhöhten Temperaturen untersucht [138]. Ma et al. [139] untersuchen ebenfalls unterschiedliche Oxalate unter atmosphärischen Bedingungen spektroskopisch.

2.3.4 Parascholzit

Parascholzit $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist ein natürlich vorkommendes Mineral welches dimorph ebenfalls als Scholzit auftritt. Afflerbach et al. [140] untersuchen und synthetisieren Parascholzit unter anderem in Hinblick auf eine mögliche Verwendung als thermochemisches Speichermaterial. Es wird auf eine mehrstufige Dehydratation hingewiesen. In einem ersten Schritt der STA (Simultane thermische Analyse) wird bei einer Temperatur von 116°C ein Mol Kristallwasser entfernt.



In zwei weiteren Schritten, welche keine deutliche Abgrenzung zeigen, wird bei Temperaturen von 269°C und 351°C insgesamt ein weiteres Mol Kristallwasser entfernt.



Dieses Verhalten wird ebenfalls von Afflerbach et al. [141] bei der Untersuchung von Scholzit mittels STA beobachtet, obwohl dort nur zwei Schritte berichtet werden. Czaya [142] untersucht ebenfalls die Dehydratation von Scholzit mittels DTA und berichtet von zwei deutlichen Schritten in der Massenänderung. Frost [143] untersucht mittels Raman-Spektroskopie natürliche Zinkphosphate und dabei auch Scholzit.

2.4 Analytische Methoden

Die Untersuchung des Verhaltens von Materialien während der Hydratation und Dehydratation erfordert unterschiedliche Methoden. Die thermodynamischen Eigenschaften werden mit der Kalorimetrie untersucht. Eine Identifizierung der auftretenden Phasen während der Dehydratation erfolgt durch die Raman-Spektroskopie. Sowohl für die kalorimetrischen Bestimmungen als auch für die Untersuchungen zum Reaktionsverlauf wurden neue Versuchsstände konstruiert und aufgebaut und die Grundlagen der verwendeten Sensoren und Aktoren werden in diesem Kapitel ebenfalls besprochen.

2.4.1 Kalorimetrie

Die Kalorimetrie als Messverfahren bestimmt quantitativ Wärmemengen, welche in chemischen oder physikalischen Prozessen umgesetzt werden. Eine direkte Bestimmung der Wärmemenge ist über die zeitliche Verfolgung t der Temperaturänderung ΔT des Untersuchungsmaterials möglich. Der Proportionalitätsfaktor K wird durch eine Kalibrierung erhalten. In modernen Geräten kann die Kalibration durch ein Polynom für einen größeren Temperaturbereich angegeben werden.

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} K(T) \cdot \Delta T(t) dt \quad (2-43)$$

Eine umfassende Übersicht über die theoretischen Grundlagen sowie apparativen Unterschiede geben Sarge et al. [144]. Dort wird zwischen vier prinzipiellen Betriebsbedingungen unterschieden, welche anhand Abb. 2.8a kurz erklärt werden.

1. **isotherm:** Die Proben­temperatur T_{sp} ist gleich der Ofentemperatur T_{o} , der thermische Widerstand ist $R_{\text{th}} = 0$. Praktisch ist dies nicht realisierbar, da immer ein gewisser thermischer Widerstand vorhanden ist (Abb. 2.8a).
2. **isoperibol:** Der thermische Widerstand R_{th} wird durch eine Kalibrierung zwischen Ofen- und Proben­temperatur erhalten. In der Messung kann anhand der Kalibrierung von der sich ändernden Ofentemperatur auf die Proben­temperatur geschlossen werden.

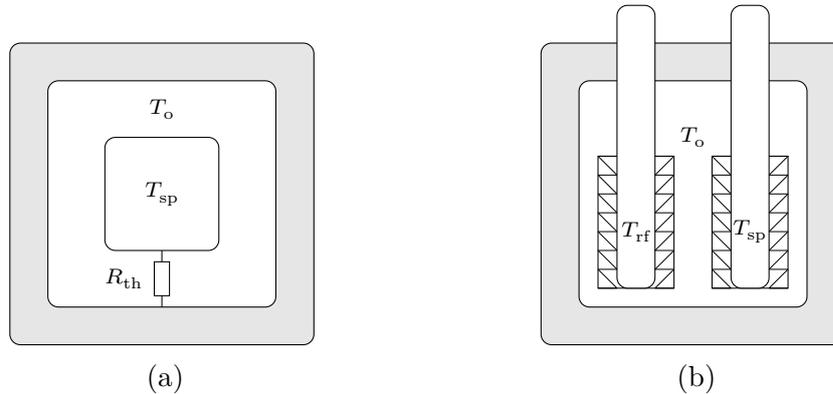


Abb. 2.8: Funktionsprinzip Kalorimeter. (a) Funktionsprinzip eines Kalorimeters, mit der Ofentemperatur T_o , der Proben-temperatur T_{sp} und dem thermischen Widerstand R_{th} . (b) Funktionsprinzip eines Calvet-Kalorimeters, mit der Ofentemperatur T_o , der Proben-temperatur T_{sp} und der Temperatur der Referenz T_{rf} , sowie einem Array von Thermoelementen, welche die Messzelle umgeben.

3. **adiabatisch:** Theoretisch ist die Ofentemperatur aufgrund eines unendlich großen thermischen Widerstandes unabhängig von der Proben-temperatur. Praktisch ist dies nicht umsetzbar, da immer eine gewisse Übertragung der Wärme von der Probe auf den Ofen erfolgt. Dieses Problem wird durch eine Regelung der Ofentemperatur auf die Proben-temperatur kompensiert und es werden somit nahezu adiabatische Betriebsbedingungen ermöglicht.
4. **scanning:** In dieser Methode werden die Ofen- oder Proben-temperatur kontinuierlich geändert. Beachtet werden muss hierbei immer die zeitliche Verzögerung des thermischen Signals, da im Gegensatz zu den vorherigen Methoden keine Gleichgewichtseinstellung abgewartet wird.

Das in dieser Arbeit verwendete Kalorimeter ist ein Differenzkalorimeter (Abb. 2.8b), welches verschiedene Betriebsarten ermöglicht. Der Aufbau beruht auf einem von Tian [145] entwickelten Prinzip, welches von Calvet et al. [146] durch eine zweite identische Messkammer erweitert wurde. Die Kompensation der Temperaturänderung erfolgt elektrisch. Ein Vorteil dieser Methode liegt in der vollständigen Erfassung der umgesetzten Wärmemenge, was die Verwendung großer Proben-olumina ermöglicht. Durch die zweite identische Messkammer werden Einflüsse, welche aufgrund der Wärmekapazität der Probenzelle oder durch Temperaturschwankungen in der Umgebung

auftreten können, eliminiert. Die Bestimmung der Temperatur erfolgt über ein Array aus Thermoelementen, welche zugleich den thermischen Kontakt zwischen Ofen und Probe herstellen. Die zeitliche Verfolgung des Temperaturverlaufs mit einer einmalig nach der Konstruktion des Kalorimeters durchgeführten Kalibration führt zu der ausgetauschten Wärmemenge Q . Die Kalibration erfolgt dabei mit dem Joule-Effekt. Dabei wird die Wärme \dot{Q} über einen bekannten Widerstand R und einer definierten Spannung U während der Zeit t erhalten.

$$Q = \frac{U^2}{R} \cdot t \quad (2-44)$$

Ein weiterer Vorteil liegt in der sehr hohen Auflösung von bis zu $0.1 \mu\text{W}$, welche wie bereits angemerkt auch bei hohen Probenvolumina erreicht werden kann. Nachteilig ist die große Zeitkonstante von 15 min bis 40 min [144] aufgrund der hohen Wärmekapazität des Kalorimeters. Diese führt bei dynamischen Messungen (*scanning*) zu deutlichen zeitlichen Verzögerungen in der erfassten Wärmemenge und somit eignet sich diese Messmethode nur für langsame Prozesse oder Messungen bei denen ein Gleichgewichtszustand angestrebt wird. Neuere Entwicklungen bei Calvet-Tian-Kalorimetern gehen in Richtung einer veränderten Herstellung der Thermoelement-Arrays. So haben Schubert et al. [147] eine Möglichkeit entwickelt, Thermoelemente auf keramischen Substraten zu drucken und zugleich die bereits sehr hohe Empfindlichkeit der Messmethode weiter zu steigern.

2.4.2 Raman-Spektroskopie

Spektroskopische Untersuchungsmethoden beruhen auf einer Wechselwirkung zwischen Licht bzw. elektromagnetischer Strahlung und einer Substanz. Trifft Licht auf eine Verbindung, können abhängig von der Wellenlänge des Lichtes verschiedene Prozesse in den Molekülen ausgelöst werden. Je kurzwelliger und somit energiereicher das Licht ist, desto tiefer dringt es in das Molekül ein und erzeugt dort eine Wechselwirkung [148].

Wird eine Substanz von einer monochromatischen elektromagnetischen Strahlung getroffen, kann diese reflektiert, gestreut oder absorbiert werden. Eine vollständige

Reflexion erzeugt keine Änderung der einfallenden Strahlung und eine analytische Auswertung ist nicht möglich. Die Absorption infraroter Strahlung (780 nm bis 1000 nm) kann in einem Molekül Vibrationsschwingungen anregen. Ultraviolettes Licht (100 nm bis 380 nm) führt hingegen zu einer Anregung des elektronischen Zustandes. Betrachtet man an einem Molekül gestreutes infrarotes Licht, so kann der Streuvorgang entweder elastisch oder inelastisch verlaufen (Abb. 2.9). Bei der elastischen Rayleigh-Streuung wird keine Energie von der Strahlung auf die Substanz übertragen. Die Strahlung wird somit mit der gleichen Frequenz reflektiert, wie sie eingestrahlt wurde. Bei der inelastischen Streuung, dem Raman-Effekt, nimmt die Probe von der einfallenden Strahlung einen bestimmten Anteil Energie auf oder gibt sie ab. Als Folge hat das gestreute Licht eine veränderte Wellenlänge. Ist die Abweichung zu niedrigeren Wellenzahlen bzw. geringeren Frequenzen verschoben, spricht man von Stokes-Linien. Im anderen Fall, wenn Energie vom schwingenden Molekül auf das gestreute Licht übertragen wird, von Anti-Stokes-Linien [149]. Als Folge der Wechselwirkung schwingt das Molekül. Ändert sich während dieser Schwingung die Polarisierbarkeit, so ist die Schwingung Raman-aktiv, für den Fall, dass sich das Dipolmoment ändert ist die Schwingung IR-aktiv. Da die Intensität einer Raman-Bande proportional zur Konzentration ist, ermöglicht ein Spektrum nicht nur eine qualitative Aussage über das Molekül, sondern außerdem eine quantitative Analyse anhand charakteristischer Schwingungen [150]. Wird eine spezifische Schwingung während einer Reaktion verfolgt, ist es somit möglich den Umsatz zu verfolgen. Die Anzahl der möglichen Schwingungen ergibt sich aus der Zahl der Freiheitsgrade, welche ihrerseits von der Anzahl der Atome N des untersuchten Moleküls abhängt. Für alle Moleküle sind drei Freiheitsgrade für die Translation

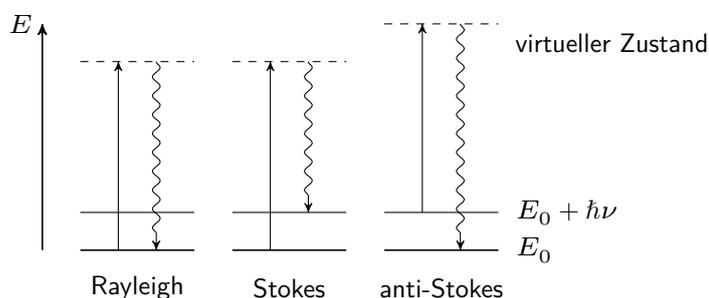


Abb. 2.9: Schematische Darstellung der Rayleigh-, Stokes- und Anti-Stokes-Linien. Gerader Pfeil: eingestrahelte Frequenz, gewellter Pfeil: ausgestrahlte Frequenz.

in x , y und z Richtung belegt. Weiterhin sind zwei weitere für lineare und drei für gewinkelte Moleküle aufgrund der Rotation vergeben. Es verbleiben somit für lineare Moleküle $3N - 5$ und für gewinkelte Moleküle $3N - 6$ Freiheitsgrade. Wasser besitzt als gewinkeltes Molekül mit $N = 3$ Atomen $3N - 6 = 3$ Schwingungsfreiheitsgrade, welche der symmetrischen (ν_s) und asymmetrischen Valenzschwingung (ν_{as}), sowie der Deformationsschwingung (δ) zugeordnet werden können. Das Oxalat-Anion ($C_2O_4^{2-}$) hat mit $N = 6$ Atomen somit 12 Schwingungsfreiheitsgrade [104].

Die konfokale Raman-Mikroskopie verbindet die Vorteile der Raman-Spektroskopie mit denen der konfokalen Mikroskopie (Abb. 2.10). Somit sind Raman-spektroskopische Untersuchungen mit hoher Auflösung bei gleichzeitiger Wahl der Position auf der Probe möglich. Das Laserlicht wird über ein Objektiv in der Probenebene z_2 fokussiert. Dort kann es mit der Probe in Wechselwirkung treten und das gestreute Laserlicht wieder zurück durch das Objektiv zu dem Detektor (D) senden. Das Licht, welches außerhalb der fokussierten Ebene (z_1 und z_3) reflektiert wird, gelangt nur zu einem sehr geringen Teil zum Detektor, da es nicht die konfokale Blende davor passieren kann. Dadurch bietet sich die Möglichkeit fokussierte Messungen vorzunehmen und störende Einflüsse der Umgebung zu reduzieren.

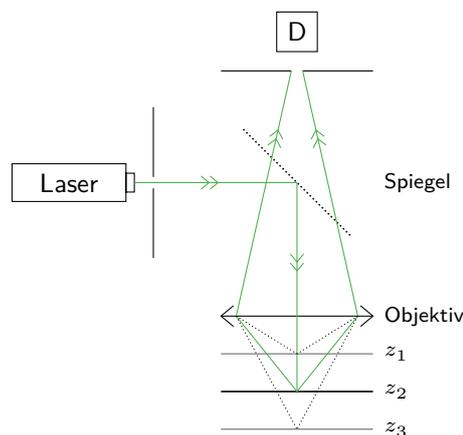


Abb. 2.10: Konfokales Raman-Mikroskop: durch eine Lochblende gelangt Laserlicht in die Probenebene z_2 und wird in den Detektor (D) reflektiert. Anteile außerhalb der Ebene (z_1 und z_3) können aufgrund der fehlenden Fokussierung die Blende zum Detektor nicht passieren.

2.4.3 Mess- und Regeltechnik

Im folgenden Abschnitt wird die Messtechnik anhand der Sensoren und Aktoren beschrieben, die in dieser Arbeit Anwendung findet. Alternative Prinzipien werden ebenfalls ergänzend genannt. Die zahlreichen weiteren Möglichkeiten finden sich in der Literatur unter anderem bei Fraden [151], Bernstein [152], Gevatter [153] und Bernhard [154] und werden dort ausführlich behandelt.

2.4.3.1 Feuchtemessung

Die gängigen Verfahren zur Bestimmung der Gasfeuchte beruhen auf Gleichgewichtseinstellungen zwischen dem feuchten Gas und dem Sensor. Entscheidend ist dabei, dass der Sensor, welcher selektiv für Wasser sein sollte, ein elektrisches Signal erzeugt, das proportional zu dem umgebenden Wasserdampfpartialdruck, bzw. der relativen Feuchte ist. Dabei sind drei Bauformen von besonderer Bedeutung.

Polymersensoren bestehen aus einem speziellen Kunststoff, welcher in Abhängigkeit von der umgebenden relativen Feuchte Wasser aufnehmen kann. In Form von resistiven Feuchtesensoren ändert sich die Leitfähigkeit der hygroskopischen Schicht und damit der gemessene Widerstand in Abhängigkeit von der Gasfeuchte. Aufgrund der geringen Leitfähigkeit des Polymers bei niedrigen Feuchten ist der Sensortyp eher für die Messung höherer Gasfeuchten geeignet. Dieser Nachteil wird in Form von kapazitiven Sensoren beseitigt. Der Aufbau besteht aus zwei Elektroden mit dazwischenliegender Polymerschicht, welche ebenfalls Wasser aus der Umgebung aufnehmen kann. Dieser Aufbau entspricht dem eines Kondensators, wobei die Polymerschicht die Funktion des Dielektrikums erfüllt. Durch die Wasseraufnahme ändert sich die relative Permittivität (Dielektrizitätskonstante) und somit die Kapazität. Diese kann in ein elektrisches Signal umgewandelt werden, welches proportional zu der Gasfeuchte ist. Kapazitive Sensoren zeichnen sich durch hohe Genauigkeit ($\pm 1\%$ relative Feuchte) und einen großen anwendbaren Temperaturbereich von $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ aus. Sie unterliegen jedoch einer Drift, insbesondere bei langer Messung mit sehr hohen oder niedrigen relativen Feuchten. Es ist daher erforderlich sie regelmäßig zu überprüfen und gegebenenfalls zu justieren. Dies kann durch gesättigte Salzlösungen [155] oder

durch den Vergleich mit einem Taupunktspiegel-Hygrometer erfolgen, welches zu den genauesten Gasfeuchtemessgeräten gehört.

Das Messprinzip eines Taupunktspiegel-Hygrometers beruht auf der Reflexion von Laserlicht an einem Spiegel. Dieser wird durch ein Peltier-Element solange gekühlt, bis die einsetzende Kondensation des Wasserdampfes auf dem Spiegel das Laserlicht streut und somit das Signal im Sensor abnimmt. Durch langsame Erwärmungs-Kühlungs-Zyklen des Spiegels kann der Taupunkt bis zu einer Hysterese von ± 0.1 K genau bestimmt werden. Neben der hohen Genauigkeit ist dieser Sensortyp driftfrei und wird daher als Referenzmethode eingesetzt. Nachteilig ist allerdings die sehr hohe Empfindlichkeit gegenüber Verschmutzungen.

2.4.3.2 Temperaturmessung

Der Bestimmung der Temperatur als eine der SI-Basisgrößen kommt eine besondere Bedeutung zu. Im Zusammenhang mit der Feuchtemessung ist sie für viele Größen unverzichtbar. Sie spielt unter anderem eine zentrale Rolle bei der Kalorimetrie und den in dieser Arbeit verwendeten Versuchsaufbauten, da viele der bestimmten Größen temperaturabhängig sind. Die Temperaturbestimmung kann auf unterschiedliche Weise erfolgen, welche sich in den Kosten, der Präzision und Anwendungstemperaturen unterscheiden. Die Temperaturmessung wird ausführlich von Fraden [151], Bernstein [152] und Bernhard [154] beschrieben. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Sensoren werden im Folgenden besprochen.

Ein häufig genutzter Sensor zur Temperaturerfassung ist das Thermoelement. Der Aufbau besteht aus zwei Drähten unterschiedlicher Metallen, welche in zwei Punkten, der Mess- und Vergleichsstelle, miteinander verschweißt sind. Zwischen diesen Punkten wird eine von der Temperatur abhängige Spannung erzeugt. Diese als Thermospannung bezeichnete Gleichspannung ist auch als Seebeck-Effekt bekannt. Der Effekt beschreibt das Auftreten eines Diffusionsstroms von Elektronen mit höherer und geringerer thermischer Anregung zwischen dem wärmeren und kälteren Teil des Sensors. Die verschiedenen Metalle und damit die messbaren Temperaturbereiche werden in Großbuchstaben (K, E, ...) angegeben und durch die Farbe der Stecker und

Zuleitungen codiert. Ein gängiges Element ist beispielsweise der Sensor-Typ K, welcher aus der Metallpaarung NiCr–Ni aufgebaut ist und einen Temperaturbereich von 0 °C bis 1000 °C erfassen kann. Weiterhin unterscheiden sich Thermoelemente in ihren Toleranzklassen und den anwendbaren Temperaturen. Vorteilhaft ist die geringe Größe und somit auch niedrige Wärmekapazität, wohingegen die Konstanz der Temperatur an der Vergleichsstelle mitentscheidend für die Genauigkeit ist. Weiterhin müssen alle Zuleitungen zwischen Mess- und Vergleichsstelle aus dem gleichen Material wie die Metallpaarung des Sensors gefertigt werden.

Mit steigender Temperatur steigt ebenfalls die Leitfähigkeit von Metallen und in Folge dessen nimmt der elektrische Widerstand ab. Aufgrund dieser Eigenschaft ist es möglich, über eine Messung des Widerstandes die Temperatur zu bestimmen. Geeignete Metalle, wie Platin, Kupfer oder Nickel zeigen eine stetige und weitestgehend lineare Änderung des Widerstandes mit der Temperatur. In der Anwendung sind die beiden Typen Pt-100 und Pt-1000 am weitesten verbreitet. Das Präfix beschreibt dabei das verwendete Metall, während der Zahlenwert den Nennwiderstand R_0 in Ω bei einer Temperatur von 0 °C angibt. Größere Widerstände besitzen eine höhere Empfindlichkeit ($\Omega \text{ K}^{-1}$) in Bezug auf Temperaturänderungen und der Temperatureinfluss des Widerstandes der Anschlussleitungen wird geringer. Der große Vorteil dieser Sensoren ist ihre Normung, so dass sie einfach gegen den gleichen Typ und Klasse ausgetauscht werden können. Der typische Anwendungsbereich von Widerstandsthermometern liegt in einem Temperaturintervall von -100 °C bis 500 °C . Da der Widerstandswert nur für den eigentlichen Sensor gilt, sind entweder die Zuleitungen mit zu berücksichtigen oder über elektrische Schaltungen zu kompensieren. Eine Kompensation erfolgt in der Regel durch die sogenannte 4-Leiter-Schaltung. Dabei werden die Leitungswiderstände durch zwei zusätzlich Verbindungen vollkommen kompensiert und somit liefert diese Messanordnung zugleich die höchste Messgenauigkeit. Nachteilig an diesen Sensoren ist die Trägheit durch die im Vergleich mit Thermoelementen größere Bauform und somit auch höhere Wärmekapazität, sowie die geringe Eigenerwärmung durch den Spannungsabfall am Widerstand.

2.4.3.3 Druckmessung

Die elektrische Erfassung des Drucks beruht auf drei übliche Prinzipien. Zum einen die piezoelektrischen und piezoresistiven Effekte, zum anderen auf dem kapazitiven Prinzip. Das kapazitive Prinzip ist besonders für Differenzdruckmessungen geeignet. Dabei wirkt der Druck von beiden Seiten über Membranen auf einen mittig angeordneten Kondensator, dessen Kapazität sich mit dem angelegten Druck ändert. Der piezoelektrische Effekt beruht auf einer Ladungsverschiebung innerhalb eines kristallinen Feststoffes, welche durch einen äußeren Druck hervorgerufen wird. Der hier verwendete piezoresistive Druckaufnehmer basiert auf der Veränderung des elektrischen Widerstands eines elektrischen Leiters. Wird der Leiter durch äußere Krafteinwirkung gedehnt, ändert sich der Querschnitt, was zu einer relativen Widerstandsänderung führt, die proportional zu der Druckänderung ist.

2.4.3.4 Massendurchflussregler

Während in geschlossenen Systemen die Gasfeuchte über die Temperatur und dem resultierenden Sättigungsdampfdruck eingestellt werden kann, muss in einem durchströmten System ein kontinuierlicher Durchfluss aus einem Gas-Wasser-Gemisch erzeugt werden. Das Verhältnis von Wasser- zu Gasvolumenstrom kann mit Massendurchflussreglern eingestellt werden.

Thermische Massendurchflussregler oder auch kalorimetrische Durchflussregler arbeiten nach dem Prinzip der Temperaturdifferenz. Dabei wird die Temperatur eines Fluidstroms vor und nach einer Heizquelle bestimmt. Die Heizleistung wird derart geregelt, dass die Temperaturdifferenz zwischen den Temperaturmessstellen konstant gehalten wird. Mit der Wärmekapazität C_p des Fluids wird der Massenstrom \dot{m} über die Wärme Q und die Zeit t ermittelt.

$$Q = \dot{m} \cdot C_p \cdot \Delta t \quad (2-45)$$

Der Vorteil dieser Bauform liegt in einem schnellen Ansprechverhalten der Erfassung, allerdings können durch den direkten Kontakt zwischen Fluid und Sensor diese durch

Korrosion beschädigt werden.

Coriolis-Massendurchflussregler registrieren die Schwingungsfrequenz eines U-Rohres, welches von dem Fluid durchflossen wird. Grundlage dabei ist die Corioliskraft, welche ein Drehmoment erzeugt, wenn in einem schwingenden Rohr ein Fluid strömt. Durch die Kraft verwindet sich das Rohr und die Zeit zwischen der Null-Lage und der Auslenkung ist proportional zum Massenfluss \dot{m} . Von Vorteil dieser Bauform ist die sehr hohe Genauigkeit und dass keine Einlaufstrecke benötigt wird. Coriolis-Massendurchflussregler reagieren allerdings empfindlich auf Vibrationen und Druckschwankungen in der Strömung.

Die Beschreibung gilt sowohl für Durchflussmesser als auch für Durchflussregler. Eine Regelung des Massenflusses erfolgt, indem der Ist-Wert mit dem Soll-Wert verglichen wird. Eine Regelelektronik steuert in Bezug auf die Abweichung ein Proportionalventil an, welches den Massenstrom \dot{m} oder Volumenstrom \dot{V} regelt.

3 Untersuchungen der thermodynamischen Eigenschaften

Die Verwendung von Salzhydraten als thermochemische Wärmespeichermaterialien erfordert die Kenntnis bestimmter thermodynamischer Eigenschaften der Verbindungen und deren Reaktion. Die Reaktionsenthalpie wird während der Hydratation freigesetzt und muss bei der Dehydratation wieder aufgebracht werden. Sie ist also ein Maß für die ausgetauschte Wärme und somit ein Kriterium bei der Beurteilung eines Materials für die Wärmespeicherung oder Wärmetransformation. Neben der Kenntnis der Reaktionsenthalpie ist ebenfalls die Lage der Phasengrenzen entscheidend. Anhand der Phasengrenzen lassen sich die Parameter für Wasserdampfpartialdruck und Temperatur bestimmen, bei der eine Reaktion des Wärmespeichermaterials überhaupt stattfinden kann. Häufig tritt bei der Überschreitung einer bestimmten relativen Feuchtigkeit und Temperatur eine Lösungsbildung, die Deliqueszenz, auf. Dieser Übergang stellt somit in einer Anwendung, bei der eine Lösungsbildung vermieden werden soll, eine weitere Grenze dar. Der Phasenübergang zwischen den einzelnen Hydratationsstufen ist somit die für die Wärmeproduktion relevante Reaktion und eine mögliche Lösungsbildung limitiert den maximal anwendbaren Wasserdampfpartialdruck. Eine Erhöhung des Wasserdampfpartialdrucks wirkt sich jedoch wie eine Temperaturerhöhung positiv auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus.

Ziel der Untersuchungen ist zum einen die experimentelle Bestimmung der temperaturabhängigen Reaktionsenthalpie während der Hydratation und Dehydratation. Weiterhin soll in Abhängigkeit vom Wasserdampfpartialdruck p_w und der Reaktionstemperatur T_r die Phasengrenzen der unterschiedlichen Hydratationsstufen, sowie der Beginn einer möglichen Lösungsbildung von drei vielversprechenden Wärmetransformationsmaterialien experimentell bestimmt und diskutiert werden.

3.1 Auslegung und Aufbau des Versuchsstands

Der für diese Untersuchungen verwendete Versuchsaufbau (Abb. 3.1a) besteht aus einem modifizierten Calvet-Kalorimeter (C80, SETARAM Instrumentation, Caluire, Frankreich). Der ergänzende Aufbau besteht aus einem Verdampfer und Messzellen, welche die Untersuchung von reversiblen Gas-Feststoff-Reaktionen in einem Temperaturbereich von 30 °C bis 300 °C und absoluten Drücken bis zu 1.5 MPa ermöglicht (Abb. 3.1b).

Das Fließbild des Versuchsaufbaus ist in Abb. 3.2 detailliert dargestellt. Der für die Reaktion erforderliche Wasserdampfpartialdruck p_{ws} wird durch den Verdampfer bereitgestellt. Dieser wird elektrisch auf eine Temperatur T_{ev} (T-1) erwärmt, die aus dem einzustellenden Sättigungsdampfdruck p_{ws} mit Gleichung (2-3) berechnet wird. Über den Drucktransmitter (P-1) (Serie 33 X, Keller AG, Winterthur, Schweiz) wird der resultierende Druck p_{ws} verfolgt und die Temperatur ϑ_{ev} des Verdampfers mit-

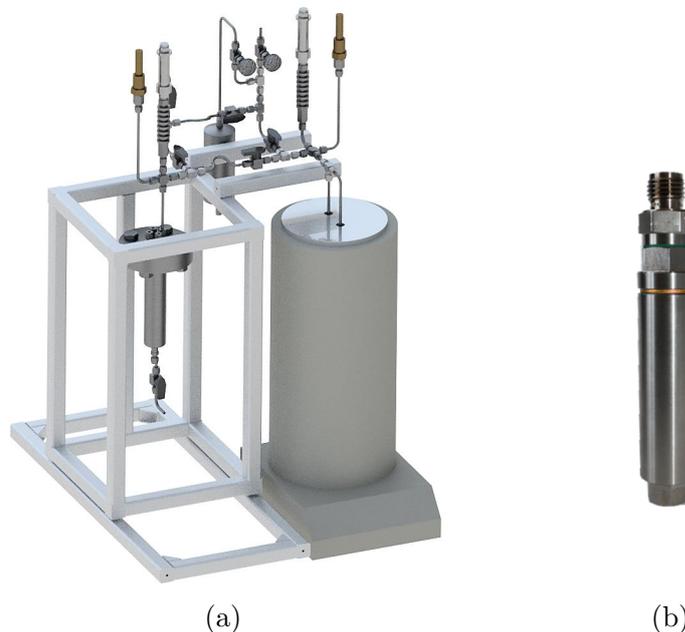


Abb. 3.1: (a) CAD-Model des Versuchsaufbaus zur Bestimmung thermodynamischer Eigenschaften von thermischen Wärmespeichermaterialien, (b) Messzelle der kalorimetrischen Untersuchungen

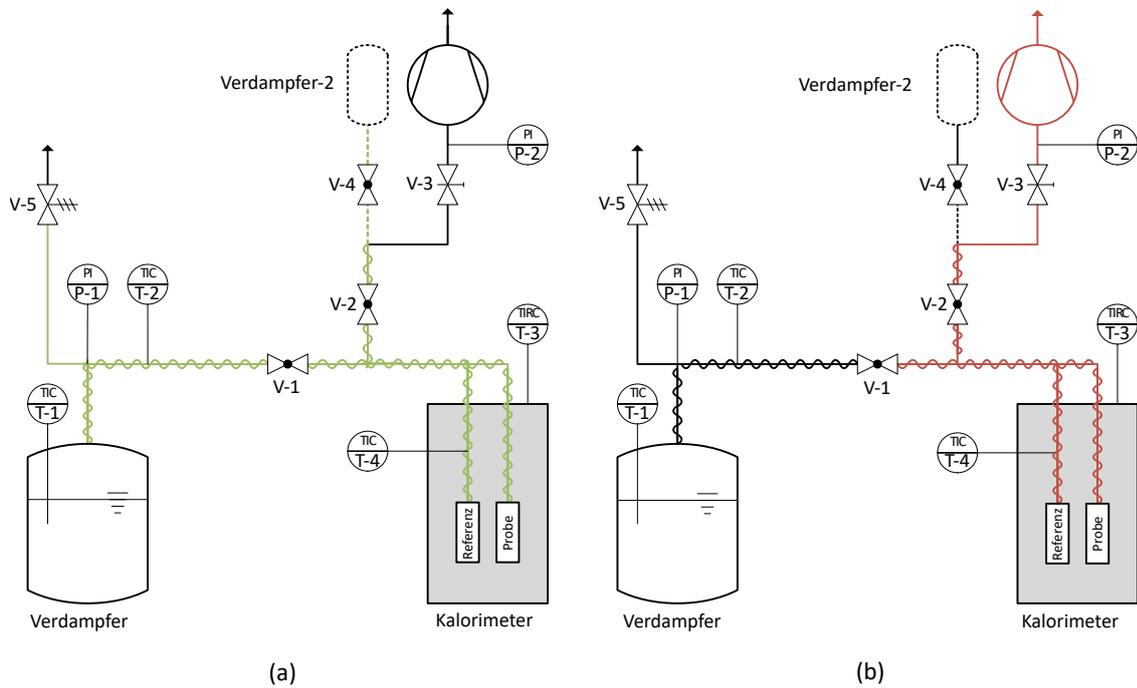


Abb. 3.2: Fließbild des experimentellen Aufbaus der kalorimetrischen Bestimmungen. (a) Dampfstrom der Hydratation (grün) und (b) der Dehydratation (rot). Die gestrichelte Linie stellt den Verlauf für Verdampfer-Temperaturen von $\vartheta_{ev} \leq 30^\circ\text{C}$ dar.

tels eines Heizbandes konstant gehalten, welches an den PID-Regler KM-RX4001 (SAF Wärmetechnik GmbH, Mörlenbach, Deutschland) angeschlossen ist. Ein Sicherheitsventil (V-5) übernimmt die auf 1.6 MPa ausgelegte Druckbegrenzung. Bei Experimenten mit einer Verdampfertemperatur von $\vartheta_{ev} \leq 30^\circ\text{C}$ wird ein anderer Verdampfer (Verdampfer-2) verwendet. Dieser wird über einen Thermostaten FE-25 ME (JULABO GmbH, Seelbach, Deutschland) auf die gewünschte Temperatur eingestellt. Die Begleitheizung der Rohre ist in zwei Abschnitte unterteilt. Ein Heizkreislauf verläuft im Bereich außerhalb des Kalorimeters (T-2), ein weiterer innerhalb (T-4). Die Aufteilung auf zwei unterschiedliche Heizkreisläufe mit einzelnen PID-Reglern TR-110 (Pohltechnic GbR, Essingen, Deutschland) ist zum einen in den unterschiedlichen Heizleistungen der verwendeten Heizdrähte begründet. Die Verwendung eines einzelnen Reglers erzeugt im Bereich des Kalorimeters zu hohe Temperaturen, während die Ventile (V-1 und V-2), sowie die Rohrleitungen nicht ausreichend erwärmt werden und sich somit Kondensat bilden kann. Zum anderen sind getrennte Heizkreisläufe erforderlich,

damit die Messzellen (Abb. 3.1b) vollständig aus dem Kalorimeter entfernt werden können. Dadurch stehen drei unterschiedliche Heizkreise zur Verfügung. Einmal kann über die Temperatur des Verdampfers der für die Reaktion erforderliche Wasserdampfpartialdruck im Bereich von 7 kPa bis 1500 kPa eingestellt werden. Weiterhin ist davon unabhängig eine Temperatur innerhalb des Kalorimeters für die Reaktion im Bereich von 30 °C bis 300 °C frei wählbar. Letztendlich kann die Beheizung der Rohrleitungen den Wasserdampf oberhalb des Taupunkts erwärmen und somit eine Kondensation an den Armaturen und in den Rohrleitungen vermeiden. Der bei einer Reaktion auftretenden Wärmestrom \dot{Q} zwischen Mess- und Referenzzelle innerhalb des Kalorimeters, sowie die Temperatur des Mantels und der Probe (T-3) wird über die Software Calisto (V1.14, SETARAM Instrumentation, Caluire, Frankreich) aufgezeichnet.

3.2 Allgemeine experimentelle Durchführung

Die Durchführung der Experimente teilt sich in mehrere Abschnitte auf. Zuerst erfolgt die Inbetriebnahme des Versuchsstandes, in der sämtliche Vorbereitungen für die nachfolgenden Messungen durchgeführt werden. Die Hydratation und Dehydratation stellen eine allgemeine Beschreibung der eigentlichen Experimente dar. Im Anschluss der Durchführung werden die analytischen Methoden der Experimente zur Bestimmung thermodynamischer Eigenschaften beschrieben.

3.2.1 Inbetriebnahme des Versuchsstands

Zu Beginn der Inbetriebnahme wird der Verdampfer mit 100 mL destilliertem Wasser gefüllt und auf eine Temperatur von $\vartheta_{\text{ev}} = 60\text{ °C}$ (T-1) erwärmt. Bei Experimenten, in denen der andere Verdampfer (Verdampfer-2) verwendet werden soll, beträgt die Temperatur $\vartheta_{\text{ev-2}} = 40\text{ °C}$. Anschließend werden die Rohre und Armaturen über die Begleitheizung auf eine Temperatur $\vartheta_{\text{th}} = 220\text{ °C}$ erwärmt, um eine Kondensation des Dampfes vollkommen zu vermeiden. Das mehrmalige Evakuieren mit geöffneten Ventilen (V-1 und V-2) durch eine Membranpumpe (MZ 2C, Vakuubrand GmbH & Co. KG, Wertheim, Deutschland) bis zum Sättigungsdampfdruck entfernt unerwünschte

Inertgase aus der Apparatur. Bei geschlossenem Ventil (V-1) wird der Verdampfer auf eine dem gewünschten Wasserdampfpartialdruck entsprechende Temperatur aufgeheizt. Bei Untersuchungen unterhalb 30 °C und der Verwendung des zweiten Verdampfers (Verdampfer-2) erfolgt das Evakuieren bei geöffneten Ventilen (V-3 und V-4) und geschlossenem Ventil (V-2). Das Probenmaterial wird in einem Zustand mit bekanntem Kristallwassergehalt in ein einseitig abgeschmolzenes Glasröhrchen eingewogen. Dieses wird mit Glaswolle als Filter verschlossen, um bei den Druckänderungen zwischen der Dehydratation und Hydratation ein Aufwirbeln des Materials zu vermeiden. Damit soll der Eintrag in die Messzelle und somit ein direkter Kontakt zwischen dem Salz, bzw. der Lösung und dem Metall zur Vermeidung von Korrosion verhindert werden. Das Probengefäß wird in die Messzelle eingesetzt und diese druckfest verschlossen. Die Referenzzelle wird in gleicher Weise ohne Untersuchungsmaterial vorbereitet. Die Zellen werden im Kalorimeter platziert und anschließend auf die gewünschte Reaktionstemperatur $\vartheta_r = 120\text{ °C}, 150\text{ °C}, 180\text{ °C}$ oder 210 °C erwärmt. Gleichzeitig wird die Apparatur bei geöffneten Ventilen (V-2 und V-3) und geschlossenem Ventil (V-1) mit einer Drehschieberpumpe (RD4, Vakuubrand GmbH & Co. KG, Wertheim, Deutschland) auf einen absoluten Druck von $p_{\text{abs}} \leq 10\text{ Pa}$ evakuiert, damit im Anschluss der Inbetriebnahme das Untersuchungsmaterial in Form des Anhydrats als definierte Phase vorliegt.

3.2.2 Hydratation

Die Inbetriebnahme des Versuchsstandes erfolgt wie beschrieben (Abschnitt 3.2.1). Für die Hydratation (Abb. 3.2a) werden zunächst alle Ventile geschlossen und anschließend über das Nadelventil (V-1) eine Verbindung zwischen Verdampfer und Kalorimeter hergestellt. Bei Verwendung des zweiten Verdampfers (Verdampfer-2) wird bei geschlossenen Ventilen (V-1 und V-3) die Verbindung über die Ventile (V-2 und V-4) zwischen Verdampfer und Kalorimeter hergestellt. Der Wasserdampfpartialdruck p_w kann während der Hydratation über den Drucktransmitter (P-1) abgelesen werden. Messungen bei einer Verdampfertemperatur von $\vartheta_{\text{ev}} \leq 30\text{ °C}$ werden mit dem zweiten Verdampfer (Verdampfer-2) durchgeführt. Die Hydratation erfolgt bei geöffneten Ventilen (V-2 und V-4) sowie geschlossenem Ventil (V-1). Die Hydratation

wird als vollständig angesehen, wenn im Kalorimeter keine sichtbare Änderung des Wärmeflusses über einen Zeitraum von mindestens 30 min stattfindet.

3.2.3 Dehydratation

Die Inbetriebnahme des Versuchstandes erfolgt wie beschrieben (Abschnitt 3.2.1). Während der Dehydratation (Abb. 3.2b) wird bei geöffneten Ventilen (V-2 und V-3) sowie geschlossenem Ventil (V-1) über eine Drehschieberpumpe der Wasserdampf entfernt. Über den Drucktransmitter (P-2) (DCP-3000, Vakuubrand GmbH & Co. KG, Wertheim, Deutschland) kann der Druck verfolgt werden. Die Dehydratation wird als vollständig angesehen, wenn im Kalorimeter keine sichtbare Änderung des Wärmeflusses über einen Zeitraum von mindestens 30 min stattfindet.

3.3 Weitere Untersuchungen

Die untersuchten Materialien wurden im Anschluss der Experimente teilweise auf Veränderungen in der Morphologie oder eine Änderung der Zusammensetzung untersucht. Die Untersuchung möglicher Veränderung der Morphologie des eingesetzten Materials erfolgte mit der Rasterelektronenmikroskopie. Eine Untersuchung der Dehydratation erfolgte durch die Raman-Spektroskopie.

3.3.1 Rasterelektronenmikroskopie

Die Proben, welche dem Versuchsaufbau im Anschluss der Messung immer im dehydratisierten Zustand entnommen wurden, sind bis zu Untersuchung in einem Exsikkator über dem Trockenmittel Silica Gel C (VWR International GmbH, Darmstadt, Deutschland) gelagert worden. Die optische Beurteilung der Proben erfolgte an dem Mikroskop TM-1000 Tabletop (Hitachi High-Tech Corporation, Tokyo, Japan) mit einer Beschleunigungsspannung von $U_{\text{acc}} = 15 \text{ kV}$. Bei einigen Aufnahmen wurde der Kontrast oder auch die Helligkeit zur bessern Wiedergabe angepasst.

3.3.2 Raman-Spektroskopie

Die spektroskopischen Untersuchungen wurden an dem Raman-Mikroskop Sentera (Bruker Optics GmbH, Ettlingen, Deutschland) durchgeführt. Gemessen wurde $\text{SrBr}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ bei einer Wellenlänge von $\nu = 532\text{ nm}$ mit einer Leistung $P = 20\text{ mW}$. Die Aufnahme der Spektren erfolgte mit einer auf eine Temperatur von -50 °C gekühlten CCD-Kamera bei 20-facher Vergrößerung, 5 s Integrationszeit und 32 Coadditionen für $\text{SrBr}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Die Erfassung der Spektren und Steuerung des Mikroskops erfolgte mittels der Software OPUS 7.5 (Bruker Optics GmbH, Ettlingen, Deutschland). Zur statistischen Absicherung wurden jeweils an mindestens fünf verschiedenen Punkten Spektren der jeweiligen Probe aufgenommen. Experimente abweichend von der Raumtemperatur wurden in einer Probenkammer THMS600-PS (Linkam Scientific Instruments Ltd., Tadworth, England) durchgeführt, welche mit einem T95 System Controller und einer LNP95 Flüssig-Stickstoff-Pumpe des gleichen Herstellers betrieben wurde. Die Einstellung von Gasfeuchtigkeit und Volumenstrom erfolgten mit dem Gasfeuchtigkeitsgenerator MHG32 (ProUmid GmbH & Co. KG, Ulm, Deutschland).

3.4 Experimente

Die experimentellen Untersuchungen sollen Ergebnisse zu der temperaturabhängigen Reaktionsenthalpie, den Phasenübergängen und der Wärmekapazität verschiedener potentieller Wärmespeicher- und Wärmetransformationsmaterialien liefern. Die durchgeführten Untersuchungen werden im Folgenden detailliert beschrieben.

3.4.1 Isotherme Bestimmung der Reaktionsenthalpie und der Phasenübergänge

Die Inbetriebnahme des Versuchsstandes zur Bestimmung der temperaturabhängigen Hydratations- und Dehydratationsenthalpie erfolgte wie in Abschnitt 3.2.1 beschrieben. Nach dem Erreichen des thermischen Gleichgewichts zwischen der Mess- und Referenzzelle wurde die Hydratation bei einem definierten Wasserdampfpartialdruck p_w und

definierter Reaktionstemperatur ϑ_r eingeleitet (s. Abschnitt 3.2.2). Bei erneutem thermischen Gleichgewicht wurde die Dehydratation bei der gleichen Reaktionstemperatur und einem Wasserdampfpartialdruck von $p_w \leq 10$ Pa gestartet. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, mehrere Messungen bei gleicher Reaktionstemperatur durchzuführen und nach jedem Zyklus Dehydratation/Hydratation den Wasserdampfpartialdruck über die Temperatur des Verdampfers schrittweise zu erhöhen. Es erfolgte gleichzeitig die Aufzeichnung der erhaltenen Wärmeströme für die Hydratation und Dehydratation. Der vollständige Zyklus wurde anhand der erhaltenen Enthalpie für die Dehydratation und Hydratation überprüft. Für den Fall eines gleich großen Betrages der Enthalpie für die Hin- und Rückreaktion kann angenommen werden, dass sich das Material im Ausgangszustand befindet. Die untersuchten Reaktionstemperaturen ϑ_r betragen je nach Material 120 °C bis 250 °C bei unterschiedlichen Wasserdampfpartialdrücken p_w (Tabelle 3.1). Nach Abschluss einer Messreihe wurde unter Vakuum mit der maximalen Kühlrate $-\beta_{\max}$ auf Umgebungstemperatur gekühlt und die Probe für den Austausch vorbereitet (Abb. 3.3).

Tabelle 3.1: Parameter der isothermen Bestimmung von Reaktionsenthalpie und der Phasenübergänge. Heizrate β , Temperatur ϑ_r , Wasserdampfpartialdruck p_w .

Messung	β K min ⁻¹	ϑ_r °C	p_w kPa
Aufheizen	0.5 – 1.0	30	< 0.01
Hydratation	0	120 – 250	1 – 500
Dehydratation	0	120 – 250	< 0.01
Abkühlen	-99.99	120 – 250	< 0.01

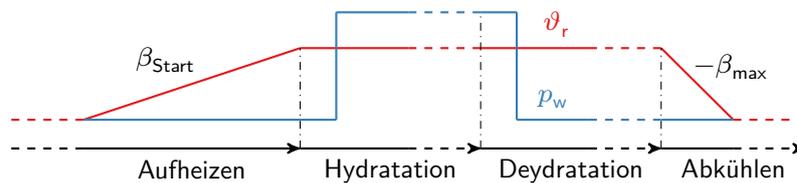


Abb. 3.3: Messprogramm der isothermen Bestimmung von Reaktionsenthalpie und Phasenübergänge. (—) Temperatur ϑ_r , (—) Wasserdampfpartialdruck p_w .

3.4.2 Isobare Bestimmung der Reaktionsenthalpie und der Phasenübergänge

Die Inbetriebnahme des Versuchsstandes erfolgte wie in Abschnitt 3.2.1 beschrieben. Nach abgeschlossener Hydratation (s. Abschnitt 3.2.2) wurde die Probe bei einer anfänglichen Reaktionstemperatur $\vartheta_{r,ini}$ von 120.0 °C bis 160.0 °C mit einer konstanten Heizrate $\beta = 0.5 \text{ K min}^{-1}$ isobar bei einem Wasserdampfpartialdruck von $p_w = 120.9 \text{ kPa}$ auf die Reaktionstemperatur $\vartheta_{r,fin} = 250.0 \text{ °C}$ erwärmt. Nach Erreichen der Temperatur $\vartheta_{r,fin}$ und einer Haltezeit zur Gleichgewichtseinstellung von $t_{eq} = 4 \text{ h}$ wurde mit einer der Heizrate betragsmäßig gleichen Kühlrate von $-\beta = 0.5 \text{ K min}^{-1}$ auf die Ausgangstemperatur $\vartheta_{r,ini}$ isobar abgekühlt (Tabelle 3.2). Im Abschluss der Messreihe wurde unter Vakuum mit der maximalen Kühlrate $-\beta_{max}$ auf Umgebungstemperatur gekühlt und die Probe für den Austausch vorbereitet (Abb. 3.4).

Tabelle 3.2: Parameter der isobaren Bestimmung von Reaktionsenthalpie und der Phasenübergänge. Heizrate β , Temperatur ϑ_r , Wasserdampfpartialdruck p_w .

Messung	β K min^{-1}	ϑ_r $^{\circ}\text{C}$	p_w kPa
Aufheizen	0.5 – 1.0	30	< 0.01
Hydratation	0	120 – 160	120.9
Messung	0.5	120 – 250	120.9
t_{eq}	0	250	120.9
Messung	-0.5	250	120.9
Dehydratation	0	120 – 160	< 0.01
Abkühlen	-99.99	120 – 250	< 0.01

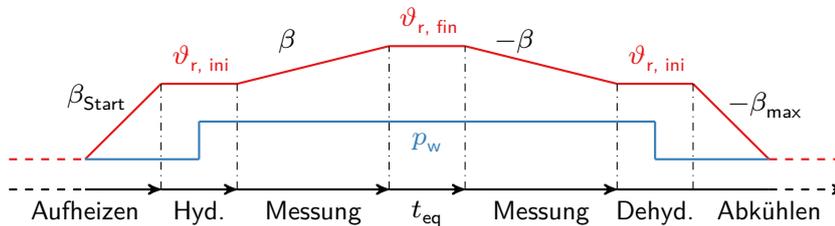


Abb. 3.4: Messprogramm der isobaren Bestimmung von Reaktionsenthalpie und Phasenübergängen. (—) Temperatur ϑ_r , (—) Wasserdampfpartialdrucks p_w .

3.4.3 Bestimmung der temperaturabhängigen Wärmekapazität

Die Inbetriebnahme des Versuchszustandes erfolgte wie in Abschnitt 3.2.1 beschrieben. Die Auswahl der Temperaturen des Verdampfers ϑ_{ev} und des Kalorimeters vor $\vartheta_{r,ini}$ und nach der Bestimmung $\vartheta_{r,fin}$ beschränkten sich auf den Bereich, indem kein Phasenübergang erfolgt und stammten aus vorherigen Untersuchungen (Abschnitt 3.4.1). Die Leermessung wurde mit einem Glasröhrchen und Glaswolle gegen eine identisch vorbereitete Referenzzelle unter einem Wasserdampfpartialdruck von $p_w = 120.9 \text{ kPa}$ durchgeführt. Die Haltezeit zwischen jedem Temperatursprung betrug $t_{eq} = 4 \text{ h}$. Die Anzahl der Stufen $n = 5$ sowie die Start- $\vartheta_{r,ini} = 160.0 \text{ °C}$ und Endtemperatur $\vartheta_{r,fin} = 220.0 \text{ °C}$ der Messung legt die Temperaturdifferenz $\Delta T_r = (\vartheta_{r,fin} - \vartheta_{r,ini}) \cdot n^{-1} = 12.0 \text{ K}$ der einzelnen Stufen fest. Die Temperaturänderung erfolgte mit einer konstanten Heizrate von $\beta = 0.3 \text{ K min}^{-1}$ (Tabelle 3.3). Im Anschluss der Leermessung wurde die Probe in das Kalorimeter eingebracht und unter den gleichen Bedingungen wie die Leermessung untersucht (Abb. 3.5).

Tabelle 3.3: Parameter zur Bestimmung der temperaturabhängigen Wärmekapazität, Wasserdampfpartialdruck p_w . Start- $\vartheta_{r,ini}$ und Endtemperatur $\vartheta_{r,fin}$, Anzahl der Stufen n , Temperaturdifferenz ΔT_r , Haltezeit t_{eq} , Heizrate β .

p_w kPa	$\vartheta_{r,ini}$ °C	$\vartheta_{r,fin}$ °C	n	ΔT_r K	t_{eq} h	β K min ⁻¹
120.9	160.0	220.0	5	12.0	3	0.3

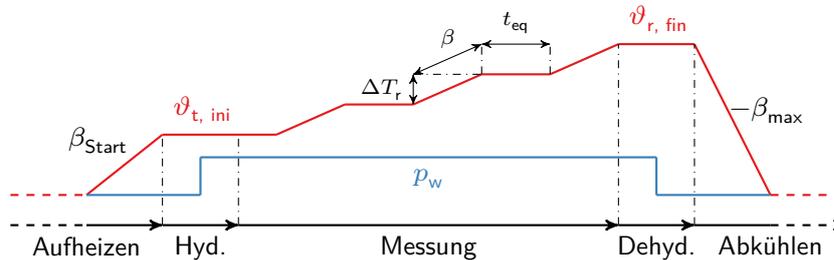


Abb. 3.5: Messprogramm zur Bestimmung der temperaturabhängigen Wärmekapazität. (—) Temperatur ϑ_r , (—) Wasserdampfpartialdrucks p_w .

3.4.4 Dampfdruckmessungen

Die Bestimmung des Dampfdrucks oberhalb einer gesättigten Lösung erfolgte in einer für höhere Drücke und Temperaturen geeigneten geschlossenen Apparatur (Abb. 3.6). Aus $\text{SrBr}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99 %, 433438) wurde eine stark übersättigte wässrige Lösung bei 90°C hergestellt, in das Probengefäß überführt und mehrfach zur Entfernung der Inertgase über das Ventil (V-1) evakuiert. Das Probengefäß wurde in einem Sandbad innerhalb eines Wärmeschrankes platziert. Der Drucksensor (P) (Serie 33 X, Keller AG, Winterthur, Schweiz) und die Armaturen wurden aufgrund der hohen Untersuchungstemperaturen außerhalb des Wärmeschrankes platziert und über eine Rohrleitung mit dem Probengefäß verbunden. Anschließend wurde der Versuchsaufbau auf die erste Untersuchungstemperatur erwärmt und für mindestens 120 min zum Ausgleich von Temperaturgradienten isotherm gehalten. Während der Messung wurde die Temperatur im Bereich von 120°C bis 210°C schrittweise um 30 K erhöht und der Gleichgewichtsdruck über den Drucktransmitter (P) sowie die Temperatur über ein Widerstandsthermometer (T) (PT-100, Klasse AA, Messungsgenauigkeit $\pm(0.1 + 0.0017 \vartheta/^\circ\text{C})$) aufgezeichnet.

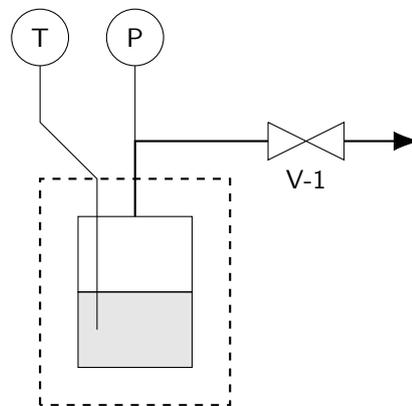


Abb. 3.6: Versuchsaufbau Dampfdruckmessung. Messzelle mit Probe (grau), Sensoren für Druck (P) und Temperatur (T), sowie beheizte Umgebung (gestrichelt).

4 Untersuchungen zum Reaktionsverlauf

Im folgenden Kapitel werden die experimentellen Untersuchungen und Versuchsaufbauten zum Umsatzverhalten und Reaktionsverlauf von Materialien zur Wärmespeicherung und Wärmetransformation dargestellt.

Der erste Abschnitt befasst sich mit den Untersuchungen in durchströmten Schüttungen. Dabei werden zuerst die Auslegung und der Aufbau des Versuchstandes, einschließlich der ausgewählten und installierten Mess- und Regeltechnik dargestellt. Anschließend werden die durchgeführten Experimente unter Verwendung eines systematischen Versuchsplans beschreiben.

Im weiteren Verlauf des Kapitels wird auf zusätzliche Untersuchungen eingegangen, welche das Umsatzverhalten während der Hydratation oder Dehydratation ergänzend beschreiben können. Dazu wird einerseits mit der in Kapitel 4 beschriebenen Apparatur der Umsatz kalorimetrisch verfolgt. Zusätzlich wird das Verhalten der Dehydratation bei unterschiedlichen Temperaturen im Stickstoffstrom mit der Raman-Spektroskopie verfolgt. Abschließend erfolgt eine morphologische Beurteilung des Untersuchungsmaterials mittels einer Korngrößenverteilung und dem mikroskopischen Vergleich vor und nach der Reaktion.

Die experimentellen Ergebnisse können einen Einblick in das Verhalten von Materialien zur Speicherung oder Transformation von Wärme geben, welche sich in einer Schüttung mit einer Masse im Bereich von Milligramm bis Gramm befinden. Damit soll insbesondere der in der Literatur kaum beachtete Untersuchungsbereich zwischen der Mikrokalorimetrie (wenige Milligramm) und einem Prototypen (Kilogramm-Maßstab) geschlossen werden.

4.1 Untersuchungen in durchströmten Schüttungen

Ziel der Untersuchung ist das Verständnis des Einflusses verschiedener Parameter auf das Umsatzverhalten während der Hydratation im Gramm-Maßstab. Dabei wird angenommen, dass die Geschwindigkeit der Hydratation innerhalb einer Schüttung durch verschiedene Größen, wie Temperatur, relative Feuchte oder Strömungsgeschwindigkeit beeinflusst werden kann. Es gelten einerseits die in der Literatur [15, 156, 157] bekannten Abhängigkeiten wie bei einzelnen Partikeln. So ist zu erwarten, dass der Einfluss steigender Gasfeuchte die Reaktion durch Erhöhung der Konzentration eines Reaktionspartners beschleunigt. Ebenso ist zu erwarten, dass eine Temperaturerhöhung einen positiven Einfluss auf die Umsatzgeschwindigkeit zeigt. Zusätzlich zu der Reaktion innerhalb der Partikel findet ein Stofftransport in den Zwischenräumen der Schüttung statt (Abschnitt 2.1.4). Erfolgt der Umsatz in den Partikeln schneller als der Stofftransport zu diesen, wirkt das limitierend auf die Umsatzgeschwindigkeit. Dieses Verhalten soll durch eine Änderung der Schütthöhe des Materials und des Volumenstroms des Gases überprüft werden. Als weiterer Parameter wird der Einfluss des Gesamtdrucks untersucht, da bei einem offenen System keine reine Wasserdampf-atmosphäre vorliegt und sich der gemessene Druck aus dem Wasserdampfpartialdruck und dem Druck des Inertgases zusammensetzt.

4.1.1 Auslegung und Aufbau des Versuchssands

Der Versuchsstand teilt sich in zwei Abschnitte auf. Zum einen regelt eine Gas- und Wasserversorgung die Volumenströme der Fluide, welche in den Verdampfer eingeleitet werden. In einem weiteren Bereich befindet sich die Messzelle. Diese ist als Doppelmantelrohr ausgelegt, wobei sich im inneren Rohr das Probenmaterial und im äußeren Rohr ein Thermoöl als Wärmeträgerfluid befindet. Erfasst werden die Temperatur T , der absolute Druck p , die relative Feuchte φ , der Volumenstrom von Stickstoff \dot{V}_{N_2} und der Massenstrom von Wasser \dot{m}_w . Anhand dieser Größen wird das Umsatzverhalten bestimmt. Die relative Feuchte φ ist dabei vom Verhältnis des Massenstroms an Wasser zum Massenstrom an Stickstoff abhängig. Die verschiedenen Ein- und Ausgangsgrößen des Versuchsaufbaus sind in Abb. 4.1 dargestellt.

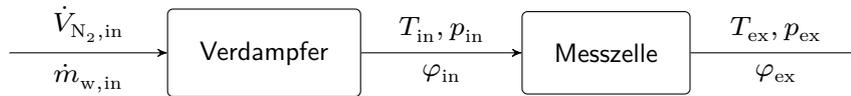


Abb. 4.1: Prinzip der Untersuchung des Reaktionsablaufs in durchströmten Schüttungen mit den gemessenen Eingangs- und Ausgangsgrößen.

4.1.2 Mess- und Regeltechnik

Die Regelung der Fluidströme in den Verdampfer erfolgt mit zwei Massendurchflussreglern, wobei für den N_2 -Gasstrom ein thermischer Massendurchflussregler (EL-FLOW Select, Bronkhorst Deutschland Nord GmbH, Kamen, Deutschland) mit einem Regelbereich von 0.2 L min^{-1} bis 10 L min^{-1} (MFC-1) und für den H_2O -Flüssigkeitsstrom ein Coriolis-Massendurchflussregler (mini CORI-FLOW, Bronkhorst Deutschland Nord GmbH, Kamen, Deutschland) mit einem Regelbereich von 4 g h^{-1} bis 200 g h^{-1} (MFC-2) zur Anwendung kommen (Abb. 4.2). Die Beheizung des Verdampfers und der Messzelle wird jeweils von den Thermostaten (SL6-1) und (SL6-2) (SL-6, JULABO GmbH, Seelbach, Deutschland) mit einer für den Temperaturbereich geeigneten Temperierflüssigkeit (Thermal HS, JULABO GmbH, Seelbach, Deutschland) übernommen. Über zwei Drucktransmitter (Serie 33 X, Keller AG, Winterthur, Schweiz) wird der Eingangsdruck p_{in} (P-1) und Ausgangsdruck p_{ex} (P-2) der Messzelle aufgezeichnet. Drei Heizbereiche werden mit einzelnen PID-Reglern (TR-110, Pohltechnic GbR, Essingen, Deutschland) betrieben, welche die Rohrbegleitheizungen auf eine konstante Temperatur halten. Dabei wird die Temperatur (T-1) so ausgewählt, dass eine Kondensation des Dampfes innerhalb der Rohrleitungen und Armaturen ausgeschlossen wird. Die Temperaturen am Eingang (T-2) und am Ausgang (T-3) der Messzelle werden entsprechend der Messtemperatur T_r eingestellt. Somit wird die Temperatur in der Umgebung der Feuchtesensoren (HMT334, Vaisala, Helsinki, Finnland) am Eingang (M-1) und am Ausgang (M-2), sowie in der Ein- und Auslaufstrecke der Messzelle möglichst konstant gehalten. Die Temperatur im Bereich der Feuchtesensoren wird gleichzeitig mit der relativen Feuchte aufgezeichnet. Im Bereich des Verdampfers wird durch ein Sicherheitsventil (V-10) der maximale Druck auf 1 MPa begrenzt. Da Untersuchungen bis zu einem absoluten Druck von 0.5 MPa geplant sind, wird das Wasser, welches mit dem Massendurchflussregler (MFC-2) in den Verdampfer

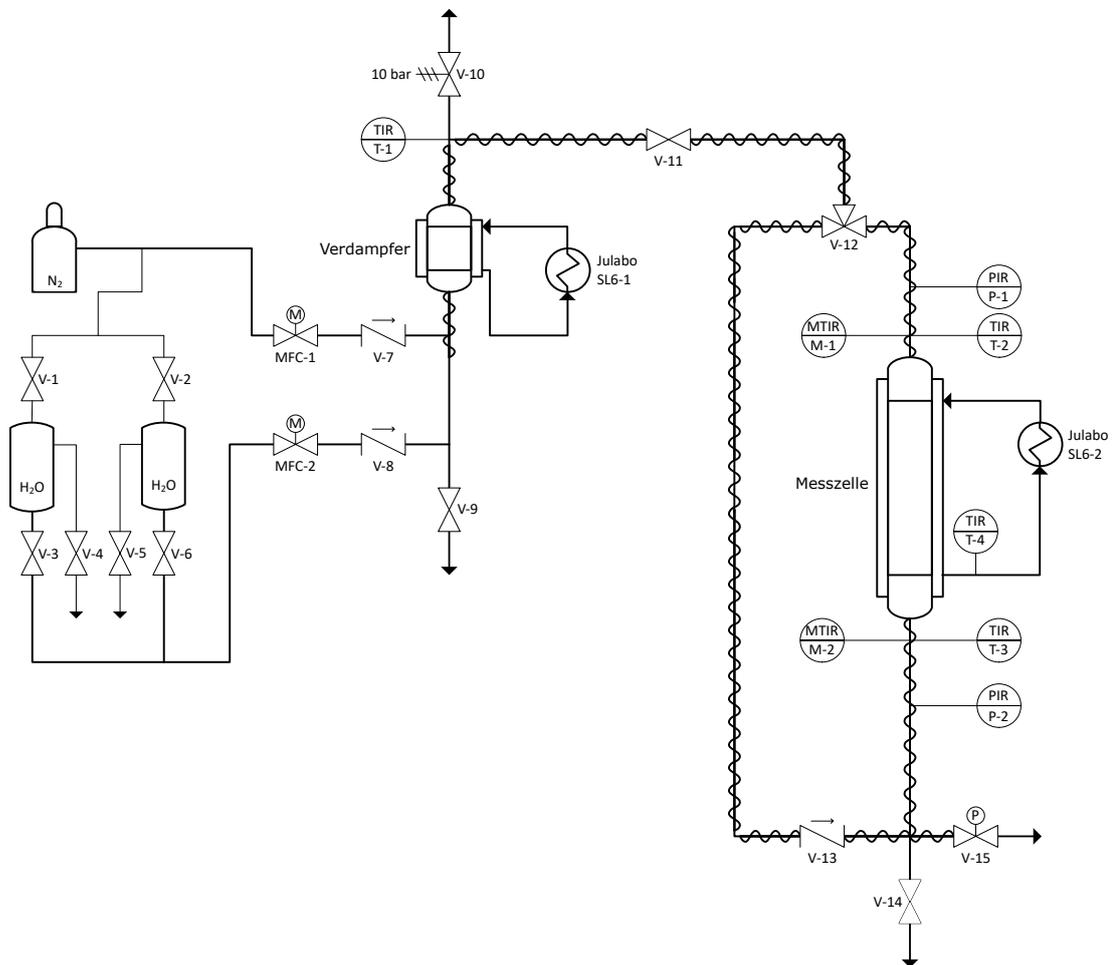


Abb. 4.2: Detailliertes RI-Fließbild des Versuchsstands zur Untersuchung des Reaktionsablaufs in durchströmten Schüttungen. Linke Seite: Gas-, Wasserversorgung und Verdampfer, rechte Seite: Reaktionszelle und Messtechnik.

dosiert wird, über ein Stickstoffpolster mit einem Vordruck von 0.7 MPa beaufschlagt. Die Druckbehälter sind redundant ausgelegt und ermöglichen einen kontinuierlichen Betrieb. Über ein 3-Wege-Ventil (V-12) kann der Gasstrom durch die Messzelle oder einen Bypass mit Rückschlagventil (V-13) geleitet werden. Der Untersuchungsdruck wird durch das Überströmventil (V-15) manuell eingestellt und kann bei Bedarf über das Ventil (V-14) schnell abgesenkt werden.

4.1.3 Messwerterfassung

Die Messwerterfassung und Steuerung erfolgt mit einer ausschließlich für diesen Versuchsstand erstellten Software, welche mit der grafischen Programmierumgebung LabVIEW (Version 2019, National Instruments, Austin, USA) entwickelt wurde. Mit dem Programm werden die Fluidströme der Massendurchflussregler, sowie die Temperatur, Pumpleistung und der Betriebszustand der Thermostate gesteuert. Weiterhin wird die relative Gasfeuchte und Temperatur der Feuchtesensoren, der Druck am Ein- und Ausgang der Messzelle sowie die Fluidströme der Massendurchflussregler mit einer Rate von 1 Hz erfasst, dargestellt und aufgezeichnet. Die Daten werden in einem universellen Format (text/csv) gespeichert und im weiteren Verlauf mit Scripten in der Programmiersprache Python [158, 159] und der Software Origin Pro (Version 2020, OriginLab Corporation, Northampton, USA) ausgewertet.

Die Datenübertragung der Drucksensoren an die Messwerterfassung erfolgt über einen RS-485-USB-Schnittstellenkonverter (K-114, Keller AG, Winterthur, Schweiz), sowie Softwarebibliotheken des gleichen Herstellers, welche in die Messwerterfassung eingebunden werden. Die Kommunikation mit den Massendurchflussreglern erfolgt ebenfalls mit einem vom Hersteller (Bronkhorst Deutschland Nord GmbH, Kamen, Deutschland) bereitgestellten Treiber. Die Anbindung erfolgt über die serielle Schnittstelle RS-232. Die Thermostate sind ebenfalls über einen Treiber des Herstellers mit der Messwerterfassung verbunden und werden über die serielle Schnittstelle RS-232 angebunden. Die Messwerte der Feuchtesensoren werden über die serielle Schnittstelle RS-232 übertragen, wobei hier die Übertragungsparameter und die gesendete Zeichenkette für diese Untersuchung zuvor definiert wurden (Anhang A.1.1, S. 125).

4.1.4 Vorbereitung des Untersuchungsmaterials

In den Untersuchungen wurde analysenreines $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%, 433438, Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland) verwendet. Dies wurde zuerst durch langsames erwärmen mit einer Heizrate von 1 K min^{-1} auf 80 °C entwässert und anschließend bis zur Massenkonstanz bei 160 °C getrocknet. Das so erhaltenen Anhydrat wurde durch

Sieben klassifiziert, erneut bis zur Massenkonzanz bei 160 °C getrocknet und anschließend bis zur Verwendung in einem Exsikkator über dem Trockenmittel Silica Gel C (VWR International GmbH, Darmstadt, Deutschland) bei Raumtemperatur gelagert. Nach der Klassifizierung und vor jeder weiteren Messung wurde der Wassergehalt gravimetrisch bestimmt.

4.1.5 Allgemeine experimentelle Durchführung

Die Untersuchungen im Versuchsstand erfolgten grundsätzlich nach dem gleichen Schema. Von dem zuvor klassifizierten Untersuchungsmaterial SrBr_2 wurde eine definierte Menge der Fraktion mit einer Größenverteilung von 0.5 mm bis 1.0 mm in die Messzelle eingefüllt. Diese wurde ober- und unterhalb der eingefüllten Probe mit Glaswolle als Filter verschlossen. Die Vorlauftemperatur des Verdampfers betrug durchgehend $\vartheta_{\text{SL6-1}} = 180.0\text{ °C}$, womit eine vollständige Verdampfung bei den zu untersuchenden absoluten Drücken p_{abs} von 200 kPa und 500 kPa sichergestellt wurde. Die Rohrleitungen wurden auf eine Temperatur von $\vartheta_{\text{B}} = 165.0\text{ °C}$ erhitzt um eine Kondensation des Dampfes zu vermeiden. Die Temperaturen der Begleitheizungen im Bereich der Messsonden für die relative Feuchte und Temperatur wurden so eingestellt, dass die Temperatur an den Sonden der Untersuchungstemperatur ϑ_{r} der Messzelle entspricht. Die entsprechenden Temperaturen wurden der Kalibration entnommen. Der Vorlauf des Thermostats SL6-2, welcher den Doppelmantel der Messkammer beheizt, wurde für die Messreihen bei der Temperatur $\vartheta_{\text{r}} = 120\text{ °C}$ auf eine Thermostat-Temperatur von $\vartheta_{\text{SL6-2}} = 121.0\text{ °C}$ und für die Messreihe bei der Temperatur $\vartheta_{\text{r}} = 150\text{ °C}$ auf $\vartheta_{\text{SL6-2}} = 151.4\text{ °C}$ eingestellt, um den Wärmeverlust der Zuleitung vom Thermostaten zu der Messzelle zu kompensieren. Die Rohrleitungen, Armaturen und das Probenmaterial wurden bis zur Temperaturkonstanz aufgeheizt und anschließend mindestens 120 min zum Ausgleich von Temperaturgradienten vor Beginn der Messung gewartet. Der Aufheizvorgang erfolge unter einem konstanten Volumenstrom von Stickstoff $\dot{V}_{\text{N}_2} = 3\text{ L min}^{-1}$ und dem gewählten absoluten Druck p_{abs} . Während des Vorgangs wurden die beiden redundanten Wasserbehälter zu Beginn der Messung vollständig und im Betrieb bei Bedarf einzeln nachgefüllt.

Zu Beginn der Messung wurde die Datenaufnahme der Messwerterfassung gestartet

und bei einem Volumenstrom von Stickstoff \dot{V}_{N_2} aus dem Versuchsplan eine Basislinie über einen Zeitraum von mindestens 10 min aufgenommen. Anschließend wurde der Massenstrom für Wasser \dot{m}_w nach dem Versuchsplan eingestellt und somit die Hydratation gestartet. Die Messung wurde beendet, nachdem sich die relative Feuchte am Eingang und Ausgang wieder im Gleichgewicht befanden. Die Dehydratation erfolgte immer bei einer Vorlauf Temperatur von $\vartheta_{SL6-2} = 180.0^\circ\text{C}$ unter dem identischen Volumenstrom für Stickstoff, der schon während der Hydratation eingestellt wurde. Der Ausgleich der relativen Luftfeuchte am Eingang und Ausgang beendete die Messung. Anschließend wurde anhand des Versuchsplans ein neuer Messpunkt ausgewählt.

Zwischen den einzelnen Messreihen bei den absoluten Drücken von $p_{\text{abs}} = 200 \text{ kPa}$ und $p_{\text{abs}} = 500 \text{ kPa}$ war es erforderlich das Überströmventil zu tauschen. Dabei wurde der Anlagendruck auf Umgebungsdruck abgesenkt, was gleichzeitig mit einer Änderung der Feuchte und Temperatur verbunden war. Zur Vermeidung von Kondensation während des Austauschs wurde die Versuchsanlage zuvor mit Stickstoff gespült und das Probenmaterial vollständig dehydratisiert.

4.1.6 Abhängigkeit der relative Feuchte vom Massenstrom

Für die spätere Einstellungen der Untersuchungsbedingungen und Auswertung der Messdaten wird die relative Feuchte am Eingang des Messbereichs φ_{in} in Abhängigkeit vom Massenstrom des Wassers \dot{m}_w in den Verdampfer aufgezeichnet. Die Kalibrierung erfolgt bei der Temperatur $\vartheta_r = 120^\circ\text{C}$ mit einem Gesamtdruck von $p_{\text{abs}} = 200 \text{ kPa}$ und 500 kPa , sowie bei der Temperatur $\vartheta_r = 150^\circ\text{C}$ bei $p_{\text{abs}} = 500 \text{ kPa}$ jeweils mit N_2 -Volumenströmen \dot{V}_{N_2} bei 3 L min^{-1} , 5 L min^{-1} und 7 L min^{-1} .

Die Apparatur wurde auf die gewünschte Reaktionstemperatur ϑ_r erwärmt und für mindestens eine Stunde mit Stickstoff bei dem zu untersuchenden Volumenstrom \dot{V}_{N_2} gespült. Nachdem sich eine konstante Temperatur und Feuchte φ_{in} am Eingang der Messkammer eingestellt hat, wurde der Massenstrom an Wasser \dot{m}_w schrittweise erhöht und jeweils mindestens 30 min gehalten. Der Mittelwert der relativen Feuchte über einen Zeitraum von mindestens 15 min, der Massenstrom und die Temperaturen der Begleitheizungen im Bereich der Sensoren wurden notiert.

4.1.7 Versuchsplan zur Untersuchung des Umsatzverhaltens

Die allgemeine experimentelle Durchführung der Untersuchung unterschiedlicher Parameter auf das Umsatzverhalten während der Hydratation erfolgte wie zuvor in Abschnitt 4.1.5 beschrieben. Die aufgezeichneten Parameter der Untersuchung waren der Volumenstrom des Trägergases $\dot{V}_{\text{N}_2, \text{in}}$, der Massenstrom Wasser $\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}, \text{in}}$, der absolute Druck $p_{\text{in/ex}}$, die relative Feuchte $\varphi_{\text{in/ex}}$, die Temperaturen im Bereich der Feuchtesensoren $T_{\text{in/ex}}$ und die Einwaage des Untersuchungsmaterials m . Der Versuchsplan ist in Tabelle 4.1 dargestellt.

Der Massenstrom Wasser m_w wurde der Kalibrierung in Abschnitt 4.1.6 entnommen. Die Temperatur der Begleitheizung (T-1) betrug durchgehend 165 °C. Bei einer Temperatur der Messzelle von $\vartheta_r = 120$ °C wurde für die Begleitheizung (T-2) eine Temperatur von 130 °C und für (T-3) 128 °C eingestellt. Bei einer Messtemperatur von $\vartheta_r = 150$ °C betrug die Temperatur der Begleitheizung (T-2) 170 °C und für (T-3) 161 °C.

Im Anschluss der Untersuchung wurde das Versuchsmaterial der Messzelle entnommen und bis zu Untersuchung in einem Exsikkator über Trockenmittel Silica Gel C (VWR International GmbH, Darmstadt, Deutschland) bei Raumtemperatur gelagert.

Tabelle 4.1: Versuchsplan zur Untersuchung des Reaktionsverlaufs mit Temperatur der Messzelle ϑ_r , dem absoluten Druck p_{abs} , dem Volumenstrom Trägergas \dot{V}_{N_2} und der verschiedenen Einwaagen m_1 bis m_3 des Untersuchungsmaterials SrBr_2 .

ϑ_r °C	p_{abs} kPa	L min^{-1}	\dot{V}_{N_2} L min^{-1}	L min^{-1}	φ_{in} —	—	m_1 g	m_2 g	m_3 g
120	200	3	5	7	0.1	0.2	14.98	37.22	51.28
120	500	3	5	7	0.1	0.2	14.98	37.22	51.28
150	500	3	5	7	0.1	0.2	14.98	37.22	51.28

4.2 Weitere Untersuchungen zum Umsatzverhalten

Ergänzend zu den Messungen in der durchströmten Schüttung wurden weitere Untersuchungen durchgeführt, deren experimenteller Ablauf im Folgenden beschrieben wird.

4.2.1 Untersuchungen der Dehydratation mittels Ramanspektroskopie

Ziel der Untersuchungen ist die spektroskopische Verfolgung der Umwandlung zwischen den Phasen. Aus dem zeitlichen Verlauf der Dehydratation kann auf den Umsatzverlauf während der Dehydratationsreaktion geschlossen werden.

Die spektroskopischen Untersuchungen wurden an dem Raman-Mikroskop Senterra (Bruker Optics GmbH, Ettlingen, Deutschland) bei einer Wellenlänge von 532 nm mit einer Laserleistung von 20 mW durchgeführt. Die Aufnahme der Spektren von $\text{SrBr}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ erfolgte mit 10-facher Vergrößerung, 5 s Integrationszeit und 32 Coadditionen, für $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ mit 10-facher Vergrößerung, 5 s Integrationszeit und 8 Coadditionen. Die Erfassung der Spektren und Steuerung des Mikroskops wurde mittels der Software OPUS 7.5 (Bruker Optics GmbH, Ettlingen, Deutschland) durchgeführt. Experimente abweichend von der Raumtemperatur wurden in der Probenkammer THMS600-PS (Linkam Scientific Instruments Ltd., Tadworth, England) durchgeführt, welche mit einem T95 System Controller und einer LNP95 Flüssig-Stickstoff-Pumpe des gleichen Herstellers betrieben wurde. Die Einstellungen von Gasfeuchtigkeit und Volumenstrom (500 mL min^{-1}) erfolgten mit dem Gasfeuchtigkeitsgenerator MHG32 (ProUmid GmbH & Co. KG, Ulm, Deutschland). Mittels der Software des Raman-Mikroskops wurden programmatisch in regelmäßigen zeitlichen Abständen Spektren aufgenommen.

4.2.2 Beurteilung der Morphologie

Die Proben wurden dem Versuchsaufbau im Anschluss der Messung immer im dehydratisierten Zustand entnommen und bis zur Untersuchung in einem Exsikkator über

Trockenmittel Silica Gel C (VWR International GmbH, Darmstadt, Deutschland) bei Raumtemperatur gelagert. Die optische Beurteilung der Proben erfolgte an dem Mikroskop TM-1000 Tabletop (Hitachi High-Tech Corporation, Tokyo, Japan) mit einer Beschleunigungsspannung von $U_{\text{acc}} = 15 \text{ kV}$. Einige Aufnahmen erforderten eine Anpassung von Kontrast oder auch Helligkeit zur bessern Wiedergabe. Die Bestimmung der Korngrößenverteilung erfolgte durch eine Sieblinie mit einer Maschenweite von $50 \mu\text{m}$, $100 \mu\text{m}$, $250 \mu\text{m}$, $500 \mu\text{m}$ und $1000 \mu\text{m}$.

5 Ergebnisse und Diskussion

Die gewählte Methodik zur Beschreibung thermochemischer Wärmespeicher- und Wärmetransformationsmaterialien gliedert sich in zwei Teile. Einerseits wurden unterschiedliche Materialien in Bezug auf ihre thermodynamischen Eigenschaften, wie die stattfindenden Phasenübergänge und den daraus resultierenden Reaktionsenthalpien, untersucht. Dazu wurden $\text{SrBr}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ und $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ausgewählt, welche in der Literatur als vielversprechende Materialien vorgestellt wurden und eine Anwendung oberhalb einer Reaktionstemperatur von 100°C erlauben.

Zum anderen ist bei Verbindungen, welche zur thermochemischen Speicherung oder Transformation von Wärme eingesetzt werden sollen, nicht nur der Gleichgewichtszustand von Interesse, sondern ebenfalls die Dauer bis dieser erreicht wird. Für eine Anwendung bedeutet dies, dass die gewünschte Wärmeerzeugung möglichst zeitnah und mit ausreichender Geschwindigkeit nach dem Start der Reaktion erfolgen soll. Daher ist im zweiten Teil dieser Arbeit der Reaktionsverlauf und das Umsatzverhalten von $\text{SrBr}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ unter Variation verschiedener Parameter untersucht worden. Ziel der Untersuchungen ist die experimentelle Bestimmung des Einflusses verschiedener Parameter auf den zeitlichen Verlauf des Umsatzes während der Hydratation.

Die für eine Hydratation bei erhöhten Temperaturen erforderlichen Wasserdampfpartialdrücke überschreiten häufig 100 kPa . Die experimentellen Untersuchungen und die entsprechenden Herausforderungen in den notwendigen Anpassungen der Versuchsaufbauten wurden in Kapitel 3 und Kapitel 4 ausführlich beschrieben. Die Ergebnisse der Untersuchungen zu den thermodynamischen Eigenschaften, sowie zum Reaktionsverlauf und Umsatzverhalten potenzieller Wärmespeicher- und Wärmetransformationsmaterialien werden in den folgenden Abschnitten auf Basis der theoretischen Grundlagen aus Kapitel 2 detailliert dargestellt und die Ergebnisse diskutiert.

5.1 Reaktionsenthalpie und Phasenübergänge

Eine der relevantesten Größen thermochemischer Speichermaterialien ist die Reaktionsenthalpie. Erst die genaue Kenntnis über den Einfluss der Reaktionstemperatur auf die entstehende Wärme ermöglicht einen direkten Vergleich der Leistungsfähigkeit verschiedener Materialien. Ziel der Untersuchungen ist die experimentelle Bestimmung der temperaturabhängigen Reaktionsenthalpie und der Phasenübergänge, welche für die Wärmeproduktion entscheidend sind.

Einige Salze bilden bei bestimmten Wasserdampfpartialdrücken eine Lösung (Deliquescenz). Dieser Phasenübergang von fest nach flüssig ist für eine Gas-Feststoff-Reaktion insofern limitierend, da er eine Änderung des Aggregatzustandes des Materials hervorruft. Im Allgemeinen ist dieses Verhalten nicht erwünscht. Für den Fall einer Lösungsbildung wird dieser Phasenübergang ebenfalls bestimmt.

Aus den Daten der Phasenübergänge werden experimentelle Phasendiagramme erstellt, mit der vorhandenen Literatur verglichen und diskutiert. Die Phasendiagramme definieren den Anwendungsbereich eines untersuchten Materials beim möglichen Einsatz in einem Wärmespeicher- oder Wärmetransformationsverfahren. Dabei gibt der Verlauf der Phasengrenze zwischen den unterschiedlichen Hydratphasen den Wasserdampfpartialdruck an, der für eine Hydratation mindestens erforderlich ist. Die Grenze zwischen fester und flüssiger Phase spiegelt dabei den Wasserdampfpartialdruck wieder, bei dem eine Änderung des Aggregatzustandes hervorgerufen wird.

Aus dem Verlauf der kalorimetrischen Bestimmung können somit bis zu drei Ergebnisse erhalten werden:

1. die temperaturabhängige Reaktionsenthalpie $\Delta_r H$ der Hydratation und Dehydratation,
2. der Wasserdampfpartialdruck in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur, welcher den Phasenübergang zwischen den unterschiedlichen Hydratphasen ermöglicht und
3. der Beginn der Deliquescenz und somit die Änderung des Aggregatzustandes des Materials.

5.1.1 Strontiumbromid

Die in den vier Versuchsreihen bei Reaktionstemperaturen ϑ_r von 120 °C, 150 °C, 180 °C und 210 °C erhaltenen Reaktionsenthalpien für das System $\text{SrBr}_2\text{-H}_2\text{O}$ sind über den eingestellten Wasserdampfpartialdruck in Abb. 5.1 dargestellt. Zusätzlich ist für die entsprechende Temperatur, die aus thermodynamischen Daten [72] berechnete und mit der Wärmekapazität korrigierte Reaktionsenthalpie dargestellt.

Jede der Messreihen bei Temperaturen von 120 °C bis 210 °C zeigt zwei signifikante Änderungen der Reaktionsenthalpie. Die erste Änderung der Enthalpie erfolgt durch

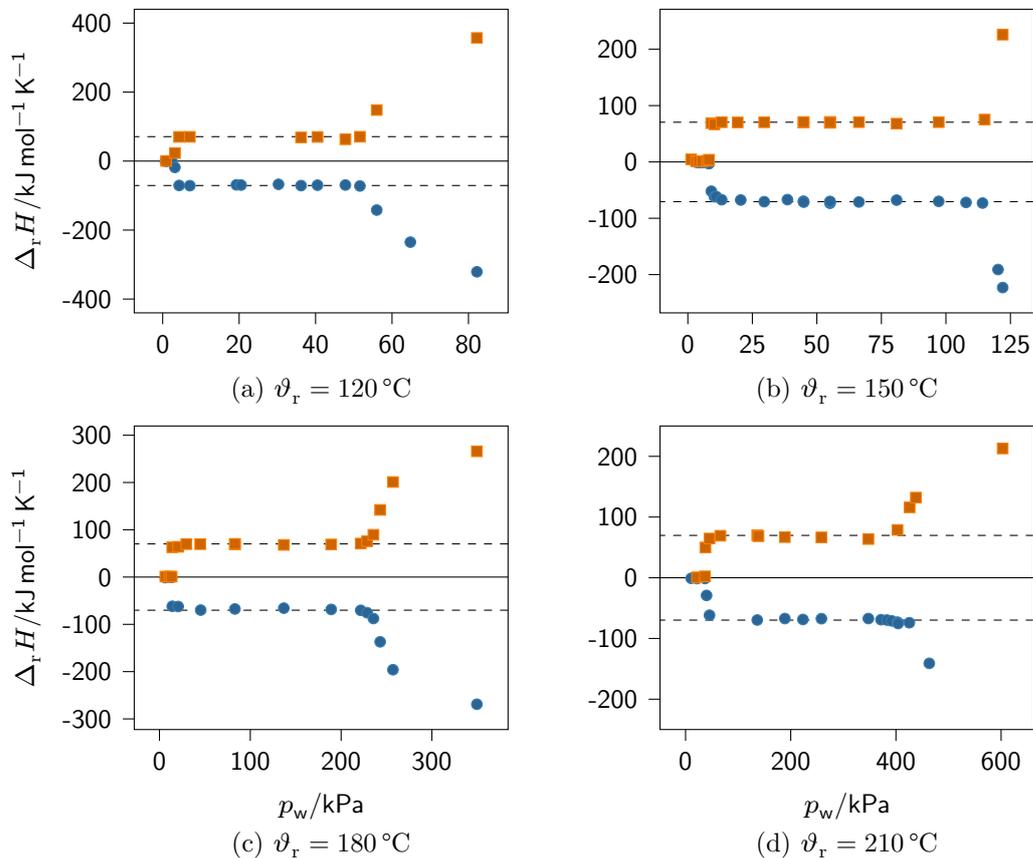


Abb. 5.1: Abhängigkeit der Hydratations- (●) und Dehydratationsenthalpie (■) $\Delta_r H$ ($\text{SrBr}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SrBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) vom Wasserdampfpartialdruck p_w bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen ϑ_r . Ergänzend die aus thermodynamischen Daten berechnete Reaktionsenthalpie (---) [72] (Messwerte s. Tabelle A.4, S. 130).

den Phasenübergang der unterschiedlichen Hydratphasen. Die zweite Änderung zeigt den Beginn der Lösungsbildung (Deliqueszenz). In diesem Fall setzt sich die bestimmte Enthalpie aus der Kondensationsenthalpie, sowie der Lösungs- und Verdünnungsenthalpie zusammen, welche mit sinkender Konzentration abnimmt. Dies erklärt den degressiven Verlauf der Reaktionsenthalpien in Abhängigkeit vom Wasserdampfpartialdruck. Für den Fall, dass eine Lösung vorliegt, wird das Wasser durch Absenken des Wasserdampfpartialdrucks entfernt. Die Enthalpie der Verdunstung wird als Wärme der Umgebung entzogen und äußert sich in einem positiven (endothermen) Ergebnis der gemessenen Reaktionsenthalpie.

Bei niedrigen Wasserdampfpartialdrücken erfolgt keine chemische Reaktion des Materials mit dem Wasserdampf. Dieser Bereich wird als Basislinie definiert. Der Grund für dieses Vorgehen ist, dass die gemessene geringe Enthalpie mit hoher Wahrscheinlichkeit ausschließlich von der Physisorption des Wassers an der Oberfläche und in den Poren und Rissen des Kristalls stammt. Ebenso können während der Hydratation und Dehydratation, aufgrund der Änderung in der Kristallstruktur und den damit verbunden inneren Spannungen, Risse im Ausgangsmaterial gebildet werden. Diese können ebenfalls die Oberfläche erhöhen oder bei geringen Querschnitten Kapillarkondensation begünstigen. Ein Zerbrechen der Partikel ist aufgrund der beschriebenen Vorgänge ebenfalls möglich, welches die Sorption an der Oberfläche erhöht, da diese mit abnehmender Partikelgröße zunimmt. Um diesen Effekt zu eliminieren wird eine Basislinie gebildet, welche von allen Messwerten abgezogen wird. Die Festlegung der Phasenübergänge erfolgt durch Bestimmung des Dampfdrucks p_w vor und zu Beginn der Änderung der Enthalpie. Der absolute Fehler $\pm|\Delta p/2|$ ergibt sich aus der halben Differenz der beiden Messpunkte. Die Reaktionsenthalpie wird als Mittelwert der Messungen innerhalb des Plateaus zwischen den Übergängen erhalten.

Die Hydratation vom Anhydrat zum Monohydrat erfolgt bei einer Temperatur ϑ_r von 120 °C bei (2.8 ± 0.4) kPa. Erwartungsgemäß verschiebt sich der Phasenübergang mit steigender Temperatur zu höheren Wasserdampfpartialdrücken. Für Temperaturen ϑ_r von 150 °C, 180 °C und 210 °C wurde der Phasenübergang bei (7.8 ± 0.4) kPa, (13.8 ± 0.4) kPa und (38.4 ± 1.5) kPa identifiziert. Der Beginn der Lösungsbildung zeigt ein ähnliches Verhalten, allerdings steigt die Enthalpie im Vergleich zur Hydratation nicht sprunghaft an. Der Beginn der Lösungsbildung

erfolgt bei Reaktionstemperaturen ϑ_r von 120 °C, 150 °C, 180 °C und 210 °C bei (53.8 ± 2.2) kPa, (118.1 ± 3.9) kPa, (224.8 ± 3.2) kPa und (359.7 ± 12.1) kPa (Tabelle 5.1). Für die Reaktionsenthalpien während der Hydratation bei Temperaturen ϑ_r von 120 °C, 150 °C, 180 °C und 210 °C wurden Werte von (-70.0 ± 0.4) kJ mol⁻¹, (-69.3 ± 0.4) kJ mol⁻¹, (-68.6 ± 0.6) kJ mol⁻¹ und (-67.4 ± 0.4) kJ mol⁻¹ bestimmt. Die Dehydratationsenthalpie beträgt bei einem Wasserdampfpartialdruck von $p_{\text{ws}} \leq 100$ Pa und den gleichen Temperaturen ϑ_r (69.9 ± 0.2) kJ mol⁻¹, (69.1 ± 0.4) kJ mol⁻¹, (68.6 ± 0.4) kJ mol⁻¹ und (67.4 ± 0.7) kJ mol⁻¹. Die Messungen zeigen das erwartete Verhalten, da im Rahmen der Messungenauigkeit die Beträge der Hydratations- und Dehydratationsenthalpie gleich große Werte annehmen.

Die berechneten Reaktionsenthalpien stimmen nur in erster Näherung mit den experimentellen Daten überein. Bei der genaueren Betrachtung wird die mit steigender Temperatur zunehmende Abweichung deutlich. Werden die absoluten Beträge der Hydratations- und Dehydratationsenthalpie in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt, zeigt sich der Einfluss der Wärmekapazität, welche ihrerseits von der Temperatur abhängt (Abb. 5.2).

Die berechneten Werte sind bereits mit den temperaturabhängigen Wärmekapazitäten der Produkte und Edukte korrigiert, jedoch ist diese für SrBr₂ · H₂O nur als Konstante in der Literatur zugänglich [71, 160, 161]. Aus der Bestimmung der temperaturabhängigen Reaktionsenthalpie können zwei wichtige Ergebnisse abgeleitet werden. Zum einen ist der Fehler, der bei steigender Temperatur durch eine Berechnung aus den

Tabelle 5.1: Phasengrenzen für SrBr₂ · n H₂O im Temperaturbereich von 120 °C bis 210 °C. Wasserdampfpartialdrücke vor p_l und zu Beginn p_h des Phasenübergangs, Mittelwert des Wasserdampfpartialdrucks \bar{p} und absolute Abweichung $\pm|\Delta p/2|$.

ϑ_r °C	0-1				1-(1)			
	p_l kPa	p_h kPa	\bar{p} kPa	$\pm \Delta p/2 $ kPa	p_l kPa	p_h kPa	\bar{p} kPa	$\pm \Delta p/2 $ kPa
120.0	2.4	3.2	2.8	0.4	51.6	56.0	53.8	2.2
150.0	7.4	8.2	7.8	0.4	114.2	122.0	118.1	3.9
180.0	13.4	14.1	13.8	0.3	221.6	228.0	224.8	3.2
210.0	36.9	39.9	38.4	1.5	347.6	341.7	359.7	12.1

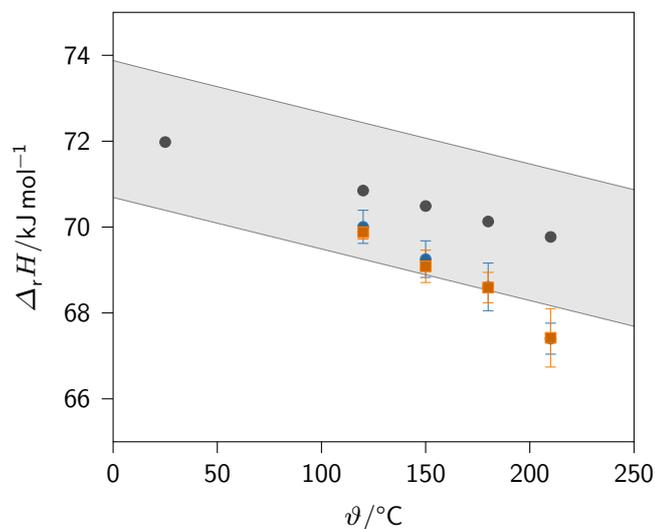


Abb. 5.2: Einfluss der Temperatur auf den Absolutwert der experimentell bestimmten Hydratations- (●) und Dehydratationsenthalpie (■) von Strontiumbromid ($\text{SrBr}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SrBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) im Vergleich zu der aus thermodynamischen Daten [72] berechneten Reaktionsenthalpie (●), Fehler der berechneten Werte von $\pm 1.59 \text{ kJ mol}^{-1}$ (■).

Standardbildungsenthalpie erhalten wird, nicht mehr zu vernachlässigen und führt zu einer systematischen Abweichung in der Beurteilung und dem Vergleich der Leistungsfähigkeit verschiedener Materialien. Zum anderen ist in diesem Fall der Fehler der experimentellen Bestimmung kleiner als der einer Berechnung durch thermodynamische Daten [161]. Der Fehler ist in Abb. 5.2 als graue Fläche dargestellt (Tabelle A.7, S. 140). Wagman et al. [161] geben einen Fehler ihrer tabellierten Daten mit 8 bis 80 Einheiten der letzten Stelle an. Die Standardreaktionsenthalpie ergibt aus der Berechnung mit einer Variation von ± 8 Einheiten der letzten Stelle einen absolutem Wert von $(71.98 \pm 1.59) \text{ kJ mol}^{-1}$. Eine Extrapolation der experimentellen Werte zu niedrigeren Temperaturen steht zusätzlich in guter Übereinstimmung mit der in der Literatur anerkannten Standardreaktionsenthalpie.

Anhand der experimentell bestimmten Phasenübergänge ist es möglich ein Phasendiagramm zu erstellen, welches mit den experimentellen Daten von Collins und Menzies [68], sowie mit den aus thermodynamischen Daten [72] berechneten Gleichgewichten ergänzt wird (Abb. 5.3). Ebenso wie bei der Bestimmung der Reaktionsenthalpie zeigen auch die experimentell ermittelten Phasengrenzen ein, von der vereinfachten Berech-

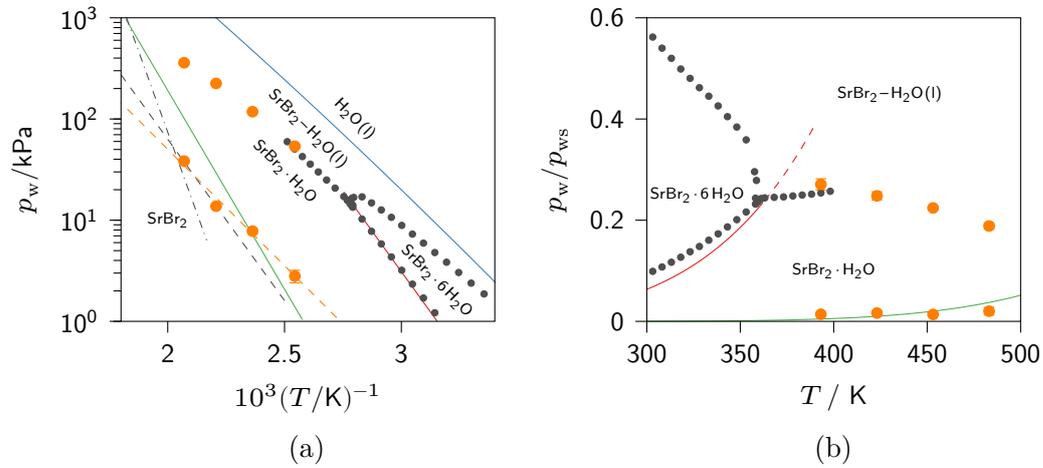


Abb. 5.3: Phasendiagramme für das System SrBr₂-H₂O. Sättigungsdampfdruck von Wasser (—), Phasengrenzen aus Dampfdruckdaten von Collins und Menzies [68] (•), aus thermodynamischen Daten [72] berechnete Phasenübergänge der Hydratstufen 1-0 (—) und 6-1 (—), die experimentell bestimmten Werte (•) mit linearer Ausgleichsfunktion, (---), die Ausgleichsfunktionen der Dehydratation (---) und Hydratation (---) von Stengler et al. [99].

nung ausgehend, abweichendes Verhalten. Dieses ist ebenfalls durch den Einfluss der temperaturabhängigen Wärmekapazität auf die Reaktionsenthalpie zurückzuführen. Die Verwendung von konstanten Reaktionsenthalpien ergibt im van't-Hoff-Diagramm Geraden, welche nicht den realen Verlauf wiedergeben. Von besonderem Interesse ist die Phasengrenze zwischen der festen Phase des Monohydrats und der Lösung. Bei der in der Literatur üblichen Berechnung der Phasengrenzen anhand der Standardreaktionsenthalpie und -entropie und dem daraus temperaturabhängigen Gleichgewichtsdruck wird diese Phasengrenze nicht erfasst. Diese Phasengrenze ist allerdings von immenser Bedeutung in der Anwendung, da sie die maximale einsetzbare relative Feuchte oder den höchsten Wasserdampfpartialdruck definiert. Für das System SrBr₂-H₂O verläuft diese Phasengrenze bei den in Tabelle 5.1 angegebenen Wasserdampfpartialdrücken und einer relativen Feuchte zwischen 19 % und 27 % im untersuchten Temperaturbereich von 120 °C bis 210 °C.

5.1.1.1 Dampfdruckmessungen

Zusätzlich zur kalorimetrischen Bestimmung des Phasengleichgewichts Feststoff-Lösung wurde der Dampfdruck über einer Salzlösung in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt (s. Abschnitt 3.4.4). Die Ergebnisse der Messungen sind in Abb. 5.4 zusammengefasst und in Tabelle 5.2 ergänzend zu den kalorimetrischen Bestimmungen, sowie den aus thermodynamischen Daten [72] berechneten Werten und den Dampfdruckdaten von Collins und Menzies [68] aufgetragen.

Die experimentell bestimmten Dampfdrücke bei einer Temperatur von 100 °C bis 180 °C zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Daten von Collins und Menzies [68] sowie dem experimentell aus kalorimetrischen Messungen bestimmten Phasenübergang. Oberhalb einer Reaktionstemperatur von 180 °C zeigen die gemessenen Dampfdrücke eine zunehmende Abweichung von den zuvor bestimmten Daten und liegen systematisch bei höheren Werten. Eine Erklärung für dieses Verhalten kann mit der stark zunehmenden Löslichkeit bei steigender Temperatur begründet werden. So ist es möglich, dass sich der ursprünglich vorhandene Bodenkörper vollständig

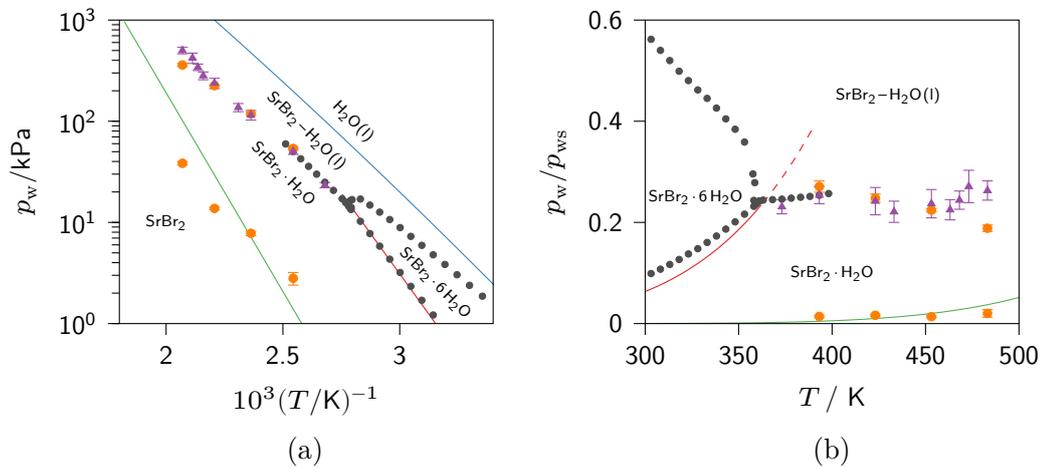


Abb. 5.4: Dampfdruckmessungen für das System SrBr₂-H₂O. Sättigungsdampfdruck von Wasser (—), Phasengrenzen aus Dampfdruckdaten von Collins und Menzies [68] (●), aus thermodynamischen Daten [72] berechnete Phasenübergänge der Hydratstufen 1-0 (—) und 6-1 (—), sowie kalorimetrisch (●) und mit Dampfdruckmessungen (▲) bestimmte Werte.

Tabelle 5.2: Ergebnisse der Dampfdruckmessungen. ϑ Temperatur, p_w gemessener Druck, $p_{w, \text{err}}$ absoluter Fehler des Drucks, p_w/p_{ws} relative Feuchte und $(p_w/p_{ws})_{\text{err}}$ absoluter Fehler der relativen Feuchte.

ϑ °C	p_w kPa	$p_{w, \text{err}}$ kPa	p_w/p_{ws}	$(p_w/p_{ws})_{\text{err}}$
100	23.4	1.4	0.231	0.014
120	50.4	3.4	0.254	0.017
150	115.3	12.7	0.242	0.027
160	136.9	12.7	0.221	0.021
180	238.0	27.8	0.237	0.028
190	281.9	24.9	0.225	0.020
195	342.0	25.0	0.244	0.018
200	421.9	49.4	0.271	0.032
210	500.9	36.8	0.263	0.019

aufföst und eine Lösung unbekannter Konzentration bildet, die nicht mehr gesättigt ist. Mit steigender Temperatur steigt somit ebenfalls der Dampfdruck der ungesättigten Lösung. Verglichen mit der kalorimetrischen Bestimmung ist hier eine deutliche Abweichung vom erwarteten Verhalten durch die wahrscheinliche Lösungsbildung zu erkennen. Zusätzlich ist der Fehler der einzelnen Messungen ebenfalls größer. Eine Beobachtung der Lösung war in diesem, aufgrund der Druckfestigkeit, aus Metall gefertigten Versuchsaufbau nicht möglich. Eine höhere Konzentration der Ausgangslösung war praktisch nicht umsetzbar, da bei diesen Experimenten bereits eine bei 90 °C sehr stark übersättigte Suspension verwendet wurde.

Mit der kalorimetrischen Bestimmung der Phasengleichgewichte ist allerdings eine sehr zuverlässige, präzise und reproduzierbare Methode zur Bestimmung von Phasengleichgewichten und Reaktionsenthalpien entwickelt worden. Daher wurde die Methode der direkten Dampfdruckbestimmung über Salzlösungen bei hohen Temperaturen in den nachfolgenden Untersuchungen aufgrund der größeren Streuungen der Ergebnisse im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.

5.1.2 Calciumoxalat

Als weiteres Material wurde Calciumoxalat wie zuvor beschrieben untersucht. Gérard et al. [115] bestimmten die Standardreaktionsenthalpie zu $(65.7 \pm 3.8) \text{ kJ mol}^{-1}$, Shimizu und Taniguchi [116] veröffentlichten einen Wert von $(69.5 \pm 0.8) \text{ kJ mol}^{-1}$. Der von Nerád et al. [117] publizierte Wert beträgt $(69.8 \pm 3.0) \text{ kJ mol}^{-1}$, Sádovská und Wolf [119] geben einen Wert von $(66.5 \pm 0.2) \text{ kJ mol}^{-1}$ an, während der berechnete Wert aus thermodynamischen Daten von Wagman et al. [72] bei 72.4 kJ mol^{-1} liegt. Die Auswertung der Messungen erfolgte analog der vorher beschriebenen Methode beim Strontiumbromid aus der Änderung der Reaktionsenthalpie in Abhängigkeit des Wasserdampfpartialdrucks (Abb. 5.5). Die Hydratation und Dehydratation von Calciumoxalat zeigt über dem untersuchten Temperatur- und Druckbereich eine stabile Reaktionsenthalpie und ein reversibles Verhalten. Die Phasenübergänge werden für die untersuchten Temperaturen von 120°C , 150°C , 180°C und 210°C bei Wasserdampfpartialdrücken von $(0.8 \pm 0.1) \text{ kPa}$, $(4.0 \pm 2.7) \text{ kPa}$, $(11.3 \pm 3.7) \text{ kPa}$ und $(38.5 \pm 6.9) \text{ kPa}$ bestimmt. Eine Deliqueszenz kann nicht erkannt werden, was aufgrund der äußerst geringen Löslichkeit des Calciumoxalats zu erwarten war. In Tabelle 5.3 findet sich eine detaillierte Darstellung der Ergebnisse. Die Bestimmung der Reaktionsenthalpie aus den Mittelwerten der Plateaus konnte aufgrund der nicht erkennbaren Deliqueszenz und der guten Reproduzierbarkeit der einzelnen Messungen mit hoher Präzision erfolgen (Abb. 5.6). Die Wärmekapazität des Calciumoxalat-Anhydrats ist in der Literatur nicht bekannt. Daher ist es nicht möglich die temperaturabhängige Reaktionsenthalpie aus der Standardreaktionsenthalpie zu berechnen. Die Reaktionsenthalpien wurden für die Hydratation

Tabelle 5.3: Phasengrenzen für $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ im Temperaturbereich von 120°C bis 210°C . Wasserdampfpartialdrücke vor p_l und zu Beginn p_h des Phasenübergangs, Mittelwert des Wasserdampfpartialdrucks \bar{p} und absolute Abweichung $\pm|\Delta p/2|$.

ϑ_r $^\circ\text{C}$	p_l kPa	p_h kPa	\bar{p} kPa	$\pm \Delta p/2 $ kPa
120.0	0.7	0.9	0.8	0.1
150.0	1.3	6.7	4.0	2.7
180.0	7.6	14.9	11.3	3.7
210.0	31.6	45.4	38.5	6.9

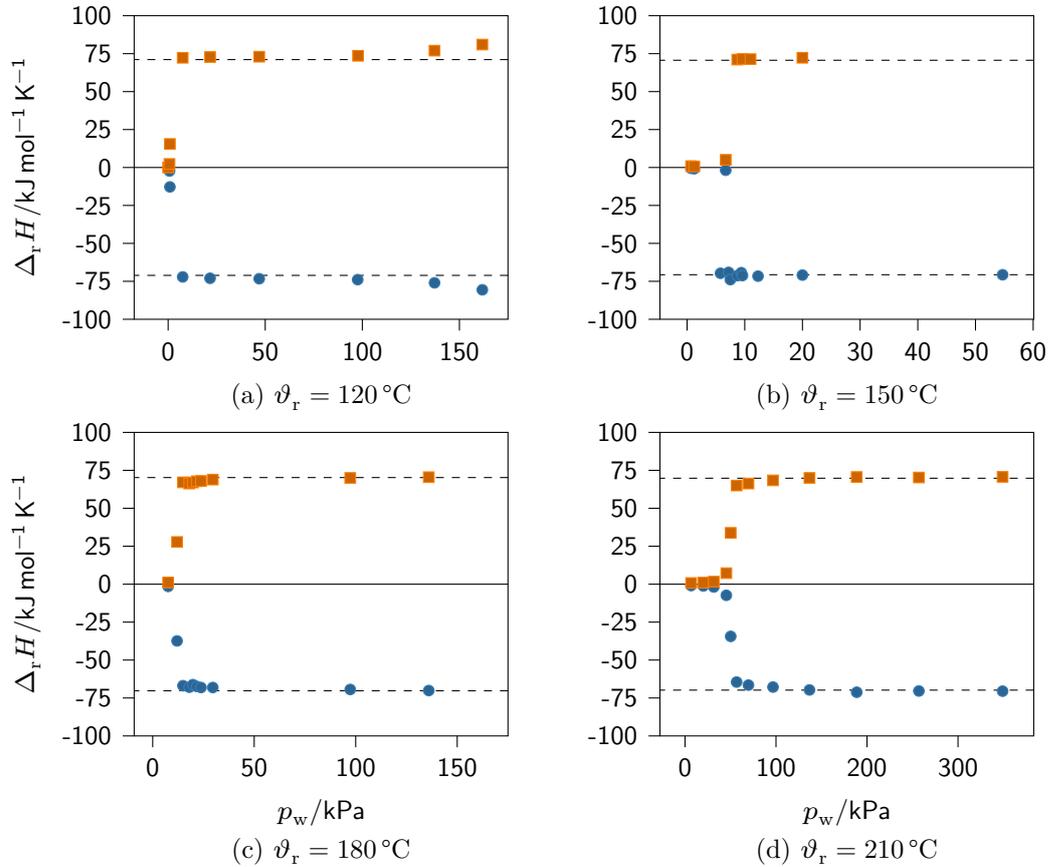


Abb. 5.5: Abhängigkeit der Hydratationsenthalpie (●) und Dehydratationsenthalpie (■) ($\text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) vom Wasserdampfpartialdruck p_w bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen ϑ_r . Ergänzend die aus thermodynamischen Daten berechnete Reaktionsenthalpie (---) [72] (Messwerte s. Tabelle A.5 ??).

bei Temperaturen ϑ_r von 120°C , 150°C , 180°C und 210°C zu $(-70.8 \pm 0.4) \text{ kJ mol}^{-1}$, $(-70.1 \pm 0.3) \text{ kJ mol}^{-1}$, $(-69.0 \pm 0.5) \text{ kJ mol}^{-1}$ und $(-68.0 \pm 0.6) \text{ kJ mol}^{-1}$ bestimmt. Die Dehydratationsenthalpie beträgt bei einem Wasserdampfpartialdruck von $p_{\text{ws}} \leq 100 \text{ Pa}$ und den gleichen Temperaturen ϑ_r $(70.6 \pm 0.3) \text{ kJ mol}^{-1}$, $(69.9 \pm 0.2) \text{ kJ mol}^{-1}$, $(68.7 \pm 0.5) \text{ kJ mol}^{-1}$ und $(67.2 \pm 0.5) \text{ kJ mol}^{-1}$. Die Berechnung der Gleichgewichtslinien erfolgte mit den thermodynamischen Daten von Wagman et al. [72], Gérard et al. [115], sowie Shimzu und Taniguchi [116] (Abb. 5.7).

Die Messungen zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den ebenfalls experimentell bestimmten Daten von Gérard et al., sowie Shimzu und Taniguchi. Wie schon zuvor

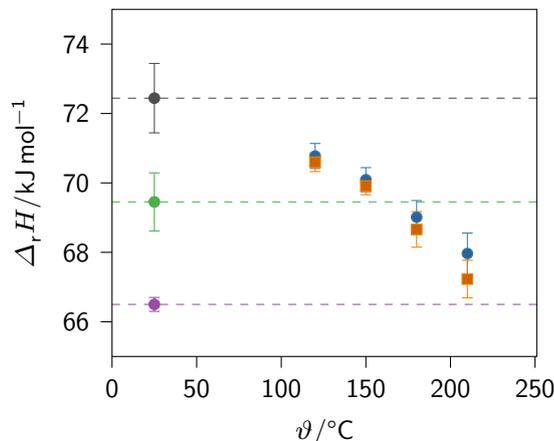


Abb. 5.6: Einfluss der Temperatur auf den Absolutwert der experimentell bestimmten Hydratations- (●) und Dehydratationsenthalpie (■) von Calciumoxalat ($\text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) im Vergleich Wagman et al. [72] (●), Shimzu und Taniguchi [116] (●) und Sádovská und Wolf [119] (●).

für Strontiumbromid diskutiert, führt die Verwendung der Standardreaktionsenthalpie und -entropie und anschließender Extrapolation zu höheren Temperaturen zu deutlichen Abweichungen, welche bei den angestrebten Reaktionstemperaturen nicht mehr vernachlässigt werden können.

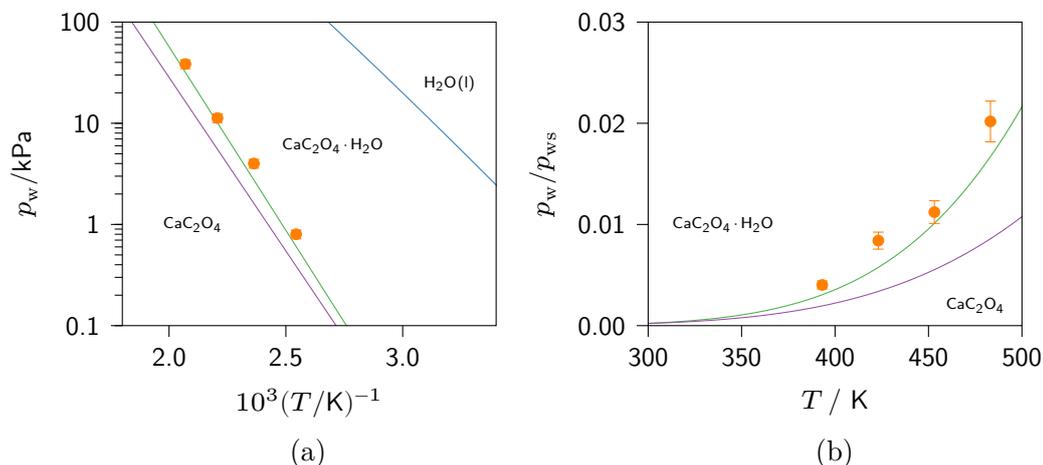


Abb. 5.7: Phasendiagramme für das System $\text{CaC}_2\text{O}_4\text{--H}_2\text{O}$, mit der Phasengrenze von Wasser (—), den berechneten Gleichgewichten mit Daten von Gérard et al. [115] (—) und Shimzu und Taniguchi [116] (—), sowie den experimentell bestimmten Gleichgewichten (●).

5.1.3 Parascholzit

Als weiteres potentiell Material [140] wurde Parascholzit bei Wasserdampfpartialdrücken oberhalb 100 kPa zur Wärmespeicherung und -transformation untersucht. Die experimentelle Durchführung erfolgte wie zuvor beschrieben. Bereits bei einem Wasserdampfpartialdruck von $p_w = 50$ kPa wurde bei den vier untersuchten Temperaturen das Material hydratisiert (Abb. 5.8). Bei einer Temperatur von 120°C wurde das Monohydrat bis zu einem Wasserdampfpartialdruck von 143 kPa erfolgreich hydratisiert. Mit steigendem Partialdruck konnte bei den Temperaturen von 150°C und 180°C die

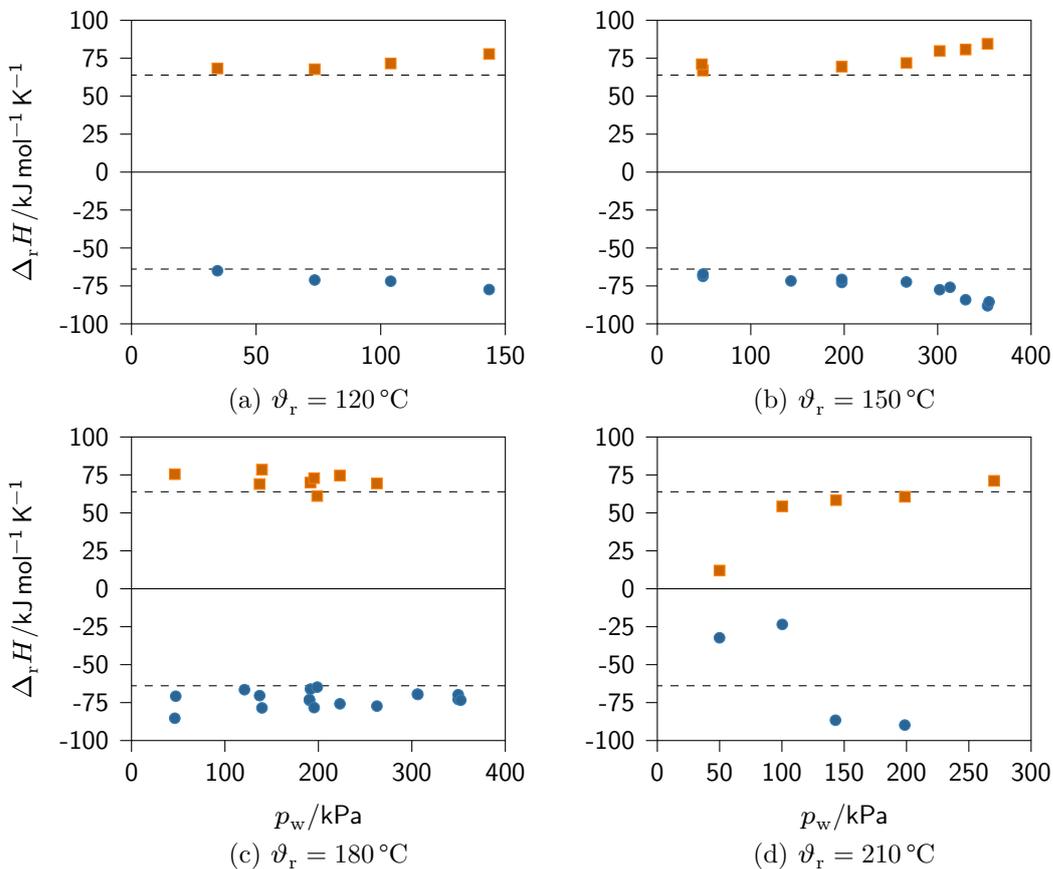


Abb. 5.8: Abhängigkeit der Hydratationsenthalpie (●) und Dehydratationsenthalpie (■) $\Delta_r H$ ($\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) vom Wasserdampfpartialdruck p_w bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen ϑ_r . Ergänzend die Reaktionsenthalpie von $\Delta_r H = 63.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ (---) [140] (Messwerte s. Tabelle A.6 S. 136).

erwartete Reaktionsenthalpie von $\Delta_r H = 63.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ [140] bestätigt werden. Ab einem Druck von 360 kPa bei 150 °C und 470 kPa bei 180 °C wurde ein sprunghafter Anstieg der Hydratations- und Dehydratationsenthalpie festgestellt. Das ungeklärte Verhalten führte zu hohen Enthalpien, welche nicht mit einer Lösungsbildung erklärt werden können.

Zur genaueren Beschreibung des Verhaltens und um den Arbeitsbereich als Wärmetransformationsmaterial in einem Druckbereich oberhalb von 100 kPa genauer definieren zu können, wurde eine andere Herangehensweise gewählt. Die bisher isotherm durchgeführten Messungen wurden durch isobare Messungen ergänzt. Dabei wurde das Material bei unterschiedlichen konstanten Wasserdampfpartialdrücken mit einer konstanten Rate erwärmt und anschließend wieder gekühlt (s. Abschnitt 3.4.2). Das Ziel der Experimente ist die Bestimmung der Hydratations- und Dehydratationstemperatur bei einem konstanten Wasserdampfpartialdruck. Die ermittelten Temperaturen der Phasenübergänge entsprechen den Gleichgewichtstemperaturen bei dem eingestellten Dampfdruck. Die geringe Heizrate von 0.2 K min^{-1} ermöglicht eine gute Gleichgewichtseinstellung zwischen Probe und Umgebung. Bei Wasserdampfdrücken von 47.5 kPa, 120.9 kPa, 143.4 kPa, 169.2 kPa und 198.7 kPa (Tabelle 5.4) wurden für die Dehydration Gleichgewichtstemperaturen von 448.8 K, 496.7 K, 502.0 K, 506.0 K und 511.3 K erhalten. Die Hydratation bei Wasserdampfdrücken von 120.9 kPa, 143.4 kPa, 169.2 kPa und 198.7 kPa ergab Gleichgewichtstemperaturen von 487.0 K, 493.2 K, 495.4 K und 500.6 K (Abb. 5.9).

Tabelle 5.4: Gleichgewichtstemperaturen für die Hydrations- und Dehydratationsreaktion von $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ im Druckbereich von 50 kPa bis 200 kPa.

p_{dehyd} kPa	T_{dehyd} K	p_{hyd} kPa	T_{hyd} K
47.5	448.8		
120.9	496.7	120.9	487.0
143.4	502.0	143.4	493.2
169.7	506.0	169.2	495.4
198.7	511.3	198.7	500.6

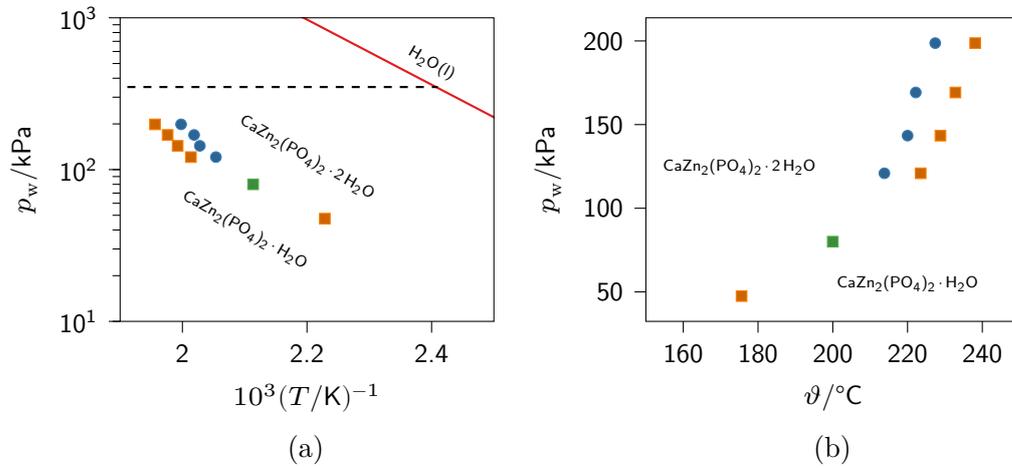


Abb. 5.9: Phasendiagramme für das System Parascholzit-H₂O, $(CaZn_2(PO_4)_2 \cdot H_2O + H_2O \rightleftharpoons CaZn_2(PO_4)_2 \cdot 2H_2O)$. Hydratation (●), Dehydratation (■), Dampfdruckkurve Wasser (—), Afflerbach et al. [140] (■), max. anwendbarer Druck (---)

Aufgrund der isobaren Betriebsweise des Kalorimeters zeigt sich erwartungsgemäß eine Hysterese zwischen den Gleichgewichtstemperaturen der Hydratations- und Dehydratationsreaktion. Die Messwerte wurden mit einem Wert von Afflerbach et al. [140] für die Dehydratation bei 80 kPa und einer Onsettemperatur von 200 °C ergänzt. Die gemessenen Werte stehen in guter Korrelation zueinander und zeigen den Verlauf der Phasengrenze zwischen dem Mono- und Dihydrat des Parascholzits. Limitierend bleibt allerdings der zuvor diskutierte maximale Wasserdampfpartialdruck von 350 kPa, welcher als gestrichelte Linie dargestellt ist.

5.1.4 Bewertung der Reaktionsenthalpie und der Phasenübergänge

In den vorangegangenen Abschnitten wurde die Bestimmung der Reaktionsenthalpie und der Phasenübergänge von drei vielversprechenden Materialien zur Speicherung oder Aufwertung von Wärme diskutiert. Der Fokus der Untersuchungen lag bei einer Untersuchungstemperatur oberhalb von 120 °C.

Aus den Messreihen bei Temperaturen von 120 °C bis 210 °C konnten aus der Reaktionsenthalpie in Abhängigkeit vom Wasserdampfpartialdruck sowohl die Phasenübergänge, als auch die temperaturabhängigen Reaktionsenthalpien für die Systeme $\text{SrBr}_2\text{-H}_2\text{O}$ und $\text{CaC}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}$ erfolgreich bestimmt werden. Zur Untersuchung im erhöhten Temperatur- und Druckbereich wurde ein kommerzielles Kalorimeter modifiziert. Mit diesem Versuchsaufbau war es möglich, die in der Literatur für den angestrebten Temperaturbereich nicht vorhandenen thermodynamischen Daten zu bestimmen und die Phasendiagramme erstmalig für den Einsatz der Materialien in einer thermochemischen Wärmepumpe oder Wärmespeicher im erhöhten Temperaturbereich zu ergänzen. Zusätzlich wurde für das System $\text{SrBr}_2\text{-H}_2\text{O}$ der Beginn der Lösungsbildung im Untersuchungsbereich festgelegt. Für ein weiteres System $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2\text{-H}_2\text{O}$ wurden ebenfalls erfolgreich die Parameter für eine Anwendung bis zu 240 °C bestimmt.

Der in dieser Arbeit entwickelte Versuchsaufbau und die vorgestellte Methode liefern Ergebnisse, die bisher auf anderem Wege nicht erreichbar waren. Diese Ergebnisse sind allerdings für eine Beurteilung über den Anwendungsbereich und die Leistungsfähigkeit von Materialien in einer Anwendung zwingend erforderlich. Eine einfache Extrapolation der Reaktionsenthalpie zu höheren Temperaturen im Untersuchungsbereich führt zu einem nicht zu vernachlässigenden Fehler. Insbesondere die Bestimmung der Lösungsbildung wird bei der vereinfachten Berechnung mit Gleichung (2-16) vernachlässigt. Die Kenntnis über eine mögliche Deliquescenz und der damit verbundene maximal anwendbare Dampfdruck ist unerlässlich für eine Anwendung mit einer Gas-Feststoff-Reaktion. Die vorgestellte Untersuchungsmethode im erhöhten Druck- und Temperaturbereich ist auf andere Materialsysteme übertragbar. Somit können insbesondere Materialien weitergehend untersucht werden, welche bisher aufgrund von zu niedrigen Wasserdampfpartialdrücken keine Reaktion zeigten und daher in Screening-Experimenten ausgeschlossen wurden.

5.2 Temperaturabhängige Wärmekapazität

Neben der Bestimmung der temperaturabhängigen Reaktionsenthalpie wurde ebenfalls die temperaturabhängige Wärmekapazität untersucht (Abschnitt 3.4.3). Das Probenmaterial liegt nach dem Aufheizvorgang unter Vakuum als Anhydrat vor. Die vollständige Hydratation zum Monohydrat wurde anhand der gemessenen Reaktionsenthalpie überprüft. Die erhaltene temperaturabhängige Wärmekapazität ist in Abb. 5.10 für die Verbindungen $\text{SrBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dargestellt. Die Ergebnisse für $\text{SrBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ liegen deutlich unter dem erwarteten Wert von $120.9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [72]. Die Messwerte für $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zeigen bis zu einer Temperatur von 190°C eine gute Übereinstimmung mit dem von Latimer et al. [120] angegebenen Wert von $159.98 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, während Chase [71] eine Wärmekapazität von $152.4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bei 299.78 K angibt. Bei einer Temperatur von 190°C ändert sich in beiden Messungen die Steigung im Verlauf der temperaturabhängigen Wärmekapazität. Eine Änderung der Steigung kann ebenfalls bei einem Phasenübergang auftreten, der aber aufgrund der Ergebnisse vorheriger Messungen und den daraus erstellten experimentellen Phasendiagrammen (Abb. 5.3 und 5.7) in diesem Temperaturbereich ausgeschlossen werden kann. Sämtliche Messungen wurden dreifach ausgeführt und sind insbesondere beim $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in sehr guter Übereinstimmung zueinander.

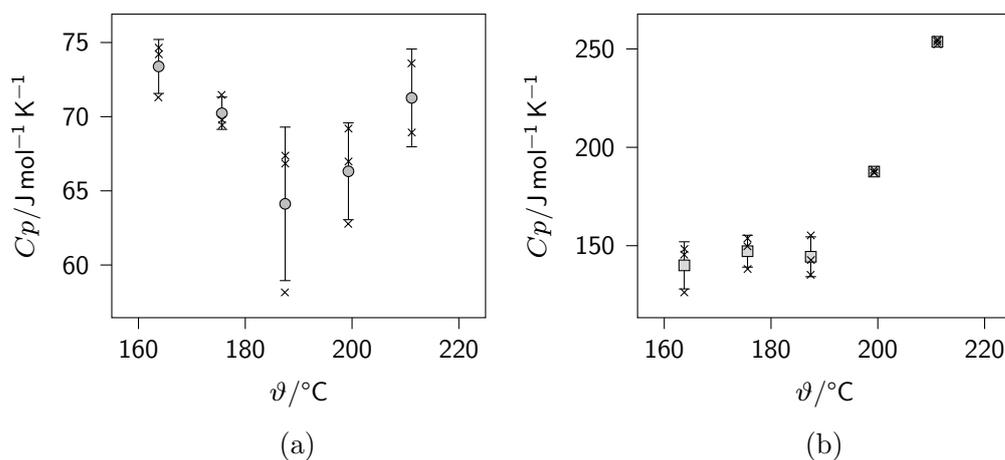


Abb. 5.10: Experimentelle Bestimmung der Wärmekapazitäten. (\times) Messwerte, (\circ) $\text{SrBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und (\square) $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, mit der einfachen Standardabweichung als Fehler (Messwerte s. Tabelle A.8, S. 140).

Eine wiederholte Leermessung am Ende der Messreihe konnte den Effekt des Anstiegs der Wärmekapazitäten bei höheren Temperaturen nicht bestätigen. Daher wurde ein systematischer Fehler aufgrund des Versuchsaufbaus ausgeschlossen. Aufgrund des ungeklärten Verhaltens, sind die Ergebnisse der Messungen nicht plausibel und werden für eine weitere Auswertung nicht verwendet. Daher wird ein weiterer Weg zur Bestimmung der temperaturabhängigen Wärmekapazität gewählt.

Allgemein gilt für eine temperaturabhängige Wärmekapazität C_p Gleichung (5-1).

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (5-1)$$

Mit Hilfe einer Ausgleichsfunktion der zuvor experimentell bestimmten temperaturabhängigen Reaktionsenthalpie kann die Differenz der Wärmekapazitäten ΔC_p in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur mit Gleichung (5-2) erhalten werden.

$$\Delta C_p = \frac{\Delta_r H(T_2) - \Delta_r H(T_1)}{T_2 - T_1} \quad (5-2)$$

Anhand der so bestimmten Differenz der Wärmekapazitäten, sowie der temperaturabhängigen Wärmekapazität von H_2O und $SrBr_2$, ist es möglich, die temperaturabhängige Wärmekapazität von $SrBr_2 \cdot H_2O$ getrennt für die Hydratation und Dehydratation zu berechnen.

$$\text{Hydratation : } C_p(SrBr_2 \cdot H_2O) = (C_p(H_2O) + C_p(SrBr_2)) + \Delta C_p \quad (5-3)$$

$$\text{Dehydratation : } C_p(SrBr_2 \cdot H_2O) = (C_p(H_2O) + C_p(SrBr_2)) - \Delta C_p \quad (5-4)$$

Die Auswertung erfolgt für die Hydratation und Dehydratation zunächst getrennt, damit Rundungsfehler während der Berechnung minimiert werden. Die experimentell bestimmten Reaktionsenthalpien der Hydratation und Dehydratation bei den Temperaturen von 120 °C, 150 °C und 210 °C werden mit der quadratischen Funktion in Gleichung (5-5) angenähert.

$$\Delta_r H = a + bT + cT^2 \quad (5-5)$$

Die Funktionen sind mit den Messwerten in Abb. 5.11 für die Hydratation und Dehydratation dargestellt. Ergänzend wird die aus thermodynamischen Daten [72] berechnete Standardreaktionsenthalpie als weiterer Datenpunkt mit aufgenommen. Die Messwerte bei 180 °C werden nicht berücksichtigt. Eine Extrapolation deutlich über das Intervall der Messwerte hinaus ist nur begrenzt zuverlässig, was durch das Vertrauensintervall mit einer Sicherheit von 95 % in Abb. 5.11 deutlich wird. Die Differenz der Wärmekapazitäten ΔC_p aus den Ausgleichsfunktionen wird mit Gleichung (5-2) bestimmt.

Dworkin und Bredig [67] berichten einen Wert von $87.4 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ für die Wärmekapazität von SrBr_2 , während Wagman et al. [72] einen Wert von $75.35 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ notieren, welcher allgemein in der Literatur verwendet wird. Die Wärmekapazitäten von SrBr_2 und H_2O werden in den NIST-JANAF Tabellen von Chase [71] als Shomate-Polynom (Gleichung (5-6)) angegeben, wobei für Wasser der Gültigkeitsbereich erst ab 500 K beginnt.

$$C_p = a + bt + ct^2 + dt^3 + \frac{e}{t^2} \quad \text{mit } t = \frac{T}{1000} \quad (5-6)$$

Das Polynom für SrBr_2 basiert weitestgehend auf den Messwerten von Taylor und

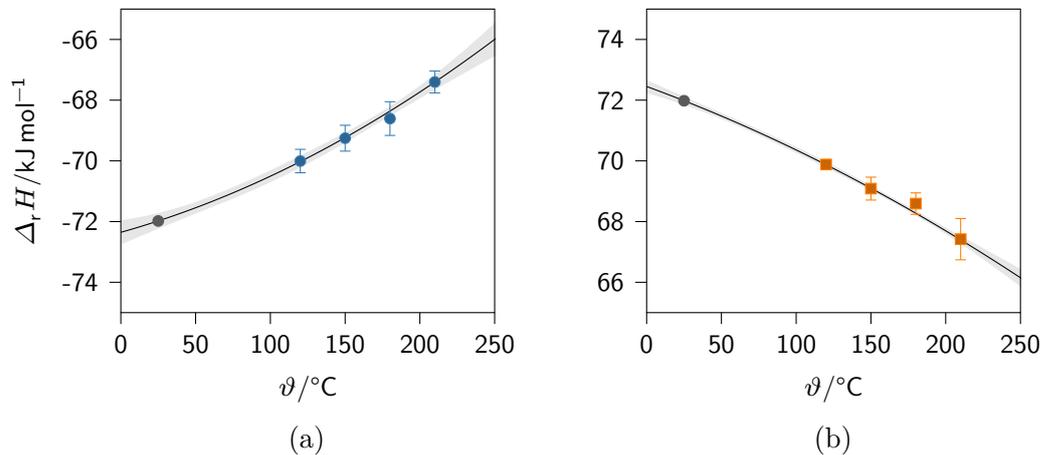


Abb. 5.11: Ausgleichsfunktion der Messwerte der Reaktionsenthalpie $\Delta_r H$ zur Bestimmung der temperaturabhängigen Wärmekapazität. (●) Hydratation. (■) Dehydratation und (—) Ausgleichsfunktion. Aus (●) thermodynamischen Daten [72] berechneter Wert, (■) Konfidenzintervall (95 %)

Smith [70]. Wagner und Pruß [162] geben die in der Literatur allgemein verwendete Formulierung (IAPWS-95, *International Association for the Properties of Water and Steam*) der temperaturabhängigen Wärmekapazität von Wasser an. Mit diesen Daten, sowie den Gleichungen (5-3) und (5-4) werden die temperaturabhängigen Wärmekapazitäten der Hydratation und Dehydratation für $\text{SrBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ getrennt berechnet und in Abb. 5.12a dargestellt.

Mit der, aus den experimentellen Reaktionsenthalpien $\Delta_r H$ (Abb. 5.2, S. 70) bestimmten, temperaturabhängigen Wärmekapazität C_p von $\text{SrBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sowie den aus der Literatur erhältlichen temperaturabhängigen Wärmekapazitäten von H_2O [162], SrBr_2 [71] und der Standardreaktionsenthalpie [72] bei 298.15 K wird die Reaktionsenthalpie mit Gleichung (5-7) erneut zu höheren Temperaturen extrapoliert.

$$\Delta_r H(T) = \pm 71.98 \text{ kJ mol}^{-1} + \Delta C_p \cdot (T - T^{\ominus}) \quad (5-7)$$

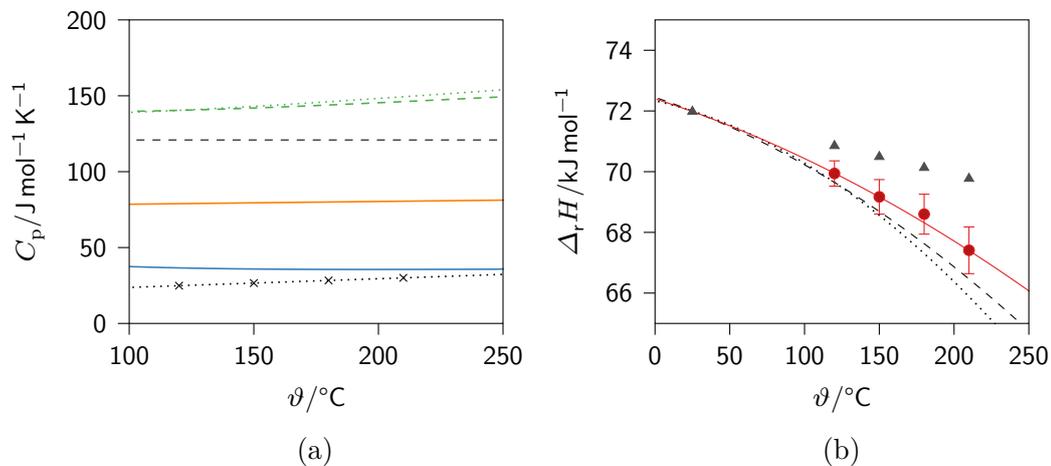


Abb. 5.12: Bestimmung der temperaturabhängigen Wärmekapazität von $\text{SrBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. (a) temperaturabhängige Wärmekapazitäten: (—) $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ Wagner und Pruß [162], (—) SrBr_2 Chase [71], (---) $\text{SrBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{hyd.})$, (.....) $\text{SrBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{dehyd.})$, (· · · · ·) ΔC_p , (---) $\text{SrBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Wagman et al. [72], (b) (●) Mittelwerte der Hydratations- (×(-1)) und Dehydratationsenthalpie mit (—) der Ausgleichsfunktion. Aus thermodynamischen Daten [72] berechnet: (▲) $\Delta_r H$ mit konstanten Wärmekapazitäten, (· · · · ·) mit temperaturabhängigen Wärmekapazitäten (Hydratation), (---) mit temperaturabhängigen Wärmekapazitäten (Dehydratation).

Die Mittelwerte der experimentell bestimmten temperaturabhängigen absoluten Reaktionsenthalpien sind im Vergleich zu den extrapolierten Standardreaktionsenthalpie mit konstanten und temperaturabhängigen Wärmekapazitäten in Abb. 5.12b dargestellt. Der Fehler der Messwerte $\Delta_r H_{\text{err}}$ wurde aus den einzelnen Fehlern der Hydratation $\Delta_r H_{\text{hyd,err}}$ und Dehydratation $\Delta_r H_{\text{dehyd,err}}$ über Gleichung (5-8) bestimmt.

$$\Delta_r H_{\text{err}} = \sqrt{(\Delta_r H_{\text{hyd,err}})^2 + (\Delta_r H_{\text{dehyd,err}})^2} \quad (5-8)$$

Die Faktoren der Ausgleichsfunktionen der temperaturabhängigen Reaktionsenthalpie sowie der temperaturabhängigen Wärmekapazität von $\text{SrBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sind getrennt nach der Hydratation und Dehydratation in Tabelle 5.5 zusammengefasst.

Eine Berechnung der temperaturabhängigen Wärmekapazitäten nach dieser Methode ist für die weiteren untersuchten Materialien $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ aufgrund einer fehlenden Datenbasis für den angestrebten Temperaturbereich aus den experimentell bestimmten Reaktionsenthalpien nicht möglich.

Durch die Verwendung temperaturabhängiger Wärmekapazitäten wird erwartungsgemäß eine deutliche Verbesserung in der Extrapolation der Standardreaktionsenthalpie zu höheren Temperaturen erreicht. Insbesondere der zuvor diskutierte nicht lineare Verlauf wird mit abgebildet. Die Berechnung aus den experimentell bestimmten Reaktionsenthalpien bietet somit eine gute Möglichkeit die thermodynamische Datenbasis zu vervollständigen, da diese in der Literatur für einen erhöhten Temperaturbereich häufig nicht vorhanden ist.

Tabelle 5.5: Zusammenfassung der Koeffizienten der quadratischen Ausgleichsfunktion $a + bT + cT^2$ der experimentell bestimmten temperaturabhängigen Reaktionsenthalpie $\Delta_r H$ (Abb. 5.2) und temperaturabhängigen Wärmekapazität C_p (Abb. 5.12).

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	Abb.
$\Delta_r H_{\text{hyd}}$	-72.70	-0.011	$4.620 \cdot 10^{-5}$	5.11a
$\Delta_r H_{\text{dehyd}}$	75.25	0.002	$-2.861 \cdot 10^{-5}$	5.11b
$\Delta C_{p,\text{hyd}}(\text{SrBr} \cdot \text{H}_2\text{O})$	125.55	-0.012	$1.258 \cdot 10^{-4}$	5.12a
$\Delta C_{p,\text{dehyd}}(\text{SrBr} \cdot \text{H}_2\text{O})$	139.35	-0.047	$1.258 \cdot 10^{-4}$	5.12a

5.3 Reaktionsverlauf und Umsatzverhalten

Der zeitliche Verlauf der Wärmefreisetzung einer Reaktion ist neben der Reaktionsenthalpie ein weiteres wesentliches Kriterium in der Beurteilung der Leistungsfähigkeit von Materialien zur Speicherung oder Transformation von Wärme. In diesem Abschnitt werden ergänzend zu den bestimmten thermodynamischen Daten in Abschnitt 5.1 die Ergebnisse der Untersuchungen zum Reaktionsverlauf in Kapitel 4 dargestellt und diskutiert.

In den vorhergehenden Untersuchungen der thermodynamischen Eigenschaften, konnte bestätigt werden, dass es sich bei dem Salz $\text{SrBr}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ um ein vielversprechendes Material zur Speicherung oder Transformation von Wärme handelt. Es wurden die Bedingungen definiert, bei denen eine Verwendung ohne unerwünschte Nebenreaktionen wie die Deliqueszenz möglich ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydratation und Dehydratation wurden in der Literatur an unterschiedlichen Stellen bereits diskutiert. So zeigen Michel et al. in verschiedenen Untersuchungen die Verwendung des Systems $\text{SrBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrBr}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ an durchströmten Festbettreaktoren [92, 94, 163]. Bei der Beurteilung des Umsatzverhaltens wurde von den Autoren zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit das Modell der Reaktion erster Ordnung gewählt. Esaki und Kobayashi [89] untersuchen ebenfalls die Hydratation des Monohydrats zum Hexahydrat bei der Verwendung einer geschlossenen Apparatur. Sie beschreiben den Reaktionsfortschritt anhand des *core-shell*-Modells, welches eine fortschreitende Reaktionsfront innerhalb eines Partikels berücksichtigt. Als Druckterm wird $h(p) = (1 - p_{\text{eq}}/p)$ verwendet. Fopah Lele et al. [90] untersuchen die Hydratation und Dehydratation des Übergangs $\text{SrBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrBr}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ an einem neu entwickelten Reaktormodell. Sie verwenden für die Beschreibung des Umsatzverhaltens das Reaktionsmodell erster Ordnung und den Druckterm $h(p) = (1 - p_{\text{eq}}/p)$. In einer weiteren Publikation wird die Umsatzgeschwindigkeit mit der allgemeineren Gleichung von Prout-Tompkins beschrieben und der Druckterm $h(p) = (1 - p/p_{\text{eq}})$ verwendet [164]. Stengler et al. führen zahlreiche Untersuchungen zur Verwendung von Strontiumbromid in einer thermochemischen Wärmepumpe durch [97, 98]. Stengler et al. [99] untersuchen die Hydratations- und Dehydratationsgeschwindigkeit bei Wasserdampfpartialdrücken zwischen 0 kPa und 69 kPa bei Temperaturen von 150 °C

bis 210 °C. Hier wird ein Reaktionsmodell erster Ordnung und die Druckterme in Gleichungen (2-25) und (2-26) verwendet. Mit Ausnahme der Arbeiten von Stengler et al. wird bevorzugt die Reaktion zwischen $\text{SrBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{SrBr}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ im Rahmen einer Wärmespeicherung oder Wärmetransformation im Bereich von Temperaturen unterhalb von 100 °C mit dem Fokus auf Wärmespeicherung untersucht.

In dieser Arbeit werden der Einfluss des Gasstroms, der relativen Feuchte und der Temperatur auf das Umsatzverhalten während der Hydratation einer SrBr_2 -Schüttung anhand eines systematischen Versuchsplans untersucht. Dabei wird der bisher wenig untersuchte Bereich bei Temperaturen von 120 °C und 150 °C in Erweiterung zu den in der Literatur bekannten Untersuchungen ausgewählt. Die Auswahl des Untersuchungsbereichs der relativen Feuchte von $\varphi_1 = 0.1$ bis $\varphi_h = 0.2$ erfolgt auf Basis der zuvor in Abschnitt 5.1.1 dargestellten Ergebnisse. Die entsprechenden Wasserdampfpartialdrücke im ausgewählten Temperaturbereich zeigen sowohl einen ausreichenden Abstand zur Deliqueszenz, als auch zur Gleichgewichtslinie zwischen Anhydrat und Monohydrat (Abb. 5.3). Somit wird einerseits eine Änderung des Aggregatzustandes von fest nach flüssig vermieden und ein maximal anwendbarer Wasserdampfpartialdruck definiert. Andererseits soll durch die untere relative Feuchte φ_1 eine ausreichend hohe Umsatzgeschwindigkeit sichergestellt werden. Zusätzlich soll eine Gleichgewichtseinstellung vermieden werden, welche, aufgrund einer möglichen Temperaturerhöhung in der Schüttung, das Anhydrat bevorzugt. Dieser Vorgang ist denkbar, wenn die Bildung der Reaktionswärme schneller als die Abfuhr erfolgt und sich somit Zonen höherer Temperatur ausbilden können. Der dadurch erhöhte Sättigungsdampfdruck würde bei gleichbleibendem Dampfdruck zu einer verringerten relativen Feuchte (Gleichung (2-1)) führen, die aufgrund der lokalen höheren Temperatur für eine Hydratation nicht ausreichend sein kann. Das Ziel dieser Arbeit ist nicht die detaillierte Aufklärung des Reaktionsmechanismus, wie es zum vollständigen Verständnis der Kinetik erforderlich wäre, sondern eine Untersuchung des Einflusses verschiedener Parameter, wie der Volumenstrom an Gas, die Schütthöhe oder die relative Feuchte auf das Umsatzverhalten.

Ergänzend zur Hydratation wird die isotherme Dehydratation im Stickstoffstrom durch die Raman-Spektroskopie verfolgt. Eine Beurteilung der makroskopischen Veränderung wird an ausgewählten Beispielen gezeigt

5.3.1 Kalibration der Gasfeuchte

Der Reaktionspartner Wasser kann in unterschiedlichen Konzentrationen als Dampf in einem Gas vorliegen, wobei die Gasfeuchte φ mit Gleichung (2-1) beschrieben werden kann. Diese wird über einen definierten Massenstrom von Wasser \dot{m}_w eingestellt, welcher verdampft und zu einem definierten Stickstoff-Volumenstrom \dot{V}_{N_2} dosiert wird. Die Abhängigkeit der relativen Gasfeuchtigkeit am Eingang φ_{in} vom Massenstrom des Wassers \dot{m}_w , welcher in den Verdampfer eingeleitet wird, ist für die drei Temperatur-Druck-Paare bestimmt worden, die bei den Untersuchungen des Umsatzverhaltens eingestellt werden. Dabei wurde jeweils mit Stickstoffvolumenströmen \dot{V}_{N_2} von 3 L min^{-1} , 5 L min^{-1} und 7 L min^{-1} bei der Temperatur $T_r = 120 \text{ °C}$ und dem absoluten Druck $p_{abs} = 200 \text{ kPa}$, $T_r = 120 \text{ °C}$ und $p_{abs} = 500 \text{ kPa}$, sowie $T_r = 150 \text{ °C}$ und $p_{abs} = 500 \text{ kPa}$ mit verschiedenen Massenströmen an Wasser die resultierende Gasfeuchte notiert (Abb. 5.13). Die erhaltenen Messwerten (s. Tabelle A.9, S. 138) wurden mit der quadratischen Ausgleichsfunktion in Gleichung (5-9) angenähert.

$$\dot{m}_w = a \cdot \varphi_{in} + b \cdot \varphi_{in}^2 \quad (5-9)$$

Die Faktoren a und b sind für die durchgeführten Experimente in Tabelle 5.6 zusammengefasst. Die Kalibrierfunktionen ermöglichen eine Umrechnung der gewünschten

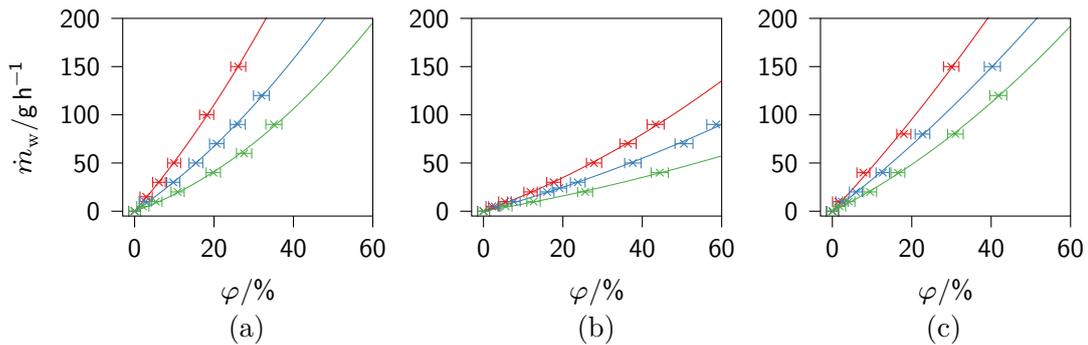


Abb. 5.13: Abhängigkeit der relativen Gasfeuchtigkeit φ_{in} am Eingang der Reaktionszelle vom Massenstrom Wasser \dot{m}_w in den Verdampfer bei unterschiedlichen Temperaturen ϑ_r , Gesamtdrücken p_{abs} und N_2 -Volumenströmen \dot{V}_{N_2} (— 3 L min^{-1} , — 5 L min^{-1} , — 7 L min^{-1}); (a) $\vartheta_r = 120 \text{ °C}$, $p_{abs} = 200 \text{ kPa}$; (b) $\vartheta_r = 120 \text{ °C}$, $p_{abs} = 500 \text{ kPa}$; (c) $\vartheta_r = 150 \text{ °C}$, $p_{abs} = 500 \text{ kPa}$ (Messwerte s. Tabelle A.9, S. 138).

Tabelle 5.6: Faktoren a und b der quadratischen Kalibrierfunktion (Gleichung (5-9)) für den Massenstrom H_2O . ϑ_r Messzellentemperatur, p_{abs} absoluter Druck und \dot{V}_{N_2} Volumenstrom N_2 .

ϑ_r	p_{abs}	\dot{V}_{N_2}	a	b
$^{\circ}\text{C}$	kPa	L min^{-1}	g h^{-1}	g h^{-1}
120	200	3	1.44972	0.03014
		5	2.78972	0.02893
		7	4.71997	0.04000
120	500	3	0.71436	0.00403
		5	1.11928	0.00633
		7	1.48799	0.01277
150	500	3	2.03479	0.01946
		5	3.15580	0.01413
		7	4.40696	0.01802

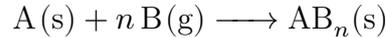
relativen Gasfeuchtigkeit am Eingang φ_{in} der Messkammer auf den einzustellenden Massenstrom des Wassers \dot{m}_w in den folgenden Untersuchungen. Der Fehler der Feuchtesensoren wird mit der vom Hersteller für einen Temperaturbereich von -40°C bis 180°C angegebenen Fehlerfunktion in Gleichung (5-10) berechnet [165].

$$\varphi_{\text{err}} = \pm 1.5 + 0.015 \cdot \varphi \quad (5-10)$$

Dabei ist φ die gemessene Feuchte und φ_{err} der absolute Messfehler, welche beide in Prozent angegeben werden. Die Unsicherheit der Werkskalibrierung beträgt $\pm 0.6\%$ relative Feuchte (absolut) für einen Bereich von 0% bis 40% relative Feuchte.

5.3.2 Bilanzierung des Umsatzverlaufs aus der relativen Gasfeuchte

Die zeitliche Verfolgung des Umsatzes einer allgemeinen Gas-Feststoff-Reaktion



kann durch die verbrauchte Stoffmenge des gasförmigen Edukts B erfolgen, da diese über die Stöchiometrie von der gebildeten Stoffmenge des festen Produkts AB_n abhängt. Wird diese Reaktion in einer mit dem Feststoff A befüllten Durchflussmesszelle durchgeführt, ist es möglich über die Differenz der Konzentrationen des Edukts B im eintretenden und austretenden Gastrom den Verbrauch und somit den Umsatz zu ermitteln. In einem Stickstoff-Gastrom mit dem Edukt Wasserdampf als gasförmige Komponente erfolgt die Bestimmung der Konzentration über die relative Gasfeuchte. Mit den molaren Massen für Wasser M_w und Stickstoff M_{N_2} , sowie der Substitution des Wasserdampfpartialdrucks p_w in Gleichung (2-7) mit Gleichung (2-1) ist es möglich das Mischungsverhältnis μ aus den experimentell bestimmten relativen Gasfeuchten φ und dem absoluten Druck p_{abs} zu berechnen.

$$p_w = p_{ws} \cdot \varphi \quad (2-1)$$

$$\mu = \frac{M_w}{M_{gas}} \cdot \frac{p_w}{p_{abs} - p_w} \quad (2-7)$$

$$= 0.643 \cdot \frac{p_{ws} \cdot \varphi}{p_{abs} - p_{ws} \cdot \varphi} \quad (5-11)$$

Der Massenstrom an Wasser \dot{m}_w wird aus der Differenz der Mischungsverhältnisse $\Delta\mu$ am Eingang μ_{in} und am Ausgang μ_{ex} mit dem Trägergasstrom \dot{V}_{N_2} und der Dichte des Gases ρ_{N_2} erhalten.

$$\Delta\mu = \mu_{in} - \mu_{ex} \quad (5-12)$$

$$\dot{m}_w = \Delta\mu \cdot \dot{V}_{N_2} \cdot \rho_{N_2} \quad (5-13)$$

Das Integral des Massenstroms an Wasser $\dot{m}_{w,t}$ zu der Messzeit t_i entspricht der zu dieser Zeit umgesetzten Masse an Wasser $m_{w,i}$. Das Stoffmengenverhältnis $r_{w,i}$ gibt

die zum Zeitpunkt t_i umgesetzte Stoffmenge Wasser n_w bezogen auf die Stoffmenge Edukt n_{in} an und kann mit der molaren Masse von Wasser M_w und der des Edukts M_{in} , sowie der Einwaage des Edukts m_{in} ermittelt werden.

$$m_{w,i} = \int_{t_0}^{t_i} \dot{m}_{w,t} dt \quad (5-14)$$

$$r_{w,i} = \frac{n_w}{n_{in}} = \frac{m_{w,i}}{M_w} \cdot \frac{M_{in}}{m_{in}} \quad (5-15)$$

Die Stoffmenge an verbrauchtem Wasser ist proportional zur gebildeten Stoffmenge an Produkt. Der zeitliche Verlauf des Umsatzes der untersuchten Reaktion



ist somit über die Verfolgung der relativen Feuchte und des absoluten Drucks am Eingang φ_{in}, p_{in} und Ausgang φ_{ex}, p_{ex} , sowie des Massenstroms für Wasser \dot{m}_w und des Volumenstroms an Stickstoff \dot{V}_{N_2} möglich (Abb. 5.14). Wird das Stoffmengenverhältnis $r_{w,i}$ in Abhängigkeit von der Reaktionszeit t_i dargestellt, gibt die Kurve den zeitlichen Verlauf des Umsatzes α , bezogen auf die Stoffmenge Wasser pro Stoffmenge Edukt, wieder. Als Edukt wird hier die als wasserfreies SrBr_2 eingewogene Probe mit der Masse m_{in} bezeichnet.

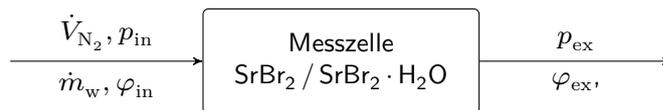


Abb. 5.14: Schematische Darstellung des Experimentes zur Bestimmung des Umsatzverlaufs aus der relativen Gasfeuchte mit den gemessenen Eingangs- und Ausgangsgrößen.

5.3.3 Umsatzverlauf der Hydratation

Eine Übersicht der Untersuchungen des relativen Umsatzes α in Abhängigkeit von der Messzeit t findet sich in Abb. 5.15. Es wurden drei Messreihen mit unterschiedlichen Einwaagen $m_{\text{in}}(\text{SrBr}_2)$ von 15.0 g (60.5 mmol), 37.2 g (150 mmol) und 51.3 g (207 mmol) bei Reaktionstemperaturen ϑ_{r} von 120 °C und 150 °C sowie absoluten Drücken p_{abs} von 200 kPa und 500 kPa durchgeführt. Innerhalb jedes Messpunktes bei konstanter Einwaage, Temperatur und absolutem Druck wurden sowohl die relative Feuchte φ , als auch der Volumenstrom des Trägergases \dot{V}_{N_2} variiert (Tabelle 4.1). Der gewählte absolute Druck entspricht bei den Messreihen in Abb. 5.15a bis Abb. 5.15c und Abb. 5.15g bis Abb. 5.15i dem Sättigungsdampfdruck für Wasser bei der entsprechenden Temperatur im Rahmen der Genauigkeit des Regelventils für den Gesamtdruck. Die Beurteilung des Einflusses des absoluten Drucks auf das Umsatzverhalten der Hydratation erfolgte bei einer Temperatur von 120 °C und einem absoluten Druck von 500 kPa. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.15d bis Abb. 5.15f dargestellt.

Der ungeglättete Verlauf des Umsatzes in Abhängigkeit von der Zeit zeigt in allen Messungen einen sofortigen Beginn der Reaktion nach der Wasserdampfzugabe. Mit steigender Temperatur und sinkender Reaktionsmasse nimmt erwartungsgemäß die Dauer bis zum vollständigen Umsatz $\alpha = 1$ ab. Der Einfluss der relativen Gasfeuchte und des Volumenstroms des Trägergases nimmt mit steigender Reaktionsmasse zu. Eine höhere Gasfeuchte, ebenso wie ein größerer Volumenstrom wirken sich erwartungsgemäß beschleunigend auf die Zeit bis zur Gleichgewichtseinstellung aus. Die Messungen bei einer Temperatur von 120 °C und einem erhöhtem absolutem Druck von $p_{\text{abs}} = 500$ kPa zeigen einen Einfluss des Gesamtdrucks auf das Umsatzverhalten. Insbesondere bei niedrigen relativen Feuchten von $\varphi = 0.1$ ist die Dauer bis zur Gleichgewichtseinstellung erhöht. Mit steigender Stoffmenge und abnehmendem Volumenstrom an Trägergas wird der Kurvenverlauf zunehmend flacher und die Umsatzgeschwindigkeit α/t somit kleiner. Diese Beobachtung steht in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Donkers et al. [166], wobei in dieser Arbeit eine offene Apparatur verwendet wird. Eine definierte Reaktionstemperatur und konstante relative Feuchte führen zu einem konstanten Wasserdampfpartialdruck. Die Druckerhöhung ist somit ausschließlich eine Folge eines erhöhten Stickstoffdrucks,

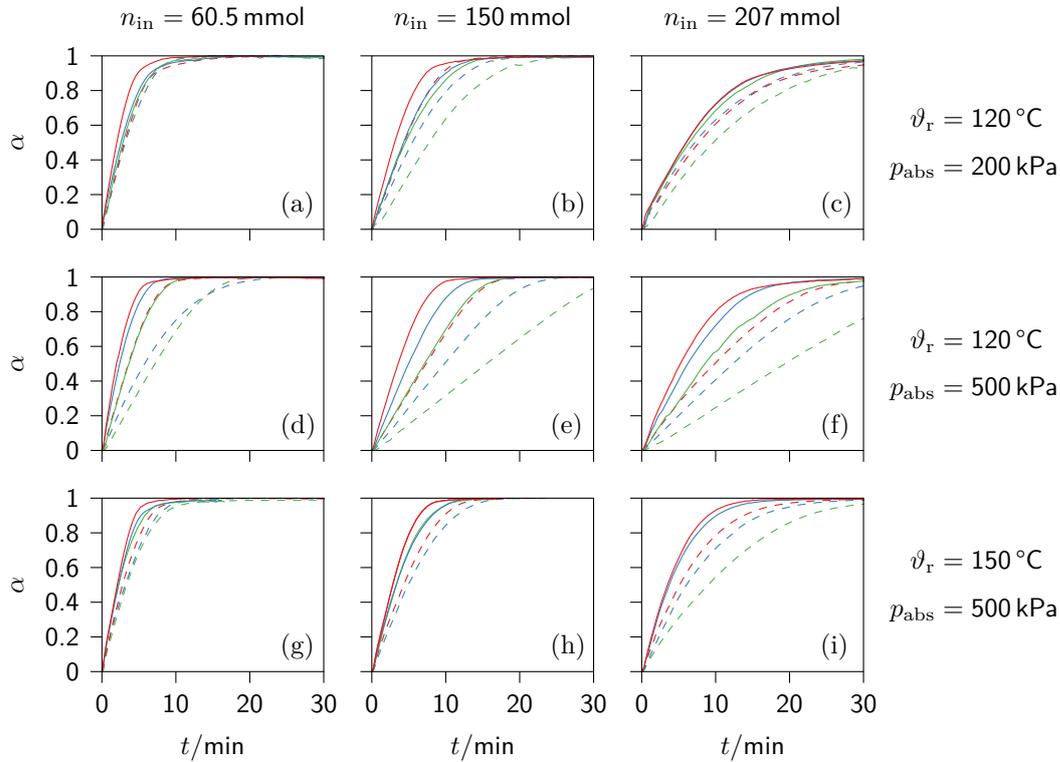


Abb. 5.15: Übersicht der Messungen zum Umsatzverlauf der Hydratation von SrBr_2 . Eingesetzte Stoffmenge SrBr_2 n_{in} , (a)–(c) $\vartheta_{\text{r}} = 120\text{ °C}$, $p_{\text{abs}} = 200\text{ kPa}$, (d)–(f) $\vartheta_{\text{r}} = 120\text{ °C}$, $p_{\text{abs}} = 500\text{ kPa}$, (g)–(i) $\vartheta_{\text{r}} = 150\text{ °C}$, $p_{\text{abs}} = 500\text{ kPa}$. Gestichelte Linie relative Gasfeuchte $\varphi = 0.1$, durchgezogene Linie $\varphi = 0.2$, (—) $\dot{V}_{\text{N}_2} = 3\text{ L min}^{-1}$, (—) $\dot{V}_{\text{N}_2} = 5\text{ L min}^{-1}$, (—) $\dot{V}_{\text{N}_2} = 7\text{ L min}^{-1}$. Normierter Umsatz α und Reaktionszeit t .

welcher sich negativ auf die Umsatzgeschwindigkeit auswirkt. Bei der höheren relativen Gasfeuchte von $\varphi = 0.2$ weist der Verlauf hingegen eine ähnliche Form auf, wie sie schon in den Messreihen Abb. 5.15a bis Abb. 5.15c und Abb. 5.15g bis Abb. 5.15i, in denen der absolute Druck dem Sättigungsdampfdruck angenähert wurde, beobachtet werden konnte.

Aufgrund des Kurvenverlaufs ist im Rahmen der Datenerfassungsrate von 1 Hz eine Reaktion erkennbar, welche nicht in unterschiedliche Stufen unterteilt werden kann. Weiterhin nimmt im Verlauf der Reaktionszeit die Steigung der Kurve ab. Somit verringert sich die Reaktionsgeschwindigkeit $d\alpha/dt$ mit dem Fortschritt der Reaktion ebenfalls. Der Kurvenverlauf in Abb. 5.15 wird qualitativ durch verschiedene Modelle

abgebildet werden, welche in Abschnitt 2.1.4 vorgestellt wurden. Dazu zählen die Reaktion erster Ordnung oder Modelle, welche einen geometrischen Einfluss des Reaktionsfortschritts auf die Umsatzrate der Reaktion berücksichtigen. Relevant für die Beschreibung dieser Untersuchungen sind dabei phasengrenzen-kontrollierte (R_n) oder diffusions-kontrollierte Modelle (D_n).

5.3.4 Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Umsatz

Die Auswahl eines plausiblen Modells kann auf unterschiedliche Weise erfolgen [167]. Eine Möglichkeit stellt die linearisierte Auftragung berechneter Werte einer ausgewählten Funktion der Umsatzrate $g(\alpha)$ in Abhängigkeit der Zeit dar. Die Steigung der Geraden gibt die effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{eff} an. Galwey und Brown weisen auf die Schwierigkeiten dieser Methode bei experimentellen Daten hin [16, 18]. Insbesondere die hier für das beobachtete Umsatzverhalten in Frage kommenden plausiblen Modelle sind bei einer linearisierten Auftragung nur schlecht voneinander zu unterscheiden. Die hier gewählte Methode verwendet die Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeit $d\alpha/dt$ in Abhängigkeit des Umsatzes α . Der Vorteil liegt unter anderem in der deutlichen Unterscheidung zwischen den einzelnen Modellen durch einen charakteristischen Kurvenverlauf. So wird eine Reaktion nullter Ordnung durch eine horizontale Gerade und eine Reaktion erster Ordnung durch einen linearen Zusammenhang wiedergegeben.

Abb. 5.16 gibt die Abhängigkeit der Reaktionsrate $d\alpha/dt$ vom Umsatz α während der Hydratation von SrBr_2 zu $\text{SrBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bei Temperaturen von 120 °C und 150 °C und einem Gesamtdruck, welcher dem Sättigungsdampfdruck bei der Reaktionstemperatur entspricht, wieder. Das Rauschen der Werte ist eine Amplitudenvergrößerung, welche durch die Bildung des Differenzenquotienten $d\alpha/dt$ aus den ungefilterten Messwerten entsteht. Die vereinzelt auftretend Welligkeit resultiert aus dem Einschwingverhalten des Massendurchflussreglers für Wasser. Der deutlich sichtbare nicht lineare Verlauf schließt Modelle nullter und erster Ordnung aus, während eine Näherung mit einem diffusions-kontrollierten Modell (D_n) den Verlauf der Messwerte nicht wiedergibt. Ein plausibles geometrisches Modell, welches auf die Messdaten angewendet werden kann, berücksichtigt den Fortschritt der aktiven Reaktionsfront in das Innere des

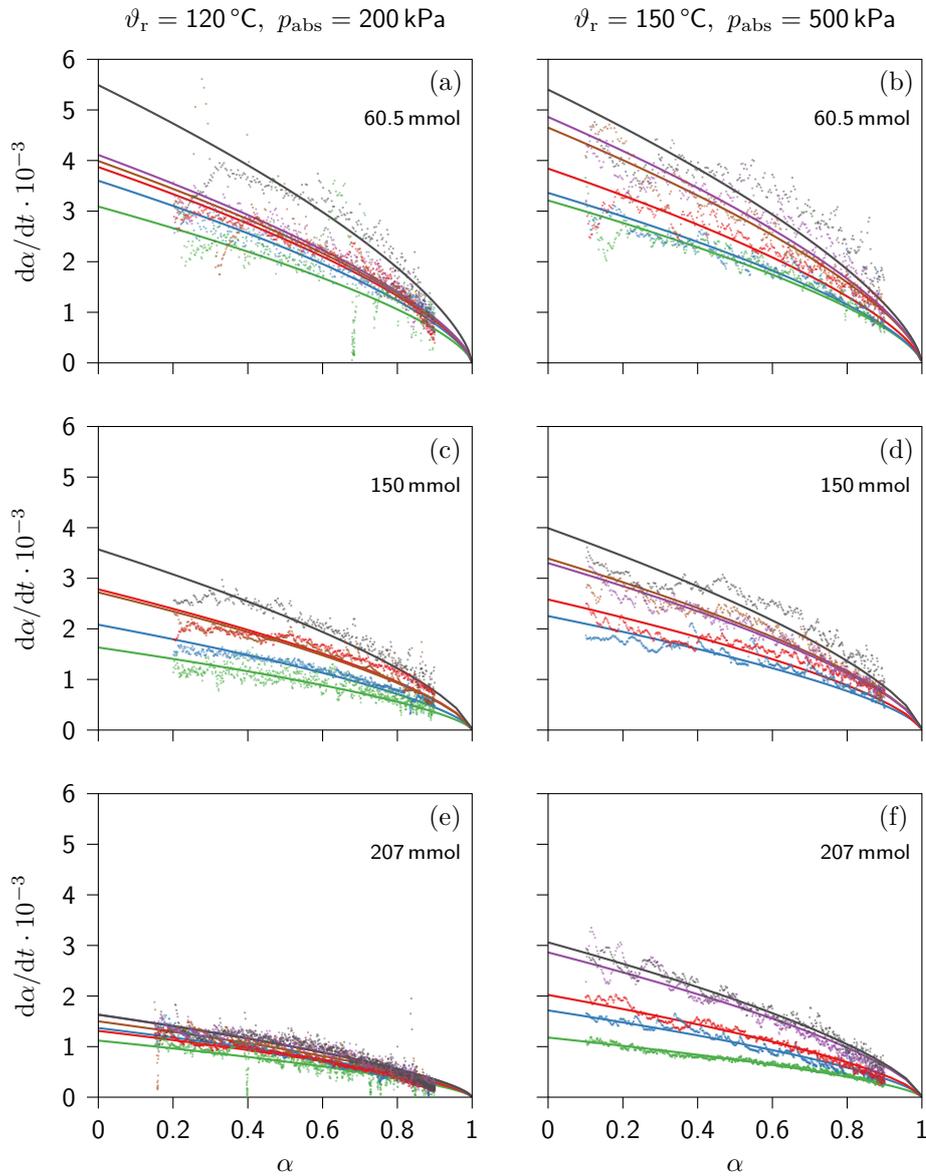


Abb. 5.16: Abhängigkeit der als Punkte dargestellten Reaktionsrate vom Umsatz während der Hydratation von SrBr_2 bei einer Reaktionstemperatur $\vartheta_r = 120\text{ °C}$ und einem absolutem Druck $p_{\text{abs}} = 200\text{ kPa}$ sowie $\vartheta_r = 150\text{ °C}$ und $p_{\text{abs}} = 500\text{ kPa}$ mit der angenäherten Modellfunktion $f(\alpha) = k \cdot 3(1 - \alpha)^{2/3}$ (Linie). (a) $T_r = 120\text{ °C}$, $p_{\text{abs}} = 200\text{ kPa}$, $n_{\text{in}} = 60.5\text{ mmol}$, (b) $T_r = 150\text{ °C}$, $p_{\text{abs}} = 500\text{ kPa}$, $n_{\text{in}} = 60.5\text{ mmol}$, (c) $T_r = 120\text{ °C}$, $p_{\text{abs}} = 200\text{ kPa}$, $n_{\text{in}} = 150\text{ mmol}$, (d) $T_r = 150\text{ °C}$, $p_{\text{abs}} = 500\text{ kPa}$, $n_{\text{in}} = 150\text{ mmol}$, (e) $T_r = 120\text{ °C}$, $p_{\text{abs}} = 200\text{ kPa}$, $n_{\text{in}} = 207\text{ mmol}$, (f) $T_r = 150\text{ °C}$, $p_{\text{abs}} = 500\text{ kPa}$, $n_{\text{in}} = 207\text{ mmol}$, (—) $\dot{V}_{\text{N}_2} = 3\text{ L min}^{-1}$, $\varphi_{\text{in}} = 0.1$, (—) $\dot{V}_{\text{N}_2} = 5\text{ L min}^{-1}$, $\varphi_{\text{in}} = 0.1$, (—) $\dot{V}_{\text{N}_2} = 7\text{ L min}^{-1}$, $\varphi_{\text{in}} = 0.1$, (—) $\dot{V}_{\text{N}_2} = 3\text{ L min}^{-1}$, $\varphi_{\text{in}} = 0.2$, (—) $\dot{V}_{\text{N}_2} = 5\text{ L min}^{-1}$, $\varphi_{\text{in}} = 0.2$, (—) $\dot{V}_{\text{N}_2} = 7\text{ L min}^{-1}$, $\varphi_{\text{in}} = 0.2$ (Ergebnisse Tabelle 5.7, S. 100)

Untersuchungsmaterials. Anhand des dreidimensionalen phasengrenzen-kontrollierten Modells (R_3)

$$f(\alpha) = \frac{d\alpha}{dt} = k_{\text{eff}} \cdot 3(1 - \alpha)^{2/3} \quad (5-16)$$

erfolgte die Bestimmung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{eff} durch eine Näherung an die Messwerte. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 5.7 (S. 100) zusammengefasst. Der Bereich, welcher für die Anpassung verwendet wurde, liegt im Bereich von $\alpha = 0.1$ bis $\alpha = 0.9$ und ist durch die als Punkte dargestellten Messdaten in Abb. 5.16 erkennbar. Die Ausgleichsfunktion wird in einem Bereich von $\alpha = 0$ bis $\alpha = 1$ als Linie wiedergegeben.

Das gewählte geometrische Modell des Umsatzverhaltens gibt die Messwerte in zufriedenstellender Genauigkeit wieder. Deutlich ist eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur erkennbar. Eine Erhöhung des Volumenstroms \dot{V}_{N_2} und der relativen Gasfeuchte wirkt sich ebenfalls positiv auf das Umsatzverhalten aus. Dies bedeutet gleichzeitig, dass eine ausreichend hohe Porosität in der Schüttung vorhanden sein sollte, um zu große Druckdifferenzen zwischen Ein- und Ausgang der Schüttung zu vermeiden. Die Einführung einer erhöhten Porosität durch geeignete Trägermaterialien kann dies erreichen. Allerdings zeigen die Messungen bei 120 °C und 200 kPa mit der größten Reaktionsmasse m_{in} von 51.3 g (207 mmol) (Abb. 5.16e) ein davon abweichendes Verhalten. Sowohl eine Veränderung der relativen Gasfeuchte, als auch des Volumenstroms zeigen keinen signifikanten Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei gegebenem Umsatz. Die Ursache für dieses Verhalten kann in einer Limitierung des Stofftransports liegen. So ist es denkbar, dass sich gleich zu Beginn der Reaktion eine vollständige Produktschicht am äußeren Rand der Schüttung bildet, welche den Stofftransport des Wasserdampfes limitiert. Der Fortschritt der Reaktion wäre in diesem Fall nicht mehr von der Konzentration eines Reaktionspartners abhängig, sondern von der Diffusionsgeschwindigkeit durch die Produktschicht. Diese Annahme wird dadurch gestützt, dass durch eine Temperaturerhöhung (Abb. 5.16f) der Diffusionskoeffizient vergrößert und zusätzlich zum Effekt der Temperaturänderung die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht wird. Dieses Verhalten wird bei einer geringeren Probenmenge allerdings nicht beobachtet. Eine Begründung könnte hier die Bildung von Kanälen innerhalb der Schüttung und zwischen Schüttung

und Innenseite des Rohres sein. Dadurch würde die Bildung einer durchgehenden Schicht um die Produktmasse verhindert und der oben beschriebene Effekt würde nicht auftreten.

Wird die Hydratation bei einer Reaktionstemperatur von $\vartheta_r = 120^\circ\text{C}$ und einem absoluten Druck von $p_{\text{abs}} = 500\text{ kPa}$, welcher oberhalb eines der Reaktionstemperatur entsprechenden Sättigungsdampfdrucks liegt, durchgeführt, zeigt das untersuchte System ein verändertes Verhalten in der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit $d\alpha/dt$ vom Umsatz α (Abb. 5.17). Die Messdaten sind als Punkte dargestellt, während die Ausgleichsfunktion als durchgezogene Linie wiedergegeben wird. Die Streuung und Welligkeit der Werte wurden bereits zuvor bei in Abb. 5.16 dargestellten Messungen diskutiert. Sowohl die relative Gasfeuchte φ als auch der Volumenstrom \dot{V}_{N_2} zeigen einen deutlichen Einfluss auf den Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit. Bei einer Masse des Edukts von 37.2 g (150 mmol) (Abb. 5.17b) und 51.3 g (207 mmol) (Abb. 5.17c) zeigen die Messungen zu Beginn einen fast waagerechten Verlauf. Wie zuvor bereits diskutiert, würde das Verhalten eher einer Reaktion nullter Ordnung entsprechen. Dies bedeutet allerdings, dass die Reaktionsgeschwindigkeit für diesen Bereich nicht von der Konzentration eines Reaktionspartners abhängt. Unter der Voraussetzung dieser Annahme, würde dies für eine Limitierung im Stoffübergang von der Gasphase auf den Feststoff deuten, da die Eingangskonzentration des gasförmigen Reaktionspartners konstant ist. Erst bei höheren Volumenströmen und somit auch Strömungsgeschwindigkeiten an der Oberfläche der Feststoffpartikel, zeigt sich das zuvor beobachtete Verhalten der Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit fortschreitendem Umsatz. Eine Reduzierung der Reaktionsmasse ändert die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit in die gleiche Richtung. Dieses Verhalten steht in guter Übereinstimmung mit den von Stengler et al. [99] getroffenen Annahmen. Dort wird bei der Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit auf die Möglichkeit der Bildung einer Grenzschicht hingewiesen, welche den Stofftransport des Wasserdampfes limitieren kann. Donkers et al. [166] untersuchen dieses Verhalten in einer geschlossenen Apparatur und bestätigen, dass bereits kleine Mengen nicht-kondensierender Gase einen signifikanten Einfluss auf das Umsatzverhalten zeigen.

Eine zufriedenstellende Annäherung an die Messwerte ist mit dem zuvor verwendeten phasengrenzen-kontrollierten Modells R_3 nicht möglich. Dies wird zum einen durch

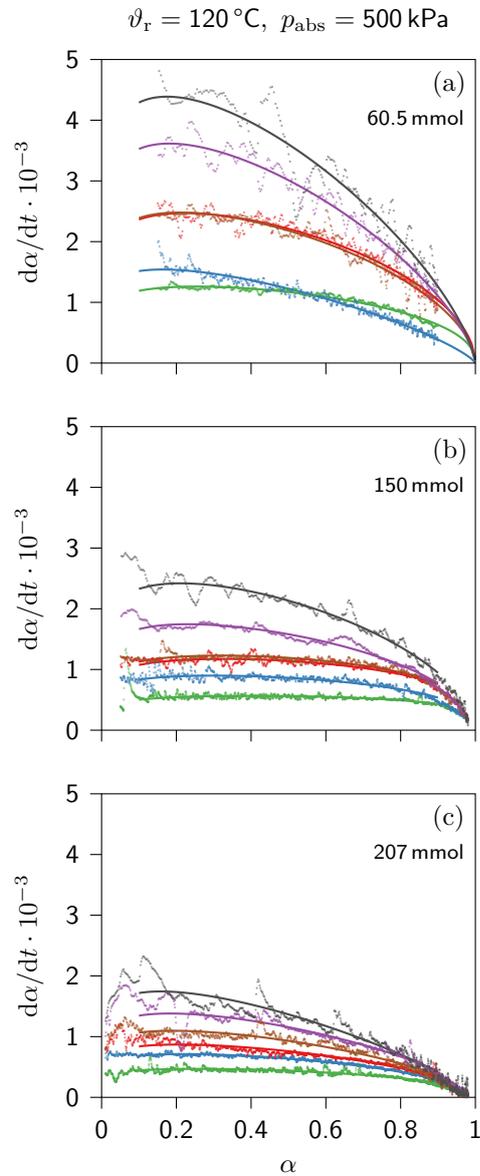


Abb. 5.17: Abhängigkeit der als Punkte dargestellten Reaktionsrate vom Umsatz während der Hydratation von SrBr_2 bei einer Reaktionstemperatur $\vartheta_r = 120\text{ }^\circ\text{C}$ und einem absolutem Druck $p_{\text{abs}} = 500\text{ kPa}$ mit der angenäherten Modellfunktion $f(\alpha) = k \cdot \alpha^m (1-\alpha)^n$ (Linie). (a) $m_{\text{in}} = 15.0\text{ g}$, $n_{\text{in}} = 60.5\text{ mmol}$, (b) $m_{\text{in}} = 37.2\text{ g}$, $n_{\text{in}} = 150\text{ mmol}$, (c) $m_{\text{in}} = 51.3\text{ g}$, $n_{\text{in}} = 207\text{ mmol}$. (—) $\dot{V}_{\text{N}_2} = 3\text{ L min}^{-1}$, $\varphi_{\text{in}} = 0.1$, (—) $\dot{V}_{\text{N}_2} = 5\text{ L min}^{-1}$, $\varphi_{\text{in}} = 0.1$, (—) $\dot{V}_{\text{N}_2} = 7\text{ L min}^{-1}$, $\varphi_{\text{in}} = 0.1$, (—) $\dot{V}_{\text{N}_2} = 3\text{ L min}^{-1}$, $\varphi_{\text{in}} = 0.2$, (—) $\dot{V}_{\text{N}_2} = 5\text{ L min}^{-1}$, $\varphi_{\text{in}} = 0.2$, (—) $\dot{V}_{\text{N}_2} = 7\text{ L min}^{-1}$, $\varphi_{\text{in}} = 0.2$ (Ergebnisse Tabelle 5.7, S. 100),

die zuvor beschriebenen Effekte begründet. Zum anderen ist es wahrscheinlich, dass bei dieser Messreihe die unterschiedlichen Effekte, welche im Verlauf der Reaktion ebenfalls in den anderen Messreihen (Abb. 5.16) auftreten, deutlicher hervortreten. Eine Überlagerung verschiedener Effekte ist denkbar. So kann zu Beginn der Reaktion die Reaktionsgeschwindigkeit aufgrund des Stofftransportes durch die laminare Grenzschicht beeinflusst werden, während im weiteren Verlauf des Umsatzes sowohl die Diffusion durch die Produktschicht, als auch der Fortschritt der Reaktionsgrenze innerhalb des Partikels zusätzlich Einfluss nehmen können. Diese Annahme erklärt zugleich das Verhalten, dass die Reaktion mit weiterem Fortschreiten des Umsatzes langsamer wird. Aus diesen Gründen wurde zur Abbildung des Verhaltens bei einem Gesamtdruck p_{abs} oberhalb des Sättigungsdampfdrucks das erweiterte Modell nach Prout–Tompkins (*ePT*)

$$f(\alpha) = \frac{d\alpha}{dt} = k_{\text{eff}} \cdot \alpha^m (1 - \alpha)^n$$

verwendet. Die Ergebnisse der Auswertung sind in Tabelle 5.7 (S. 100) zusammengefasst. Obwohl die Messwerte in guter Näherung wiedergegeben werden, ist dieses Modell allerdings nicht plausibel. Ursprünglich wurde das Modell zur Beschreibung der thermischen Zersetzung von Silberacetaten eingesetzt [17] und basiert auf der Annahme, dass die Nukleationsrate durch eine homogene Reaktion beschrieben werden kann. Eine quantitative Auswertung der Messungen ist daher nicht sinnvoll. Sie zeigen allerdings deutlich die diskutierten unterschiedlichen Einflüsse auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die Herausforderungen bei der Untersuchung kinetischer Eigenschaften von Materialien zu Wärmespeicherung oder Wärmetransformation.

Tabelle 5.7: Ergebnisse der Bestimmung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{eff} , mit der Versuchsnummer Nr., der Reaktionstemperatur ϑ , der Einwaage SrBr_2 m_{in} , dem absolutem Druck p_{abs} , dem Stickstoff-Volumenstrom \dot{V}_{N_2} , der relative Gasfeuchte φ , die verwendeten Modelle $f(\alpha) = k \cdot 3(1 - \alpha)^{2/3}$ (R_3) und $f(\alpha) = k \cdot \alpha^m(1 - \alpha)^n$ (ePT), den Exponenten des Modells ePT m und n und dem Bestimmtheitsmaß R^2 (Abb. 5.15, S. 93).

Nr.	ϑ_{r} °C	m_{in} g	p_{abs} kPa	\dot{V}_{N_2} L min ⁻¹	φ	Modell	k_{eff} ·10 ⁻³	m	n	R^2
913	150	51.3	500	3	0.1	R_3	0.393			0.97
906	150	51.3	500	5	0.1	R_3	0.577			0.95
904b	150	51.3	500	5	0.2	R_3	0.954			0.95
910	150	51.3	500	7	0.1	R_3	0.674			0.97
909	150	51.3	500	7	0.2	R_3	1.020			0.97
921	120	51.3	500	3	0.1	ePT	0.653	0.15	0.433	0.79
920	120	51.3	500	3	0.2	ePT	1.610	0.15	0.638	0.95
917	120	51.3	500	5	0.1	ePT	1.020	0.15	0.525	0.99
916	120	51.3	500	5	0.2	ePT	2.040	0.15	0.689	0.97
919	120	51.3	500	7	0.1	ePT	1.260	0.15	0.581	0.98
918	120	51.3	500	7	0.2	ePT	2.640	0.15	0.798	0.97
928	120	51.3	200	3	0.1	R_3	0.373			0.77
927b	120	51.3	200	3	0.2	R_3	0.500			0.83
923	120	51.3	200	5	0.1	R_3	0.456			0.92
922	120	51.3	200	5	0.2	R_3	0.543			0.93
925	120	51.3	200	7	0.1	R_3	0.436			0.95
924	120	51.3	200	7	0.2	R_3	0.544			0.87
829	150	37.2	500	3	0.2	R_3	1.130			0.95
828	150	37.2	500	5	0.1	R_3	0.751			0.85
827	150	37.2	500	5	0.2	R_3	1.100			0.97
832	150	37.2	500	7	0.1	R_3	0.860			0.83
830	150	37.2	500	7	0.2	R_3	1.320			0.72
831	150	37.2	500	7	0.2	R_3	1.330			0.83
840	120	37.2	500	3	0.1	ePT	0.726	0.15	0.221	0.48
841	120	37.2	500	3	0.2	ePT	1.650	0.15	0.322	0.97
835	120	37.2	500	5	0.1	ePT	1.220	0.15	0.348	0.86
836	120	37.2	500	5	0.2	ePT	2.480	0.15	0.499	0.98
842	120	37.2	500	7	0.1	ePT	1.570	0.15	0.312	0.89
843	120	37.2	500	7	0.2	ePT	3.490	0.15	0.560	0.98

... →

5.3 Reaktionsverlauf und Umsatzverhalten

Nr.	ϑ_r °C	m_{in} g	p_{abs} kPa	\dot{V}_{N_2} L min ⁻¹	φ	Modell	k_{eff} ·10 ⁻³	m	n	R^2
854	120	37.2	200	3	0.1	R_3	0.544			0.73
859	120	37.2	200	3	0.2	R_3	0.801			0.92
860	120	37.2	200	3	0.2	R_3	0.907			0.90
852	120	37.2	200	5	0.1	R_3	0.694			0.91
863	120	37.2	200	7	0.1	R_3	0.927			0.78
864	120	37.2	200	7	0.2	R_3	1.190			0.88
875	150	15.0	500	3	0.1	R_3	1.070			0.91
874	150	15.0	500	3	0.2	R_3	1.550			0.96
876	150	15.0	500	5	0.1	R_3	1.120			0.85
877	150	15.0	500	5	0.2	R_3	1.620			0.85
878	150	15.0	500	7	0.1	R_3	1.280			0.86
879	150	15.0	500	7	0.2	R_3	1.800			0.91
868	120	15.0	500	3	0.1	ePT	1.760	0.15	0.439	0.97
869	120	15.0	500	3	0.2	ePT	3.580	0.15	0.565	0.93
865	120	15.0	500	5	0.1	ePT	2.320	0.15	0.771	0.97
867	120	15.0	500	5	0.2	ePT	5.350	0.15	0.679	0.97
870	120	15.0	500	7	0.1	ePT	3.530	0.15	0.525	0.95
871	120	15.0	500	7	0.2	ePT	6.530	0.15	0.708	0.90
884	120	15.0	200	3	0.1	R_3	1.030			0.69
885b	120	15.0	200	3	0.2	R_3	1.330			0.72
882	120	15.0	200	5	0.1	R_3	1.200			0.88
883	120	15.0	200	5	0.2	R_3	1.370			0.92
886b	120	15.0	200	7	0.1	R_3	1.290			0.91
887b	120	15.0	200	7	0.2	R_3	1.830			0.92
887c	120	15.0	200	7	0.2	R_3	1.670			0.73

5.3.5 Bewertung der Untersuchung zum Umsatzverlauf

Der neu konstruierte Versuchsstand zur Messung des Umsatzverhaltens in einer durchströmten Schüttung wurde erfolgreich bei Temperaturen bis zu 150 °C und absoluten Drücken bis zu 500 kPa in Betrieb genommen. Es wurde gezeigt, dass die hier vorgestellte und angewendete Methode zur Messung des Umsatzverhaltens durch die Eingangs- und Ausgangsfeuchte des Trägergases zur Beurteilung des Reaktionsverlaufs von Materialien zur Wärmespeicherung oder Wärmetransformation im Gramm-Maßstab zielführend ist. Die Messung der relativen Feuchte am Ein- und Ausgang der Messzelle erlaubt dabei die direkte Verfolgung des Reaktionsfortschritts über die Konzentration eines Reaktanden.

Der bekannte positive Einfluss einer höheren Gasfeuchte auf die Umsatzgeschwindigkeit konnte auch bei höheren absoluten Drücken und Temperaturen gezeigt werden. Eine Erhöhung des Volumenstroms des Trägergases führte ebenfalls zu einer erhöhten Umsatzgeschwindigkeit. Reaktionen bei absoluten Drücken, welche näherungsweise dem Sättigungsdampfdruck von Wasser bei der Reaktionstemperatur entsprechen, konnten mit dem phasengrenzen-kontrollierten Modell (R_3) erfolgreich angenähert werden. Bei einem absoluten Druck oberhalb des Sättigungsdampfdrucks zeigte sich ein veränderter Reaktionsablauf und diese Messungen konnten mit dem erweiterten Modell nach Prout–Tompkins (ePT) angenähert werden. Allerdings ist dieses Modell für die untersuchte Reaktion nicht plausibel und stellt daher nur eine rein mathematische Näherung dar. Weiterhin zeigt sich deutlich durch Einfluss der Probenmasse auf die Gasdurchlässigkeit der Schüttung eine Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit. Die erst in der Auswertung durch die Bildung des Differenzenquotienten beobachteten Schwingungen der Messpunkte könnten durch konstruktive Änderungen in der Gaszufuhr und des Verdampfers beseitigt werden. Die experimentellen Ergebnisse geben einen Einblick in den Umsatzverlauf von Materialien, welche sich in einer Schüttung im Gramm-Maßstab befinden. Damit wird insbesondere der in der Literatur kaum beachtete Untersuchungsbereich zwischen der Mikrokalorimetrie (wenige Milligramm) und einem Prototypen (Kilogramm-Maßstab) geschlossen. Eine Beschreibung des detaillierten Reaktionsverlaufs kann ausschließlich aufgrund der erhaltenen Daten nicht zuverlässig durchgeführt werden.

5.3.6 Empirische Modellbildung

Die unterschiedlichen Einflüsse auf die Reaktionsgeschwindigkeit wurden im vorherigen Abschnitt anhand der qualitativen Diskussion dargestellt. Ein nächster Schritt ist die quantitative Beschreibung des Systems durch eine Modellbildung. Aufgrund der unterschiedlichen Einflussparameter, die nicht vollständig innerhalb dieser Versuchsreihe getrennt werden können, ist im Rahmen dieser Arbeit nur die Erstellung eines Modells möglich, welches eine Annäherung an die experimentellen Daten ermöglicht. Dabei wird der Reaktionsmechanismus allerdings nicht berücksichtigt und die Interpretation des Reaktionsablaufs wird ausschließlich auf makroskopische Beobachtungen gestützt. Im allgemeinen kann die Reaktionsgeschwindigkeit nach der Empfehlung des ICTAC mit Gleichung (2-24) beschrieben werden.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \cdot h(p) \quad (2-24)$$

Eine in der Literatur übliche Vorgehensweise ist die Bestimmung der Aktivierungsenergie E_a und des präexponentiellen Faktors A_0 durch eine linearisierte Auftragung von $\ln(k)$ über $1000/T$. Bei der Auswertung der eigenen Messungen tritt allerdings die Besonderheit auf, dass die ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit zunehmender Temperatur abnehmen. Dieses Verhalten während der Hydratation von SrBr_2 berichten ebenfalls Stengler et al. [99]. Als Erklärung wird der verstärkte Einfluss des Druckterms $h(p)$ angegeben, da eine höhere Temperatur gleichzeitig zu höheren Gleichgewichtsdrücken p_{eq} führt. Dadurch wird das Verhältnis (p_w/p_{eq}) kleiner und als Folge die Umsatzrate verringert.

In der vorliegenden Arbeit werden mehrere Einflüsse auf das System untersucht. Wie in Abb. 5.16 zu erkennen ist, hat nicht nur der Gleichgewichtsdruck, sondern ebenfalls die relative Feuchte und der Volumenstrom Einfluss auf die Umsatzgeschwindigkeit. Weiterhin nimmt die experimentell bestimmte Reaktionsgeschwindigkeitskonstante aufgrund der verschiedenen, nicht quantifizierten Einflüsse bei jeder Messung mit unterschiedlichen Parametern erwartungsgemäß andere Werte an. Die Auswertung der erhaltenen Daten zur Bestimmung einer berechneten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten erfolgt in einer systematischen Auswertung in Abhängigkeit von

- der Reaktionsmasse,
- der relativen Gasfeuchte, des Gleichgewichtsdrucks und des absoluten Drucks,
- sowie des Volumenstroms des Trägergases.

Die in jedem einzelnen Schritt ermittelte Reaktionsgeschwindigkeitskonstante wird dabei im nächsten Schritt der Bestimmung verwendet. Das Ziel ist somit ein empirisches Modell der Einflüsse auf die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante zu erhalten.

Die Abhängigkeit der effektiven Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{eff} (Tabelle 5.7) von der Reaktionsmasse m_{in} zeigt ein lineares Verhalten. Somit kann die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k_{\text{m},0}$ für eine Masse von 0 g aus dem Ordinatenabschnitt der linearen Ausgleichsfunktion erhalten werden. Durch dieses Vorgehen wird die Anzahl der experimentellen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten reduziert, da eine Messreihe bei einer Einwaage von 15.0 g, 37.2 g und 51.3 g auf eine Gleichung bei konstanter Temperatur, Volumenstrom und Druck zusammengefasst werden. Es zeigt sich weiterhin, dass die Steigungen der einzelnen Messungen nahezu unabhängig von der Temperatur und der Gasfeuchte sind. Die mittlere Steigung wird für alle Messungen zu $(-1.97 \pm 0.21) \cdot 10^{-5} \text{ (gs)}^{-1}$ bestimmt. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{m} von der Einwaage m_{in} kann mit der Ausgleichsfunktion in Gleichung (5-17) angegeben werden.

$$k_{\text{m}} = k_{\text{m},0} - 1.97 \cdot 10^{-5} \text{ (gs)}^{-1} \cdot m_{\text{in}} \quad (5-17)$$

Der temperaturabhängige Gleichgewichtsdampfdruck wird aus den Ergebnissen der Bestimmungen der Phasengrenze zwischen SrBr_2 und $\text{SrBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Tabelle 5.1) durch lineare Regression bestimmt. Aus der ermittelten Gleichung (5-18) wird der Gleichgewichtsdampfdruck für eine Temperatur von 120 °C zu $p_{\text{eq},120} = 2.81 \text{ kPa}$ und für eine Temperatur von 150 °C zu $p_{\text{eq},150} = 7.32 \text{ kPa}$ erhalten.

$$\log(p_{\text{eq}}/\text{kPa}) = 6.30 - 2.30 \cdot \frac{10^3}{(T/\text{K})} \quad (5-18)$$

Der Einfluss der relativen Gasfeuchte, des Gleichgewichtsdrucks und des absoluten Drucks erfolgt durch einen Term, welcher die Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten berücksichtigt. In der Literatur werden dabei unterschiedliche

Terme verwendet, welche bereits in Abschnitt 2.1.4 diskutiert wurden. In zahlreichen Publikationen wird der Term $h(p) = (p_w/p_{\text{eq}} - 1)^x$ für eine Hydratation verwendet, welcher jedoch nicht den absolute Druck berücksichtigt. Im vorherigen Kapitel zeigte sich, dass eine Erhöhung des absoluten Druck zu einer Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit führt. Dieses Verhalten wird durch den reziproken Wert des absoluten Drucks $(p_{\text{abs}})^{-1}$ berücksichtigt. Es zeigte sich ebenfalls der positive Einfluss einer erhöhten relativen Feuchte auf das Umsatzverhalten. Dabei ist es für eine Hydratation jedoch grundsätzlich erforderlich, dass der verwendete Wasserdampfpartialdruck oberhalb des Gleichgewichtsdrucks liegt. Je höher die relative Gasfeuchte ist, desto desto höher ist die Umsatzgeschwindigkeit. Gleichzeitig nimmt die Differenz zwischen Gleichgewichtsdruck und Partialdruck zu durch $p_w - p_{\text{eq}}$ berücksichtigt wird. Dies führt zu dem Druckterm

$$h(p) = (p_w - p_{\text{eq}})/p_{\text{abs}}, \quad (5-19)$$

welcher in ähnlicher Form von Ron [26] publiziert wurde. Die Änderung liegt hierbei in der Verwendung des absoluten Drucks p_{abs} , wobei bisher der Standarddruck 0.1 MPa verwendet wurde. Weiterhin bietet sich die Möglichkeit über Gleichung (2-1) mit $p_w = \varphi \cdot p_{\text{ws}}$ die gemessene Gasfeuchte φ und den, über die experimentell bestimmte Temperatur T_r mit Gleichung (2-3) berechneten Sättigungsdampfdruck p_{ws} , zu verwenden.

Werden die zuvor bestimmten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $k_{\text{m},0}$ in Abhängigkeit des Druckterms $h(p)$ aufgetragen, gibt die lineare Annäherung den Einfluss der relativen Gasfeuchte, des Gleichgewichtsdrucks und des absoluten Drucks auf $k_{\text{m},0}$ wieder (Abb. 5.18). Die Messungen sind nach dem Volumenstrom des Trägergases gruppiert und zeigen für die drei untersuchten Einstellungen übereinstimmende Schnittpunkte mit der Ordinate. Der Mittelwert wird zu $(9.78 \pm 0.14) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ bestimmt. Die Ausgleichsgerade zeigt bei den Messungen $\dot{V}_{\text{N}_2} = 3 \text{ L min}^{-1}$ (Abb. 5.18a) und 5 L min^{-1} (Abb. 5.18b) eine ähnliche Steigung m welche bei einem Volumenstrom von 7 L min^{-1} (Abb. 5.18c) zunimmt. Die Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $k_{\text{m},0}$ kann bei der Unterteilung nach dem Volumenstrom, durch

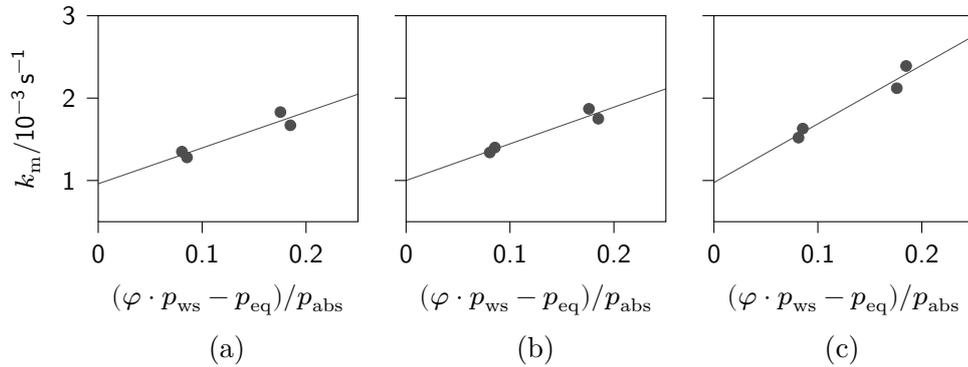


Abb. 5.18: Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_m vom absoluten Druck p_{abs} , der relativen Gasfeuchte, φ , dem Sättigungsdampfdruck p_{ws} und dem Gleichgewichtsdruck p_{eq} unterteilt nach dem Volumenstrom \dot{V}_{N_2} des Trägergases mit (a) $\dot{V}_{\text{N}_2} = 3 \text{ L min}^{-1}$; (b) $\dot{V}_{\text{N}_2} = 5 \text{ L min}^{-1}$; (c) $\dot{V}_{\text{N}_2} = 7 \text{ L min}^{-1}$;

Gleichung (5-20) angegeben werden.

$$k_p = 9.78 \cdot 10^{-4} + m \cdot \frac{\varphi \cdot p_{\text{ws}} - p_{\text{eq}}}{p_{\text{abs}}} \quad (5-20)$$

Dieses Ergebnis ist allerdings kritisch zu betrachten, da bei einer Druckdifferenz von $\Delta p = p_w - p_{\text{eq}} = 0$ die Geschwindigkeitskonstante ungleich null ist. Somit würde auch bei einem Wasserdampfpartialdruck, der dem Gleichgewichtsdruck entspricht, der Umsatz α positiv sein.

In einem letzten Schritt wird nach der gleichen Methode der Einfluss des Volumenstroms auf die zuvor bestimmte Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_p überprüft. Dazu werden mit Gleichung (5-20) die entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten berechnet und in Abhängigkeit der entsprechenden Volumenströmen aufgetragen (Abb. 5.19a). Die Ergebnisse sind von den vorherigen Bestimmungen abweichend. Zum einen zeigen die bestimmten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten eine exponentielle Abhängigkeit von dem Volumenstrom des Trägergases. Zum anderen teilen sich die Ergebnisse in zwei Gruppen auf, welche die verwendeten Gasfeuchten wiedergeben. Dieses Verhalten ist nicht zu erwarten, da zuvor schon bei der Anpassung mit Hilfe des Druckterms die Gasfeuchte berücksichtigt wurde. Das Ergebnis der Berechnungen wird daher getrennt nach der Gasfeuchte mit einer exponentiellen Funktion der Form

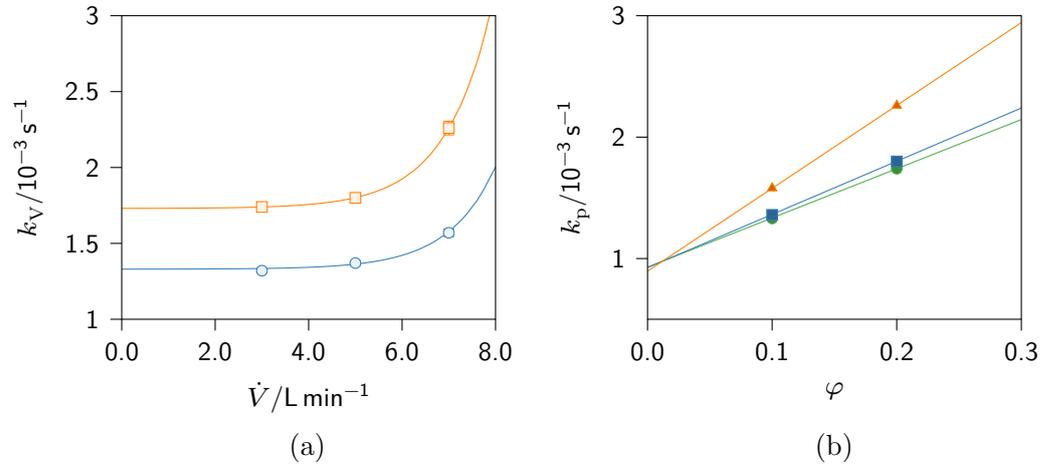


Abb. 5.19: (a) Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_V vom Volumenstrom \dot{V}_{N_2} des Trägergases unterteilt nach der relativen Gasfeuchte mit (\circ) $\varphi = 0.1$ und (\square) $\varphi = 0.2$; (b) Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_p von der relativen Gasfeuchte φ unterteilt nach dem Volumenstrom \dot{V}_{N_2} (\bullet) 3 L min^{-1} , (\blacksquare) 5 L min^{-1} , (\blacktriangle) 7 L min^{-1} .

$y = a \cdot \exp(x) + y_0$ angenähert. Für eine Gasfeuchte von $\varphi = 0.1$ gilt Gleichung (5-21), während die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei einer Gasfeuchte von $\varphi = 0.2$ mit Gleichung (5-22) in Abhängigkeit vom Volumenstrom wiedergegeben werden kann.

$$k_{V,10} = 1.33 \cdot 10^{-3} + \exp(\dot{V}) \cdot 2.26 \cdot 10^{-7} \quad (5-21)$$

$$k_{V,20} = 1.73 \cdot 10^{-3} + \exp(\dot{V}) \cdot 4.83 \cdot 10^{-7} \quad (5-22)$$

Eine weitere Überprüfung des Verhaltens erfolgt durch die Darstellung der erhaltenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit von der relativen Feuchte (Abb. 5.19b). Es bilden sich in dieser Auswertung ebenfalls zwei Cluster aus. Die Messungen mit einem Volumenstrom von 3 L min^{-1} und 5 L min^{-1} zeigen nur eine sehr geringe Abweichung von einander, während die Auswertung für 7 L min^{-1} signifikant höhere Werte für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ergibt. Es ist denkbar, dass die größere Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei höheren Volumenströmen mit der bereits diskutierten Grenzschicht in Zusammenhang stehen kann. Eine höhere Strömungsgeschwindigkeit führt zu einer dünneren Grenzschicht und beschleunigt somit den Stofftransport von der Gasphase in den Feststoff. Ebenfalls kann eine höhere

Strömungsgeschwindigkeit die Bildung von Bereichen verringern, die aufgrund der unregelmäßigen Packung nur schlecht angeströmt werden. In eine solche Zone würde der Wasserdampf nicht durch Konvektion sondern durch Diffusion einströmen und eine Limitierung durch den Stofftransport ist vorstellbar.

Zusammenfassend kann die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante mit Gleichung (5-23) wiedergegeben werden. Dabei ist die empirische Gleichung nur für die beiden untersuchten Gasfeuchten gültig und es müssen für die Gasfeuchte entsprechende Faktoren in Gleichungen (5-24) und (5-25) verwendet werden.

$$k_{\text{mod}} = a \cdot \exp(\dot{V}) + b \cdot \frac{\varphi \cdot p_{\text{ws}} - p_{\text{eq}}}{p_{\text{abs}}} + c \cdot m_{\text{in}} + d \quad (5-23)$$

$$\text{mit } a = 2.26 \cdot 10^{-7} \text{ bei } \varphi = 0.1, \quad (5-24)$$

$$a = 4.83 \cdot 10^{-7} \text{ bei } \varphi = 0.2, \quad (5-25)$$

$$b = 4.35 \cdot 10^{-3},$$

$$c = -1.97 \cdot 10^{-5},$$

$$d = 9.78 \cdot 10^{-4}$$

Ein Vergleich der aus den experimentellen Daten ermittelten und durch das Modell in Gleichung (5-23) bestimmten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ist in Abb. 5.20a dargestellt. Werte oberhalb der Winkelhalbierenden stellen Abweichungen dar, bei denen durch das Modell zu hohe Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ermittelt werden. Es zeigt sich eine gleichmäßige Verteilung der Ergebnisse, so dass das Modell keine systematischen Abweichungen aufweist. Eine Validierung der empirischen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{mod} erfolgt durch den Vergleich der Messdaten mit berechneten Umsatzverläufen aus dem Modell R_3

$$\alpha = 1 - (1 - k t)^3.$$

Dabei wird für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k sowohl die experimentell

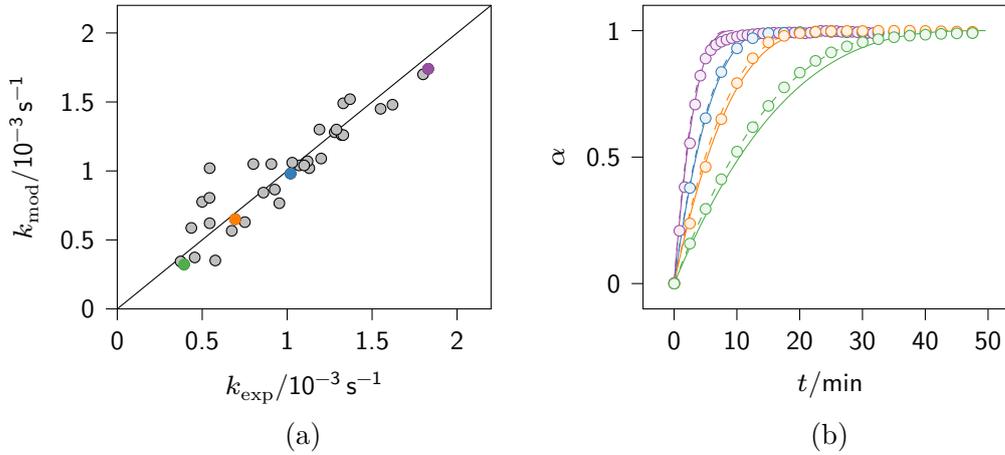


Abb. 5.20: (a) Vergleich zwischen an die Messdaten angenäherten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{eff} und mit dem Modell berechneten Werten k_{mod} , Werte oberhalb der Winkelhalbierenden sind positive Abweichungen von k_{mod} gegenüber k_{eff} ; (b) Exemplarische Validierung des Modells an vier Messungen. Gestrichelte Linie: Näherung mit k_{eff} , durchgezogene Linie: Näherung mit k_{mod} , die Anzahl der Messwerte (Punkte) ist aufgrund der Übersichtlichkeit reduziert. (●) $\vartheta_r = 150^\circ\text{C}$, $p_{\text{abs}} = 500 \text{ kPa}$, $\dot{V}_{\text{N}_2} = 3 \text{ L min}^{-1}$, $\varphi = 0.1$, $n_{\text{in}} = 207 \text{ mmol}$, (●) $\vartheta_r = 150^\circ\text{C}$, $p_{\text{abs}} = 500 \text{ kPa}$, $\dot{V}_{\text{N}_2} = 7 \text{ L min}^{-1}$, $\varphi = 0.2$, $n_{\text{in}} = 207 \text{ mmol}$, (●) $\vartheta_r = 120^\circ\text{C}$, $p_{\text{abs}} = 200 \text{ kPa}$, $\dot{V}_{\text{N}_2} = 5 \text{ L min}^{-1}$, $\varphi = 0.1$, $n_{\text{in}} = 150 \text{ mmol}$, (●) $\vartheta_r = 120^\circ\text{C}$, $p_{\text{abs}} = 200 \text{ kPa}$, $\dot{V}_{\text{N}_2} = 7 \text{ L min}^{-1}$, $\varphi = 0.1$, $n_{\text{in}} = 60.5 \text{ mmol}$.

bestimmte effektive k_{eff} , als auch die, durch das empirische Modell wiedergegebene Konstante k_{mod} verwendet (Abb. 5.20b). Die Daten der Messung sind als Punkte wiedergegeben, wobei die Anzahl aufgrund der Übersichtlichkeit verringert wurde. Aufgrund der beiden unterschiedlichen Konstanten ergeben sich zwei Kurvenverläufe. Die gestrichelte Linie gibt die experimentell bestimmte Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{eff} wieder, die durchgezogene Linie k_{mod} . Der Verlauf der Messdaten wird in sehr guter Übereinstimmung durch die empirisch bestimmte Reaktionsgeschwindigkeitskonstante wiedergegeben. Eine geringe Abweichung der empirischen Modells von den Messwerten tritt mit abnehmendem Volumenstrom auf.

5.3.7 Bewertung des empirischen Modells

Trotz der diskutierten Einschränkungen in Bezug auf die Gasfeuchte, kann der Verlauf der Hydratation bei erhöhten Temperaturen mit der empirisch bestimmten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und dem ausgewählten Reaktionsmodell R_3 sehr gut wiedergegeben werden. Der Einfluss des Gesamtdrucks und der Strömungsgeschwindigkeit wird durch den Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Umsatz deutlich. Die im vorherigen Abschnitt diskutierten Einflüsse werden in diesem Modell berücksichtigt. Allerdings besitzen derart bestimmte Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten keine allgemeine Gültigkeit, sondern sind immer sehr eng mit dem experimentellen Aufbau verbunden. Die Tendenz und Größenordnung ihrer Änderung ist jedoch nicht unmittelbar an den Versuchsaufbau gebunden. Das entwickelte empirische Modell erlaubt die Vorhersage des Umsatzverlaufs der Hydratation von SrBr_2 im Gramm-Maßstab bei Temperaturen bis $150\text{ }^\circ\text{C}$ und absoluten Drücken von 500 kPa in durchströmten Schüttungen.

5.3.8 Untersuchungen der Dehydratation mittels Ramanspektroskopie

Zu Beginn der Messreihe erfolgte eine systematische Entwicklung der Messmethode hinsichtlich der Messparameter und Auswertung. Ziel der Methodenentwicklung ist es, den Verlauf eines charakteristischen Signals zu bestimmen, während der Dehydratation zu verfolgen und quantitativ zu erfassen. Dazu wird gezielt der Bereich der symmetrischen Streckschwingung des Kristallwassers bei einer Wellenzahl von 3433 cm^{-1} betrachtet [81]. Der entsprechende Ausschnitt des Spektrums während der Dehydratation ist für die Temperaturen $150\text{ }^\circ\text{C}$, $180\text{ }^\circ\text{C}$ und $210\text{ }^\circ\text{C}$ in Abb. 5.21a bis 5.21c dargestellt. Eine Dehydratation bei $120\text{ }^\circ\text{C}$ konnte spektroskopisch nicht beobachtet werden. Die Hydratation ist bei den untersuchten Temperaturen nicht möglich, da der Wasserdampfpartialdruck nicht ausreichend hoch ist. Hierzu müsste zusätzlich zu dem Ofen, welcher die Probe erhitzt, die gesamte Kammer temperierbar sein, um eine Kondensation des Wasserdampfes zu vermeiden. Man erkennt deutlich die Abnahme des Signals während der Dehydratation des Monohydrats (—) zum Anhydrat (—). Ebenfalls zu erkennen ist die deutliche Zunahme des Signalrauschens

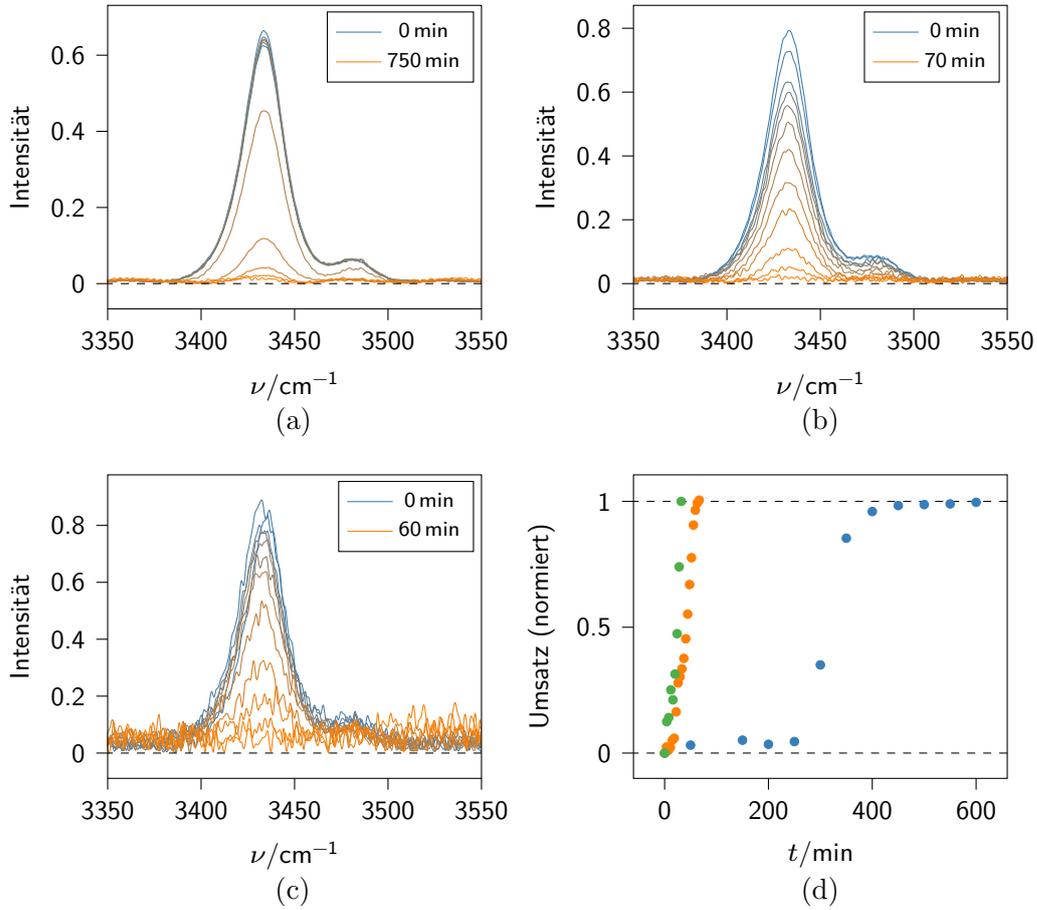


Abb. 5.21: Untersuchungen der Dehydratation mittels Ramanspektroskopie. Dehydratation des Monohydrats (—) zum Anhydrat (—) bei (a) 150 °C, (b) 180 °C, (c) 210 °C und (d) Umsatz in Abhängigkeit von der Zeit, mit (•) 150 °C, (•) 180 °C und (•) 210 °C.

mit steigender Temperatur. Dies könnte durch eine Erhöhung der Integrationszeit oder der Anzahl der Coadditionen reduziert werden, allerdings würde dies gleichzeitig zu einer verlängerten Messdauer der Einzelmessung führen. Für die folgende Auswertung hätte dies eine Verringerung der Auflösung zur Folge, da weniger Datenpunkte durch die geringere Anzahl an Spektren bis zur vollständigen Dehydratation erhalten werden.

Eine weitere Auswertung der Spektren erfolgt durch Annäherung der Messwerte mit der Gaußfunktion und anschließender Integration des Signals zur Basislinie. Die

Schulter der Bande, welche aus der antisymmetrischen Streckschwingung des Wassers resultiert, wurde bei der Auswertung nicht berücksichtigt. Die relative Fläche des Signals in Abhängigkeit von der Zeit gibt den zeitlichen Verlauf der Umsetzung zum Anhydrat wieder (Abb. 5.21d). Dabei ist zu erkennen, dass die Dehydratation bei 150 °C und Umgebungsdruck ca. 500 min benötigt, um vollständig abgeschlossen zu werden. Im Gegensatz hierzu ist die Dehydratation bei 180 °C und 210 °C bereits nach 60 min, bzw. 30 min abgeschlossen. Besonders auffällig ist bei einer Temperatur von 150 °C, dass über einen Zeitraum von 4 h es zu keiner deutlichen Dehydratation kommt, während diese bei höheren Temperaturen fast spontan mit der Änderung des Wasserdampfpartialdrucks einsetzt. Nach dem Beginn der Dehydratation verläuft sie mit ähnlich hoher Umsatzgeschwindigkeit wie bei höheren Temperaturen. Es ist sehr wahrscheinlich, dass der Unterschied in der Umsatzgeschwindigkeit aus dem bekannten positiven Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit stammt. Die verzögerte Dehydratation kann allerdings ein Hinweis auf eine stark verlangsamte Keimbildung sein, die wiederum bei erhöhter Temperatur schneller stattfindet.

Die spektroskopische Untersuchung stellt eine geeignete Methode dar, um direkt den Verlauf des Phasenübergangs zu verfolgen und das Verhalten der Materialien gleichzeitig optisch zu beobachten. Die hohe örtliche Auflösung ist hierbei hilfreich, Informationen über einzelne Kristalle oder Partikel zu erhalten und somit die in einer Schüttung erhaltenen Ergebnisse zu ergänzen. Nachteilig ist die geringe zeitliche Auflösung. Somit ist es erforderlich ein Optimum zwischen einer ausreichenden Anzahl an Spektren und einem guten Signal-Rausch-Verhältnis, welches mit steigender Temperatur zunimmt, zu finden.

5.3.9 Morphologische Eigenschaften des Materials nach den Experimenten

Im Anschluss der Messungen wurde das dehydratisierte Material aus der Messzelle entnommen und zur Untersuchung auf die Bildung von Aggregaten oder Bruchvorgängen erneut fraktioniert. Das Ergebnis der Sieblinie ist in Abb. 5.22 dargestellt, wobei die Balken den Massenanteil der Fraktion w_i an der Gesamtmasse m

$$w_i = \frac{m_i}{m} \quad (5-26)$$

als diskrete Verteilung angeben und die gestrichelten Linien die Verteilungsfunktion wiedergeben.

$$w = \sum_{i=1}^k m_i \quad (5-27)$$

Die zur Reaktion eingesetzte Fraktion bestand aus Partikeln mit einem Durchmesser von 500 μm bis 1000 μm . Im Anschluss an die Untersuchungen fanden sich in allen drei Messreihen Aggregate mit einem Durchmesser deutlich oberhalb von 1000 μm und einem durchschnittlichen Anteil an der Gesamtmasse von $(8.7 \pm 1.5)\%$. Diese Aggregate besaßen eine lockere Struktur, die unter leichten Druck wieder in die einzelnen Partikel zerbrach. Es befand sich außerdem ein deutlicher Anteil an Partikeln im Bereich von 250 μm bis 500 μm im entnommenen Material. Bei der in Abb. 5.22b dargestellten Messung ist der Anteil an kleineren Partikeln ($< 250 \mu\text{m}$) deutlich erhöht. Eine Erklärung für dieses Verhalten kann nicht gefunden werden, da sowohl die Anzahl als auch die Bedingungen der Untersuchungen in allen Messreihen identisch waren. Es wäre allerdings möglich, dass beim Entfernen des Materials aus der Messzelle die größeren Aggregate zerstört wurden und somit der Anteil an Partikeln $< 500 \mu\text{m}$ erhöht wurde. Die Bildung der größeren Aggregate kann auf ein Kompaktieren mithilfe des Gasstroms und Staudrucks zurückgeführt werden. Diese Annahme wird auch durch das leichte Zerbrechen in einzelne Partikel gestützt. Ein Sintern der Partikel, wie es durch eine oberflächliche Lösungsbildung erfolgen würde, konnte nicht beobachtet

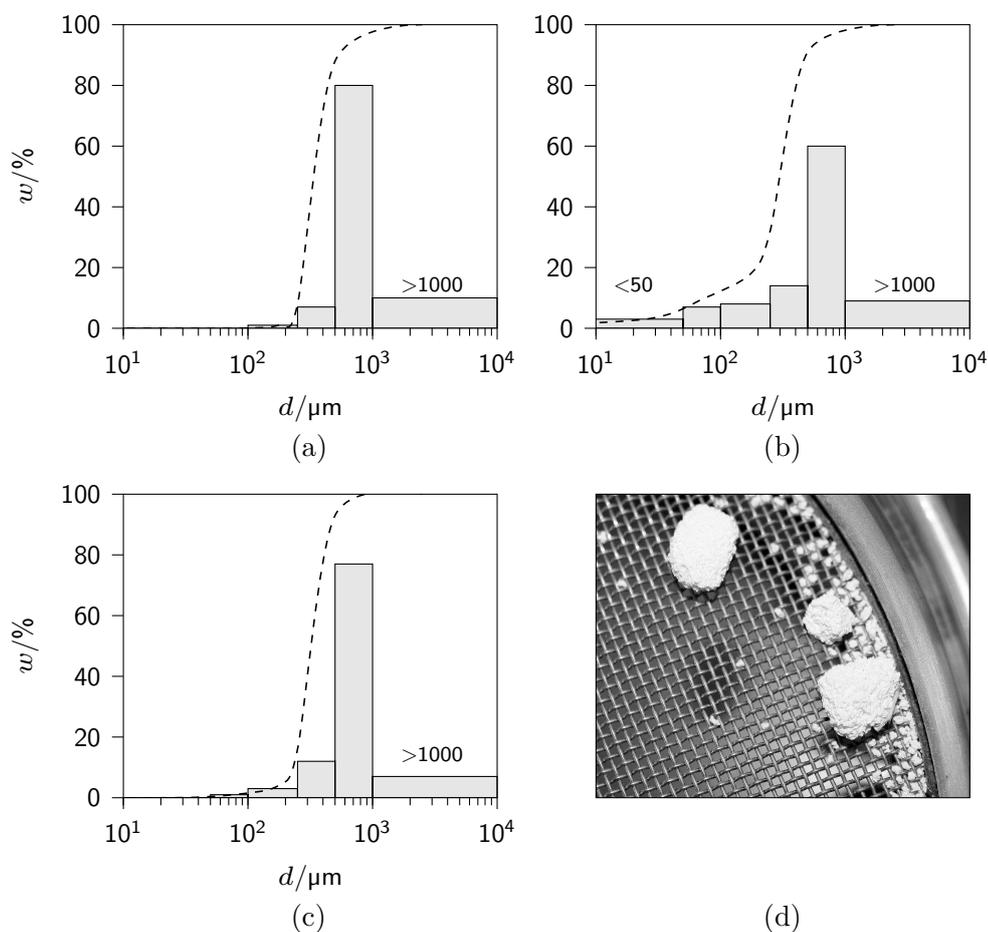


Abb. 5.22: Größenverteilung der SrBr_2 -Partikel nach der Messung. (—) diskrete Verteilung, (- - -) Verteilungsfunktion, (a) Einwaage 15 g, (b) Einwaage 37 g, (c) Einwaage 51 g, (d) Fotografie einer Partikelfraktion $d > 1000 \mu\text{m}$ (Maschenweite Sieb $d = 1 \text{ mm}$)

werden. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass durch die Messungen eine Verbreiterung der Partikelgrößenverteilung beobachtet werden kann. Eine weitergehende Untersuchung zur Klärung des Vorgangs erfolgte durch den mikroskopischen Vergleich der Partikel vor und nach der Reaktion.

Die REM-Aufnahmen von $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zeigen Agglomerate in der Größenordnung von wenigen μm (Abb. 5.23a), welche im Anschluss der Trocknung bei 210°C bis zur Massenkonstanz in kleinere Aggregate zerfallen und in Folge dessen eine vergrößerte Oberfläche zeigen (Abb. 5.23b).

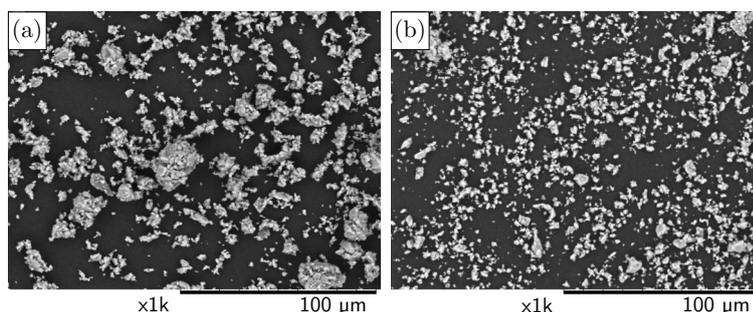


Abb. 5.23: REM-Aufnahmen von Calciumoxalat $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. (a) Ausgangsmaterial $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und (b) CaC_2O_4 nach der Trocknung bei $210\text{ }^\circ\text{C}$. Die Vergrößerung ist jeweils unterhalb der Abbildungen angegeben.

Abb. 5.24a gibt die Struktur des $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wieder. Die kugelförmigen Partikel besitzen einen Durchmesser von $5\text{ }\mu\text{m}$ bis $10\text{ }\mu\text{m}$ mit unregelmäßigen Poren. Sie sind teilweise zu Aggregaten aus mehreren kugelförmigen Strukturen zusammen gelagert und vereinzelt sind unterschiedlicher Kristalle zu finden. Eine strukturelle Änderung ist nach der Trocknung bei $200\text{ }^\circ\text{C}$ und $300\text{ }^\circ\text{C}$ nicht zu erkennen und bietet somit auch keinen Ansatz zur Erklärung des ungeklärten Verhaltens während der kalorimetrischen Untersuchung (Abschnitt 5.1.3).

Abb. 5.25a bis Abb. 5.25c zeigen die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen von SrBr_2 -Partikeln bei unterschiedlicher Vergrößerung nach der Trocknung vom Hexahydrat zum Anhydrat. Als Folge des Verlustes von Kristallwassers verringert sich das molare Volumen und die unregelmäßig geformten Partikel besitzen nach der Trocknung eine poröse Struktur. Es sind keine Risse im Untersuchungsmaterial zu erkennen, welche durch die Änderung des molaren Volumens und des Kristallgitters möglich wären. Auffallend ist die kraterähnliche Struktur, welche die Stabilität der Agglomerate nicht beeinträchtigt.

In Abb. 5.25d bis Abb. 5.25f ist eine Probe im Anschluss an die kalorimetrischen Untersuchung dargestellt. Es sind deutliche Risse und schuppige Ausbildungen sichtbar und die Struktur der Poren hat sich verändert, wodurch das Material eine schwammartige Oberfläche erhält. Es ist offensichtlich, dass die Risse und Schuppen die Stabilität der Partikel beeinträchtigen und zu kleineren Partikeln führen können.

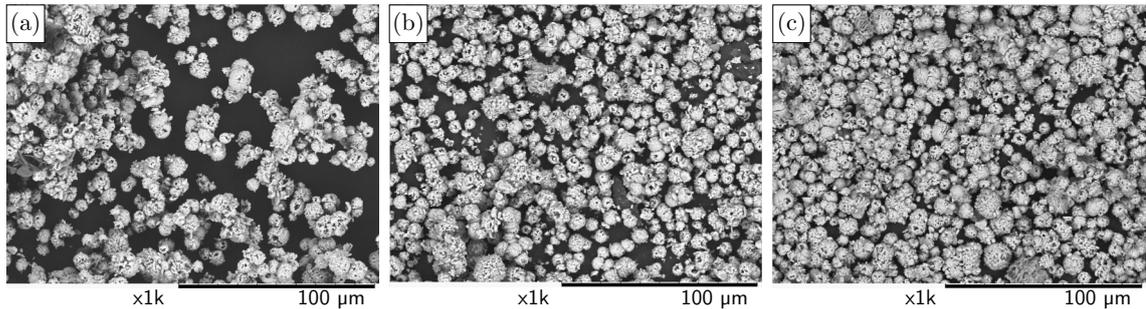


Abb. 5.24: REM-Aufnahmen von Parascholzit $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. (a) Ausgangsmaterial $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (b) nach der Trocknung bei 200 °C und (c) nach der Trocknung bei 300 °C . Die Vergrößerung ist jeweils unterhalb der Abbildungen angegeben.

Das Material nach den Untersuchungen zum Umsatzverhalten in der Schüttung ist in Abb. 5.25g bis Abb. 5.25i wiedergegeben. Die Oberfläche ist von einer Vielzahl deutlich kleinerer Partikel bedeckt und eine Porenstruktur ist nicht mehr erkennbar. Diese Aufnahmen verdeutlichen das Ergebnis der Partikelgrößenverteilung in Abb. 5.22. Aus der anfängliche Fraktion mit einem Durchmesser von $500\text{ }\mu\text{m}$ bis $1000\text{ }\mu\text{m}$ entsteht durch Ablösen der Partikel an der Oberfläche eine Verbreiterung der Verteilung. Durch den Materialabtrag wird die Struktur der Partikel zusätzlich zu der Rissbildung geschwächt und ein Zerbrechen begünstigt.

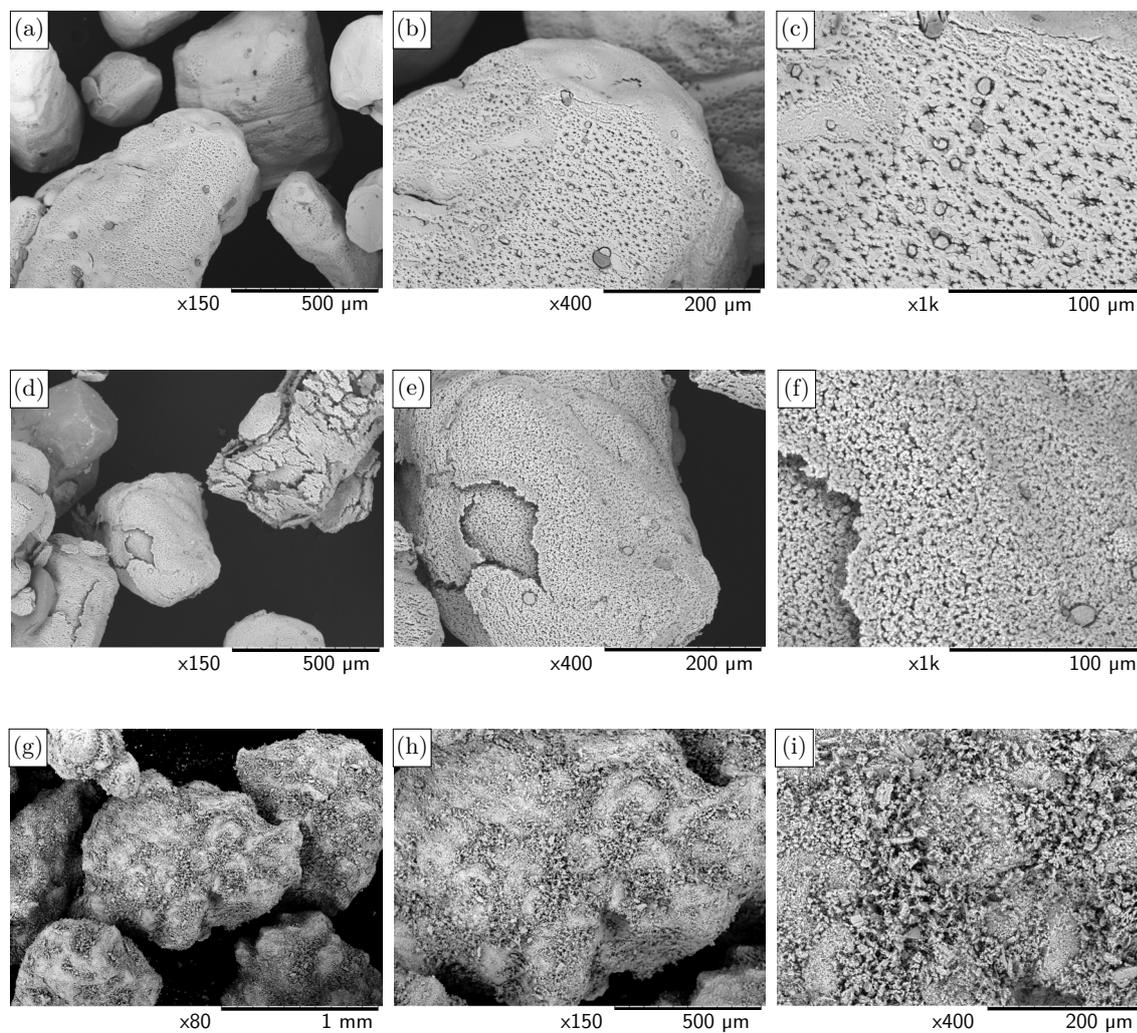


Abb. 5.25: REM-Aufnahmen von Strontiumbromid SrBr_2 . (a)–(c) Ausgangsmaterial $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nach der Trocknung zum SrBr_2 , (d)–(f) nach der kalorimetrischen Untersuchung bei 120 °C bis 210 °C und (g)–(i) nach der Untersuchung des Umsatzverhaltens bei 150 °C . Die Vergrößerung ist jeweils unterhalb der Abbildungen angegeben.

5.4 Zusammenfassende Bewertung der Untersuchungen

Die erste Fragestellung dieser Arbeit beschäftigte sich mit dem thermodynamischen Verhalten von Materialien zur Speicherung und Transformation von Wärme bei erhöhten Temperaturen. Ein Ziel dieser Arbeit war die Erweiterung der experimentellen Möglichkeiten zur Charakterisierung von Materialien bei Temperaturen oberhalb von 120 °C und Wasserdampfpartialdrücken oberhalb von 100 kPa. Die im Rahmen der thermodynamischen Untersuchungen erhaltenen Ergebnisse zeigen deutlich, dass die entwickelte Bestimmungsmethode unter Verwendung eines modifizierten Kalorimeters Fragestellungen hinsichtlich der Verwendbarkeit von thermochemischen Speichermaterialien im erhöhten Temperaturbereich beantworten kann. Das Ziel der Charakterisierung von Materialien in einem erhöhten Druck- und Temperaturbereich wurde durch das Aufstellen der experimentellen Phasendiagramme sowie der Bestimmung der temperaturabhängigen Reaktionsenthalpie erreicht. Die experimentell erweiterte Datenbasis ermöglicht eine präzisere Vorhersage der thermodynamischen Eigenschaften der Materialien im erhöhten Druck- und Temperaturbereich. Durch die vorgestellten Ergebnisse wird die Lücke geschlossen, welche zwischen den vereinfachten Berechnungen und thermodynamisch exakten Modellen besteht, für die allerdings häufig die Datenbasis im angestrebten Temperaturbereich fehlt.

Das System $\text{SrBr}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ist bis zu der untersuchten Temperatur von 210 °C verwendbar. Limitierend bei diesem System ist eine Lösungsbildung, welche bei einer relativen Feuchte zwischen 19 % und 27 % im untersuchten Temperaturbereich von 120 °C bis 210 °C eintritt. Das System $\text{CaC}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ist uneingeschränkt als Material zur Speicherung oder Transformation von Wärme nutzbar. Eine Lösungsbildung konnte bei hohen Temperaturen und Wasserdampfpartialdrücken nicht beobachtet werden. Die Untersuchung des Systems Parascholit- H_2O ergab nur eine eingeschränkte Verwendbarkeit bis zu einem maximalen Wasserdampfpartialdruck von 350 kPa. Oberhalb des Drucks zeigte sich ein ungeklärtes Verhalten durch den sprunghaften Anstieg der Reaktionsenthalpie. Durch die Übertragbarkeit der universellen Methode auf andere Materialien sind weitergehende Untersuchungen möglich. Ein sinnvoller nächster Schritt wäre die Untersuchung von Materialien, welche in bisherigen Screening-Experimenten aufgrund eines zu geringen Wasserdampfpartialdrucks kommerzieller Geräte keine Reaktion

zeigten und von einer Verwendung bei höheren Temperaturen ausgeschlossen wurden. Eine Optimierung der Methode ist durch eine Automatisierung denkbar. Durch die Verwendung steuerbarer Ventile und einer geeigneten programmatischen Umsetzung kann der Probendurchsatz deutlich erhöht werden.

Die experimentelle Bestimmung der temperaturabhängigen Wärmekapazität führte zu keinem plausiblen Ergebnis. Mit Hilfe der zuvor bestimmten temperaturabhängigen Enthalpie der Reaktion $\text{SrBr}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SrBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und tabellierten thermodynamischen Daten konnte erstmalig die temperaturabhängige Wärmekapazität von $\text{SrBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bei Temperaturen oberhalb von 120 °C berechnet werden. Mit den temperaturabhängigen Wärmekapazitäten der Edukte und Produkte wird die Genauigkeit der Berechnung der Reaktionsenthalpie zu höheren Temperaturen verbessert. Es zeigte sich dabei, dass die Genauigkeit der experimentell bestimmten Reaktionsenthalpien deutlich höher ist. Eine Verringerung der Masse der Messzellen und damit verbunden eine Reduzierung der Zeit bis zur Gleichgewichtseinstellung wären ein erster Ansatz in der Verbesserung der experimentellen Bestimmung der Wärmekapazität.

Die zweite Fragestellung dieser Arbeit beschäftigte sich mit der Auswirkung verschiedener Parameter auf das Umsatzverhalten eines Materials bei der Maßstabsvergrößerung mit einer Probenmasse im Milligramm-Maßstab auf mehrere Gramm im erweiterten Druck- und Temperaturbereich. Zu diesem Zweck wurde ein Versuchsstand zur Untersuchungen des Umsatzverhaltens von Salzhydraten zur Speicherung und Transformation von Wärme erfolgreich konstruiert, aufgebaut und in Betrieb genommen. Die untersuchten Parameter zeigten deutliche Einflüsse auf den Verlauf der Hydratation von SrBr_2 . Die Messdaten der Untersuchungen konnten mit dem phasengrenzenkontrollierten Modell R_3 sowie bei Messungen mit einem absoluten Druck oberhalb des Sättigungsdampfdrucks durch das erweiterte Modell nach Prout-Tompkins ePT angenähert werden, wobei dieses Modell nicht plausibel ist. In den vorhergehenden Abschnitten wurden unterschiedliche Einflüsse auf den Umsatzverlauf diskutiert, wobei weitergehende Untersuchungen zur vollständigen Klärung der Zusammenhänge erforderlich sind. So zeigte sich, dass die Untersuchungen zum Einfluss des absoluten Drucks und des Wasserdampfpartialdrucks erweitert werden sollten. Hilfreich wäre weiterhin eine Ergänzung des Versuchsplans durch Messpunkte, welche zwischen den bereits vorhandenen liegen. Dieses würde zusätzlich zu den ergänzend gewonnen Daten,

eine Prüfung auf einen nichtlinearen Zusammenhang der Parameter ermöglichen. Im Rahmen der Arbeit wurde in Bezug auf die untersuchten Parameter ein empirisches Modell erstellt, welches mit hoher Genauigkeit die experimentellen Daten wieder gibt. Allerdings muss das Modell kritisch betrachtet werden, da der Wert für die ermittelte empirische Geschwindigkeitskonstante deutlich vom experimentellen Aufbau beeinflusst wird. Eine konstruktive Verbesserung kann durch eine optimierte Erzeugung des feuchten Gasstroms erfolgen, welche die erst in der Auswertung beobachteten Schwingungen minimieren könnten. Zusätzlich wäre es für ein weitergehendes Verständnis hilfreich, den Temperaturverlauf innerhalb der Schüttung verfolgen zu können. In zukünftigen Untersuchungen kann diese Apparatur weiterhin bei der Untersuchung der Gasdurchlässigkeit und der damit verbundenen Reaktionsgeschwindigkeit Anwendung finden.

Es lässt sich festhalten, dass die kalorimetrische Bestimmung thermodynamischer Daten durch die Modifikation des Kalorimeters eine wichtige Erweiterung der analytischen Untersuchungsmethoden für Materialien zur Speicherung und Transformation von Wärme darstellt. Insbesondere für den Bereich erhöhter Temperaturen war es bisher nicht möglich, den häufig erforderlichen Wasserdampfpartialdruck bereitzustellen und gleichzeitig in einer kalorimetrischen Messung zu verwenden. Diese Methode wurde erstmalig bei drei vielversprechenden Materialien zur systematischen Charakterisierung erfolgreich angewendet. Das Ziel der Erweiterung der experimentellen Möglichkeiten zur Charakterisierung von Materialien im erhöhten Druck- und Temperaturbereich ist somit erreicht worden. Es wurde ebenfalls eine Datenbasis erstellt, welche eine präzisere Vorhersage der thermodynamischen Eigenschaften ermöglicht. Der Aufbau des Versuchsstandes zur Untersuchung des Umsatzverhaltens stellt einen ersten Schritt in der Entwicklung einer Methode zur Untersuchungen von Schüttungen im erhöhten Druck- und Temperaturbereich dar. Sie erweitert die bestehenden Methoden der Temperaturmessung um die direkte Verfolgung der Konzentration eines Reaktanden. Auch wenn in dieser Arbeit die Frage zum Umsatzverhalten nicht vollständig geklärt werden konnte, hat sich die Methode als hilfreich erwiesen, da sie Vorgänge in einer Schüttung qualitativ wiedergibt. Insbesondere ist der Vergleich der untersuchten Parameter bei einer Maßstabsvergrößerung vom Milligramm- zum Kilogramm-Maßstab zielführend.

6 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung von Materialien zur Wärmespeicherung und Wärmetransformation hinsichtlich ihrer thermodynamischen Eigenschaften und des kinetischen Verhaltens bei erhöhten Temperaturen. Hierbei lag der Fokus der Untersuchungen auf Salzhydrate, die eine Anwendung bei Reaktionstemperaturen oberhalb von 120 °C ermöglichen. Dieser in der Literatur weniger beachtete Temperaturbereich ermöglicht die Verwendung geeigneter Materialien in industriellen Bereichen, in denen eine Pufferung oder Aufwertung von Abwärme zur Senkung der CO₂-Emissionen erwünscht ist. Die Ergebnisse dieser Arbeit bilden die Grundlage für das Verständnis der Gas-Feststoffreaktion thermochemischer Speichermaterialien in Form von Salzhydraten im erhöhten Temperatur- und Druckbereich. Dabei stand die anwendungsnahe Entwicklung geeigneter Untersuchungsmethoden im Vordergrund. Mit dieser Zielsetzung wurden gleichzeitig zwei Schwerpunkte innerhalb der Arbeit verfolgt. Zum einen war es die thermodynamische Charakterisierung geeigneter Materialien, welche ausgehend von einer Literaturrecherche ausgesucht wurden. Zum anderen wurde das Umsatzverhalten unter der Variation praxisrelevanter Parameter untersucht.

Es wurden die Materialien Strontiumbromid, Calciumoxalat und Parascholzit ausgewählt. Soweit es möglich war, wurden aus thermodynamischen Daten vorläufige Phasendiagramme erstellt. Es wurde ein neuartiger Versuchsaufbau durch die Erweiterung eines kommerziell erhältlichen Kalorimeters entworfen, aufgebaut und in Betrieb genommen. Mit diesem Versuchsaufbau konnten erfolgreich die temperaturabhängigen Reaktionsenthalpien bei unterschiedlichen Wasserdampfpartialdrücken oberhalb von 100 kPa sowie die Phasenübergänge bestimmt werden. Für Strontiumbromid wurde das zuvor vorläufige Phasendiagramm um die neu gewonnenen thermodynamischen Daten erweitert. In diesem experimentellen Phasendiagramm wurde zusätzlich zu dem für die Wärmeproduktion relevanten Phasenübergang zwischen Anhydrat und Monohydrat

der Beginn der Lösungsbildung (Deliqueszenz) erfolgreich bestimmt. Dieser legt den maximal anwendbaren Wasserdampfpartialdruck fest. Eine Erhöhung des Wasserdampfpartialdrucks wirkt sich im Allgemeinen positiv auf die Umsatzgeschwindigkeit aus, jedoch ist für Gas-Feststoff-Reaktionen eine Änderung des Aggregatzustandes des Materials auszuschließen, welcher mit der Deliqueszenz eintritt. Es wurde erstmalig die temperaturabhängige Reaktionsenthalpie im Bereich von 120 °C bis 210 °C bestimmt. Aus der erhaltenen Reaktionsenthalpie wurde weiterhin die temperaturabhängige Wärmekapazität von $\text{SrBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bei Temperaturen oberhalb von 120 °C bestimmt. Strontiumbromid kann im Temperaturbereich bis zur Lösungsbildung uneingeschränkt als Material zur Speicherung oder Transformation von Wärme verwendet werden. Ergänzend zu der Bestimmung der thermodynamischen Daten wurde Strontiumbromid hinsichtlich des Verhaltens während der Dehydratation Raman-spektroskopisch untersucht.

Mit der gleichen systematischen Vorgehensweise wurde ebenfalls Calciumoxalat erfolgreich charakterisiert. Dieses Material zeigte zusätzlich im untersuchten Druckbereich keine Lösungsbildung. Es wurde ebenfalls erstmalig die temperaturabhängige Reaktionsenthalpie im Bereich von 120 °C bis 210 °C bestimmt. Die Phasengrenze für den Übergang zwischen Anhydrat und Monohydrat konnte in guter Übereinstimmung mit den literaturbekannten experimentellen Daten festgelegt werden. Aus den gewonnenen Daten konnte der Reaktionsverlauf in Abhängigkeit von der Temperatur während der Dehydratation bestimmt werden. Calciumoxalat kann bis zu hohen Wasserdampfpartialdrücken nahe des Sättigungsdampfdrucks uneingeschränkt verwendet werden.

Parascholzit wurde wie die beiden anderen Materialien zuvor in Bezug auf die Reaktionsenthalpie bei unterschiedlichen Wasserdampfpartialdrücken und Temperaturen untersucht. Bei höheren Temperaturen zeigte sich bei Drücken ab 350 kPa ein ungeklärtes Verhalten, welches im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter geklärt werden konnte. Weitere Experimente zeigten jedoch ein reversibles Verhalten bei höheren Wasserdampfpartialdrücken, sodass eine Verwendung im untersuchten Temperaturbereich bei Drücken bis zu 350 kPa möglich ist. Es konnte durch isobare kalorimetrische Messungen die Gleichgewichtslinie zwischen Mono- und Dihydrat ermittelt werden. Allgemein hat sich gezeigt, dass eine Auswahl der Materialien allein auf Basis der vor-

handenen thermodynamischen Daten oft nicht ausreichend ist. Neben der Abweichung der gemessenen von der berechneten Reaktionsenthalpie aufgrund konstanter oder nicht vorhandener Wärmekapazitäten ist besonders eine mögliche Lösungsbildung von großem Interesse. Mit den vereinfachten Berechnungen wird diese nicht erfasst und für Modelle, welche das thermodynamische Verhalten exakt wiedergeben, fehlt im untersuchten Temperaturbereich häufig die Datenbasis, sodass eine experimentelle Untersuchung notwendig ist.

Neben der Bestimmung der thermodynamischen Eigenschaften ist der zeitliche Verlauf der Reaktion ein wesentliches Kriterium in der Beurteilung von Materialien zur Speicherung oder Transformation von Wärme. Für die Untersuchungen wurde das zuvor ebenfalls charakterisierte Material Strontiumbromid ausgewählt. Die Entscheidung für dieses Salz beruht zum einen auf Screening-Experimente in der Literatur, in der das Potential des Materials aufgezeigt wird, als auch auf die umfangreichen Charakterisierungen in dieser Arbeit, welche die Eignung als Speichermaterial bei höheren Temperaturen bestätigen. Die Untersuchung des Reaktionsfortschritts erfolgte in einem Laborteststand, welcher für diesen Zweck entworfen, aufgebaut und in Betrieb genommen wurde. Aufgrund der Fragestellung wurde ein offenes System, welches unter erhöhtem Druck bis zu 1 MPa und Temperaturen von 100 °C bis 180 °C betrieben werden kann, verwendet. Eine direkte Bestimmung der Konzentration eines Reaktionspartners erfolgte durch die Messung der relativen Gasfeuchte im Ein- und Ausgang der Messzelle. Diese neuartige Methode wurde erfolgreich in Betrieb genommen. Es wurden systematische Messungen bei Temperaturen von 120 °C und 150 °C, absoluten Drücken von 200 kPa und 500 kPa, Volumenströmen von 3 L min⁻¹, 5 L min⁻¹ und 7 L min⁻¹, unterschiedlichen Gasfeuchten und Einwaagen durchgeführt.

Es zeigten sich deutliche Einflüsse und die hohe Komplexität der untersuchten Parameter auf den Reaktionsverlauf. Aus den experimentell bestimmten relativen Gasfeuchten am Ein- und Ausgang der Messkammer wurde der Umsatzverlauf in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt. Eine Auswahl eines plausiblen Modells für eine heterogene Reaktion erfolgte durch die Darstellung der Reaktionsgeschwindigkeit $d\alpha/dt$ in Abhängigkeit vom Umsatz α . Messungen bei absoluten Drücken, die dem Sättigungsdampfdruck der Reaktionstemperatur entsprechen, konnten gut durch ein plausibles Modell angenähert werden, welches auf einer geometrischen Annahme des Reaktionsfortschritts

innerhalb eines Partikels basiert. Die effektive Reaktionsgeschwindigkeit wurde aus den experimentellen Daten abgebildet und validiert. Messungen bei einem höheren absoluten Druck als dem der Reaktionstemperatur entsprechenden Sättigungsdampfdruck, zeigten einen veränderten Verlauf und deuten auf einen starken Einfluss des Gesamtdrucks hin. Die Untersuchung zum Verlauf des Umsatzverhaltens kann im hier gezeigten Zustand noch nicht als vollständig angesehen werden, jedoch wurden die Vorteile einer Untersuchung in Schüttungen deutlich. Zum besseren Verständnis der Vorgänge sollten allerdings weitere Details, wie der Einfluss des absoluten Drucks oder der Temperaturverlauf innerhalb der Schüttung genauer untersucht werden.

Die vorliegende Arbeit stellt eine Weiterentwicklung der Untersuchungsmethoden thermochemischer Speichermaterialien im erweiterten Druck- und Temperaturbereich dar. Die erhaltenen Daten der thermodynamischen Untersuchungen liefern Ergebnisse, welche auf anderem Wege bisher nicht erhältlich und für eine Beurteilung oder Anwendung der Materialien absolut notwendig sind. Ohne die Kenntnis über eine mögliche Lösungsbildung im angestrebten Temperaturbereich ist eine technische Umsetzung nicht möglich. Eine Nutzung dieser universellen Untersuchungsmethode im erhöhten Druck- und Temperaturbereich ist auf andere Materialsysteme übertragbar. Sie bietet eine Möglichkeit, Materialien zu untersuchen, welche bisher aufgrund einer ausbleibenden Hydratation bei niedrigen Wasserdampfpartialdrücken ausgeschlossen wurden. Die entwickelte Methodik der Untersuchungen zum Umsatzverhalten kann ebenfalls zur Analyse weiterer Materialien verwendet werden. Die direkte Verfolgung der relativen Gasfeuchte und somit der Konzentration eines Edukts bei der Hydratation, bietet eine ergänzende Methode zu der Verfolgung der Reaktionstemperatur. Sie ermöglicht im jetzigen Zustand einen ersten qualitativen Einblick des Umsatzverhaltens und Gastransports von Materialien in einer Schüttung ohne die Notwendigkeit eines Prototypen.

Insgesamt erwiesen sich die entwickelten Methoden als vorteilhaft bei der Bestimmung thermodynamischer Eigenschaften und der Beurteilung des Umsatzverhaltens von Materialien zur Speicherung oder Transformation von Wärme und sind eine Erweiterung der bestehenden Untersuchungsmethoden vom Milligramm- zum Gramm-Maßstab.

A Ergänzungen

A.1 Ergänzungen zu den Labortestständen

A.1.1 Feuchte-Sensoren Vaisala

Die Kommunikation mit den Feuchtesensoren erfolgt über eine serielle Schnittstelle. Sowohl die Beschaltung als auch Schnittstellenparameter sind im Handbuch ausführlich beschrieben. Für die Datenübertragung zwischen Sensor und Messwerterfassung wurden die Einstellungen in Tabelle A.1 gewählt und an den Messwertgeber übertragen.

Der Fehler der Feuchtesensoren wird mit der vom Hersteller für einen Temperaturbereich von -40 °C bis 180 °C angegebenen Fehlerfunktion $\varphi_{\text{err}} = \pm 1.5 + 0.015 \cdot \varphi$ berechnet.

Tabelle A.1: Parameter der Feuchtesensoren während der Datenerfassung

Befehl	Verwendung
SMODE	SEND
ECHO	Während der Messung OFF, ansonsten ON, da ansonsten die Ausgabe über das Terminal deaktiviert ist
SERI	19200 N 8 1
FORM	4.2 RH \t 4.2 T \t 4.2 Tdf \t 5.2 pw \t 5.2 pws \r \n
Schnittstellenparameter	
Baudrate	19200
Parität	0
Datenbits	8
Stopbits	1

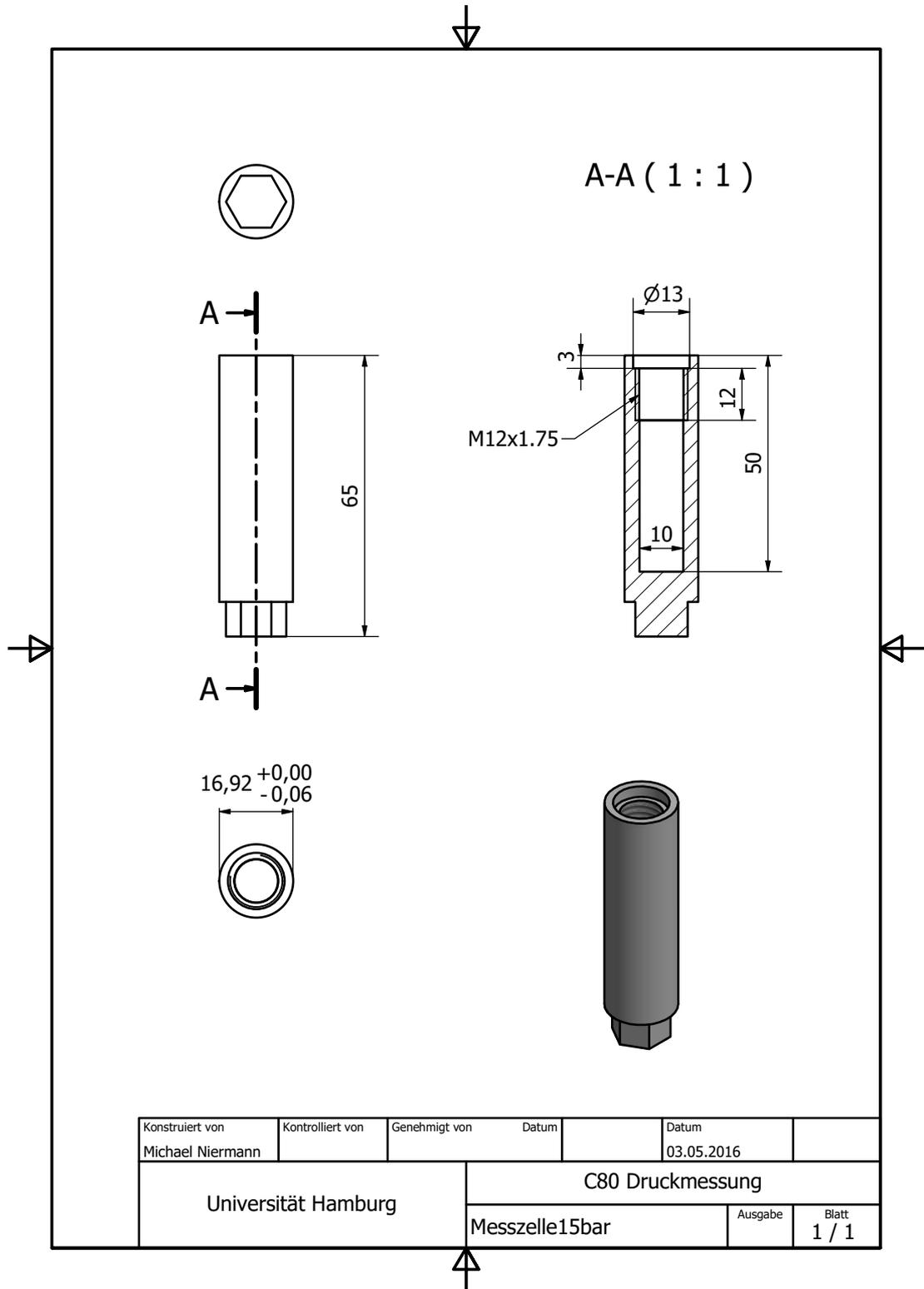


Abb. A.1: Schnittzeichnung der Messzelle für kalorimetrische Untersuchungen

A.2 Ergänzungen zu den Versuchsauswertungen

A.2.1 Sättigungsdampfdruck für Wasser

Die Berechnung des Sättigungsdampfdrucks p_{ws} von Wasser bei der Temperatur T erfolgt mit Gleichung (2-3) [14].

$$\ln \frac{p_{\text{ws}}}{p_c} = \frac{T_c}{T} (a_1 \tau + a_2 \tau^{1.5} + a_3 \tau^3 + a_4 \tau^{3.5} + a_5 \tau^4 + a_6 \tau^{7.5}) \quad (2-3)$$

Dabei werden folgende Parameter verwendet:

$$p_c = 22.064\,000 \cdot 10^6 \text{ Pa}$$

$$T_c = 647.096 \text{ K}$$

$$a_1 = -7.85951783$$

$$a_2 = 1.84408259$$

$$a_3 = -11.7866497$$

$$a_4 = 22.6807411$$

$$a_5 = -15.9618719$$

$$a_6 = 1.80122502$$

$$\tau = 1.0 - \frac{T}{T_c}$$

A.2.2 Stoffeigenschaften

Tabelle A.2: Stoffdaten der untersuchten Verbindungen

Stickstoff, N₂			
			Ref.
Molare Masse M	28.014	g mol ⁻¹	[168]
Dichte $\rho(0\text{ °C}, 101.3\text{ kPa})$	1.250	kg m ⁻³	[169]
Wasser, H₂O			
Molare Masse M	18.015	g mol ⁻¹	[168]
Strontiumbromid SrBr₂ · n H₂O			
$M(\text{SrBr}_2)$	247.428	g mol ⁻¹	[168]
Dichte $\rho(\text{SrBr}_2)$	4.216	g cm ⁻³	[170]
$M(\text{SrBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$	265.443	g mol ⁻¹	[168]
$M(\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{ H}_2\text{O})$	315.518	g mol ⁻¹	[168]
Calciumoxalat, CaC₂O₄ · n H₂O			
$M(\text{CaC}_2\text{O}_4)$	128.096	g mol ⁻¹	[168]
Dichte $\rho(\text{CaC}_2\text{O}_4)$	2.2	g cm ⁻³	[170]
$M(\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$	146.111	g mol ⁻¹	[168]
Dichte $\rho(\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$	2.2	g cm ⁻³	[170]
Parascholzit, CaZn₂(PO₄)₂ · n H₂O			
$M(\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$	378.793	g mol ⁻¹	[168]
$M(\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{ H}_2\text{O})$	396.808	g mol ⁻¹	[168]

Verwendete Verbindungen

Calciumoxalat, Carl Roth >98 %, 6145.1, Charge-# 216224790

Strontiumbromid, Sigma-Aldrich, 99 %, 433438, Charge-# MKBPJ813C

Parascholzit, Universität Siegen, Dr. Sandra Afflerbach, Probe-# S20

A.2.3 Konstanten und Umrechnungen

$$\vartheta/\text{°C} = T/\text{K} - 273,15$$

Tabelle A.3: Auswahl an Funktionen kinetischer Modelle [16].

Modell	$f(\alpha) = (1/k)(d\alpha/dt)$	$g(t) = \alpha$	
Reaktionsordnung	F_1	$1 - \alpha$	$1 - \exp(-kt)$
	F_2	$(1 - \alpha)^2$	$1 - (1/(kt + 1))$
	F_n	$(1 - \alpha)^n$	$1 - 1/((n - 1)kt + 1)^{(1/(n-1))}$
Potenzgesetze	P_n	$n(\alpha)^{(n-1)/n}$	$n/k(t)^n$
Geometrische Modelle	R_2	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$	$1 - (1 - kt)^2$
	R_3	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$	$1 - (1 - kt)^3$
Diffusionsmodelle	D_1 (1-D)	$\frac{1}{2}\alpha$	$(kt^{1/2})$
	D_3 (3-D)	$3 \cdot (1 - \alpha)^{2/3} / [2(1 - (1 - \alpha)^{1/3})]$	$1 - (1 - (kt)^{1/2})^3$
Nukleation und Wachstum	A_n	$f(\alpha) = n(1 - \alpha)(-\ln(1 - \alpha))^{1-1/n}$	$-\exp(-kt)^n$

A.3 Ergänzungen zu den Versuchsergebnissen

Tabelle A.4: Abhängigkeit der Hydratation- und Dehydratationsenthalpie $\Delta_r H$ ($\text{SrBr}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SrBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) vom Wasserdampfpartialdruck p_v . $\vartheta_{r,\text{soll}}$ eingestellte Temperatur Kalorimeter, ϑ_r Proben temperatur, ϑ_v Verdampfertemperatur, m_{in} Einwaage (Abb. 5.1, S. 67).

$\vartheta_{r,\text{soll}}$ °C	ϑ_r °C	ϑ_v °C	p_v kPa	$\Delta_r H$ kJ mol ⁻¹	m_{in} mg
120	118.9	2	0.7	-0.1	85.05
120	118.9	5	0.9	-0.2	85.05
120	118.9	10	1.2	-0.2	85.05
120	118.9	20	2.4	-0.2	85.05
120	118.9	25	3.2	-18.4	85.05
120	119.2	30	4.3	-70.7	224.43
120	119.1	40	7.1	-71.3	82.87
120	119.2	60	19.3	-68.9	22.45
120	118.8	60	20.5	-69.5	123.93
120	119.2	70	30.3	-67.4	22.45
120	119.2	75	36.2	-71.1	83.51
120	119.2	77	40.5	-69.9	83.51
120	119.2	81	47.8	-69.4	83.51
120	119.2	83	51.6	-72.2	83.51
120	119.2	85	56.0	-142.0	83.51
120	119.3	90	64.8	-235.0	59.10
120	119.2	95	82.2	-321.0	83.51
120	118.9	5	0.9	0.4	85.05
120	118.9	25	3.2	23.4	85.05
120	119.2	30	4.3	70.1	224.43
120	119.1	40	7.1	70.3	82.87
120	119.2	75	36.2	68.5	83.51
120	119.2	77	40.5	70.0	83.51
120	119.2	81	47.8	63.3	83.51
120	119.2	83	51.6	70.5	83.51
120	119.2	85	56.0	148.0	83.51
120	119.2	95	82.2	357.0	83.51
150	148.6	25	3.2	-0.5	85.05
150	148.9	30	4.3	-1.2	179.59
150	148.9	35	5.6	-1.2	179.59

... →

A.3 Ergänzungen zu den Versuchsergebnissen

$\vartheta_{r,soll}$ °C	ϑ_r °C	ϑ_v °C	p_v kPa	$\Delta_r H$ kJ mol ⁻¹	m_{in} mg
150	148.9	40	7.4	-1.4	179.59
150	148.9	42	8.2	-3.1	179.59
150	148.9	43	9.1	-52.0	179.59
150	148.9	45	10.3	-61.8	82.24
150	148.9	50	11.0	-61.5	82.24
150	148.8	50	13.1	-67.1	22.45
150	148.8	60	20.5	-67.6	22.45
150	148.6	70	29.6	-70.6	69.38
150	148.9	75	38.6	-66.9	82.24
150	149.0	80	44.8	-69.7	147.03
150	148.7	80	44.9	-71.4	74.49
150	148.7	85	55.1	-73.3	23.48
150	148.7	85	55.1	-70.9	23.48
150	148.7	85	55.1	-70.2	300.20
150	148.7	90	66.3	-71.1	74.49
150	148.8	95	80.9	-67.8	22.45
150	148.5	100	97.2	-70.0	252.94
150	148.5	103	107.8	-71.9	252.94
150	149.0	105	114.2	-73.0	147.03
150	149.5	106	120.2	-191.0	252.94
150	149.0	108	122.0	-223.0	147.03
150	148.9	10	1.3	4.5	179.59
150	148.6	25	3.2	1.2	85.05
150	148.9	30	4.3	1.2	179.59
150	148.9	35	5.6	1.2	179.59
150	148.9	40	7.4	2.0	179.59
150	148.9	42	8.2	3.9	179.59
150	148.9	43	9.1	68.8	179.59
150	148.9	45	10.3	66.7	82.24
150	148.8	50	13.1	70.5	22.45
150	148.8	60	19.3	70.1	22.45
150	148.6	70	29.6	70.4	69.38
150	149.0	80	44.8	70.0	147.03
150	148.7	80	44.9	70.8	74.49
150	148.7	85	55.1	71.0	23.48
150	148.7	85	55.1	69.4	23.48
150	148.7	85	55.1	70.1	300.20
150	148.7	90	66.3	70.6	74.49
150	148.8	95	80.9	67.9	22.45

... →

$\vartheta_{r,soll}$ °C	ϑ_r °C	ϑ_v °C	p_v kPa	$\Delta_r H$ kJ mol ⁻¹	m_{in} mg
150	148.5	100	97.2	70.6	252.94
150	149.0	105	115.0	75.1	147.03
150	149.0	108	122.0	226.0	147.03
180	178.0	40	6.5	-1.2	108.81
180	178.5	50	12.3	-0.6	179.59
180	178.5	54	13.4	-0.8	179.59
180	178.5	55	14.1	-61.8	179.59
180	178.0	60	20.6	-62.3	108.81
180	178.0	80	45.4	-69.9	108.81
180	178.5	95	83.1	-67.5	77.46
180	178.5	110	136.9	-65.8	77.46
180	178.5	120	189.1	-68.5	77.46
180	178.5	125	221.6	-70.4	77.46
180	178.5	126	228.6	-75.4	77.46
180	178.5	127	235.6	-87.7	77.46
180	178.5	128	243.0	-137.0	77.46
180	178.5	130	257.1	-196.0	77.46
180	178.5	140	349.5	-269.0	77.46
180	178.0	40	6.5	1.0	108.81
180	178.5	50	11.0	0.9	179.59
180	178.5	54	13.4	0.9	179.59
180	178.5	55	14.1	63.0	179.59
180	178.0	60	20.6	64.0	108.81
180	178.3	70	29.6	69.7	69.38
180	178.3	80	44.9	69.6	69.38
180	178.5	95	83.1	69.1	77.46
180	178.5	95	83.1	70.2	77.46
180	178.5	110	136.9	68.0	77.46
180	178.5	120	189.1	68.9	77.46
180	178.5	125	221.6	70.8	77.46
180	178.5	126	228.6	75.7	77.46
180	178.5	127	235.6	89.4	77.46
180	178.5	128	243.0	142.0	77.46
180	178.5	130	257.1	201.0	77.46
180	178.5	140	349.5	266.0	77.46
210	207.9	40	10.7	-0.9	85.05
210	207.7	60	21.8	-1.3	85.05
210	207.7	74	36.9	-1.3	85.05

... →

A.3 Ergänzungen zu den Versuchsergebnissen

$\vartheta_{r,soll}$ °C	ϑ_r °C	ϑ_v °C	p_v kPa	$\Delta_r H$ kJ mol ⁻¹	m_{in} mg
210	207.6	76	39.9	-29.1	85.05
210	207.7	80	45.5	-61.7	85.05
210	208.1	110	136.3	-69.6	82.87
210	208.2	120	188.8	-67.2	77.46
210	208.0	125	223.2	-68.7	123.93
210	207.9	130	258.4	-67.4	77.46
210	207.9	140	347.6	-67.2	77.46
210	208.2	142	371.7	-69.1	179.59
210	208.3	143	383.0	-69.7	179.59
210	208.4	144	391.8	-71.0	179.59
210	208.3	145	403.0	-73.6	179.59
210	208.3	145	403.1	-73.4	179.59
210	208.2	146	404.1	-75.4	179.59
210	208.2	147	425.5	-74.1	179.59
210	208.1	150	463.4	-141.0	179.59
210	207.7	60	21.8	0.7	85.05
210	207.7	74	36.9	2.3	85.05
210	207.9	75	37.7	49.8	85.05
210	207.7	80	45.5	64.6	85.05
210	208.0	90	66.2	69.2	953.77
210	208.1	110	136.3	70.0	82.87
210	208.0	110	138.6	68.5	123.93
210	208.2	120	188.8	67.0	77.46
210	207.9	130	258.4	66.5	77.46
210	207.9	140	347.6	63.8	77.46
210	208.0	145	402.9	78.8	85.05
210	208.1	147	426.0	116.0	123.93
210	208.0	148	438.0	132.0	123.93
210	207.9	160	603.0	213.0	85.05

Tabelle A.5: Abhängigkeit der Hydratation- und Dehydratationsenthalpie $\Delta_r H$ ($\text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) vom Wasserdampfpartialdruck p_v . $\vartheta_{r,\text{soll}}$ eingestellte Temperatur Kalorimeter, ϑ_r Proben­temperatur, ϑ_v Verdampfertemperatur, m_{in} Einwaage (Abb. 5.5, S. 75).

$\vartheta_{r,\text{soll}}$ °C	ϑ_r °C	ϑ_v °C	p_v kPa	$\Delta_r H$ kJ mol ⁻¹	m_{in} mg
120	119.3	2	0.7	-2.3	41.20
120	119.3	5	0.9	-12.8	41.20
120	119.3	40	7.5	-72.1	41.20
120	119.3	60	21.6	-73.0	41.20
120	119.3	80	46.9	-73.3	41.20
120	119.3	100	97.6	-73.9	41.20
120	119.3	110	137.2	-76.0	41.20
120	119.3	115	161.8	-80.6	41.20
120	119.3	2	0.7	2.3	41.20
120	119.3	5	0.9	15.5	41.20
120	119.3	40	7.5	72.3	41.20
120	119.3	60	21.6	72.8	41.20
120	119.3	80	46.9	73.0	41.20
120	119.3	100	97.8	73.6	41.20
120	119.3	110	137.2	77.0	41.20
120	119.3	115	161.8	81.0	41.20
150	148.9	2	0.7	-0.5	41.20
150	148.9	10	1.3	-0.8	41.20
150	148.7	35	5.8	-69.7	77.14
150	148.9	40	6.7	-1.8	41.20
150	148.7	40	7.2	-69.1	77.14
150	148.9	41	7.5	-73.9	41.20
150	148.9	43	8.7	-71.3	41.20
150	148.7	45	9.4	-69.3	77.14
150	148.9	45	9.6	-71.2	41.20
150	148.9	50	12.3	-71.6	41.20
150	148.9	60	20.0	-70.9	41.20
150	148.7	85	54.7	-70.7	77.14
150	148.9	2	0.7	0.9	41.20
150	148.9	10	1.3	0.7	41.20
150	148.9	40	6.7	5.1	41.20
150	148.9	43	8.7	71.1	41.20

... →

A.3 Ergänzungen zu den Versuchsergebnissen

$\vartheta_{r,soll}$ °C	ϑ_r °C	ϑ_v °C	p_v kPa	$\Delta_r H$ kJ mol ⁻¹	m_{in} mg
150	148.9	45	9.6	71.5	41.20
150	148.9	50	11.0	71.4	41.20
150	148.9	60	20.0	72.3	41.20
180	178.3	41	7.6	-1.5	71.65
180	178.3	50	12.0	-37.4	71.65
180	178.3	55	14.9	-66.9	71.65
180	178.3	59	18.0	-67.9	71.65
180	178.3	61	19.8	-66.2	71.65
180	178.3	63	21.7	-67.4	71.65
180	178.3	65	23.8	-68.1	71.65
180	178.2	70	29.6	-68.1	71.65
180	178.2	100	97.3	-69.4	71.65
180	178.3	110	136.0	-70.1	71.65
180	178.3	41	7.6	1.1	71.65
180	178.3	50	12.0	27.8	71.65
180	178.3	55	14.9	67.1	71.65
180	178.3	59	18.0	66.3	71.65
180	178.3	61	19.8	67.0	71.65
180	178.3	63	21.7	67.8	71.65
180	178.3	65	23.8	68.0	71.65
180	178.3	70	29.6	68.9	71.65
180	178.2	100	97.3	70.0	71.65
180	178.2	110	136.0	70.5	71.65
210	208.2	40	6.7	-1.0	45.48
210	207.8	60	20.1	-1.2	45.48
210	207.8	70	31.6	-1.9	45.48
210	207.8	80	45.4	-7.4	45.48
210	208.2	82	50.2	-34.4	45.48
210	208.0	85	56.7	-64.5	45.48
210	208.0	90	69.7	-66.5	45.48
210	208.0	100	96.7	-67.8	45.48
210	208.1	110	136.8	-69.7	45.48
210	208.1	120	188.7	-71.2	45.48
210	207.9	130	257.0	-70.4	45.48
210	208.0	140	349.0	-70.5	45.48
210	208.2	40	6.7	0.8	45.48
210	207.8	60	20.1	1.0	45.48
210	207.8	70	31.6	1.7	45.48

... →

$\vartheta_{r,soll}$ °C	ϑ_r °C	ϑ_v °C	p_v kPa	$\Delta_r H$ kJ mol ⁻¹	m_{in} mg
210	207.8	80	45.4	7.3	45.48
210	208.2	82	50.2	33.8	45.48
210	208.0	85	56.7	65.0	45.48
210	208.0	90	69.7	66.3	45.48
210	208.0	100	96.7	68.4	45.48
210	208.1	110	136.8	70.0	45.48
210	208.1	120	188.7	70.6	45.48
210	207.9	130	257.0	70.3	45.48
210	208.0	140	349.0	70.7	45.48

Tabelle A.6: Abhängigkeit der Hydratation- und Dehydratationsenthalpie $\Delta_r H$ ($\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) vom Wasserdampfpartialdruck p_v . $\vartheta_{r,soll}$ eingestellte Temperatur Kalorimeter, ϑ_r Proben temperatur, ϑ_v Verdampfer-temperatur, m_{in} Einwaage (Abb. 5.8, S. 77).

$\vartheta_{r,soll}$ °C	ϑ_r °C	ϑ_v °C	p_v kPa	$\Delta_r H$ kJ mol ⁻¹	m_{in} mg
120	119.4	70	34.5	-65.0	28.66
120	119.4	90	73.5	-71.1	28.66
120	119.4	100	104.0	-71.9	28.66
120	119.4	110	143.5	-77.4	28.66
120	119.4	70	34.5	68.3	28.66
120	119.4	90	73.5	67.8	28.66
120	119.4	100	104.0	71.6	28.66
120	119.4	110	143.5	77.8	28.66
150	149.1	80	48.8	-68.7	22.66
150	149.0	80	48.8	-67.2	39.46
150	148.9	110	143.0	-71.7	25.77
150	149.1	120	197.4	-72.7	22.66
150	149.0	120	197.4	-70.7	37.93
150	149.0	130	266.5	-72.4	22.66
150	149.0	135	302.1	-77.5	26.23
150	149.0	135	313.2	-75.9	25.77
150	149.0	138	329.9	-84.1	26.23
150	149.0	140	353.4	-88.1	26.23
150	149.1	140	355.0	-85.5	22.66

... →

A.3 Ergänzungen zu den Versuchsergebnissen

$\vartheta_{r,soll}$ °C	ϑ_r °C	ϑ_v °C	p_v kPa	$\Delta_r H$ kJ mol ⁻¹	m_{in} mg
150	149.1	80	48.8	66.9	28.66
150	148.9	80	47.6	71.1	39.46
150	149.1	120	197.4	69.5	28.66
150	149.0	130	266.5	71.9	28.66
150	149.0	135	302.1	79.8	26.23
150	149.0	138	329.9	80.8	26.23
150	149.0	140	353.4	84.5	26.23
150	149.0	140	355.0	503.0	28.66
180	178.5	80	46.3	-85.3	57.17
180	178.4	80	47.3	-70.8	21.63
180	178.6	105	120.9	-66.5	30.67
180	178.4	110	137.1	-70.4	34.01
180	178.5	110	139.6	-78.5	57.17
180	178.5	120	190.4	-73.5	34.01
180	178.4	120	190.4	-73.0	21.63
180	179.3	120	191.5	-66.1	31.52
180	178.5	120	195.4	-78.3	57.17
180	178.5	120	198.7	-64.8	30.67
180	178.5	125	223.0	-75.8	57.17
180	179.3	130	262.6	-77.3	31.52
180	179.3	135	306.0	-69.4	31.52
180	179.3	135	306.4	-69.6	31.52
180	178.5	140	349.6	-72.9	21.63
180	178.5	140	349.6	-69.8	21.63
180	179.3	140	352.3	-73.4	31.52
180	179.3	150	466.9	-579.2	31.52
180	179.3	150	467.0	-845.0	31.52
180	178.5	80	46.3	75.5	57.17
180	178.5	110	137.1	69.0	34.01
180	178.5	110	139.6	78.5	57.17
180	179.3	120	191.5	70.0	31.52
180	178.5	120	195.4	72.9	57.17
180	178.3	120	198.7	61.1	30.67
180	178.5	125	223.0	74.6	57.17
180	179.3	130	262.6	69.4	31.52
180	179.3	150	467.0	67.6	31.52
210	208.5	80	49.9	-32.3	26.23
210	208.5	100	100.3	-23.5	26.23

... →

$\vartheta_{r,soll}$ °C	ϑ_r °C	ϑ_v °C	p_v kPa	$\Delta_r H$ kJ mol ⁻¹	m_{in} mg
210	208.2	110	143.0	-86.6	57.17
210	208.1	120	198.6	-89.8	35.87
210	208.5	80	49.9	12.0	26.23
210	208.5	100	100.3	54.3	26.23
210	208.5	110	143.4	58.4	35.87
210	208.5	120	198.7	60.6	35.87
210	208.5	130	270.3	71.1	29.59

Tabelle A.9: Messwerte zur Kalibration der Gasfeuchte. ϑ_r Temperatur Reaktor, p_{abs} absoluter Druck, \dot{V}_{N_2} Volumenstrom N₂, φ_{in} relative Feuchte Eingang, \dot{m}_{H_2O} Massenstrom H₂O, φ_{err} absoluter Fehler der relativen Feuchte nach Gleichung (5-10) (Abb. 5.13, S. 88).

ϑ_r °C	p_{abs} kPa	\dot{V}_{N_2} L min ⁻¹	φ_{in} %	\dot{m}_{H_2O} g h ⁻¹	φ_{err} %
120	200	3	2.0	5	1.5
120	200	3	6.0	10	1.6
120	200	3	11.5	20	1.7
120	200	3	20.5	40	1.8
120	200	3	27.5	60	1.9
120	200	3	34.5	90	2.0
120	200	5	3.0	10	1.5
120	200	5	9.9	30	1.6
120	200	5	15.5	50	1.7
120	200	5	20.5	70	1.8
120	200	5	25.8	90	1.9
120	200	5	31.5	120	2.0
120	200	7	2.6	15	1.5
120	200	7	6.5	30	1.6
120	200	7	10.2	50	1.6
120	200	7	18.0	100	1.8
120	200	7	25.4	150	1.9
120	500	3	7.0	5	1.6
120	500	3	14.3	10	1.7
120	500	3	27.0	20	1.9

... →

A.3 Ergänzungen zu den Versuchsergebnissen

ϑ_r °C	p_{abs} kPa	\dot{V}_{N_2} L min ⁻¹	φ_{in} %	$\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}$ g h ⁻¹	φ_{err} %
120	500	3	45.0	40	2.2
120	500	5	0.3	0	1.5
120	500	5	3.2	5	1.5
120	500	5	8.0	10	1.6
120	500	5	16.0	20	1.7
120	500	5	19.0	24	1.8
120	500	5	23.5	30	1.9
120	500	5	36.5	50	2.1
120	500	5	49.0	70	2.3
120	500	5	55.0	90	2.4
120	500	7	3.1	5	1.5
120	500	7	6.4	10	1.6
120	500	7	12.8	20	1.7
120	500	7	18.5	30	1.8
120	500	7	28.2	50	1.9
120	500	7	36.2	70	2.0
120	500	7	42.2	90	2.2
150	500	3	2.4	5	1.5
150	500	3	4.8	10	1.6
150	500	3	10.0	20	1.6
150	500	3	17.0	40	1.7
150	500	3	30.8	80	2.0
150	500	3	41.2	120	2.1
150	500	5	3.0	10	1.5
150	500	5	6.4	20	1.6
150	500	5	13.3	40	1.7
150	500	5	23.0	80	1.8
150	500	5	40.0	150	2.0
150	500	7	1.9	10	1.5
150	500	7	8.3	40	1.6
150	500	7	18.6	80	1.8
150	500	7	30.5	150	1.9

Tabelle A.7: Aus thermodynamischen Daten [72] berechnete absolute Reaktionsenthalpie $\Delta_r H$ mit einem Fehler von ± 8 Einheiten der letzten tabellierten Stelle (Abb. 5.2, S. 70)

ϑ °C	$\Delta_r H$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_r H_l$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_r H_h$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_r H_{\text{err}}$ kJ mol ⁻¹
25.0	71.98	70.39	73.57	1.59
120.0	70.85	69.25	72.43	1.59
150.0	70.49	68.89	72.07	1.59
180.0	70.13	68.53	71.71	1.59
210.0	69.77	68.17	71.35	1.59
260.0	69.17	67.57	70.75	1.59

Tabelle A.8: Messwerte der experimentellen dreifachen Bestimmung der Wärmekapazitäten C_p von $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{SrBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Abb. 5.10, S. 81).

ϑ_r °C	$C_p(\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$ J mol ⁻¹ K ⁻¹	ϑ_r °C	$C_p(\text{SrBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ J mol ⁻¹ K ⁻¹
163.7	145.44	163.7	71.30
175.6	149.71	175.6	71.47
187.4	135.19	187.4	58.15
199.3	187.38	199.3	62.77
211.2	252.36	211.1	73.60
163.8	148.30	163.8	74.65
175.6	138.14	175.6	69.79
187.5	142.69	187.5	66.84
199.3	187.06	199.3	69.20
211.2	254.76	211.2	68.94
163.8	126.26	163.8	74.21
175.6	153.74	175.7	69.43
187.4	155.22	187.5	67.37
199.3	188.54	199.3	66.98
211.1	253.75		

Tabelle A.10: Experimentelle Daten der Untersuchung der morphologischen Eigenschaften. Daten der Sieblinie (Abb. 5.22, S. 114).

MN-873-864 (37g)			MN-867-887 (15g)			MN-904-928 (51g)					
Tara	Brutto	Netto	Tara	Brutto	Netto	Tara	Brutto	Netto			
g	g	%	g	g	%	g	g	%			
423.18	426.44	3.26	9	423.98	425.38	1.40	10	423.98	427.34	3.36	7
387.39	409.54	22.15	60	379.28	390.10	10.82	80	379.28	417.54	38.26	77
369.59	374.66	5.07	14	368.81	369.79	0.98	7	368.81	374.97	6.16	12
353.76	356.66	2.90	8	353.51	353.70	0.19	1	353.51	354.84	1.33	3
341.71	344.46	2.75	7	333.30	333.36	0.06	0	333.30	333.80	0.50	1
267.01	268.04	1.03	3	266.98	267.00	0.02	0	266.98	267.17	0.19	0
37.16			100	13.47			100	49.80			100

Posterbeitrag

M. Niermann, M. Steiger,

Reversible gas–solid reactions under increased pressure,

Summer School and Workshop in Calorimetry and Thermal Analysis, Lyon **2019**.

1. Posterpreis, vergeben von Association de Calorimétrie et Effets Thermiques en Catalyse (ACTEC) und Institute of research on catalysis and the environment of Lyon (IRCELYON, CNRS).

B Verwendete Chemikalien

Chemikalien	Symbole	H-Sätze	P-Sätze	CAS
$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$		302-312	280	5794-28-5
$\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	–	–	–	–
$\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		315, 319, 335	261, 305+351+338	7789-53-9

Es wurden keine KMR-Stoffe der Kategorie 1A und 1B verwendet.

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Dissertation selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt zu haben. Die eingereichte schriftliche Fassung entspricht der auf dem elektronischen Speichermedium. Ich versichere, dass diese Dissertation nicht in einem früheren Promotionsverfahren eingereicht wurde.

(Michael Niermann)

Hamburg, 14. September 2020

Symbole und Abkürzungen

Griechische Buchstaben

α	Umsatz
β	Heizrate
μ	Mischungsverhältnis
ρ	Dichte
φ	relative Gasfeuchte
ϑ	Temperatur

Indizes

abs	absolut
c	kritisch
eff	effektiv
eq	Gleichgewicht, <i>equilibrium</i>
err	<i>error</i>
ex	Ausgang
exp	experimentell
f	Bildung, <i>formation</i>
fin	Ende
gas	Gas, gasförmig
h	<i>high</i>

in	Eingang
ini	Start
l	<i>low</i>
m	Schmelzen, <i>melting</i>
mod	modelliert
o	Ofen
r	Reaktion, <i>reaction</i>
rf	Referenz
sp	Probe
th	theoretisch
w	Wasser
ws	Wasser, gesättigt

Lateinische Buchstaben

\dot{m}	Massenstrom
\dot{V}	Volumenstrom
$\Delta_r G$	Freie Reaktionsenthalpie
$\Delta_r H$	Reaktionsenthalpie
$\Delta_r S$	Reaktionsentropie
$\Delta_m H$	Schmelzenthalpie
a	Aktivität
c	Konzentration
C_p	Wärmekapazität
E_a	Aktivierungsenergie
f	Fugazität
K	Gleichgewichtskonstante

M molare Masse

m Masse

p Druck

Q Wärme

R Widerstand

r Stoffmengenverhältnis

T Temperatur

t Zeit

U Spannung

V Volumen

Abkürzungen

COD Calciumoxalat Dihydrat

COM Calciumoxalat Monohydrat

COT Calciumoxalat Trihydrat

DSC *differential scanning calorimetry*

ICTAC *International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry*

IUPAC *International Union of Pure and Applied Chemistry*

LCA *life cycle assessment*

LHS *latent heat storage*

NPDM *normalized pressure dependence method*

PCM *phase change material*

STA Simultane thermische Analyse

TCM *thermochemical heat storage materials*

TGA Thermogravimetrische Analyse

Tabellenverzeichnis

2.1	Funktionen kinetischer Modelle	14
2.2	$\Delta_r H^\ominus$ und $\Delta_r S^\ominus$ von $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$	31
3.1	Parameter: isotherme Bestimmung der Reaktionsenthalpie	50
3.2	Parameter: isobare Bestimmung der Reaktionsenthalpie	51
3.3	Parameter: Bestimmung der Wärmekapazität	52
4.1	Versuchsplan zur Untersuchung des Reaktionsverlaufs	62
5.1	Phasengrenzen $\text{SrBr}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$	69
5.2	Ergebnisse der Dampfdruckmessungen.	73
5.3	Phasengrenzen $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$	74
5.4	Gleichgewichtstemperaturen $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$	78
5.5	Koeffizienten der Ausgleichsfunktion Wärmekapazität	85
5.6	Faktoren der Kalibrierfunktion für den Massenstrom Wasser	89
5.7	Effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten	100
A.1	Parameter: Feuchtesensor	125
A.2	Stoffdaten der untersuchten Verbindungen	128
A.3	Ausführliche Funktionen kinetischer Modelle	129
A.4	Messwerte $\Delta_r H = f(p_w)$ ($\text{SrBr}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$)	130
A.5	Messwerte $\Delta_r H = f(p_w)$ ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$)	134
A.6	Messwerte Reaktionsenthalpie $\Delta_r H = f(p_w)$ ($\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$)	136
A.9	Messwerte zur Kalibration der Gasfeuchte	138
A.7	Abweichung $\Delta_r H$ aus thermodynamischen Daten	140
A.8	Messwerte der experimentellen dreifachen Bestimmung der Wärmekapazitäten C_p von $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{SrBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Abb. 5.10, S. 81). .	140
A.10	Messwerte Sieblinie	141

Abbildungsverzeichnis

1.1	CO ₂ -Emissionen in Deutschland nach Sektoren	2
1.2	Primärenergie Verbrauch in Deutschland nach Sektoren	3
2.1	Verschiedene schematische Phasendiagramme	11
2.2	Verschiedene kinetische Modelle	15
2.3	Einteilung Speichertechnologien	18
2.4	Schematische Einteilung der Wärmespeicherung	19
2.5	Syn- und Disproportionierung von Wärme	22
2.6	Funktionsprinzip thermochemischen Wärmepumpe	23
2.7	Prinzip der Wärmetransformation mit thermochem. Wärmepumpe	24
2.8	Funktionsprinzip Kalorimeter	34
2.9	Schematische Darstellung Raman-Anregung	36
2.10	Konfokales Raman-Mikroskop	37
3.1	Versuchsaufbau zur Bestimmung thermodynamischer Eigenschaften	44
3.2	Fließbild der kalorimetrische Bestimmungen	45
3.3	Messprogramm isothermen Bestimmung $\Delta_r H$	50
3.4	Messprogramm isobaren Bestimmung $\Delta_r H$	51
3.5	Messprogramm Bestimmung der Wärmekapazität	52
3.6	Versuchsaufbau Dampfdruckmessung	53
4.1	Prinzip der Untersuchung des Reaktionsablaufs	57
4.2	RI-Fließbild der Untersuchung des Reaktionsablaufs	58
5.1	Reaktionsenthalpie $\Delta_r H = f(p_w)$ (SrBr ₂ · n H ₂ O)	67
5.2	Reaktionsenthalpie $\Delta_r H = f(T_r)$ (SrBr ₂ · n H ₂ O)	70
5.3	Phasendiagramme von SrBr ₂ –H ₂ O	71
5.4	Dampfdruckmessungen von SrBr ₂ · n H ₂ O	72
5.5	Reaktionsenthalpie $\Delta_r H = f(p_w)$ (CaC ₂ O ₄ · n H ₂ O)	75
5.6	Reaktionsenthalpie $\Delta_r H = f(T_r)$ (CaC ₂ O ₄ · n H ₂ O)	76
5.7	Phasendiagramm von CaC ₂ O ₄ –H ₂ O	76
5.8	Reaktionsenthalpie $\Delta_r H = f(p_w)$ (CaZn ₂ (PO ₄) ₂ · n H ₂ O)	77
5.9	Phasendiagramme Parascholzit–H ₂ O	79

5.10	Experimentelle Bestimmung der Wärmekapazitäten	81
5.11	Ausgleichsfunktion Messwerte $\Delta_r H$ von $\text{SrBr}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$	83
5.12	Temperaturabhängige Wärmekapazität von $\text{SrBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	84
5.13	Abhängigkeit der relativen Gasfeuchte vom Massendurchfluss	88
5.14	Schema: Experiment zur Bestimmung des Umsatzverlaufs	91
5.15	Umsatzverlauf der Hydratation von SrBr_2	93
5.16	Abhängigkeit $d\alpha/dt$ von α (120 °C/200 kPa und 150 °C/500 kPa) . . .	95
5.17	Abhängigkeit $d\alpha/dt$ von α (120 °C/150 °C)	98
5.18	Abhängigkeit der RG vom Druck	106
5.19	Abhängigkeit der RG von Volumenstrom	107
5.20	Vergleich $k_{\text{eff}}/k_{\text{mod}}$, Validierung	109
5.21	Untersuchungen der Dehydratation mittels Ramanspektroskopie . . .	111
5.22	Größenverteilung der SrBr_2 -Partikel nach der Messung	114
5.23	REM-Aufnahmen von $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$	115
5.24	REM-Aufnahmen von $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$	116
5.25	REM-Aufnahmen von $\text{SrBr}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$	117
A.1	CAD Messzelle Kalorimeter	126

Literatur

- [1] M. Crippa, G. Oreggioni, D. Guizzardi, M. Muntean, E. Schaaf, E. Lo Vullo, E. Solazzo, F. Monforti-Ferrario, J. Olivier, E. Vignati, *Fossil CO₂ and GHG emissions of all world countries: 2019 report*, Publications Office of the European Union, Luxembourg, **2019**.
- [2] European Environment Agency, Greenhouse gas emissions per capita - data viewer, **2019**.
- [3] German Environment Agency, National Inventory Reports for the German Greenhouse Gas Inventory 1990 to 2017 (as of 01/2019) and estimate for 2018 from UBA Press Release 09/2019 (corrected), **2019**.
- [4] W. Zappa, M. Junginger, M. van den Broek, *Appl. Energy* **2019**, 233-234, 1027–1050.
- [5] IEA, Heating without global warming: Market Developments and Policy Considerations for Renewable Heat, (Hrsg.: IEA), Paris, **2014**.
- [6] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, Hrsg., Erneuerbare Energien in Zahlen: Nationale und internationale Entwicklung im Jahr 2018, **2019**.
- [7] AGEB Arbeitsgemeinschaft Energiebilanzen e.V., Anwendungsbilanzen für die Endenergiesektoren in Deutschland in den Jahren 2013 bis 2017: Studie beauftragt vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie. Projektnummer: 072/15, Berlin, **2019**.
- [8] M. Pehnt, J. Bödeker, M. Arens, E. Jochem, F. Idrissova, Die Nutzung industrieller Abwärme - technisch-wirtschaftliche Potenziale und energiepolitische Umsetzung: Bericht (FKZ 03KSW016A und B), (Hrsg.: Fraunhofer ISI), Heidelberg, Karlsruhe, **2010**.

- [9] S. Blömer, G. Götz, M. Pehnt, D. Hering, S. Ochse, S. Hespeler, S. Richter, P. Thomassen, G. Grytsch, C. Zopff, S. Jäger, B. Huber, *EnEff:Wärme: netzgebundene Nutzung industrieller Abwärme (NENIA)*, (Hrsg.: Institut für Energie-und Umweltforschung Heidelberg GmbH), Heidelberg, **2019**.
- [10] S. Brückner, Dissertation, Technische Universität München, München, **2016**.
- [11] W. Wongsuwan, S. Kumar, P. Neveu, F. Meunier, *Appl. Therm. Eng.* **2001**, *21*, 1489–1519.
- [12] A. Odukoya, G. F. Naterer, **2014**, *39*, 20898–20906.
- [13] O. Skrylnyk, E. Courbon, N. Heymans, M. Frère, J. Bougard, G. Descy, *Energy Procedia* **2017**, *135*, 304–316.
- [14] W. Wagner, A. Pruss, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1993**, *22*, 783–787.
- [15] P. W. Atkins, J. de Paula, J. Keeler, *Atkins' physical chemistry*, 11. Aufl., Oxford University Press, Oxford und New York, **2018**.
- [16] A. K. Galwey, M. E. Brown, *Thermochim. Acta* **1995**, *269-270*, 1–25.
- [17] E. G. Prout, F. C. Tompkins, *Trans. Faraday Soc.* **1946**, *42*, 468.
- [18] M. E. Brown, A. K. Galwey, *Thermochim. Acta* **1979**, *29*, 129–146.
- [19] J. M. Criado, A. Ortega, J. Rouquérol, F. Rouquérol, *Thermochim. Acta* **1994**, *240*, 247–253.
- [20] J. M. Criado, M. González, J. Málek, A. Ortega, *Thermochim. Acta* **1995**, *254*, 121–127.
- [21] L. Rouchon, L. Favergeon, M. Pijolat, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2013**, *113*, 1145–1155.
- [22] L. Rouchon, L. Favergeon, M. Pijolat, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2014**, *116*, 1181–1188.
- [23] S. Vyazovkin, A. K. Burnham, J. M. Criado, L. A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, N. Sbirrazzuoli, *Thermochim. Acta* **2011**, *520*, 1–19.
- [24] S. Vyazovkin, K. Chrissafis, M. L. Di Lorenzo, N. Koga, M. Pijolat, B. Roduit, N. Sbirrazzuoli, J. J. Suñol, *Thermochim. Acta* **2014**, *590*, 1–23.

-
- [25] S. Vyazovkin in *Handbook of thermal analysis and calorimetry*, (Hrsg.: C. Schick, N. Koga, S. Vyazovkin), Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, **2018**, S. 131–172.
- [26] M. Ron, *J. Alloys Compd.* **1999**, *283*, 178–191.
- [27] M. Molenda, Dissertation, Stuttgart, **2015**.
- [28] J. Leonhardt, *Thermokinetische Meßverfahren im Vergleich: Techn. Univ., Diss.–Berlin, 1997*, 1. Aufl., Wiss. und Technik Verl., Berlin, **1997**.
- [29] K. Linnow, M. Niermann, D. Bonatz, K. Posern, M. Steiger, *Energy Procedia* **2014**, *48*, 394–404.
- [30] M. Sterner, I. Stadler, *Energiespeicher - Bedarf, Technologien, Integration*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2017**.
- [31] S. Furbo in *Advances in thermal energy storage systems*, (Hrsg.: L. F. Cabeza), Woodhead Publishing Series in Energy, Elsevier Science, Amsterdam, **2015**, S. 31–47.
- [32] Siemens Gamesa Renewable Energy, S.A., Setting new standards in flexible energy storage, **2020**.
- [33] J. Gasia, L. Miró, L. F. Cabeza, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2017**, *75*, 1320–1338.
- [34] G. Alva, Y. Lin, G. Fang, *Energy* **2018**, *144*, 341–378.
- [35] K. Pielichowska, K. Pielichowski, *Prog. Mater. Sci.* **2014**, *65*, 67–123.
- [36] M. Kenisarin, K. Mahkamov, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2016**, *145*, 255–286.
- [37] J. Pereira da Cunha, P. Eames, *Appl. Energy* **2016**, *177*, 227–238.
- [38] X. Huang, G. Alva, Y. Jia, G. Fang, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2017**, *72*, 128–145.
- [39] S. A. Mohamed, F. A. Al-Sulaiman, N. I. Ibrahim, M. H. Zahir, A. Al-Ahmed, R. Saidur, B. S. Yilbaş, A. Z. Sahin, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2017**, *70*, 1072–1089.
- [40] G. A. Lane, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1992**, *27*, 135–160.
- [41] *Chemical energy storage*, (Hrsg.: R. Schlögl), De Gruyter, Berlin, **2013**.

- [42] *Recent advancements in materials and systems for thermal energy storage: An introduction to experimental characterization methods*, (Hrsg.: A. Frazzica, L. F. Cabeza), Springer, Switzerland, **2019**.
- [43] A. Fopah Lele, *A thermochemical heat storage system for households: Combined investigations of thermal transfers coupled to chemical reactions*, Springer, Switzerland, **2016**.
- [44] T. Yan, R. Z. Wang, T. X. Li, L. W. Wang, I. T. Fred, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2015**, *43*, 13–31.
- [45] P. Pardo, A. Deydier, Z. Anxionnaz-Minvielle, S. Rougé, M. Cabassud, P. Cognet, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2014**, *32*, 591–610.
- [46] C. Arpagaus, F. Bless, M. Uhlmann, J. Schiffmann, S. S. Bertsch, *Energy* **2018**, *152*, 985–1010.
- [47] P. Bittrich, D. Hebecker, *Int. J. Therm. Sci.* **1999**, *38*, 465–474.
- [48] *Strategien zur Abfallenergieverwertung: Ein Beitrag zur Entropiewirtschaft*, 1., Softcover reprint of the original 1st ed. 2000, (Hrsg.: W. Fratzscher, K. Stephan), Vieweg, Wiesbaden, **2012**.
- [49] P. Donkers, L. Pel, M. Steiger, O. Adan, *AIMS Energy* **2016**, *4*, 936–950.
- [50] S. Spoelstra, W. G. Haije, J. W. Dijkstra, *Appl. Therm. Eng.* **2002**, *22*, 1619–1630.
- [51] M. I. Fadhel, K. Sopian, W. Daud, M. A. Alghoul, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2011**, *15*, 1152–1168.
- [52] Y. Kato, N. Harada, Y. Yoshizawa, *Appl. Therm. Eng.* **1999**, *19*, 239–254.
- [53] S. Jonsson, R. Olsson, M. Karebring-Olsson, US 20020017380 A1, **2001**.
- [54] Y. Kato, F.-u. Takahashi, A. Watanabe, Y. Yoshizawa, *Appl. Therm. Eng.* **2001**, *21*, 1067–1081.
- [55] M. Molenda, J. Stengler, M. Linder, A. Wörner, *Thermochim. Acta* **2013**, *560*, 76–81.
- [56] J. Cot-Gores, A. Castell, L. F. Cabeza, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2012**, *16*, 5207–5224.

-
- [57] A. Solé, X. Fontanet, C. Barreneche, A. I. Fernández, I. Martorell, L. F. Cabeza, *Sol. Energ.* **2013**, *97*, 398–404.
- [58] K. E. N'Tsoukpoe, T. Schmidt, H. U. Rammelberg, B. A. Watts, W. K. Ruck, *Appl. Energy* **2014**, *124*, 1–16.
- [59] L. André, S. Abanades, G. Flamant, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2016**, *64*, 703–715.
- [60] M. Deutsch, D. Müller, C. Aumeyr, C. Jordan, C. Gierl-Mayer, P. Weinberger, F. Winter, A. Werner, *Appl. Energy* **2016**, *183*, 113–120.
- [61] P. Donkers, L. C. Sögütöglu, H. P. Huinink, H. R. Fischer, O. Adan, *Appl. Energy* **2017**, *199*, 45–68.
- [62] M. Richter, E.-M. Habermann, E. Siebecke, M. Linder, *Thermochim. Acta* **2018**, *659*, 136–150.
- [63] S. Afflerbach, R. Trettin, *Thermochim. Acta* **2019**, *674*, 82–94.
- [64] G. F. Hüttig, C. Slonim, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1929**, *181*, 65–77.
- [65] É. Buzágh-Gere, S. Gál, J. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, *400*, 37–44.
- [66] D. Gilles, T. Segato, E. Courbon, M. Degrez, P. D'Ans, *Procedia CIRP* **2018**, *69*, 383–388.
- [67] A. S. Dworkin, M. A. Bredig, *J. Phys. Chem.* **1963**, *67*, 697–698.
- [68] E. M. Collins, A. W. C. Menzies, *J. Phys. Chem.* **1935**, *40*, 379–397.
- [69] É. Buzágh-Gere, J. Simon, S. Gál, *Fres. Z. Anal. Chem.* **1973**, *264*, 392–396.
- [70] A. R. Taylor, D. F. Smith, Thermodynamic properties of strontium bromide and strontium nitrate: RI 5967, (Hrsg.: U.S. Dept. of the Interior), Washington, **1962**.
- [71] M. W. Chase, *NIST-JANAF Thermochemical Tables*, 4. ed., American Institute of Physics, Woodbury, NY, **1998**.
- [72] D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, R. H. Schumm, I. Halow, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1982**, *11*, 1–407.

- [73] B. J. Mc Bride, M. J. Zehe, S. Gordon, NASA Glenn Coefficients for Calculating Thermodynamic Properties of Individual Species, (Hrsg.: National Aeronautics and Space Administration), **2002**.
- [74] D. L. Perry, *Handbook of Inorganic Compounds*, 2nd ed., CRC Press, Hoboken, **2011**.
- [75] D. M. Adams, W. R. Trumble, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1974**, *70*, 1967.
- [76] H. D. Lutz, H.-J. Klüppel, F.-J. Marner, H.-J. Kesterke, *Z. Naturforsch. B* **1973**, *28*.
- [77] T. C. Donnelly, C. P. Nash, **1982**, *36*, 698–700.
- [78] B. Engelen, T. Kellersohn, P. Kuske, H. D. Lutz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *566*, 49–54.
- [79] M. Kaupp, P. v. R. Schleyer, H. Stoll, H. Preuss, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6012–6020.
- [80] H. D. Lutz, H. Christian, *J. Mol. Struct.* **1983**, *101*, 199–212.
- [81] H. D. Lutz, H. Christian, *J. Mol. Struct.* **1983**, *96*, 61–72.
- [82] Y. J. Zhao, R. Z. Wang, Y. N. Zhang, N. Yu, *Energy* **2016**, *115*, 129–139.
- [83] Y. N. Zhang, R. Z. Wang, Y. J. Zhao, T. X. Li, S. B. Riffat, N. M. Wajid, *Energy* **2016**, *115*, 120–128.
- [84] E. Courbon, P. D’Ans, A. Permyakova, O. Skrylnyk, N. Steunou, M. Degrez, M. Frère, *Appl. Energy* **2017**, *190*, 1184–1194.
- [85] A. Cammarata, V. Verda, A. Sciacovelli, Y. Ding, *Energy Convers. Manag.* **2018**, *166*, 233–240.
- [86] P. D’Ans, E. Courbon, A. Permyakova, F. Nouar, C. Simonnet-Jégat, F. Bourdreux, L. Malet, C. Serre, M. Frère, N. Steunou, *J. Energy Storage* **2019**, *25*, 100881.
- [87] L. Calabrese, V. Brancato, V. Palomba, A. Frazzica, L. F. Cabeza, *J. Energy Storage* **2019**, *26*, 100954.
- [88] S. C. Akcaoglu, Z. Sun, S. C. Moratti, G. Martinopoulos, *Energies* **2020**, *13*, 1042.

-
- [89] T. Esaki, N. Kobayashi, *J. Mater. Sci. Chem. Eng.* **2016**, *04*, 106–115.
- [90] A. Fopah Lele, F. Kuznik, O. Opel, W. K. Ruck, *Energy Convers. Manag.* **2015**, *106*, 1327–1344.
- [91] A. Fopah Lele, J. G. Tamba, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2017**, *164*, 175–187.
- [92] B. Michel, N. Mazet, P. Neveu, *Appl. Energy* **2014**, *129*, 177–186.
- [93] B. Michel, P. Neveu, N. Mazet, *Energy* **2014**, *72*, 702–716.
- [94] B. Michel, N. Mazet, P. Neveu, *Appl. Energy* **2016**, *180*, 234–244.
- [95] W. Li, H. Guo, M. Zeng, Q. Wang, *Energy Convers. Manag.* **2019**, *198*, 111843.
- [96] L. Farcot, N. Le Pierrès, J.-F. Fourmigué, *J. Energy Storage* **2019**, *26*, 101009.
- [97] J. Stengler, J. Weiss, M. Linder, *Energies* **2019**, *12*, 2234.
- [98] J. Stengler, M. Linder, *Appl. Energy* **2020**, *262*, 114530.
- [99] J. Stengler, I. Bürger, M. Linder, *Appl. Energy* **2020**, *277*, 115432.
- [100] F. Grases, A. Millan, A. Conte, *Urol. Res.* **1990**, *18*, 17–20.
- [101] L. Brečević, D. Škrtić, J. Garside, *J. Cryst. Growth* **1986**, *74*, 399–408.
- [102] C. Sterling, *Acta Cryst.* **1965**, *18*, 917–921.
- [103] T. Echigo, M. Kimata, A. Kyono, M. Shimizu, T. Hatta, *Mineral. Mag.* **2005**, *69*, 77–88.
- [104] C. Conti, M. Casati, C. Colombo, E. Possenti, M. Realini, G. D. Gatta, M. Merlini, L. Brambilla, G. Zerbi, *Spectrochim. Acta A* **2015**, *150*, 721–730.
- [105] J. Krustinsons, *Fres. Z. Anal. Chem.* **1939**, *117*, 330–332.
- [106] E. S. Freeman, B. Carroll, *J. Phys. Chem.* **1958**, *62*, 394–397.
- [107] M. B. Chanaa, M. Lallemand, G. Bertrand, *Thermochim. Acta* **1988**, *126*, 265–278.
- [108] M. B. Chanaa, M. Lallemand, G. Bertrand, *Thermochim. Acta* **1986**, *97*, 369–385.
- [109] C. Knoll, D. Müller, W. Artner, J. M. Welch, A. Werner, M. Harasek, P. Weinberger, *Appl. Energy* **2017**, *187*, 1–9.

- [110] E. L. Simons, A. E. Newkirk, *Talanta* **1964**, *11*, 549–571.
- [111] H. Chang, P. J. Huang, *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 1485–1491.
- [112] K. N. Ninan, C. Nair, *Thermochim. Acta* **1979**, *30*, 25–35.
- [113] H. Anderson, A. Kemmler, G. W. H. Höhne, K. Heldt, R. Strey, *Thermochim. Acta* **1999**, *332*, 33–53.
- [114] H. L. Anderson, R. Strey, G. W. H. Höhne, A. Kemmler, K. Heldt, *Thermochim. Acta* **1999**, *332*, 55–70.
- [115] N. Gérard, G. Watelle-Marion, A. Thrierr-Sorel, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1968**, 4367–4378.
- [116] S. Shimzu, M. Taniguchi, *Nippon Kagaku Kaishi* **1977**, 953–958.
- [117] I. Nerád, I. Proks, S. Sausova, *Chem. Pap.* **1991**, *45*, 721–730.
- [118] J. Rak, P. Skurski, M. Gutowski, J. Błażejowski, *J. Therm. Anal.* **1995**, *43*, 239–246.
- [119] G. Sádovská, G. Wolf, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2015**, *119*, 2063–2068.
- [120] W. M. Latimer, P. W. Schutz, J. F. G. Hicks, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 971–975.
- [121] S. Gurrieri, G. Siracusa, R. Calí, *J. Therm. Anal.* **1974**, *6*, 293–298.
- [122] C. Nair, K. N. Ninan, *Thermochim. Acta* **1978**, *23*, 161–169.
- [123] A. M. Gadalla, *Thermochim. Acta* **1984**, *74*, 255–272.
- [124] R. A. Salvador, E. Calvo, J. M. Navarro, *Thermochim. Acta* **1985**, *87*, 163–168.
- [125] Y. Masuda, Y. Ito, R. Ito, K. Iwata, *Thermochim. Acta* **1986**, *99*, 205–215.
- [126] A. Salvador, E. Calvo, *Thermochim. Acta* **1986**, *104*, 71–76.
- [127] R. Lozano, J. Roman, F. de Jesus, A. Jerez, M. Gaitan, E. Ramos, *Thermochim. Acta* **1989**, *143*, 93–100.
- [128] J. E. House, R. W. Eveland, *J. Solid State Chem.* **1993**, *105*, 136–142.
- [129] K. J. Kociba, P. K. Gallagher, *Thermochim. Acta* **1996**, *282-283*, 277–296.
- [130] N. Kuttaish, P. Aggarwal, D. Dollimore, *Thermochim. Acta* **1997**, *297*, 131–137.

-
- [131] L. Vlaev, N. Nedelchev, K. Gyurova, M. Zagorcheva, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2008**, *81*, 253–262.
- [132] D. Hourlier, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2019**, *136*, 2221–2229.
- [133] D. Duval, R. A. Sr. Condrate, *Phys. Status Solidi B* **1985**, *132*, 83–92.
- [134] D. Duval, R. A. Sr. Condrate, *Appl. Spectrosc.* **1988**, *42*, 701–703.
- [135] H. G. M. Edwards, D. W. Farwell, R. Jenkins, M. R. D. Seaward, *J. Raman Spectrosc.* **1992**, *23*, 185–189.
- [136] C. G. Kontoyannis, N. C. Bouropoulos, P. G. Koutsoukos, *Appl. Spectrosc.* **1997**, *51*, 64–67.
- [137] R. L. Frost, M. L. Weier, *J. Raman Spectrosc.* **2003**, *34*, 776–785.
- [138] R. L. Frost, M. L. Weier, *Thermochim. Acta* **2004**, *409*, 79–85.
- [139] Q. Ma, H. He, C. Liu, *Atmos. Environ.* **2013**, *69*, 281–288.
- [140] S. Afflerbach, S. Sharma, R. Trettin, *J. Solid State Chem.* **2018**, *265*, 274–284.
- [141] S. Afflerbach, T. Kowald, R. Trettin, *J. Solid State Chem.* **2017**, *254*, 184–194.
- [142] R. Czaya, *Acta Crystallogr B Struct Crystallogr Cryst Chem* **1972**, *28*, 322–323.
- [143] R. L. Frost, *Spectrochim. Acta Part A* **2004**, *60*, 1439–1445.
- [144] S. M. Sarge, G. W. H. Höhne, W. F. Hemminger, *Calorimetry: Fundamentals, instrumentation and applications*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Germany, **2014**.
- [145] A. Tian, *J. Chim. Phys.* **1933**, *30*, 665–712.
- [146] E. Calvet, H. Prat, H. A. Skinner, *Recent Progress in Microcalorimetry*, Elsevier Science, Burlington, **1963**.
- [147] F. Schubert, M. Gollner, J. Kita, F. Linseis, R. Moos, *J. Sens. Sens. Syst.* **2016**, *5*, 205–212.
- [148] D. A. Skoog, J. J. Leary, *Instrumentelle Analytik: Grundlagen - Geräte - Anwendungen*, Springer, Berlin und Heidelberg, **1996**.
- [149] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physical chemistry: Thermodynamics, structure, and change*, Tenth edition, **2014**.

- [150] M. J. Pelletier, *Appl. Spectrosc.* **2003**, *57*, 20A–42A.
- [151] J. Fraden, *Handbook of modern sensors: Physics, designs, and applications*, Fifth edition, Springer, Cham und New York, **2016**.
- [152] H. Bernstein, *Messelektronik und Sensoren*, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, **2014**.
- [153] *Handbuch der Meß- und Automatisierungstechnik*, (Hrsg.: H.-J. Gevatter), Springer, Berlin, **1999**.
- [154] *Handbuch der Technischen Temperaturmessung*, 2. Aufl. 2014, (Hrsg.: F. Bernhard), Springer, Berlin, Heidelberg, **2014**.
- [155] L. Greenspan, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **1977**, *81*, 89.
- [156] M. Baerns, *Technische Chemie*, 2., erw. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2013**.
- [157] G. Emig, E. Klemm, K.-D. Hungenberg, *Chemische Reaktionstechnik*, 6., neu bearbeitete Auflage, **2017**.
- [158] W. McKinney, *Python for data analysis: Data wrangling with Pandas, NumPy, and IPython*, Second edition, O'Reilly Media, Sebastopol, CA, **2017**.
- [159] H. P. Langtangen, *A Primer on Scientific Programming with Python*, Bd. 6, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2016**.
- [160] I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, **1995**.
- [161] D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, R. H. Schumm, I. Halow, S. M. Bailey, K. L. Churney, R. L. Nuttall, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1989**, *18*, 1807–1812.
- [162] W. Wagner, A. Pruß, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2002**, *31*, 387–535.
- [163] B. Michel, N. Mazet, S. Mauran, D. Stitou, J. Xu, *Energy* **2012**, *47*, 553–563.
- [164] A. Fopah Lele, F. Kuznik, H. U. Rammelberg, T. Schmidt, W. K. Ruck, *Appl. Energy* **2015**, *154*, 447–458.
- [165] Vaisala Oyj, Benutzerhandbuch: Vaisala HUMICAP Feuchte- und Temperaturmesswertgeber: Serie HMT330, (Hrsg.: Vaisala Oyj), Vantaa, Finland, **2014**.

- [166] P. Donkers, K. Gao, J. Houben, H. Huinink, B. Erich, O. Adan, *Energies* **2020**, *13*, 362.
- [167] A. K. Galwey, M. E. Brown, *Thermal decomposition of ionic solids*, 1st ed., Elsevier, Amsterdam und New York, **1999**.
- [168] M. E. Wieser, *Pure Appl. Chem.* **2006**, *78*, 2051–2066.
- [169] Messer Group GmbH, Stickstoff: Reine Gase, **2020**.
- [170] W. M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 95th Edition: A ready-reference book of chemical and physical data*, 95th ed., CRC Press, Hoboken, **2015**.