

Entwicklung eines thermochemischen Speichers zum Heizen und Kühlen von Wohnanlagen



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation
vorgelegt von Ingo Gerhold, M.Sc.
aus Dieburg

Referent: Prof. Dr.-Ing. H. Vogel

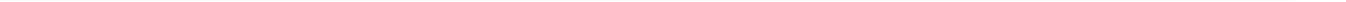
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. B.J.M. Etzold

Tag der Einreichung: 03. Juli 2017

Tag der mündlichen Prüfung: 10. August 2017

Darmstadt 2017

D 17

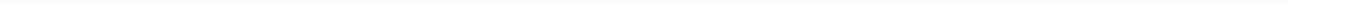


Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. Vogel in der Zeit vom 15. Juni 2013 bis 31. Dezember 2015 im Fachbereich Chemie am Ernst Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt angefertigt.



**„Man muss nur wollen und daran glauben,
dann wird es auch gelingen.“**

Ferdinand Graf von Zeppelin



Danksagungen

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die zur Realisierung dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt:

Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Vogel für die Möglichkeit, meine Dissertation in seiner Forschungsgruppe anfertigen zu können. Seine fachliche Unterstützung sowie sein entgegengebrachtes Vertrauen waren mir immer eine große Hilfe.

Herrn Prof. Dr.-Ing. B.J.M. Etzold für die Übernahme des Korreferates.

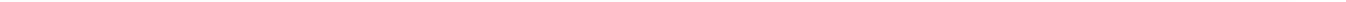
Herrn Prof. Dr.-Ing. A. Drochner für seine Hilfsbereitschaft und die zahlreichen Ratschläge und anregenden Diskussionen.

Allen Mitarbeitern des Arbeitskreises Vogel für die freundliche Aufnahme in den Arbeitskreis und die angenehme Arbeitsatmosphäre. Insbesondere möchte ich mich bei *Cordula Scholz und Fabian Bär* für die schöne und abwechslungsreiche Zeit im Labor, deren stetige Hilfs- und Diskussionsbereitschaft sowie die kritische Durchsicht von Teilen dieser Arbeit bedanken.

Allen Studierenden, die im Rahmen ihrer Vertiefungs- und Abschlussarbeiten zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Euer entgegengebrachtes Engagement, eure Hilfsbereitschaft sowie die kreativen Denkanstöße brachten mich stetig voran.

Frau Kornelia Thomalla für ihre aufbauenden Worte. Sie hatte immer ein offenes Ohr und vermochte mit den richtigen Worten und ihrer stetigen Hilfsbereitschaft alle negativen Dinge schnell wieder vergessen zu machen.

Meinen Eltern Doris und Willi Gerhold und meiner Schwester Isabel Gerhold für den Rückhalt und die bedingungslose Unterstützung.



Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	i
Abkürzungsverzeichnis	iii
1. Einleitung	1
2. Motivation	4
3. Aufgabenstellung	6
4. Stand der Forschung und Technik	7
4.1. Prinzipien der Wärmespeicherung	7
4.2. Mögliche Speichermethoden und -systeme	11
4.3. Bereits verwendete Speichersysteme	13
4.4. Das Zeolith/Ammoniak-System	15
5. Experimentalteil	16
5.1. Analysegeräte & Messapparaturen	16
5.1.1. Thermogravimetrie (TG)	16
5.1.2. Röntgendiffraktometrie (XRD)	16
5.1.3. Rasterelektronenmikroskop (REM) und Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)	16
5.1.4. Oberflächenbestimmung	17
5.1.5. Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)	17
5.1.6. Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)	18
5.2. Versuchsdurchführungen bei flüssigen Salzen	19
5.2.1. Verwendete Chemikalien	19
5.2.2. Bestimmung der frei werdenden Energie bei den flüssigen Salzen	20
5.2.3. Destillationsversuche der flüssigen Salze	21
5.2.4. Vakuumdestillation	22
5.3. Versuchsdurchführungen der Adsorptionsexperimente	23
5.3.1. Verwendete Materialien für die Adsorptionsexperimente	23
5.3.2. Bestimmung der frei werdenden Wärmeenergie bei Zeolithen	23
5.3.3. Modifizierung der Zeolithe	24
5.3.4. Regenerationsmessungen	26
5.3.5. Thermogravimetrische Messungen	26
6. Ergebnisse und Diskussion	29
6.1. Flüssige Salze	29
6.1.1. Ergebnisse zur frei werdenden Wärmeenergie von 2-Picolin mit verschiedenen Lewis- und Brønstedsäuren	33
6.1.2. Ergebnisse der normalen Destillation und der Vakuumdestillation	35
6.1.3. Fazit aller Ergebnisse der flüssigen Salze	37
6.2. Zeolithwärmespeicher	39
6.3. Verbesserung des Zeolith/Ammoniak-Systems	42
6.3.1. Modifizierung der Zeolithe	42
6.3.2. Regenerationsexperimente	64

6.3.3.	Zusammenfassung zum Zeolith/Ammoniak-System	70
6.4.	Modellierung eines Wärmespeichers auf Zeolith/Ammoniak-Basis	73
6.5.	Auslegung des Wärmespeichers	75
6.5.1.	Szenario 1 - Langzeitwärmespeicher	78
6.5.2.	Szenario 2 - Kurzzeitwärmespeicher	81
6.5.3.	Szenario 3 - gedrosselter Hybridwärmespeicher	85
6.5.4.	Szenario 4 - Übergangswärmespeicher	89
6.6.	Vergleich der Szenarien	92
7.	Zusammenfassung und Ausblick	94
8.	Literaturverzeichnis	97
9.	Anhang	108
9.1.	Abbildungsverzeichnis	108
9.2.	Tabellenverzeichnis	111
9.3.	Siedetemperaturen der verwendeten Lösungsmittel	113
9.4.	NMR-Spektren	114
9.5.	EDX-Messungen	115
9.6.	REM-Bilder	118
9.7.	XRD-Messungen	122
9.8.	TG-Messungen	127

Abkürzungsverzeichnis

BET	Oberflächenbestimmung nach Brunauer, Emmett und Teller
BHKW	Blockheizkraftwerk
CSP	<i>Concentrating solar power plants</i> , solarthermische Kraftwerke
DBF	Dibutylformamid
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DTA	Differenz-Thermoanalyse
EDX	<i>Energy dispersive X-ray spectroscopy</i> , energiedispersive Röntgenspektroskopie
HMBC	<i>Heteronuclear multiple bond correlation</i>
HPLC	<i>High performance liquid chromatography</i> , Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
HSQC	<i>Hetero single quantum coherence</i>
MTBE	Methyl- <i>tert</i> -butylether
NMP	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon
NMR	<i>Nuclear magnetic resonance</i> , Kernspinresonanz
PCM	<i>Phase change material</i> , Phasenwechselmaterial
PT100	Platin-Messwiderstandsthermometer von 100 Ω
REM	Rasterelektronenmikroskop
TCS	Thermochemische Speicher
TES	Thermische Energiespeichersysteme
TG	Thermogravimetrie
THF	Tetrahydrofuran
XRD	Röntgendiffraktometrie
φ	Ionenaustauschgrad
ω	Energiedichte

1. Einleitung

Die Energiefrage ist das zentrale Thema unserer Zeit. Nicht nur die Suche nach alternativen Energien, sondern auch die bessere Ressourcennutzung und die Speicherung von regenerativen Energien spielen eine immer größere Rolle. Gleichzeitig bekommt das Energieproblem und dessen Lösung durch eine fortwährend große mediale Aufmerksamkeit [Ste2014], [BMW2015] und zahlreiche Forschungsarbeiten [Jan2015], [Sch2015], [Ver2015] eine stetig wichtiger werdende Rolle zugewiesen.

Nach Berichten der Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung (OECD) wird der weltweite Energiebedarf von 2014 bis zum Jahr 2035 um mehr als ein Drittel steigen [Wel2011]. Gleichzeitig sind die Ressourcen, wie fossile Brennstoffe, die zurzeit dominierenden nationalen Energieträger, begrenzt und werden in den kommenden Jahren knapper und teurer [Abe2012]. Es ist zu erwarten, dass die Ressourcen an Erdöl und Erdgas bei konstantem Verbrauch bereits am Ende des 21. Jahrhunderts erschöpft sind [Qua2006]. Aus diesem Grund werden zunehmend aufwändigere Förderungsmethoden benötigt, durch die jedoch die Umweltbelastung steigt. Somit werden die effiziente Nutzung der vorhandenen Ressourcen sowie die Erforschung neuer Wege zur Energiebeschaffung immens wichtig. Der Umstieg auf regenerative Energieformen, wie Solar- und Windenergie, stellt eine Möglichkeit dar, die Energieversorgung ohne den Einsatz fossiler Rohstoffe zu gewährleisten [Hau2013]. Allerdings haben gerade Solar- und Windenergie einen entscheidenden Nachteil gegenüber dem Einsatz konventioneller Brennstoffe. Aufgrund von Umwelteinflüssen, wie beispielsweise dem Wetter, oder dem natürlichen Wechsel von Tag und Nacht, können sie keine kontinuierliche Energieversorgung gewährleisten [Rum2009].

Im Rahmen der Energiewende wird von vielen Privathaushalten Sonnenenergie genutzt. In Abbildung 1-1 ist die mittels Photovoltaikanlage produzierte Energie binnen eines Jahres dargestellt. Daneben ist der Bedarf an Energie für die Warmwasserversorgung und Heizung aufgetragen. Beide machen 87 % des Energieverbrauchs aus, wodurch sich ein erhebliches Energiesparpotential ergibt [Leu2013]. Da eine Photovoltaikanlage hauptsächlich im Sommer Energie bereitstellt, steht hier ein Überschuss zur Verfügung. Gleichzeitig ergeben sich im Winter Zeiträume, in denen die Nachfrage das Angebot an Energie übersteigt. Um auch im Winter genügend Energie bereitstellen zu können und dem Mangel entgegenzuwirken, werden Medien benötigt, welche die im Sommer überschüssige Energie speichern und dann im Winter bei Bedarf freisetzen [Hau2013].

Auch bei Blockheizkraftwerken (BHKW), welche für einen optimalen Wirkungsgrad das ganze Jahr über eine konstante Leistung erbringen sollen, muss Energie über einen langen Zeitraum zwischengespeichert werden. Zur Speicherung dieser Wärmeenergie sind spezielle Systeme notwendig, welche aber noch nicht ausreichend erforscht wurden.

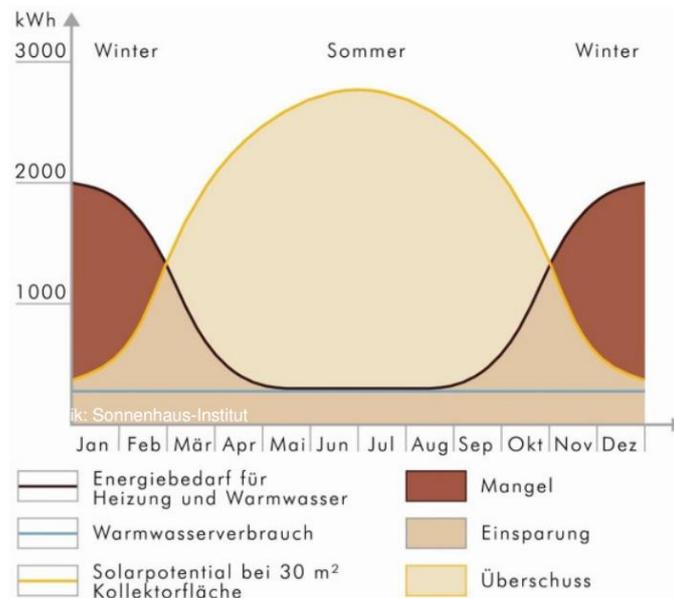


Abbildung 1-1: Wärmemangel und -überschuss für ein Haus mit Photovoltaikanlage [Leu2013].

In unserer Umwelt gibt es einige natürliche Energiespeichersysteme, wobei die Weltmeere von allen Systemen das größte darstellt. Sie sind dafür verantwortlich, dass Extremtemperaturen ausgeglichen, Wetterextreme weitestgehend verhindert und nur geringe Temperaturschwankungen verzeichnet werden [Hau2013]. Der Unterschied zwischen kontinentalem und maritimem Klima basiert auf dieser regulierenden Wirkung.

Energiespeicherung kann auf verschiedene Weisen erfolgen. So kann Energie thermisch, chemisch, mechanisch oder elektrisch gespeichert werden [Kha1997]. Die verschiedenen Speichermöglichkeiten unterscheiden sich durch den verwertbaren Anteil der gespeicherten Energie (freie Enthalpie). Elektrisch gespeicherte Energie ist vollständig nutzbar [Hau2013]. Allerdings sind die Kosten für mögliche Systeme, wie beispielsweise Superkondensatoren inklusive Hochleistungssupraleiter, enorm hoch [GUE2007]. Eine kostengünstigere Alternative stellen thermische, chemische und mechanische Energiespeicher dar. Allerdings weisen diese Systeme teils erhebliche Schwächen auf, wie beispielsweise einen zu geringen Wirkungsgrad bei der effizienten Umwandlung der gespeicherten Energie in nutzbare Formen [BIM1983].

In diesem Zusammenhang sind Thermische Energiespeichersysteme (TES) eine der vielversprechendsten Technologien, die einen bedeutenden Beitrag für das zukünftige Energiesystem bieten können. Dabei können TES in drei Hauptgruppen unterteilt werden. Es existieren latente, sensible und thermochemische Energiespeichersysteme, welche im Kapitel 4.1 näher erläutert werden [IEA2008]. Beispiel eines solchen thermochemischen Systems ist die in dieser Arbeit behandelte Neutralisationsreaktion hin zu einem lagerstabilen flüssigen Salz (vgl. Abbildung 1-2).

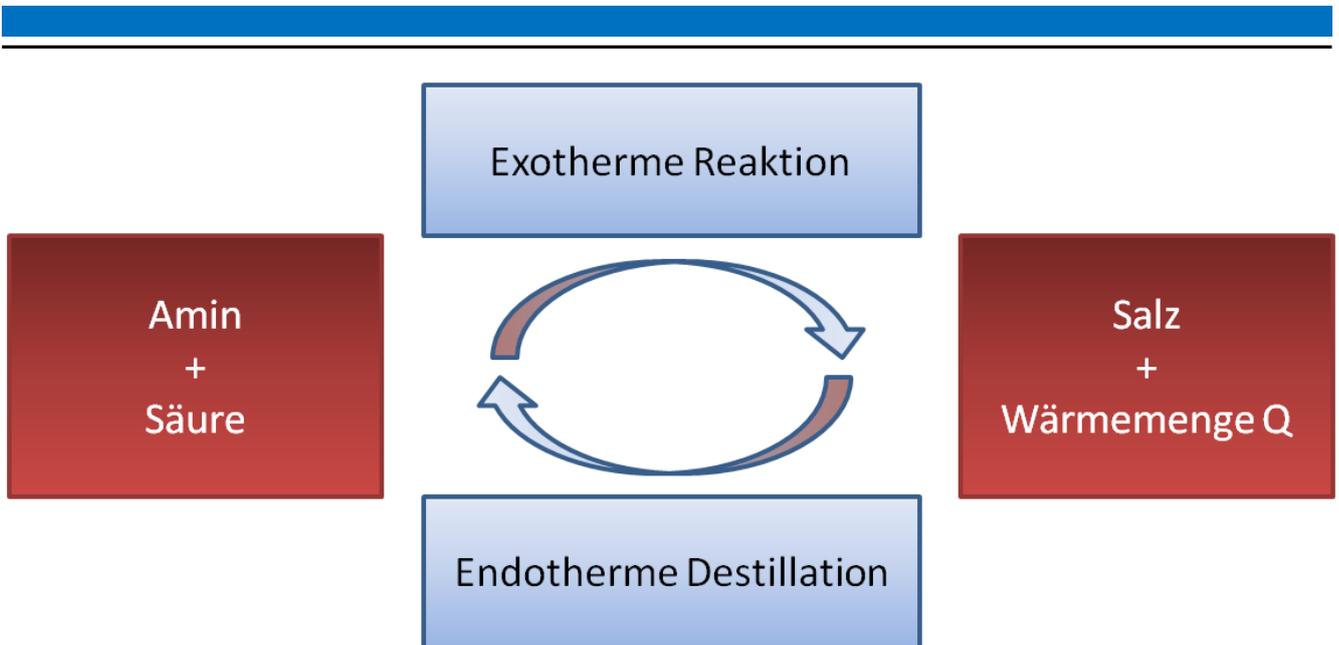


Abbildung 1-2: Schematische Darstellung einer Neutralisationsreaktion im Themenkomplex der flüssigen Salze.

Von den drei Hauptgruppen weisen thermochemische Energiespeicher die höchste Speicherdichte auf. Daher ist es von großem Interesse durch geeignete Systeme den Einsatz solcher dezentralen Speicher für private Haushalte zu ermöglichen [Fis2005].

Zusätzlich zu einer möglichst praktischen Handhabung müssen alternative Methoden zur Energieerzeugung inklusive der zugehörigen Speichersysteme auch wirtschaftliche Aspekte erfüllen. Investitionen in Systeme dieser Art müssen sich langfristig amortisieren [Rum2009]. Des Weiteren besitzen regenerative Energien durch die Verminderung von CO₂-Emissionen einen zusätzlichen Vorteil gegenüber den konventionellen Energieträgern [Hau2013]. Um allen drei Säulen der Nachhaltigkeit gerecht zu werden, müssen neben wirtschaftlichen und ökonomischen Gesichtspunkten auch soziale Aspekte bedacht werden. Bereits in der heutigen Zeit gibt es Konflikte aufgrund von schwindenden Rohstoffvorkommen. Um diesen Auseinandersetzungen entgegenzuwirken, müssen zukünftige energiepolitische Entscheidungen immer unter der Prämisse eines nachhaltigen Umgangs mit Ressourcen getroffen werden [Rum2009].

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Themengebiet der thermischen Energiespeicherung. Im Folgenden werden alternative Methoden zur Wärmeenergiespeicherung betrachtet, experimentell erforscht und auf ihren ökonomischen Nutzen überprüft. Ziel der Untersuchung ist es, ein geeignetes Speichersystem zu finden, welches eine nachhaltige Speicherung ermöglicht. Dabei wird auch die Kombination von alternativen Methoden, wie einem Blockheizkraftwerk, mit mehreren Möglichkeiten der Energiespeicherung untersucht und zu einem Gesamtsystem vereinigt.

2. Motivation

Insbesondere durch den deutschen Atomausstieg, als Reaktion auf die Atomkraftwerkskatastrophe in Fukushima (Japan, 2011), gerät der Fokus deutscher Politiker und Wissenschaftler immer mehr auf alternative Energien und deren möglichst umfassende Nutzung. Darunter wird nicht nur die Stromgewinnung mittels Solaranlage und Wind verstanden, sondern auch das effektive Speichern von Elektrizität. Hiermit soll eine Überproduktion, die eine zu hohe Belastung des Stromnetzes mit sich bringen würde, abgefangen werden. Die gespeicherte Energie kann dann zu einem späteren Zeitpunkt genutzt werden. Auch die Umwandlung von elektrischer Energie in andere Energieformen, wie chemische Energie via Elektrolyse, wäre denkbar. Bei allen Umwandlungstechnologien wird Wärme frei, die durch Thermochemische Energiespeicher genutzt werden könnte. TES sind eine Technologie, die thermische Energie durch Erwärmen oder Kühlen eines Speichermediums einlagert. Diese eingelagerte Energie kann zu einem späteren Zeitpunkt zum Heizen und Kühlen oder zur Stromerzeugung genutzt werden [Hug2010]. Die von verschiedenen Anwendungen genutzte Energie ist unter anderem tageszeit- oder saisonabhängig. TES-Systeme können die Spitzen bei regenerativer Energieerzeugung und Maxima des Energieverbrauches dämpfen und damit CO₂-Emissionen sowie Kosten reduzieren. Hierdurch wird die Gesamteffizienz der Energiesysteme erhöht. TES können besonders in Kombination mit solarthermischen Kraftwerken (CSP) als Energiezwischenspeicher verwendet werden. Hierbei wird Sonnenwärme gespeichert und später, wenn kein Sonnenlicht verfügbar ist, in elektrische Energie umgewandelt [IEA2013].

So gibt es beispielsweise in Mainz ein Pilotprojekt zur Energiespeicherung mit dem Namen "Energiepark Mainz". Dieses Projekt wird von Siemens, Linde und den Stadtwerken Mainz getragen und beschäftigt sich mit der Umwandlung und späteren Nutzung von Energie. Hier wird mit Hilfe von Strom aus Windkraftanlagen in mehreren Elektrolyseanlagen Wasserstoff hergestellt und dieser ins Erdgasnetz einspeist. Alternativ kann der hochreine Wasserstoff (5.0) in Gasflaschen abgefüllt und als Rohstoff genutzt werden [Epm2015]. Aktuell ist dieses Projekt, ökonomisch betrachtet, für eine konventionelle Energiespeicherung nicht rentabel. Allerdings dient es dazu eine Überproduktion an Strom sinnvoll zu nutzen und das Verständnis für die Technologie zu verbessern.

Durch die Umwandlung von Exzess-Strom in andere Energieformen, wie beispielsweise Wärme, wird Strom zukünftig zur Basisenergie und kann daher in verschiedenen Systemen gespeichert werden.

Bisher spielte die Wärmespeicherung eine untergeordnete Rolle. So werden im Winter Erdöl und Erdgas ausschließlich zur Wärmeerzeugung verbrannt. Doch aufgrund des neuen, Ressourcen schonenden Denkens gibt es bisher nicht genutzte Ideen, die eine Verwirklichung dieser Thematik beinhalten. Zukünftig wird die Nutzung von Wärmespeichern eine zentrale Rolle einnehmen.

Wärmeenergie wird dann nicht mehr in die Umwelt entlassen, sondern gespeichert. Hierdurch reduziert sich im Winter der Verbrauch an Erdgas oder Erdöl deutlich. Mit Hilfe von Photovoltaikanlagen oder Blockheizkraftwerken kann so bereits im Sommer thermische Energie produziert und gespeichert werden. Allerdings ist die Speicherdichte dieser Wärmespeicher aktuell noch nicht groß genug, um sie ökonomisch sinnvoll einsetzen zu können. Um zukünftig eine flächendeckende Nutzung von Wärmespeichern (z.B. in Kombination mit BHKWs) für Haushalte zu ermöglichen, wird im Rahmen dieser Forschungsarbeit an jener Problemstellung gearbeitet.

Ein langfristiges Ziel ist daher die Unabhängigkeit von fossilen Energieträgern sowie der Kernenergie. Sowohl die Verringerung von CO₂-Emissionen als auch die Reduktion von radioaktivem Abfall sind langfristig für unsere Gesellschaft von großer Bedeutung.

3. Aufgabenstellung

Ziel dieser Forschungsarbeit ist einerseits die Entwicklung geeigneter Methoden zur Wärmespeicherung und andererseits die Charakterisierung neuer Materialien für diesen Verwendungszweck. Des Weiteren soll ein nahezu verlustfreier thermochemischer Speicher zum Heizen und Kühlen von Wohnanlagen entwickelt werden. Durch Wärmespeicher würde es einem Blockheizkraftwerk ermöglicht, das ganze Jahr über mit hohem Wirkungsgrad Strom zu produzieren, ohne thermische Energie ungenutzt zu lassen. Unter dieser Bedingung können auch kleine Blockheizkraftwerke für private Haushalte rentabel gemacht werden.

Somit soll ein System entwickelt werden, was nicht nur zusammen mit einem Blockheizkraftwerk oder einer Photovoltaikanlage zur Anwendung kommt, sondern auch flächendeckend als Wärmespeichersystem eingesetzt werden kann. Dabei spielen eine möglichst einfache Bauweise sowie leicht verfügbare und vor allen Dingen kostengünstige Speichermaterialien eine entscheidende Rolle. Auch eine hohe Zyklenbeständigkeit und eine große Regenerationsfähigkeit der verwendeten Speichermedien sind hierbei wichtig. Im Rahmen dieser Forschungsarbeit sollen nicht nur neue Speichermethoden und -medien entwickelt, sondern mit den Ergebnissen eine komplette Anlage zur Wärmespeicherung ausgelegt werden. Dies beinhaltet auch eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung der Anlage.

4. Stand der Forschung und Technik

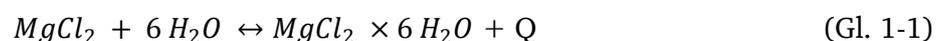
4.1. Prinzipien der Wärmespeicherung

Zur Speicherung von Wärme gibt es diverse Philosophien und Methoden. Dabei kommen verschiedene Speicherarten mit unterschiedlich großen Energiedichten zum Einsatz. Diese thermischen Energiespeichersysteme lassen sich in drei Haupttypen unterteilen [IEA2008]:

- sensible Wärmespeicher (Wärmekapazität)
- Latentwärmespeicher (Phasenwechsel) und
- thermochemische Speicher (TCS).

Die sensiblen Wärmespeichersysteme speichern Energie durch eine Veränderung der Temperatur des Speichermediums und stellen so die wohl simpelste Methode dar. Dabei wird ein Medium mit möglichst hoher spezifischer Wärmekapazität erhitzt, wie beispielsweise Wasser. Durch eine gute Isolierung des Vorratsbehälters kann die so gespeicherte Energie über einen gewissen Zeitraum erhalten werden. Auch Salzschnmelzen sind hierfür im Einsatz und werden bereits in Spanien eingesetzt [Kwf2011]. Zwar weisen sie eine nicht ganz so hohe Wärmekapazität wie Wasser auf, sind aber über einen größeren Temperaturbereich einsetzbar. Als weiteres Medium ist auch Sand verwendbar, welcher ebenfalls für einen großen Temperaturbereich geeignet ist. In solchen Systemen können ca. 60-80 kWh m⁻³ gespeichert werden [Kra2013].

Eine weitere Möglichkeit sind so genannte latente Wärmespeicher. Sie können mit Hilfe einer Phasenumwandlung, beispielsweise durch den Phasenwechsel von fest zu flüssig, Energie speichern. Aus diesem Grund werden sie auch als "*phase change materials*" (PCM) bezeichnet. Eines der hierbei verwendeten Materialien ist Wachs, welches in Gipsplatten integriert ist [Kna2015]. Ebenfalls sind reversible solvolytische Reaktionen denkbar, d.h. eine Reaktion von anorganischen Salzen mit kleinen Molekülen, wie Wasser. Beispiel hierfür ist die Hydratisierung von Magnesiumchlorid:



Solche Systeme können Energiespeicherdichten von etwa 120 kWh m⁻³ erreichen [Dim2009].

Ganz anders sind thermochemische Speicher. Bei ihnen wird die Energie in einer Spaltreaktion gespeichert und später durch Zusammenführen der Einzelkomponenten wieder zurückgewonnen. Daher haben thermochemische Energiespeicher die höchste Speicherdichte aller Wärmespeichersysteme und können pro m³ Speichervolumen größere Energiemengen als sensible oder latente Wärmespeicher einlagern. Dabei werden Energiedichten von über 200 kWh m⁻³ erreicht. Eine Möglichkeit nach der Methode der TCS zu verfahren stellen Adsorptionen dar. Bei ihnen kann die

Adsorptionswärme zur Energiespeicherung genutzt werden. Hierbei werden kleine Moleküle, wie Wasser oder Ammoniak, von porösen Materialien adsorbiert. In diesem Prozess wird eine Adsorptionswärme von bis zu 220 kWh m^{-3} frei [Las2013]. Die Energiedichte, die Arbeitstemperatur und die daraus resultierende Nutzungstemperatur des Systems ist letztendlich von dem gewählten Sorptionssystem abhängig. Wünschenswerte Eigenschaften für ein optimales System sind eine möglichst vollständige Desorption bei niedrigen Temperaturen, ein hoher Temperaturhub beim Entladen, eine hohe Speicherkapazität (hohe Energiedichte), eine hohe Zyklenstabilität und geringe Kosten [Hau2011]. Das grundsätzliche Schema eines solchen Adsorptionsprozesses sowie alle essentiellen Begrifflichkeiten der Adsorptionsthematik sind in Abbildung 4-1 dargestellt.

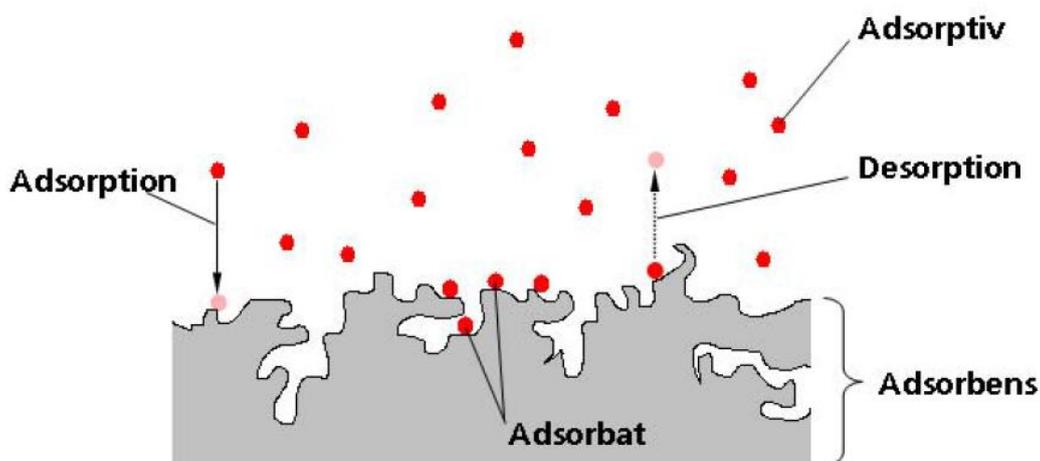


Abbildung 4-1: Definition der relevanten Begriffe bei dem Adsorptionsvorgang [Sch2009].

Je nach Art der Bindung zwischen Molekül und Oberfläche wird die Adsorption in Physisorption und Chemisorption unterschieden. Bei der Physisorption bilden sich schwache *van-der-Waals*-Wechselwirkungen zwischen den Molekülen und der Oberfläche, welche vollständig reversibel sind. Die Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorbat sind bei einer Chemisorption stärker, wodurch eine Chemisorption nicht immer reversibel ist. Die dabei frei werdende Adsorptionswärme liegt im Bereich der zwei bis dreifachen Kondensationswärme des Adsorptivs [Rut1984].

Weiterhin kommen als thermochemische Speicher auch Neutralisationsreaktionen in Frage. Je nach Typ der gewählten Säure/Base-Paare können ca. 250 kWh m^{-3} der bei der Reaktion entstehenden Neutralisationsenergie gespeichert werden [Pat2013]. Es wird sogar geschätzt, dass thermochemische Speicher Energiedichten von bis zu 500 kWh m^{-3} erreichen können [Bin2001]. Eine Zusammenstellung mit Beispielen zu den verschiedenen Speichermethoden ist in Tabelle 4-1 gezeigt.

Tabelle 4-1: Beispiele der verschiedenen Energiespeichermethoden [Bin2001].

Speicherart	Energiedichte / kWh m ⁻³	Speichermedium	Arbeitstemperatur / °C
Sensibel	ca. 60	Wasser	< 100
		KNO ₃ /NaNO ₂ -Schmelze	150 – 400
Latent	bis 120	Salzhydrate	30 – 80
		Paraffine	10 – 60
Thermochemisch	200 - 500	Metallhydride	285 – 500
		Silicagele	40 – 100
		Zeolithe	100 – 300

Thermochemische Prozesse, wie beispielsweise die Adsorption, können nicht nur zur Speicherung von Wärmeenergie verwendet werden, sondern auch zur Regelung von Feuchtigkeit. Typische Anwendungsbeispiele hierfür sind die Adsorption von Wasserdampf auf Silicagel oder Zeolithen (mikroporöse, kristalline Alumosilikate). Abbildung 4-2 zeigt den Lade- und Entladevorgang eines Wärmespeichers, bei dem Wasserdampf von einem Zeolith adsorbiert wird [IEA2013]. Der Ladevorgang besteht aus dem Ausheizen des Zeolithen, wodurch die Wassermoleküle die Poren des Zeolithen verlassen und dieser zuletzt wieder trocken vorliegt. Wenn nun der trockene Zeolith in eine mit Wasserdampf gesättigte Atmosphäre gegeben wird und die Wassermoleküle adsorbiert werden, wird von einem Entladungsprozess gesprochen. Bei diesem Entladungsprozess wird die gespeicherte Wärme frei.

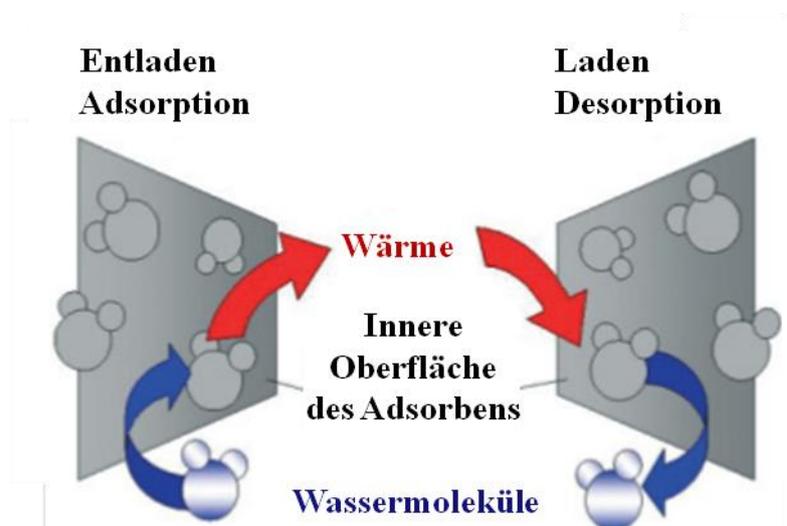


Abbildung 4-2: Desorptions- und Adsorptionsprozess von TES [IEA2013].

Auch wenn vermutet wird, dass mit TCS Energiedichten bis zu 300 kWh m⁻³ (Wasser: 70 kWh m⁻³) erreicht werden können [IEA2009], ist dies bisher noch nicht beobachtet worden. Bei Betrachtung der

angegebenen Speicherdichten in der Literatur und in Broschüren verschiedener Hersteller von Wärmespeichern ist allerdings Vorsicht geboten, da die Bezugsgröße immer wieder variiert wird [Bin2005]. Es wird immer versucht eine höchstmögliche Energiedichte anzugeben, auch wenn das mengenmäßig größte Material bei der Kalkulation groteskerweise nicht berücksichtigt wird. Beispielsweise sind bei Adsorptionswärmespeicher Speicherdichten mit Bezug auf das Adsorbiv und nicht auf das Adsorbens angegeben [Won2013].

Die vorgestellten thermochemischen Speichersysteme können als geschlossene oder offene Systeme klassifiziert werden [Gue2009]. In geschlossenen Systemen sind die Reaktanden räumlich von der Wärmetransportflüssigkeit getrennt, während sie in einem offenen System in Kontakt treten. Geschlossene Systeme zeichnen sich dadurch aus, dass sie in der Regel höhere Temperaturen als offene Systeme erreichen. Allerdings benötigen sie für den Ladevorgang ebenfalls höhere Temperaturen [Gar1985]. Jedoch ist das Prinzip, mit denen geschlossene und offene Wärmespeicher betrieben werden, grundsätzlich das Gleiche.

In einigen Ländern, u.a. auch in Deutschland, wird an der Entwicklung neuer Materialien und Techniken für TES-Systeme gearbeitet. Das beinhaltet die Integration in Gebäudewände, z.B. durch Kapselung der Phasenwechselmaterialien in Gips oder Lüftungsöffnungen und den Transport der Wärmeenergie vom Entstehungsort zum Verbraucher. Tabelle 4-2 zeigt einige Sorptionsmaterialien, die derzeit untersucht werden.

Tabelle 4-2: Im Rahmen einer Adsorption untersuchte Materialien [Hau2006].

Material		Beispiel	Anbieter
Mikroporöse Materialien	Spez. Zeolithe	13XBF, 4ABF	Chemiewerke, Germany
	Aluminophosphate	APO-CHA	Nat. Institute of Chemistry, Slovenia
	Funktionelle Adsorbentien	FAM-Z01 FAM-Z02	Mitsubishi, Japan
Verbundmaterialien	Selektive Wasseradsorption	SWS-11 CaCl ₂ /Silica	Boreskov Institute, Russia
	Poröse Salzhydrate	MgSO ₄ /MgCl ₂	ECN (NL) Weimar Univ., Germany

Eine erste Analyse aller Möglichkeiten der effektiven Wärmespeicherung zeigt, dass neben verschiedenen Adsorptionsverfahren auch Neutralisationsreaktionen große Potentiale aufweisen. Aufgrund ihrer hohen Speicherdichte werden in dieser Arbeit diese beiden Methoden auf ihre praktische Eignung als Wärmespeicher näher untersucht.

4.2. Mögliche Speichermethoden und -systeme

In Tabelle 4-3 ist eine Liste chemischer Reaktionen für thermische Energiespeicher aufgeführt [Bog1990], [Gar1985]. Obwohl einige dieser neuen Anwendungen bereits kommerzialisiert wurden, müssen ihre Kosten, ihre Leistung und deren Zuverlässigkeit noch verifiziert und optimiert werden. Es soll auch noch angemerkt werden, dass Sorptionsspeicher bereits hohe Temperaturen von etwa 350 °C bereitstellen, chemische Reaktionen diese Werte allerdings noch übertreffen können.

Tabelle 4-3: Interessante chemische Reaktionen für die thermische Energiespeicherung [Bog1990], [Gar1985].

Reaktion	Reaktionsgleichung	Temp. / °C	Energiedichte / kWh kg ⁻¹
Methan-Dampf-Reforming	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$	480 - 1195	1,68
Ammoniak-dissoziation	$2 \text{NH}_3 \leftrightarrow \text{N}_2 + 3 \text{H}_2$	400 - 500	1,09
Thermische Dehydrierung von Metallhydriden	$\text{MgH}_2 \leftrightarrow \text{Mg} + \text{H}_2$	250 - 500	0,86 Wärmespeicher, 2,50 H ₂ Speicher
Dehydratisierung von Metallhydroxiden	$\text{Ca}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$	102 - 572	0,39
Katalytische Dissoziation	$\text{SO}_3 \leftrightarrow \text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$	520 - 960	0,34

Nicht nur unter wirtschaftlichen sondern auch aus ökologischen Gesichtspunkten sind Zeolithe die bevorzugten Materialien für TES. Dieses Adsorbens-Adsorbat-Paar ist in der Natur verfügbar, nicht giftig, nicht brennbar und umweltneutral [Meu2001]. Der Desorptionsprozess kann in einem weiten Temperaturbereich (150 °C - 400 °C) durchgeführt werden, ohne einen Zusammenbruch der Gerüststruktur herbeizuführen. Zusätzlich können Zeolithe auch nach mehreren tausend Adsorptions/Desorptions-Zyklen immer wieder verwendet werden [Alg2007].

Zeolithe sind hydratisierte Alumosilikate und besitzen eine stabile, dreidimensionale Gerüststruktur (Abbildung 4-3). Mit ihren symmetrisch aufgebauten Tetraedern aus Aluminium- und Siliciumoxideinheiten können sie verschiedene Moleküle auf Grundlage deren Größe, Form und elektrischen Ladung selektiv adsorbieren [Hol2007]. Durch diese Eigenschaft finden sie in bedeutenden industriellen und kommerziellen Bereichen Anwendung [Arb1998]. Beispiele hierfür sind das Cracken oder Hydrocracken sowie die Alkylierung von Aromaten [Bae2008].

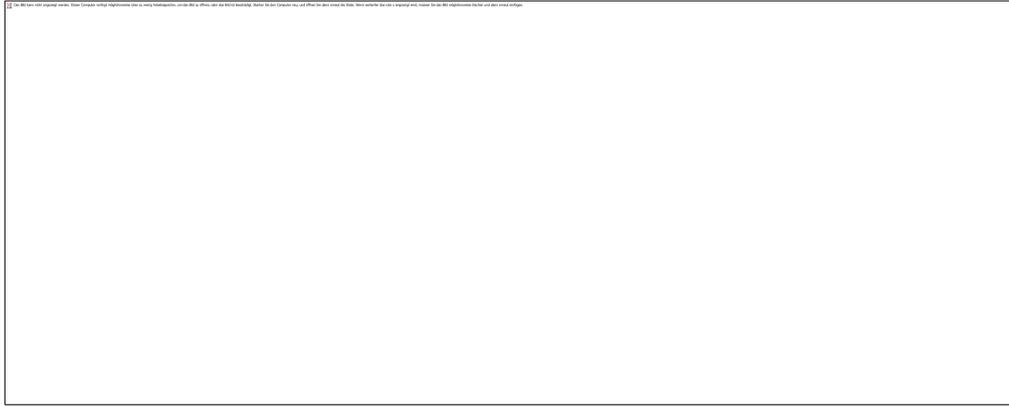


Abbildung 4-3: Zeolith-Strukturen: a) β -Käfig, b) Zeolith A, c) Zeolith X und Y [Bae2008].

Die chemische Zusammensetzung der natürlich vorkommenden und der synthetisierten Zeolithe unterscheidet sich nicht und kann durch die Summenformel $K_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot z H_2O$ beschrieben werden. Hierbei ist „K“ ein austauschbares Kation, üblicherweise ein Alkali- oder Erdalkalimetall und „n“ die Valenz des Kations [Sch2010]. Die Adsorptionskapazität von Zeolithen variiert mit der Art des Metallkations „K“, der Aluminiumkonzentration in der Elementarzelle und ihren selektiven Wechselwirkungen mit Wasser [And1989]. Der am einfachsten aufgebaute Zeolith ist Zeolith A. Bei ihm ist das Molverhältnis von Siliciumdioxid zu Aluminiumdioxid und Natriumkationen 1:1:1. und wird beispielsweise zur Wasseradsorption verwendet [Kor2006].

In den letzten Jahrzehnten gab es viele Forschungsarbeiten, die sich mit der Gleichgewichtsadsorptionskapazität sowie den thermodynamischen Eigenschaften von diversen Adsorptionsmitteln unter verschiedenen Gleichgewichtsbedingungen beschäftigt haben. Dazu gehören Gleichgewichtsadsorptionsdaten natürlicher Zeolithe [Sol2010], synthetischer Zeolithe [Wan1999], ZSM-5 [And1989] und Silicagel [Afo2005], [Ngk2001]. Ng et al haben aus den Gleichgewichtsadsorptionsdaten auch die isostere Adsorptionswärme berechnet [Ngk2001]. Zusätzlich wird auch ein Überblick von diversen Zeolithtypen, deren Eigenschaften sowie den Vor- und Nachteilen von verschiedenen Adsorbentien, vorgestellt [Wan2009].

Solarthermische Energiespeicherung, auch als saisonale Heizung bezeichnet, ist eines der TES-Systeme, bei denen Zeolithe als Adsorptionsmittel dienen [Gan2012]. Die große Menge der im Sommer verfügbaren Energie wird in Wassertanks, zur Verwendung im Winter, gespeichert. Ein gut isoliertes Einfamilienhaus benötigt jährlich etwa 5.000 kWh für Warmwasser und Heizung, wobei Wassertanks mit einem Volumen zwischen 40 m³ und 80 m³ installiert wurden. Um den Wärmeverlust des Speichers zu reduzieren, ist eine ausgezeichnete Wärmeisolierung notwendig. Mit einem effizienten Sorptionsmittel für Wasserdampf kann dies möglich gemacht werden. Hierfür sollte ein Sorptionsmaterial gewählt werden, das nicht nur eine hohe Aufnahmekapazität für Wasserdampf, sondern auch eine große Adsorptionswärme besitzt. Zusätzlich sollte das Sorptionsmittel des

Sorptions-Energiespeichersystems eine geringe Regenerations-, bzw. Trocknungstemperatur von maximal 200 °C aufweisen, da es andernfalls nicht in Solar-Warmwasser-Anlagen integriert werden kann.

Um den Wärmespeicher zu laden, was tagsüber im Sommer stattfindet, werden Wassermoleküle durch Erhitzen (Trocknung) des Sorptionsmittels desorbiert. Die nötige Wärmeenergie für den Ladeprozess kann beispielsweise von einem BHKW oder auch von einer thermischen Solaranlage bereitgestellt werden.

In der Winterzeit findet schließlich die Entladung statt. Hierbei wird Wasserdampf auf dem Sorptionsmittel adsorbiert und die Sorptionswärmeenergie abgegeben. Alternativ kann hierfür auch das bereits in der Luft vorhandene Wasser genutzt werden. Für diese Prozesse werden die Sorbentien, auch bekannt als Molekularsiebe, wie Zeolithe oder Silicagele ausgewählt. Beide Materialien weisen hohe theoretische Energiedichten auf. Für Silicagele liegt diese bei 220 kWh m⁻³ und für Zeolithe bei 188 kWh m⁻³ [Gan2012]. Allerdings muss hierbei angemerkt werden, dass in einem Sorptionsprozess zunächst die Verdampfungswärme von Wasser aus einer Heizquelle aufgewendet und somit die Energiedichten perspektivisch betrachtet werden müssen. Wie bereits beschrieben, gibt es für Sorptions-Energiespeicher zwei verschiedene Systeme, ein offenes und geschlossenes System. In idealen offenen Systemen kann die notwendige Verdampfungswärme für Wasser aus der Umgebungsluft gewonnen werden, um Luft mit hoher Luftfeuchtigkeit zu erzeugen. Während in offenen Systemen bevorzugt der Zeolith 13X Verwendung findet, kommt in geschlossenen Systemen häufig Kieselgel zum Einsatz [Hau2000], [Mit2000]. In einer Umgebung mit großer Luftfeuchtigkeit weist der Zeolith 13X die höchste Sorptionskapazität von Wasser auf und besitzt zudem eine hohe Adsorptionswärme. Die Energiemenge, die im Trocknungsschritt (Ladevorgang) aufgewendet werden muss und die Trocknungszeit richten sich nach der Menge des aufgenommenen Adsorptivs (Wasser). Hinzu kommt der zu erreichende Ladezustand des Zeolithen.

4.3. Bereits verwendete Speichersysteme

Durch ihre vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten werden TES bereits heute eingesetzt. So finden sensible Wärmespeicher bereits heute in Hausanlagen, im Fernwärmeverbund und in der Industrie Anwendung, da sie trotz einiger Nachteile gegenüber PCM und TCS-Systemen relativ preiswert sind. Ein Nachteil dieser Wärmespeicher sind ihre großen Volumina, die sie aufgrund der niedrigen Energiedichte (drei- bis fünfmal niedriger als die der PCM- und TCS-Systeme) benötigen [IEA2013]. Außerdem ist eine geeignete Konstruktion nötig, da die Entladung der thermischen Energie eine konstante Temperatur liefern soll.

Wie folgende Beispiele zeigen, sind insbesondere Zeolith-Systeme die wesentlichen Bestandteile in vielen aktuellen Projekten:

- SolSpaces Universität Stuttgart [ITW2015],
- mobiler Wärmespeicher der Müllverbrennungsanlage Hamm [Bin2013],
- Solar Freezer Zeo-Tech GmbH [Pat2012],
- selbstkühlendes Bierfass [Mai2002].

In jüngster Vergangenheit werden Zeolithe vermehrt bei der Speicherung von thermischer Energie verwendet. Darüber hinaus widmet sich die Forschung der Verbesserung solcher Systeme, wie auch der Neuentwicklung verschiedenster Materialien und Realisierungsmöglichkeiten. Auch in Kombination mit beispielsweise LiNO_3 wurden sie bereits patentiert [Pat2014].

Während Wärmespeicher, wie Warmwasserspeicher oder Erdwärmesonden, bereits seit langem im Handel erhältlich sind, befinden sich thermochemische Wärmespeicher vergleichsweise noch in der Entwicklung. Im Rahmen der Energiewende wurden viele unterschiedliche Ansätze verfolgt und Systeme entwickelt. Ein Beispiel hierfür ist der Sorptionspeicher auf Basis des Systems Zeolith/Wasser [Non2016]. Dieses System ist in verschiedenen Bauformen bereits von mehreren Herstellern auf dem Markt verfügbar. So besitzt Vaillant ein solches System mit dem Namen zeoTHERM [Vai2015]. Diese Produkte beruhen allesamt auf den Prinzipien eines Adsorptionswärmespeichers.

Mit dem Adsorptionssystem Zeolith/Wasser beschäftigen sich indessen eine Vielzahl von Arbeiten [ITW2015], [Mai2002], [Lan2005], [Rot1985], [Str2002], [Web2013]. Zudem wurden technisch orientierte Projekte bereits realisiert, wie zum Beispiel die Ausarbeitung eines mobilen Wärmespeichers, welcher Energie von der Müllverbrennungsanlage Hamm zu verschiedenen Firmen transportiert [Hau2013]. Ebenso sind zwischenzeitlich serienmäßig produzierte Wärmepumpen erhältlich, welche 2014 von Viessmann entwickelt wurden [Mey2003]. Am Institut für Thermodynamik der RWTH Aachen werden darüber hinaus eine Vielzahl weiterer realisierbarer Sorptionspeicher und Sorptionswärmepumpen erforscht.

4.4. Das Zeolith/Ammoniak-System

Das im weiteren Verlauf untersuchte Zeolith/Ammoniak-System kam bisher zu keiner technischen Anwendung. Ebenso sind Publikationen, welche auf die direkte und schon verwirklichte Verwendung in einem Wärmespeicher hinweisen, nicht bekannt. Allerdings gibt es einige Patente, bei denen die Antragsteller sich für entwickelte Adsorptionswärmespeicher neben Wasser auch weitere Adsorptive wie Methanol oder Ammoniak schützen ließen, selbst wenn diese bei der praktischen Anwendung gar nicht vorgesehen sind [Pat1981], [Pat1982].

Während der Einsatz von Zeolithen zur Adsorption von Ammoniak aus Abgasen literaturbekannt ist [Mue2012] [Kot1989] [Str2003], wurde das System zur Nutzung als Wärmespeicher noch nicht ausreichend untersucht. Lediglich im Bereich der Automobilindustrie wurde dieses Konzept erforscht. So gab es dort die Überlegung einen Sorptionspeicher zu nutzen, um die während der Fahrt anfallende Wärmeenergie zu speichern und zur Vorwärmung des kalten Fahrzeugs beim Start wieder nutzen zu können. Das Projekt kam aber nie zur Umsetzung, da die zugeführte Energie (Desorptionstemperatur: 95 °C) nicht genügte, um den Zeolithen ausreichend zu regenerieren [Sch1987]. Dennoch verfügt das Zeolith/Ammoniak-System über ein großes Potential, da Ammoniak für den Zeolith 5A eine hohe Chemisorptionswärme von $-104,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ aufweist [Rut1984].

Auch wenn es vielerlei Ideen zur Verwirklichung leistungsstarker Wärmespeicher gibt, die zum Teil bereits durch ein Patent geschützt sind, ist bei einer objektiven Betrachtung der Einsatz eines Großteils der aktuell existierenden Systeme nicht sinnvoll. Selbst wenn beispielsweise in einem Patent von Speicherdichten bis zu 500 kWh m^{-3} für ein $\text{Na}_2\text{S}/\text{H}_2\text{O}$ Salz gesprochen wird, so enthält das Patent nur die beispielhafte Vorstellung eines deutlich schlechteren Speichersystems mit einer Energiedichte von gerade einmal 72 kWh m^{-3} [Pat2004]. Diese Energiedichte ist jedoch mit der eines sensiblen Wärmespeichers auf Wasserbasis vergleichbar und ist damit gegenstandslos. TCS sind in der Energiedichte und dem damit verbundenen Preis-Leistungs-Verhältnis solchen Systemen deutlich überlegen.

Aus diesem Grund wird im Rahmen dieser Arbeit der Ansatz der Wärmespeicherung von zweierlei thermochemischen Systemen in einem neuen Kontext wieder aufgegriffen. Hierbei werden im Folgenden das Zeolith/Ammoniak-System sowie die Methode der Neutralisationsreaktionen eingehend untersucht.

5. Experimentalteil

Im folgenden Kapitel sollen die wichtigsten im Rahmen der vorliegenden Forschungsarbeit verwendeten experimentellen Aufbauten sowie die genutzten Analysegeräte beschrieben und erläutert werden. Zum einen betrifft dies Apparaturen zur Charakterisierung der Materialien, wie z.B. Kristallinität, zum anderen die Präparation und Modifizierung der Substanzproben.

5.1. Analysegeräte & Messapparaturen

5.1.1. Thermogravimetrie (TG)

Für die thermogravimetrischen Untersuchungen wird das Analysegerät Jupiter STA 449C von Netzsch verwendet. Diese Thermo-Mikrowaage basiert auf einer simultanen Messung von TG- und DTA-Signalen. Als Probenträger werden in den durchgeführten Analysen ausschließlich Aluminiumoxid-Träger benutzt. Für eine schnelle und direkte Messung sind diese Probenträger immer mit einem Thermoelement am Probeniegel ausgestattet. Der auf über 1.000 °C beheizbare Probenraum kann durch eine externe Gasversorgung mit verschiedensten Gasen wie Stickstoff, Argon oder Ammoniak durchströmt werden. Neben der Regelung der Volumenströme der Gase, können diese noch zusätzlich beheizt werden. Die eingestellten Versuchsparameter werden in Kapitel 5.3.5 erläutert.

5.1.2. Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die XRD-Messungen wurden an einem Analysegerät der Firma Rigaku durchgeführt. Das Rigaku MiniFlex 600 verfügt über eine Röhrenspannung von 40 kV bei einer Maximalleistung von 600 Watt. Zur Analyse wurden CuK α -Strahlen (1,54 Å) verwendet.

5.1.3. REM und EDX

Alle im Rahmen dieser Arbeit aufgenommen Bilder der Zeolithe sind mit einem Rasterelektronenmikroskop aufgenommen worden. Das verwendete XL30 FEG von Philips ist mit einem EDAX EDX Detektor ausgestattet. Dadurch sind nicht nur Bildaufnahmen der einzelnen Substanzen möglich, sondern auch eine Quantifizierung der Elemente, die in diesen Substanzproben enthalten sind. Das hier Verwendung findende REM verfügt über eine maximale Spannung von 30 kV. Die Probe wird vor der Analyse auf einen Kohlenstoffträger aufgebracht und im Vakuum bei einem Arbeitsabstand von 10 mm untersucht.

5.1.4. Oberflächenbestimmung

In dieser Arbeit wurden von mehreren Substanzproben BET-Oberflächen gemessen. Die Messungen wurden an einem Nova 3000e der Firma Quantachrome durchgeführt. Dieses Analysegerät verfügt über eine statisch-volumetrische Messmethode zur Quantifizierung der BET-Oberfläche. Dabei erfolgt die Zugabe einer zuvor definierten N₂-Gasmenge auf die Probe, welche sich im Vakuum befindet. Die Bestimmung der adsorbierten Menge erfolgt durch Druckmessung innerhalb von Systemen mit bekannten Volumina [Quc2010]. Zur Analysendurchführung wurden noch mehrere Parameter an der Messapparatur eingestellt, welche in Tabelle 5-1 angegeben sind.

Tabelle 5-1: Messparameter der BET-Messungen.

Analysengas	Stickstoff
Ausheiztemperatur / °C	200
Ausheizdauer / h	24
Umgebungstemperatur / K	298
Thermische Verzögerung / s	180
Gleichgewichtsdauer / s	180/180 (ads./des.)
Gleichgewichtslimit / s	360/360 (ads./des.)

5.1.5. HPLC

Zur Analyse der Destillate aus Kapitel 6.1 werden HPLC-Messungen durchgeführt. Alle Messungen erfolgen einheitlich an einem Chromatographen von Shimadzu. Neben einem Autosampler (SIL-20AC) und einer Pumpe (LC-20AD) weist dieser Chromatograph auch einen UV/VIS-Detektor (SPD-M20A) sowie einen System-Controller (CBM-20A) auf. Die Steuerung der Anlage erfolgt mit Hilfe der Software LCsolution. Die eingesetzte Trennsäule (Multohigh 100 RP18-5 μ) besitzt eine Länge von 25 cm und wird auf 40 °C temperiert. Als Eluent wird eine 20:80-Mischung aus Acetonitril und verdünnter Schwefelsäure ($c = 0,0002 \text{ mol L}^{-1}$) verwendet.

Zur Probenvorbereitung werden 3 mL des Destillats mit dem Amberliten IR 120 versetzt. Hierbei handelt es sich um einen sauren Kationentauscher auf Basis von sulfoniertem Polystyrol [Hau2006]. Dabei werden alle vorhandenen Kationen durch Protonen ausgetauscht.

Für den Ionentausch werden die Probe und der Amberlite für etwa eine Stunde geschüttelt. Bei der Überführung in das HPLC-Vial wird die Probe mittels Spritzenfilter von Schwebstoffen befreit. Für die eigentliche Messung wird eine 90-minütige Messmethode mit einem Injektionsvolumen von 1 μ L verwendet. Direkt nach der Injektion der Probe wird der Eluent mit einem Volumenstrom von 0,5 mL min⁻¹ über die Säule gefördert. Für die Auswertung werden Wellenlängen von 254 nm und

262 nm des UV/VIS-Detektors herangezogen. Das zu analysierende 2-Picolin besitzt in diesen zwei Wellenlängen je ein Absorptionsmaximum.

5.1.6. Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

Die NMR-Spektren wurden mit einem 300 MHz Spektrometer von NMR-Abteilung der TU Darmstadt unter der Leitung von Dr. Meusinger aufgenommen. Es handelt sich dabei um ein Avance II der Firma Bruker, welches ^1H -, ^{13}C - sowie ^{15}N -Kerne untersuchen kann. HSQC- („*heteronuclear single quantum coherence*“) und HMBC-Messungen („*heteronuclear multiple bond correlation*“) sind ebenfalls möglich. Für die Analyse werden alle Proben in deuteriertem Chloroform (CDCl_3) gelöst.

5.2. Versuchsdurchführungen bei flüssigen Salzen

Beginnend mit den verwendeten Materialien sollen nachfolgend die Durchführung der Destillation sowie die Messung zur Bestimmung der frei werdenden Wärmeenergie der flüssigen Salze erläutert werden. Daran schließt sich die Beschreibung zur Modifizierung der Zeolithe sowie die Messvorgänge zur Bestimmung der Energiedichten des Zeolith/Ammoniak-Systems. Mit einer Erläuterung zu den Regenerations- und thermogravimetrischen Messungen schließt dieses Kapitel ab.

5.2.1. Verwendete Chemikalien

Alle zum Thema "flüssige Salze" durchgeführten Experimente wurden mit den in Tabelle 5-2 aufgelisteten Chemikalien durchgeführt.

Tabelle 5-2: Auflistung der verwendeten Chemikalien in der Versuchsreihe zu den flüssigen Salzen.

Chemikalie	Reinheit / weitere Angabe	Hersteller
2-Picolin	98 %	Acros
Aluminiumchlorid	99 %	Acros
Ameisensäure	99 %	Acros
Ammoniumacetat	99 %	Acros
Buttersäure	99+ %	Acros
Butylamin	99+ %	Acros
Chloroform-d	99,8 % D	Acros
demineralisiertes Wasser	-	Hausleitung
Diethylamin	40 wt % in Wasser	Acros
Essigsäure	99,80 %	Acros
Hexansäure	99 %	Acros
Methansulfonsäure	99 %	Acros
Phosphorsäure	85 % in Wasser	Acros
Propionsäure	99+ %	Acros
Propylamin	99+ %	Acros
Pyromellitsäure	96 %	Acros
Schwefelsäure	96 % in Wasser	Acros
Triethylamin	99 %	Acros
Trifluoressigsäure	99 %	Acros
Trimethylamin	50 wt % in Wasser	Acros
Zinkchlorid	98,50 %	Acros

5.2.2. Bestimmung der frei werdenden Energie bei den flüssigen Salzen

Die Quantifizierung der entstehenden Wärmeenergie eines jeden Säure/Base-Paares wurde via Kalorimetrie durchgeführt. Die durch die Säure/Base-Reaktion erzielte Temperaturänderung wird in einem nahezu adiabatischen System gemessen. Sämtliche Ansätze basieren auf einem äquimolaren Einsatz der Komponenten, wobei je 0,05 mol von Säure und Base eingesetzt werden. Die zur Berechnung verwendeten Stoffdaten sind in Tabelle 5-3 aufgeführt.

Tabelle 5-3: Dichtedaten für die Bestimmung der frei werdenden Wärmeenergie.

Substanz	M / g mol ⁻¹	ρ / g mL ⁻¹
2-Picolin	93,13 ^[Kra2013]	0,94 ^[Kra2013]
Schwefelsäure	98,07 ^[Kna2015]	1,84 ^[Kna2015]
Phosphorsäure	98,00 ^[Dim2009]	1,71 ^[Dim2009]
Methansulfonsäure	96,11 ^[Las2013]	1,48 ^[Las2013]
Propionsäure	74,08 ^[Hau2011]	0,99 ^[Hau2011]
Buttersäure	88,11 ^[Sch2009]	0,95 ^[Sch2009]
Ameisensäure	46,03 ^[Rut1984]	1,22 ^[Rut1984]
Pyromellitsäure	254,15 ^[Pat2013]	1,79 ^[Pat2013]
Trifluoressigsäure	114,02 ^[Bin2001]	1,48 ^[Bin2001]
Hexansäure	116,16 ^[IEA2009]	0,93 ^[IEA2009]
Aluminiumchlorid	133,43 ^[Gue2009]	1,31 ^[Gue2009]
Zinkchlorid	136,29 ^[Gar1985]	2,91 ^[Gar1985]

Bei der Durchführung aller Messungen ist darauf zu achten, dass die Base 2-Picolin im Dewar-Gefäß vorgelegt wird. Nachfolgend wird die jeweilige Säure zugegeben. Um eine möglichst adiabatische Prozessführung zu erreichen, muss nach Beendigung der Zugabe das Dewar-Gefäß unverzüglich mit einem Styroporstopfen verschlossen werden. Die Temperaturmessung wird mit Hilfe eines ummantelten PT100-Thermofühlers durchgeführt, welcher durch den Styropordeckel in die Reaktionslösung eingetaucht wird. Es werden Start- und Maximaltemperatur gemessen. Die Messwerte sowie die daraus resultierenden Energiedichten eines jeden Säure/Base-Paares sind in Kapitel 6.1.1 zu finden.

Aufgrund der Tatsache, dass bei dem hier verwendeten Versuchssystem von einem nur näherungsweise adiabatischen System ausgegangen werden muss, wird der Wasserwert der Apparatur ermittelt.

Zur Bestimmung des Wasserwerts werden 100 mL Wasser in das für die Messungen verwendete Dewar-Gefäß gegeben. Mit Hilfe einer 100 W Heizpatrone wird das Wasser über einen Zeitraum von 60 s erhitzt. Die Temperatur vor und nach dem Erhitzen dient zur Bestimmung der vom Wasser

aufgenommenen Wärmeenergie. Die restliche Energie wird vom Messsystem aufgenommen und bildet so den Wasserwert. Die Ergebnisse sowie die notwendigen Rechnungen sind in Kapitel 6.1.1 gezeigt.

5.2.3. Destillationsversuche der flüssigen Salze

Zur Ermittlung, welche Salze sich thermisch trennen lassen, werden im Folgenden verschiedene Methoden der destillativen Trennung untersucht.

Zuerst wird mit einer einfachen Destillation von Ammoniumacetat begonnen. Hierzu werden 100 g Ammoniumacetat in einem Dreihalskolben zum Schmelzen gebracht und anschließend auf 130 °C erhitzt. Um das entstehende Ammoniakgas zu detektieren, wird ein Stickstoffstrom mit 20 mL min⁻¹ angelegt, welcher zuerst durch die Destillationsapparatur und zuletzt in zwei mit 1 M Salzsäure-Maßlösung gefüllten Gaswaschflaschen strömt. Nach beendeter Reaktion wird mit einer Titration die Menge des entstandenen Ammoniaks bestimmt.

Weitere Destillationen wurden mit der Base 2-Picolin und verschiedenen Säuren durchgeführt. Es wurden je 0,3 mol von Säure und Base in einem 100 mL-Dreihalskolben eingewogen, wobei die untersuchten Reaktionsmischungen in Tabelle 5-4 aufgelistet sind. Nach der Einwaage werden die beiden Substanzen vollständig zur Reaktion gebracht und durch Wärmezufuhr mittels Sand- oder Ölbad erhitzt. Das flüssige Reaktionsgemisch soll so destillativ getrennt werden. Das Destillat wird in einem Erlenmeyerkolben aufgefangen, quantifiziert und anschließend mittels HPLC Analyse auf mögliche Nebenprodukte untersucht.

Tabelle 5-4: Versuchsansätze der destillativen Salztrennung.

Base / Säure	n _{Base bzw. Säure} / mol
Picolin / Schwefelsäure	0,3
Picolin / Phosphorsäure	0,3
Picolin / Methansulfonsäure	0,3
Picolin / Hexansäure	0,3
Picolin / Propionsäure	0,3
Picolin / Buttersäure	0,3
Picolin / Ameisensäure	0,3
Picolin / Pyromellitsäure	0,1
Picolin / Trifluoressigsäure	0,3
Picolin / Aluminiumchlorid	0,3
Picolin / Zinkchlorid	0,3

Die Ergebnisse aller in den Tabelle 5-4 und Tabelle 5-5 aufgeführten Destillationen sind in Kapitel 6.1.2 weiter ausgeführt.

Zusätzlich wird bei der Destillation von 4 Salzen (Tabelle 5-5) ein Demistor, in Form einer mit Raschig Ringen gefüllten, vollverspiegelten Füllkörperkolonne, verwendet.

Tabelle 5-5: Versuchsansätze der Destillation mit Demistor mit jeweils 0,3 mol Säure und Base.

Base / Säure
Picolin / Schwefelsäure
Picolin / Phosphorsäure
Picolin / Methansulfonsäure
Picolin / Trifluoressigsäure

5.2.4. Vakuumdestillation

Zur Optimierung der bereits durchgeführten Destillationen bei Normaldruck wird im weiteren Verlauf eine Vakuumdestillation durchgeführt. Aufgrund der Ergebnisse der vorangegangenen einfachen Destillation werden in dieser Versuchsreihe lediglich fünf Reaktionsansätze untersucht. In Tabelle 5-6 sind die untersuchten Reaktionsmischungen sowie die Versuchsbedingungen aufgelistet. Die verwendeten Stoffmengen der einzelnen Experimente sind analog zur einfachen Destillation und können Tabelle 5-4 entnommen werden. Nach Beendigung der Destillation wird das Volumen des Destillats sowie dessen Reinheit bestimmt. Die Ergebnisse aus dieser Versuchsreihe sind in Kapitel 6.1.2 zu finden.

Tabelle 5-6: Eingestellte Drücke und Sumpftemperaturen der Vakuumdestillation.

Beschreibung	p / mbar	T _{Sumpf} / °C
Picolin + Schwefelsäure	37	130
Picolin + Methansulfonsäure	39	120
Picolin + Phosphorsäure	40	120
Picolin + Trifluoressigsäure	36	120
Picolin + Hexansäure	30	110

5.3. Versuchsdurchführungen der Adsorptionsexperimente

5.3.1. Verwendete Materialien für die Adsorptionsexperimente

Die für die zweite Themenstellung, der Wärmespeicherung im Zeolith/Ammoniak-System, verwendeten Chemikalien sind in den Tabelle 5-7 und Tabelle 5-8 aufgeführt. Dabei wird zwischen eingesetzten Zeolithen und allen weiteren Chemikalien unterschieden.

Tabelle 5-7: Verwendete Zeolithe.

Zeolith	Äußere Form	Kation	Hersteller	M / g mol^{-1}	BET / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
13X	Kugeln	Na^+	Sigma	2800	612
13X	Pulver	Na^+	Acros	2800	666
5A	Kugeln kl.	$\text{Ca}^{2+} / \text{Na}^+$	Acros	2212	468
5A	Kugeln gr.	$\text{Ca}^{2+} / \text{Na}^+$	Acros	2212	537
5A	Pulver	$\text{Ca}^{2+} / \text{Na}^+$	Acros	2212	661
4A	Kugeln	Na^+	Sigma	2191	20
Y 30	Pulver	H^+	Zeolyst	1748	916
Y 5.1	Pulver	H^+	Zeolyst	1595	819
Klinoptilolith	Pulver	$\text{Ca}^{2+} / \text{Na}^+$	Zeocem	2294	29
TS1	Stäbchen	H^+	ACS Material	200	650

Tabelle 5-8: Weitere verwendete Chemikalien für die Adsorptionsexperimente.

Chemikalie	Reinheit / weitere Angaben	Hersteller
Salzsäure	Maßlösung 1M	Merck
Ammoniak	99,98 % (L L^{-1}) / Gas	Westfalen
Ammoniumhydroxid	35%ig Lösung in Wasser	Acros

5.3.2. Bestimmung der frei werdenden Wärmeenergie bei Zeolithen

Die mit Zeolithen durchgeführten Messungen zur Bestimmung der frei werdenden Wärmeenergie werden in einem 300 mL V2A-Stahlreaktor durchgeführt, welcher über einen Kupferring abgedichtet und mittels M6-Verschraubung geschlossen wird. Sowohl am Reaktoreingang wie auch am Ausgang befindet sich je eine Metallfritte, welche für Ammoniak durchlässig ist und ein Verschmutzen der Leitung verhindern soll. Der Wasserwert dieses Systems wird analog zu Kapitel 5.2.2 bestimmt und für die Auswertung in Kapitel 6.2 herangezogen. Das Ammoniakgas wird aus der Gasversorgung mit 7 bar

und einer Reinheit von 3.8 (99,98 % (L L^{-1})) bezogen. In Abbildung 5-1 ist der Aufbau der Apparatur in einem Fließschema dargestellt. Ihr einfacher und praxisnaher Aufbau berücksichtigt, genau wie die durchgeführte Messung, eine möglichst simple Verwendung des Wärmespeichersystems in der späteren Auslegung.

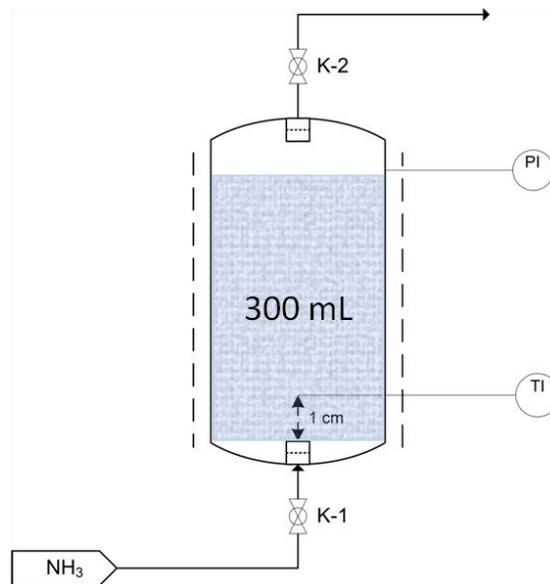


Abbildung 5-1: Versuchsapparatur für die Adsorptionsmessungen.

Der Ammoniakstrom wird bei gezeigter Apparatur kontinuierlich von unten in den Reaktor geleitet. Der Temperaturverlauf wird über ein PT100 Thermoelement beobachtet, welches mit der Spitze mittig ca. 1 cm über dem Reaktorboden sitzt. Ist keine Temperatursteigerung mehr zu beobachten, wird der Reaktor geöffnet und der beladene Zeolith im Muffelofen bei $300\text{ }^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von mindestens 90 Minuten regeneriert. Dabei entweicht der adsorbierte Ammoniak über den Abzug. Die Masse an eingesetztem Zeolith beträgt ca. 20,0 g, wobei das Thermoelement vollständig mit Zeolith bedeckt ist. Notiert wird bei jeder Messung die maximal erreichte Temperatur bzw. die maximal erreichte Temperaturdifferenz zwischen Start- und Maximaltemperatur.

5.3.3. Modifizierung der Zeolithe

In diesem Unterkapitel wird die Modifizierung der Zeolithe via Ionentausch beschrieben. Dieser wird auf verschiedene Arten durchgeführt und ist nachfolgend erläutert.

1. Ionentausch mit Ammoniumhydroxidlösung

In einen 300 mL Erlenmeyerkolben werden 20,00 g Zeolith eingewogen. Dieser wird mit einem Rührstäbchen versehen. Unter permanentem Rühren werden 200 mL einer 35 prozentigen Ammoniumhydroxidlösung zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird der Erlenmeyerkolben mit einem

Uhrglas abgedeckt und die entstehende Suspension über einen Zeitraum von 24 Stunden fortwährend gerührt. Nach erfolgtem Austausch der Kationen des Zeoliths wird dieser abfiltriert, mit demineralisiertem Wasser gewaschen und im Anschluss 24 Stunden bei 60 °C im Trockenschrank getrocknet. Der trockene Zeolith wird gemörsert und nochmals bei 300 °C über Nacht ausgeheizt.

2. Ionentausch mit Salzsäure

Der Ionentausch mit Salzsäure erfolgt bei verschiedenen Säurekonzentrationen. Bei allen Experimenten werden in einen 300 mL Erlenmeyerkolben 20,00 g Zeolith eingewogen. Zu dem Zeolith wird zuerst das demineralisierte Wasser gegeben und unter Zuhilfenahme eines Rührstäbchens die Suspension kräftig gerührt. Nach fünf Minuten wird die entsprechende Menge Salzsäure für die jeweils gewünschte Konzentration der Flüssigphase zugegeben. Alle für die Ansätze relevanten Wasser und Säuremengen sowie die finale Säurekonzentration der einzelnen Lösungen sind in Tabelle 5-9 angegeben. Für jeden Ansatz werden insgesamt 200 mL Flüssigkeit eingesetzt.

Tabelle 5-9: Versuchsansätze zum Ionentausch mit unterschiedlichen Salzsäurekonzentrationen.

$c_{\text{Säure}} / \text{M}$	$V_{\text{Wasser}} / \text{mL}$	$V_{1\text{M HCl-Lösung}} / \text{mL}$
0,01	198	2
0,10	180	20
0,15	170	30
0,20	160	40
0,25	150	50
0,50	100	100

Nach beendeter Zugabe von Wasser und Säure wird der Erlenmeyerkolben mit einem Uhrglas abgedeckt und die Suspension 24 Stunden nachgerührt. Die Suspension wird am nächsten Tag abfiltriert und mit demineralisiertem Wasser gewaschen. Das Filtrat wird über Nacht bei 60 °C getrocknet. Der trockene Zeolith wird gemörsert und bei 300 °C abermals über Nacht ausgeheizt.

3. Mehrfacher Ionentausch mit Salzsäure

Analog zum einfachen Austausch mit Salzsäure wird auch hier in einen 300 mL Erlenmeyerkolben 20,00 g Zeolith eingewogen und mit einem Rührstäbchen versehen. Unter fortwährendem Rühren werden 170 mL demineralisiertes Wasser zugegeben. Die entstehende Suspension wird fünf Minuten gerührt. Im Anschluss wird 30 mL 1 M Salzsäurelösung hinzugegeben. Nach vollendeter Zugabe wird der Erlenmeyerkolben mit einem Uhrglas verschlossen und die Suspension über einen Zeitraum von 24 Stunden weitergerührt. Der Zeolith wird aus der Suspension abfiltriert und mit demineralisiertem Wasser gewaschen. Es wird 1 g der Substanz zum Trocknen über Nacht in einen 60 °C warmen

Trockenschrank gegeben. Die restliche Substanz wird abermals in einen 300 mL Erlenmeyerkolben mit Rührstäbchen gegeben und mit 170 mL demineralisiertem Wasser sowie 30 mL 1 M Salzsäure versehen. Die Suspension wird im verschlossenen Erlenmeyerkolben weitere 24 Stunden gerührt, am nächsten Tag abfiltriert und mit demineralisiertem Wasser gewaschen. Vom Filtrat wird ein weiteres Mal eine Probe von 1 g genommen und über Nacht bei 60 °C getrocknet. Die verbliebene Substanz wird, wie oben beschrieben, ein weiteres Mal mit 170 mL demineralisiertem Wasser und 30 mL 1 M Salzsäure behandelt. Die Suspension wird 24 Stunden nachgerührt und anschließend abfiltriert, mit demineralisiertem Wasser gewaschen und in einem Trockenschrank bei 60 °C getrocknet. Alle genommenen Proben werden nach dem Trocknen gemörsert und bei 300 °C über Nacht ausgeheizt.

5.3.4. Regenerationsmessungen

Für die Regenerationsmessungen werden 20,00 g eines Zeoliths vollständig begast, danach gewogen und in ein 100 mL Schraubdeckelglas gegeben. Das dichtverschlossene Glas, welches mit einer Teflondichtung ausgestattet ist, wird durch eine Öffnung im Deckel mit einer Vakuumpumpe verbunden und in ein Öl- bzw. Sandbad gegeben. Über einen bestimmten Zeitraum wird der Zeolith bei definierten Temperatur- und Druckwerten ausgeheizt. Die Parameter aller durchgeführten Messungen sind Tabelle 5-10 zu entnehmen. Dabei werden alle möglichen Kombinationen aus Druck, Temperatur und Regenerationsdauer experimentell untersucht. Nach Beendigung des Ausheizens wird das Glas vorsichtig belüftet, abgekühlt und der Zeolith abermals gewogen. Die Ergebnisse dieser zahlreichen Messungen sind in Kapitel 6.3.2 dargelegt.

Tabelle 5-10: Messparameter der Regenerationsmessungen.

Eingestellter Druck / mbar	Eingestellte Temperatur / °C	Regenerationsdauer / h
10	20	1
300	50	2
500	100	4
	150	
	200	

5.3.5. Thermogravimetrische Messungen

Nachfolgend sind die Parameter aller verschiedenen TG Messmethoden aufgeführt, wobei für alle TG Messungen etwa 100 mg Substanz eingesetzt werden. Dabei ist in Tabelle 5-11 das zehnstündige Ausheizprogramm bei 300 °C zu sehen. Die Auswertung dieser Messreihe ist in Kapitel 6.3.2 für alle mit Ammoniak beladenen Zeolithe zu finden.

Tabelle 5-11: Messparameter der Ausheizanalyse.

Programmschritt	Temperatur / °C	Heizrate / °C min ⁻¹	Verwendetes Gas	Volumenstrom / ml min ⁻¹
Start	30		Stickstoff	100
Aufheizen auf 300 °C		10	Stickstoff	100
Halten für 600 min	300		Stickstoff	100

In Tabelle 5-12 ist das Analyseprogramm mit mehreren Heiz- und Temperaturhalteschritten dargestellt. Diese Analyse ermöglicht es nachzuvollziehen, bei welchen Temperaturen der Zeolith Ammoniak desorbiert. Die Ergebnisse hierzu sind in Kapitel 6.3.2 dargestellt.

Tabelle 5-12: Messparameter des Stufenausheizens.

Programmschritt	Temperatur / °C	Heizrate / °C min ⁻¹	Verwendetes Gas	Volumenstrom / ml min ⁻¹
Start	30		Stickstoff	100
Aufheizen auf 100 °C		5	Stickstoff	100
Halten für 60 min	100		Stickstoff	100
Aufheizen auf 200 °C		5	Stickstoff	100
Halten für 60 min	200		Stickstoff	100
Aufheizen auf 300 °C		5	Stickstoff	100
Halten für 180 min	300		Stickstoff	100

Neben den beiden Ausheizprogrammen wurden auch Begasungsprozesse mit der TG-Analytik genauer untersucht. Hierbei wird zwischen zwei Messmethoden unterschieden. Einerseits wird die Messung mit reinem Ammoniak (gezeigt in Tabelle 5-13) und andererseits mit verdünntem Ammoniak (gezeigt in Tabelle 5-14) durchgeführt. Die Verdünnung liegt bei einem Ammoniak/Stickstoff-Verhältnis von 1:100. In beiden Messungen wird der Zeolith ausschließlich von den entsprechenden Gasen durchströmt und keine externe Heizung verwendet. Die Ergebnisse beider Messreihen sind in Kapitel 6.3.1 zu finden.

Tabelle 5-13: Messparameter der Adsorptionsmessung mit reinem Ammoniak.

Programmschritt	Temperatur / °C	Heizrate / °C min ⁻¹	Verwendetes Gas	Volumenstrom / ml min ⁻¹
Start	35		Stickstoff	100
Halten für 60 min	35		Ammoniak	10

Tabelle 5-14: Messparameter der Adsorptionsmessung mit verdünntem Ammoniak.

Programmschritt	Temperatur / °C	Heizrate / °C min ⁻¹	Verwendetes Gas	Volumenstrom / ml min ⁻¹
Start	20		Stickstoff	100
Halten für 360 min	20		Ammoniak/Stickstoff 1:100	101

Zuletzt werden sowohl Ausheiz- als auch Adsorptionsmessungen in einer Messmethode zusammengeführt, der Zyklusmessung. Hierbei wird der Zeolith zunächst ausgeheizt, danach begast, um schließlich wieder ausgeheizt zu werden. Das Messprogramm dieser Methode ist in Tabelle 5-15 dargestellt und die Ergebnisse sind in Kapitel 6.3.2 angegeben.

Tabelle 5-15: Messparameter der Zyklusmessung.

Programmschritt	Temperatur / °C	Heizrate / °C min ⁻¹	Verwendetes Gas	Volumenstrom / ml min ⁻¹
Start	30		Stickstoff	100
Aufheizen auf 300 °C		5	Stickstoff	100
Halten für 180 min	300		Stickstoff	100
Abkühlen auf 20 °C		5	Stickstoff	100
Halten für 120 min	20		Ammoniak	10
Aufheizen auf 300 °C		5	Stickstoff	100
Halten für 180 min	300		Stickstoff	100

6. Ergebnisse und Diskussion

6.1. Flüssige Salze

Auf der Suche nach geeigneten Wärmespeichern wurden zu Beginn der Screeningphase u.a. die destillierbaren Salze als mögliche Kandidaten erachtet. Hierbei handelt es sich um flüssige Salze, die das Produkt einer Säure/Base-Reaktion sind. Bei diesen exothermen Reaktionen wird die Wärme frei, welche zuvor im System gespeichert war. Folglich beschreibt besagte Reaktion die Entladung des Speichers. Der Ladevorgang und somit das Speichern von Wärme beinhaltet die Trennung des gebildeten Salzes. Dies soll möglichst einfach realisierbar sein und destillativ erfolgen, sodass nach erfolgreichem Trennvorgang die Komponenten in kleinen Tanks gelagert werden können. Eine schematische Darstellung der gedachten Funktionsweise eines solchen Wärmespeichers auf der Basis von flüssigen Salzen ist in Abbildung 6-1 dargestellt.

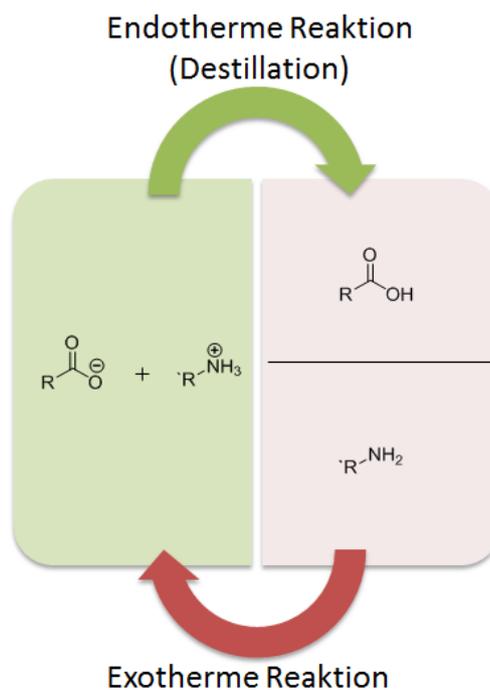


Abbildung 6-1 Schematische Darstellung eines Wärmespeichers auf Basis von flüssigen destillierbaren Salzen.

Das oberste Kriterium für eine positive Bewertung dieses Systems ist die Reversibilität. Wenn diese nicht gegeben ist, kann keine gleichbleibende Speicherkapazität garantiert werden. Durch die Bildung und Akkumulation von Nebenprodukten würden die Speicher langfristig unbrauchbar.

Zunächst steht die Wahl geeigneter Reaktionspartner im Vordergrund. Dabei stellt sich vor allem die Auswahl der Base als Herausforderung dar. Am Beispiel des Ammoniumacetats wurde versucht

Ammoniak aus dem Salz herauszudestillieren. Es stellte sich heraus, dass beim Einsatz von Aminen als Base, nach der Destillation Amide im Destillationskolben zu finden sind. Amide können durch den Trennvorgang oder direkt bei bzw. nach der Säure/Base-Reaktion (vgl. Experimentaltteil - Screening flüssige Salze, Kapitel 5.2) gebildet werden. Beispielhaft ist dies in Abbildung 6-2 gezeigt.



Abbildung 6-2: Bruttoreaktionsgleichung einer Amidbildung

Um mehr über die Amidbildung zu erfahren, wird sich zunächst der NMR-Spektroskopie bedient. Mit ihrer Hilfe wird die Reaktion zum vermeintlichen Ammoniumsalz untersucht. Dazu wird eine äquimolare Mischung eines ausgewählten Säure-Base-Paars angesetzt. Exemplarisch wird hier Hexansäure/n-Propylamin verwendet. Es wird darauf geachtet, dass sich die Lösung beim Mischen nicht zu stark erwärmt. Eine Amidbildung aufgrund hoher Temperaturen kann hierdurch ausgeschlossen werden [Vol2005]. Die beiden einzelnen Edukte, Hexansäure und n-Propylamin sowie deren Mischung werden in deuteriertem Chloroform gelöst und anschließend vermessen.

Die ^1H -NMR-Spektren der beiden Edukte zeigen reines Propylamin, bzw. reine Hexansäure, wobei keinerlei Verunreinigungen der Substanzen zu erkennen sind (s. Anhang 9.4)

Für das ^1H -NMR-Spektrum der Säure-Base-Mischung ergibt sich ein zusammengesetztes Spektrum der beiden Edukte, wobei die Signale der Säure- und der Aminofunktion im Spektrum nicht mehr zu erkennen sind (s. Anhang 9.4). Stattdessen ergibt sich ein neues Signal bei einer chemischen Verschiebung von 8,22 ppm mit einem Integral, welches auf drei Wasserstoffatome deuten lässt. Es gibt zwei Möglichkeiten wie diese Signale entstehen können. Zum einen ist es möglich, dass sich das Amid gebildet hat und das Signal des Amids von dem Signal des Wassers überlagert ist. Dies zeichnet sich durch eine räumliche Nähe beider chemischen Verschiebungen aus. Zum anderen ist die Bildung eines Ammoniumcarboxylates möglich. Diese beiden Varianten können im ^1H -NMR-Spektrum nicht mit Sicherheit voneinander unterschieden werden. Zur Unterscheidung wird ein ^{15}N -HMBC-Spektrum aufgenommen. Das Spektrum ist in Abbildung 6-3 dargestellt. In diesem 2D-Spektrum kann eine Wechselwirkung der Protonen mit dem Stickstoff nachgewiesen werden. Außerdem besitzen Ammoniumsalze im ^{15}N -Spektrum eine andere chemische Verschiebung als Amide oder Amine.

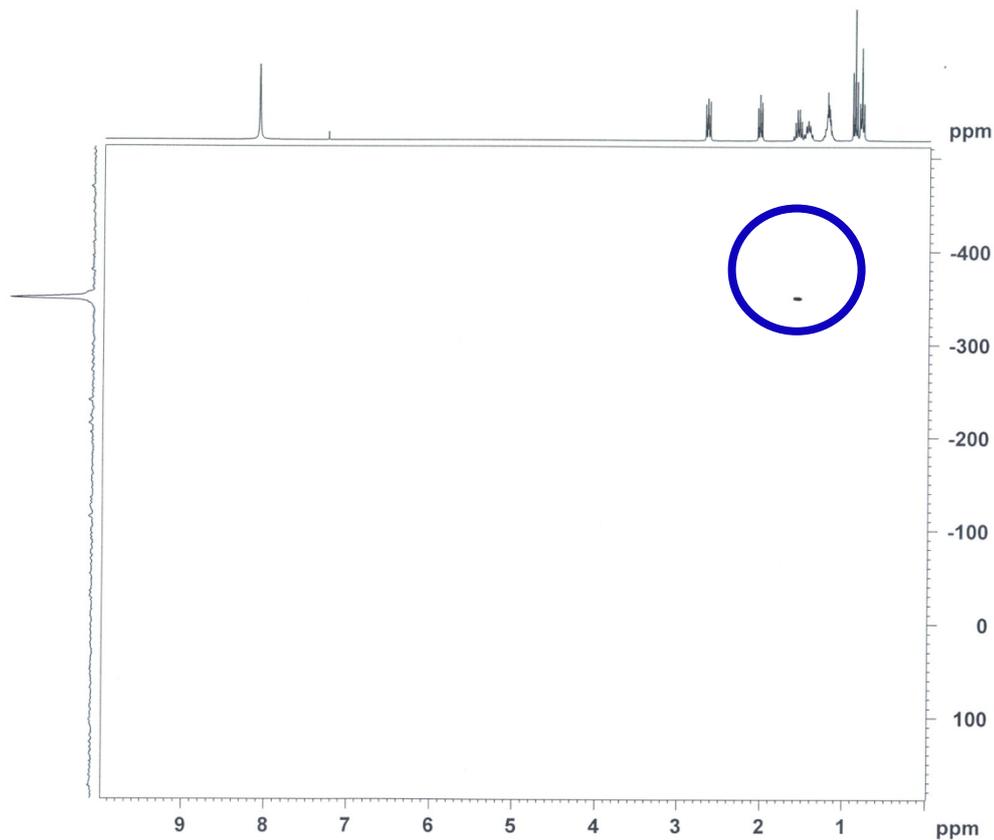


Abbildung 6-3: ^{15}N -HMBC-Spektrum der Hexansäure/n-Propylamin-Mischung.

Das 2D-Spektrum zeigt eine Wechselwirkung des Stickstoffs mit den Protonen der mittleren CH_2 -Gruppe (C) des Amins. Das dabei im Spektrum auftretende Signal ist mit einem Kreis in Abbildung 6-3 hervorgehoben. Die auftretende Wechselwirkung ist außergewöhnlich, da eine direkte Kopplung der Protonen, welche am Stickstoff gebunden sind, mit der benachbarten CH_2 -Gruppe wahrscheinlicher ist. Aus der Kopplung selbst kann also keine Information über ein möglicherweise entstandenes Ammoniumsalz gewonnen werden. Die chemische Verschiebung des Stickstoffs im ^{15}N -NMR-Spektrums liegt bei $-349,18$ ppm, die des Propylaminhydrochlorids liegt im Bereich um -349 ppm [Ber1992]. Das entsprechende Amid liegt üblicherweise in einem Bereich von -240 bis -290 ppm [Ber1992]. Aus der chemischen Verschiebung des Stickstoffs und der Tatsache, dass keine einer Amidstruktur entsprechenden Kopplung gefunden wurde, kann nur eine Schlussfolgerung gezogen werden: Es handelt sich bei der Säure-Base-Mischung nicht um ein Amid, sondern um das Ammoniumcarboxylat mit der deprotonierten Säure als Gegenion.

In der Literatur werden Amide üblicherweise bei hohen Temperaturen und langen Reaktionszeiten hergestellt [Vol2005]. Die NMR-Untersuchung zeigt, dass bei geringen Temperaturen kein Amid gebildet wird. Vielmehr wird beim Mischen der Säure mit der Base eine gewöhnliche Säure-Base-Reaktion beobachtet. Um also die Amidbildung zu verhindern wäre das Arbeiten bei geringen

Temperaturen optimal. Da allerdings eine gewisse Temperatur nötig ist, um eine effektive Destillation durchzuführen, kann eine Nebenproduktbildung nicht verhindert werden. Die Amidbildung kann also nicht vollständig durch Herabsenken der Temperatur vermieden werden. Durch die Wahl des richtigen Amins, beispielsweise mit sekundären oder tertiären Aminen, besteht die Möglichkeit eine Amidbildung zu erschweren bzw. sogar komplett zu verhindern. Dies würde die Destillation stark vereinfachen, die Temperaturgrenze von 100 °C aufheben, da kein Wasser mehr zugesetzt werden muss, und für eine höhere Energiespeicherdichte sorgen.

Da primäre und sekundäre Amine beim Erhitzen des Ammoniumcarboxylats Amide bilden und selbst tertiäre Amine wie Triethylamin oder Trimethylamin während der Destillation unter Abspaltung der Alkylketten weiter reagieren, wird für die weiteren Untersuchungen ein aromatischer Heterocyclus, ein Azin, verwendet. Azine, wie Pyridin, sind nicht in der Lage kürzere Alkylketten abzuspalten, jedoch weisen sie eine höhere Toxizität auf. Bei 2-Picolin ist der Stickstoff fest im aromatischen System verankert und an ihm selbst hängt keine Seitenkette. Das Molekül ist toxikologisch unbedenklicher als vergleichbare Azine und wird daher für die weiteren Untersuchungen verwendet. Es ist in Abbildung 6-4 dargestellt.

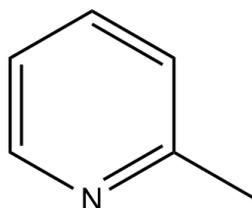


Abbildung 6-4: Struktur des 2-Picolin.

In verschiedenen Vorversuchen konnte nachgewiesen werden, dass 2-Picolin beim Erhitzen mit einer Säure keine Amide bildet. Aus diesem Grund wird es in allen weiteren Versuchen als Base verwendet. Alle im Folgenden betrachteten Reaktionen laufen daher nach dem gleichen Muster ab, welches in der nachfolgenden Reaktionsgleichung von Abbildung 6-5 exemplarisch für die Reaktion von Schwefelsäure mit 2-Picolin aufgeführt ist.

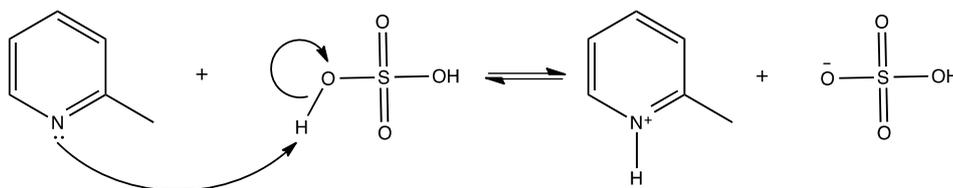


Abbildung 6-5: Reaktionsgleichung von 2-Picolin mit Schwefelsäure

Um das Potenzial der destillierbaren Salze zu bestimmen, werden im nächsten Schritt die beim Entladevorgang entstehenden Wärmemengen ermittelt.

6.1.1. Ergebnisse zur frei werdenden Wärmeenergie von 2-Picolin mit verschiedenen Lewis- und Brønstedsäuren

Aus den gemessenen Start- und Maximaltemperaturen jeder Reaktion können die entstandenen Wärmemengen Q berechnet werden. Hierzu wird die bereits im Vorfeld eingeführte Gleichung 6-1 herangezogen. Neben den gemessenen Temperaturdifferenzen sind auch die Wärmekapazitäten der verwendeten Substanzen in Tabelle 6-2 aufgelistet.

$$\Delta Q_1 = m \times c_p \times \Delta T \quad (\text{Gl. 6-1})$$

Da an den Messungen zur Bestimmung der Reaktionswärme jeweils zwei Komponenten beteiligt sind, verändert sich Gleichung 6-1 zur nachfolgenden Gleichung 6-2:

$$\Delta Q_2 = (m_{\text{Säure}} \times c_{p,\text{Säure}} + m_{\text{Base}} \times c_{p,\text{Base}}) \times \Delta T \quad (\text{Gl. 6-2})$$

Zuletzt wird der Term $\Delta Q_{\text{Verlust}}$ ergänzt. Dieser beinhaltet Energieverluste, wie die vom System aufgenommene sowie die von der Flüssigkeit abgestrahlte Energie, welche durch das nicht vollständig adiabatische Versuchssystem entstehen. Somit ergibt sich folgende Gleichung 6-3:

$$\Delta Q_2 = (m_{\text{Säure}} \times c_{p,\text{Säure}} + m_{\text{Base}} \times c_{p,\text{Base}}) \times \Delta T + \Delta Q_{\text{Verlust}} \quad (\text{Gl. 6-3})$$

Die für die Berechnung des Wärmeverlusts $\Delta Q_{\text{Verlust}}$ benötigten Daten sind in Tabelle 6-1 aufgelistet. Die Berechnung erfolgt nach Gleichung 6-4. Zur Bestimmung des Wasserwertes wird über eine Heizpatrone eine definierte Energiemenge in das mit Wasser gefüllte System gegeben. Über die Erhöhung der Wassertemperatur kann die vom System aufgenommene Energie bestimmt werden. Alle Reaktionen werden in einem Dewar-Gefäß durchgeführt

$$\Delta Q_{\text{Verlust}} = [(P_{\text{ein}} \times t) - (m_{\text{Wasser}} \times c_{p,\text{Wasser}} \times \Delta T)] / \Delta T \quad (\text{Gl. 6-4})$$

Tabelle 6-1: Bestimmung der vom Dewar-Gefäß aufgenommenen Wärmeenergie mit $P_{\text{ein}} = 65 \text{ W}$, $t = 60 \text{ s}$, $m_{\text{Wasser}} = 150 \text{ g}$ und $c_{p,\text{Wasser}} = 4,182 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ [Wan2009].

Messung	$T_{\text{Start}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{Ende}} / ^\circ\text{C}$	$\Delta T / \text{K}$	$\Delta Q_{\text{Dewar}} / \text{J K}^{-1}$
1	32,8	38,6	5,8	33,72
2	38,5	44,4	5,9	45,11
3	30,5	36,4	5,9	45,11
4	56,1	61,9	5,8	33,72
5	44,1	50,0	5,9	45,11
6	50,2	56,1	5,9	45,11
7	40,8	46,7	5,9	45,11

Werden nun die Gleichungen 6-3 und 6-4 zusammengefasst, ergibt sich Gleichung 6-5:

$$\Delta Q = (m_{\text{Säure}} \times c_{p,\text{Säure}} + m_{\text{Base}} \times c_{p,\text{Base}}) \times \Delta T + \Delta Q_{\text{Verlust}} \quad (\text{Gl. 6-5})$$

Nachfolgend ist die Berechnung der Wärmemenge nach Gleichung 6-5 am Beispiel der Reaktion von 2-Picolin und Schwefelsäure dargestellt. Der für $\Delta Q_{\text{Verlust}}$ verwendete Wert von $41,86 \text{ J K}^{-1}$ stellt den Mittelwert aus den Kalibrierungsmessungen dar:

$$\Delta Q = 4,65 \text{ g} \times 1,39 \text{ J/g} \times K \times 117,3 \text{ K} + 5,1 \text{ g} \times 1,71 \text{ J/g} \times K \times 117,3 \text{ K} + 41,86 \text{ J/K} \times 117,3 \text{ K} = 6692,449 \text{ J} = 6,69 \text{ kJ}$$

Abschließend werden die bestimmten Werte der Wärmemenge in Energiedichten umgerechnet. Die hier berechneten Daten sind in Tabelle 6-2 aufgeführt.

Tabelle 6-2: Ergebnistabelle für die Neutralisationswärme von 2-Picolin mit der entsprechenden Säure.

Säure	$\Delta T / ^\circ\text{C}$	$c_p / \text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\Delta Q / \text{kJ}$	$Q / \text{Wh mol}^{-1}$	$\omega / \text{kWh m}^{-3}$
Schwefelsäure	117,3	1,39 ^[Gan2012]	6,69	38	432
Phosphorsäure	65,9	1,08 ^[Gan2012]	3,72	21	240
Methansulfonsäure	123,2	2,00 [*]	7,35	42	475
Hexansäure	18,4	1,94 ^[Rei1881]	1,07	6	68
Propionsäure	12,5	2,03 ^[Wan2009]	0,74	4	48
Buttersäure	20,3	2,00 ^[Wan2009]	1,21	7	78
Ameisensäure	45,1	2,15 ^[Wan2009]	2,50	14	161
Pyromellitsäure	88,2	2,00 [*]	6,68	38	431
Trifluoressigsäure	110,8	2,00 [*]	6,81	39	441
Aluminiumchlorid	118,5	0,94 ^[Hau2000]	6,67	38	431
Zinkchlorid	89,4	1,89 ^[Mit2000]	5,64	32	364
2-Picolin	-	1,71 ^[ITW2015]	-	-	-

* Näherungswerte

Obwohl bei der eigentlichen Reaktion $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ aller Neutralisationsreaktionen die gleiche Energiemenge frei wird, weisen die bestimmten Energiedichten deutliche Unterschiede auf. So zeigen starke Säuren pro Mol H^+ -Ionen Energien von bis zu 42 Wh mol^{-1} während die schwache Hexansäure lediglich einen Wert von 10 Wh mol^{-1} aufweist. Grund hierfür sind Effekte, wie beispielsweise Hydratationswärmen der entstehenden Salze. Durch den Vergleich der Energiedichten von Ameisensäure (161 kWh m^{-3}) und Hexansäure (68 kWh m^{-3}) kann gezeigt werden, dass eine geringere Molmasse einen positiven Einfluss auf die volumetrische Energiedichte hat. Auch eine Erhöhung der Anzahl von H^+ -Ionen in der Säure führt zu einer Erhöhung der Energiedichte, was ein Vergleich der

Pyromellitsäure mit der Hexansäure zeigt. Mit ca. 475 kWh m^{-3} erreicht die Methansulfonsäure die höchste Energiedichte.

Neben der Methansulfonsäure weisen zwei weitere organische Säuren bei ihrer Neutralisationsreaktion mit 2-Picolin eine größere Energiedichte auf. So wurde bei Trifluoressigsäure der zweithöchste Wert ermittelt. Bei ihr konnten Energiedichten von 441 kWh m^{-3} bestimmt werden. Trotz der hohen molaren Masse der Pyromellitsäure hat auch diese eine höhere Energiedichte als die Schwefelsäure. Die Energiedichten der beiden verwendeten Lewis-Säuren, Aluminium- und Zinkchlorid, betragen 431 und 364 kWh m^{-3} und legen somit weitere Untersuchungen dieser Systeme nahe.

Nachdem nun die Ergebnisse zu den Energiedichten und den damit verbundenen Speicherkapazitäten vorliegen wird im Folgenden die Reversibilität der Systeme überprüft. Hierfür kommen verschiedenste Techniken zum Einsatz. Neben der normalen Destillation wird auch die Vakuumdestillation untersucht.

6.1.2. Ergebnisse der normalen Destillation und der Vakuumdestillation

Als erstes System wurde die einfache Destillation bei den in Kapitel 5.2.3 aufgeführten Salzen untersucht. Hierbei zeigte sich, dass sich dieses Trennverfahren nicht für alle Salze zu einer effektiven Trennung von Säure und Base eignet. Manche Proben mit organischen Säuren färbten sich bei Temperaturen von etwa 150 °C schwarz. Da dies ein Hinweis auf Zersetzung darstellt, ist von diesen Salzen keine destillative Trennung in die entsprechenden Einzelkomponenten möglich und der jeweilige Ansatz wurde verworfen. Die Ansätze mit Trifluoressigsäure, Methansulfonsäure und Pyromellitsäure halten diesen Temperaturen stand und zeigen keine Anzeichen von Zersetzung.

Bei den anorganischen Säuren zeigt sich ein anderes Bild. Hier konnte bei keiner Probe eine Verfärbung der Lösung beobachtet werden. Es ist davon auszugehen, dass hier das hergestellte Salz auch bei höheren Temperaturen noch chemisch stabil ist. Allerdings zeigt sich auch, dass diese Salze mit einer einfachen Destillation nicht trennbar sind. Selbst bei einer weiteren Temperaturerhöhung auf 180 °C kann keine Trennung erreicht werden.

Bei den Lewis-Säuren zeigt sich ein geteiltes Bild. Während bei dem Salz 2-Picolin/Aluminiumchlorid ebenfalls eine Schwarzfärbung zu beobachten ist, erweist sich der Ansatz mit Zinkchlorid als thermisch stabil. Somit kann das synthetisierte Salz mit Aluminiumchlorid und 2-Picolin für den hier bedachten Einsatzzweck als unbrauchbar angesehen werden. Auch die Salze der Methan-, Ethan- und Propionsäure werden als nicht destillativ trennbar angesehen. Bereits bei 120 °C war hier eine Verfärbung und somit eine Zersetzung der Salzschnmelze zu beobachten.

Durch die Verwendung eines Demistors lassen sich zum Teil bessere Ergebnisse erzielen. Allerdings zeigt sich auch hier, dass die Salze der Methansulfonsäure und der Schwefelsäure mit dieser Methode

nicht trennbar sind. Die Ergebnisse der beiden anderen verwendeten Säuren sind in Tabelle 6-3 dargestellt.

Tabelle 6-3: Ergebnisse der einfachen Destillation unter der Verwendung eines Demistors.

Beschreibung	$c_{\text{Picolin,Vial}} / \text{g mL}^{-1}$	$V_{\text{Destillat}} / \text{mL}$	$m_{\text{Picolin, Destillat}} / \text{g}$	Ausbeute / %
Picolin - Phosphorsäure	0,461	50	23,03	82,2
Picolin - Trifluoressigsäure	0,186	80	14,88	53,3

Alle Reaktionssysteme, die sich bei der einfachen Destillation bereits als nicht geeignet gezeigt haben, werden in der Vakuumdestillation nicht weiter erforscht. Lediglich die Salze der Schwefelsäure, Phosphorsäure, Methansulfonsäure, Trifluoressigsäure, Hexansäure und der Lewis-Säure Zinkchlorid wurden untersucht. Ausschlaggebend dafür sind Rückschlüsse auf eine mögliche Korrelation zwischen Säurestärke und Trennbarkeit des resultierenden Salzes. In Tabelle 6-4 sind die erhaltenen Ergebnisse aller Reaktionsansätze sowie deren Destillationsbedingungen aufgeführt.

Tabelle 6-4: Destillationsbedingungen und Ergebnisse der Vakuumdestillation.

Beschreibung	p / mbar	$T_{\text{Sumpf}} / ^\circ\text{C}$	$c_{\text{Picolin,Vial}} / \text{g mL}^{-1}$	$V_{\text{Destillat}} / \text{mL}$	$m_{\text{Picolin, Destillat}} / \text{g}$	Ausbeute / %
Picolin + Schwefelsäure	37	130	0,33	5,0	1,63	5,8
Picolin + Methansulfonsäure	3,9	120	0,70	12,0	8,45	30,2
Picolin + Phosphorsäure	4,0	120	0,69	22,5	15,25	55,4
Picolin + Trifluoressigsäure	3,6	120	0,66	7,5	5,00	17,8
Picolin + Hexansäure	3,0	110	0,70	33,0	23,24	83,0

Die erhaltenen Werte aus Tabelle 6-4 zeigen deutlich, dass mit Hilfe der Vakuumdestillation zumindest eine teilweise Trennung der Edukte des eingesetzten Salzes möglich ist. Konnte bei der normalen Destillation nicht ein Salz in die Edukte aufgetrennt werden, so können hier Ausbeuten zwischen 5,8 und 83,0 % beobachtet werden. Den höchsten Wert erzielte das Salz 2-Picolin/Hexansäure, bei dem besagte 83 % des eingesetzten 2-Picolins zurückgewonnen werden konnten. Im analysierten Destillat wurden neben dem 2-Picolin auch diverse Nebenprodukte gefunden, welche aber nicht genauer

spezifiziert wurden. Möglicherweise ist dies auch ein Indiz dafür, dass sich auch 2-Picolin während der Destillation zersetzt.

Weiter ist auch eine klare Tendenz bei der Trennbarkeit in Abhängigkeit zur Säurestärke der eingesetzten Säure zu erkennen. Die schwache Hexansäure lässt sich nach der Reaktion deutlich besser abtrennen als die wesentlich stärkere Schwefelsäure. So kann nicht nur eine direkte Korrelation zwischen Säurestärke und Trennbarkeit geschlossen werden, sondern auch zur erhaltenen Wärme bei der Hinreaktion. Hier wurde bei der Hexansäure wesentlich weniger Wärme und somit auch weniger Energie frei, als bei der Schwefelsäure.

6.1.3. Fazit aller Ergebnisse der flüssigen Salze

Bei den Versuchen zu den flüssigen Salzen konnte gezeigt werden, dass bei den untersuchten Systemen Energiedichten bis 475 kWh m^{-3} erreicht werden können, was für einen Wärmespeicher einen herausragenden Wert darstellt. Allerdings erweist sich die Trennung der Salze und damit die Reversibilität des Gesamtprozesses als schwierig. Die zuerst verwendeten primären Amine bildeten bei der Destillation Nebenprodukte in Form von Amiden, welche sich negativ auf die Ausbeute auswirkten. Durch den Wechsel auf sekundäre und im weiteren Verlauf auch auf tertiäre Amine konnte der prozentuale Anteil entstehender Nebenprodukte zwar immer weiter gesenkt, aber nicht vollständig unterbunden werden. Schließlich konnte im 2-Picolin eine Base gefunden werden, welche zugleich thermisch stabil ist und bei der Destillation keine Affinität zur Bildung unerwünschter Produkte zeigt. Wie am Beispiel des Methansulfonsäure/Picolin-Salzes zu erkennen ist, weisen die exothermen Säure/Base-Reaktionen des Picolins ähnlich hohe Energiedichten wie die Salze der ursprünglich verwendeten primären Amine auf. So konnten in diesem Fall 475 kWh m^{-3} erreicht werden.

Während die Salze mit niedrigen Energiedichten, wie beispielsweise das Hexansäure/Picolin-Salz, bei der destillativen Trennung mit 83 % hohe Ausbeuten erzielen konnten, erwiesen sich die energiereichen Verbindungen wie das zuvor genannte Methansulfonsäure/Picolin-Salz als weiterhin problematisch. Mit Hilfe verschiedener Trennmethode, wie z.B. der Vakuumdestillation konnten die Ausbeuten der Salztrennung weiter gesteigert werden.

Die erzielten Ausbeuten von über 80 % zeigen einerseits eine deutliche Steigerung im Vergleich zur einfachen Destillation, aber eine vollständige Rückgewinnung der eingesetzten Säure und Base konnte nicht realisiert werden. Hierdurch sinkt die im Vorfeld ermittelte Energiedichte, da sie eine vollständige Umsetzung voraussetzt.

Weitere Versuche haben gezeigt, dass der Verlust an Ausbeute auf den ersten Zyklus beschränkt ist und bei einer erneuten Säure/Base-Reaktion mit anschließender destillativen Trennung die gleiche Ausbeute

erzielt werden kann. Dies zeigt, dass unter der Berücksichtigung der unvollständigen Trennung eine Reversibilität gewährleistet ist, auch wenn die erzielte Ausbeute keine 100 % aufweist. Allerdings sinkt durch diesen Effekt die erreichbare Energiedichte des Gesamtsystems.

Schlussendlich konnte gezeigt werden, dass mit dieser Methode Energie reversibel gespeichert werden kann. Die erreichbaren Energiedichten sind deutlich höher als die von aktuell verfügbaren Wärmespeichern, selbst wenn hierbei keine Reversibilität von 100 % erreicht werden kann. Insbesondere die schnelle Energiebereitstellung der Säure/Base-Reaktion sowie die einfache Trennung zeichnen dieses System aus.

6.2. Zeolithwärmespeicher

Im zweiten Teil der Screeningphase wird eine weitere Möglichkeit der Wärmespeicherung untersucht. Vergleichbar mit den destillierbaren Salzen ist auch hier eine Säure-Base-Reaktion die Ausgangsbasis. Allerdings liegen weder Säure noch Base flüssig vor. Stattdessen werden im Folgenden Feststoffsäuren und eine gasförmige Base untersucht. Als Feststoffsäuren eignen sich Zeolithe während als Base Ammoniak verwendet wird. Bei der Reaktion von Zeolithen mit Ammoniak trägt neben der eigentlichen Reaktion auch die stattfindende Adsorption zur frei werdenden Wärmeenergie bei. Dadurch ist dieses System ideal für eine Verwendung als Wärmespeicher.

Bei den Messungen der entstehenden Wärmeenergien zeigen sich große Unterschiede zwischen den Zeolithen. Neben dem Aufbau des Zeolithgerüsts (s. Abbildung 4-3) haben auch die im Zeolith enthaltenen Kationen einen Einfluss auf die Adsorption. Weiter sind die Anzahl der Säurezentren und deren Verteilung sowie die mikroskopische Form (wie die Größe und Anzahl der Poren) von Bedeutung. Dies zeigt sich anhand der in Tabelle 6-5 dargestellten maximalen Temperaturdifferenzen der Messungen zur Bestimmung der frei werdenden Wärmeenergie aller verwendeten (Roh-)Substanzen. Eine genauere Beschreibung der Substanzen ist Kapitel 5.3.1 zu entnehmen.

Da die Temperaturdifferenz proportional zur frei werdenden Gesamtenergie ist (s. Gleichung 6-1), eignet sich die gemessene Temperaturdifferenz, um eine erste Einschätzung über die Eignung als Wärmespeicher zu treffen. Eine hohe gemessene Temperaturdifferenz ist gleichzusetzen mit einer großen Energiefreisetzung. Aus den in Tabelle 6-5 dargestellten Werten ist deutlich zu erkennen, dass Zeolith 5A in Pulverform mit 202 kWh m^3 die größte Energiedichte aufweist. Zeolith 13X, der bereits in Verbindung mit Wasser als Wärmespeicher Verwendung findet, zeigt mit 183 kWh m^3 ebenfalls eine große Energiedichte [Bin2013].

Aus den Untersuchungen zum Einfluss der Säurestärke lässt sich ein Trend feststellen. Am Beispiel des Zeolith Y offenbart sich eine gewisse Abhängigkeit der Säurestärke und der Anzahl der Säurezentren, welche durch das Modul (Si/Al-Verhältnis) des Zeoliths bestimmt werden. So besitzt Zeolith Y-5.1, aufgrund seines höheren Aluminiumanteils gegenüber dem Zeolith Y-30 mehr Säurezentren als dieser. Die einzelnen Säurezentren sind hingegen schwächer als die des Zeoliths Y-30. Dies liegt daran, dass die wenigen Aluminiumatome im Gitter des Zeoliths Y-30 isoliert sind und deren Ladung somit nicht verteilt werden kann [Rol2007]. Beim Vergleich der Energiedichten zwischen diesen beiden Zeolithen zeigt der Zeolith die größere Energiedichte, welcher eine größere Anzahl an Säurezentren besitzt. So weist Zeolith Y-5.1 eine um 50 kWh m^3 höhere Energiedichte auf, als der gleiche Zeolith mit einem Silizium/Aluminium-Verhältnis von 30. Die weiteren Zeolithe, wie ZSM-5, der TS-1 und der Klinoptilolith eignen sich aufgrund ihrer geringen Wärmespeicherkapazität nicht als Speichermedium.

Um bereits zu diesem Zeitpunkt eine Größenordnung der mit dieser Methode erreichbaren Energiedichten zu erhalten, müssen die bestimmten Temperaturdifferenzen in Energien umgerechnet und zu dem Wasserwert ($K=1.836,54 \text{ J/K}$) des Reaktors addiert werden. Exemplarisch ist dies für die Messung des Zeoliths 5A-Pulvers im Folgenden aufgeführt.

$$Q_{Zeo} = m_{Zeo} \times Cp_{Zeo} \times \Delta T = 20,01 \text{ g} \times 0,85 \text{ J/g} \times K \times 188,2 \text{ K} = 3 201 \text{ J}$$

$$Q_{NH3} = m_{NH3} \times Cp_{NH3} \times \Delta T = 2,545 \text{ g} \times 2,164 \text{ J/g} \times K \times 188,2 \text{ K} = 1 037 \text{ J}$$

$$Q_{Kalo} = K \times \Delta T = 1836,54 \text{ J/K} \times 188,2 \text{ K} = 345 637 \text{ J}$$

$$Q_{ges} = Q_{Zeo} + Q_{NH3} + Q_{Kalo} = 350 \text{ kJ}$$

$$\omega = \left(\frac{Q_{Zeo} + Q_{NH3} + Q_{Kalo}}{m_{Zeo}} \right) \times \frac{\rho_{Zeo, Schütt}}{3600 \text{ kJ/kWh}} = 202 \text{ kWh m}^{-3}$$

Die Ergebnisse für die untersuchten Zeolithe sind in Tabelle 6-5 aufgeführt. Die Wärmedichte ist auf die eingesetzte Menge Zeolith (20 g) bezogen. Dabei spielt die makroskopische Struktur und die Schüttdichte des Zeoliths eine entscheidende Rolle. Zeolith 5A Pulver zeigt hier mit 202 kWh m^{-3} die größte Energiedichte.

Tabelle 6-5: Berechnete Energiedichten aus den Zeolith/Ammoniak- Adsorptionsmessungen unter der Verwendung von 20 g Zeolith..

Substanz	Maximale Temperaturdifferenz über alle Messungen / K	Frei werdende Wärmemenge / kJ	$\omega / \text{kWh m}^{-3}$
Zeolith 4A - Kugeln	147	272	157
Zeolith 5A - Kugeln	170	315	182
Zeolith 5A - Pulver	188	350	202
Zeolith 13X - Kugeln	171	317	183
Zeolith 13X - Pulver	166	309	178
Zeolith Y-30 Pulver	114	212	122
Zeolith Y-5.1 Pulver	160	298	172
Zeolith ZSM-5	62	115	66
Klinoptilolith	99	183	106
TS-1	72	134	78

Anhand der ermittelten Energiedichten zeigt sich Zeolith 5A als vielversprechender potentieller Wärmespeicher. Im Folgenden muss die Regenerierbarkeit des Zeolith 5A untersucht werden. Der Zeolith wird bei verschiedenen Temperaturen für mindestens 12 Stunden, meist über Nacht, in einem

offenen System ausgeheizt bzw. regeneriert. Dabei erwies sich eine Temperatur von 300 °C als sinnvoll. Bei Temperaturen unterhalb von 300 °C findet keine vollständige Regeneration statt, d.h. es bleibt Ammoniak in den Poren des Zeoliths zurück. Bei Temperaturen von über 330 °C ist keine Verbesserung der Regenerierbarkeit zu beobachten. Darüber hinaus wird bei diesen hohen Temperaturen der Zeolith unnötigerweise thermisch stark belastet, wodurch das Zeolithgerüst des Zeolith 5A brechen kann.

Im Folgenden wurden die Zyklenbeständigkeit und die damit verbundene Reproduzierbarkeit untersucht. Hierfür wurde der Zeolith 5A mit Ammoniak begast, wobei während des Adsorptionsprozesses die Temperatur gemessen wurde. Im Anschluss wurde die Zeolithprobe für 12 Stunden bei 300°C regeneriert. Insgesamt wurden zehn Messzyklen durchgeführt. Die gemessenen Maximaltemperaturen sind in Abbildung 6-6 dargestellt und zeigen eine geringe Streuung.

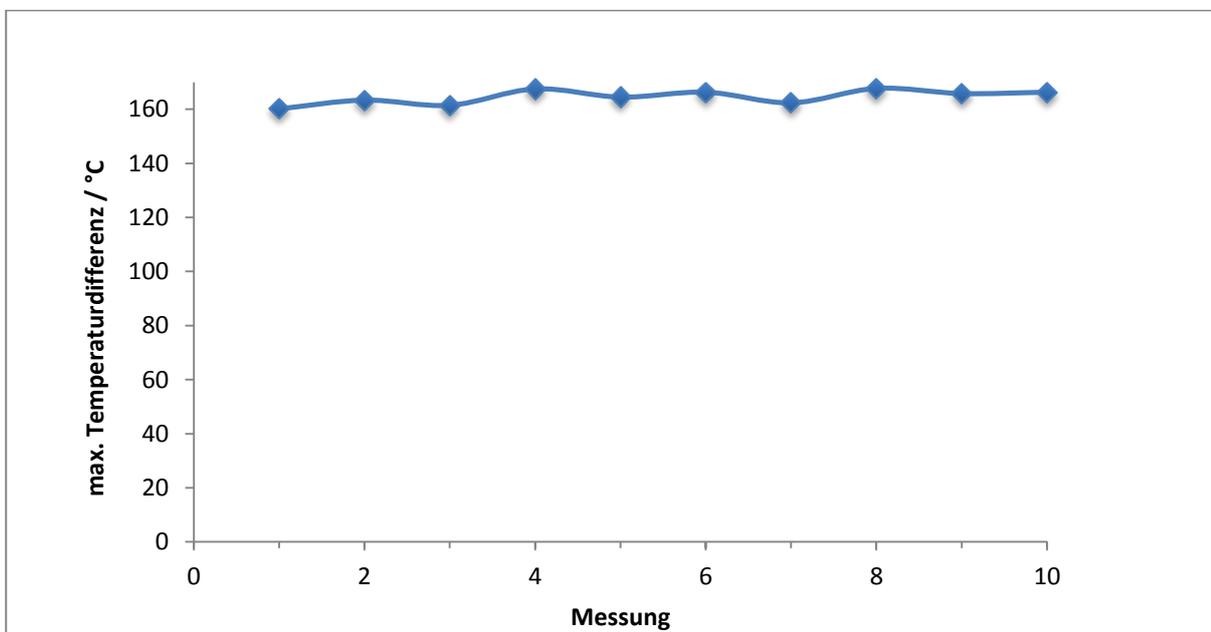


Abbildung 6-6: Zyklenkonstanten der Zeolith/Ammoniak- Adsorptionsmessungen am Beispiel von Zeolith 5A.

Das Screening der verschiedenen Zeolithe zeigt, dass diese mit Ammoniak als Base grundsätzlich als Wärmespeicher geeignet sind. Die bestimmten Energiedichten liegen zum Teil über denen der flüssigen Salze. Am Beispiel des Zeolith 5A konnte gezeigt werden, dass außerdem eine hohe Zyklenbeständigkeit vorliegt. Die Regeneration des Zeoliths ist im Vergleich zu den flüssigen Salzen durch einfaches Erwärmen realisierbar. Zur Erhöhung der erzielbaren Energiedichte dieses Systems werden nachfolgend weitere Modifizierungen vorgenommen.

6.3. Verbesserung des Zeolith/Ammoniak-Systems

6.3.1. Modifizierung der Zeolithe

Aufgrund der hohen Energiedichte von bis zu 200 kWh m^{-3} und der Zyklenkonstanz erwies sich das Zeolith/Ammoniak-System in der Screeningphase als ein guter Wärmespeicher. Aus diesem Grund wird nachfolgend versucht dieses System zu modifizieren und zu verbessern. Da nicht alle Zeolithe eine gleich gute Leistung für die geplante Anwendung zeigen, wird sich auf die Zeolithe 5A und 13X beschränkt. Ein Vorversuch zur Modifizierung, d.h. einem Kationentausch von Natrium- zu Wasserstoffionen, zeigt allerdings, dass sich die frei werdende Wärmeenergiemenge des Zeoliths, bei einem Austausch des Zeolith 13X nur geringfügig verbessert ($\Delta T = 168 \text{ °C}$ gegenüber 166 °C). Ziel ist aber eine Maximierung der entstehenden Energie, da aus ihr die Energiedichte des Systems bestimmt werden kann. Dieses Ziel scheint jedoch mit dem Zeolith 13X nicht erreichbar zu sein, da mit den in Kapitel 5.3.3 beschriebenen Methoden keine wesentliche Verbesserung erkennbar ist. Aus diesem Grund wird bei den folgenden Modifizierungsversuchen ausschließlich der Zeolith 5A, $\text{Na}_6\text{Ca}_7(\text{AlO}_2)_{20}(\text{SiO}_2)_{20} \cdot n \text{ H}_2\text{O}$, verwendet.

Bei dessen nachfolgenden Modifizierung sollen Natrium oder Calcium durch Wasserstoff ersetzt werden. Einerseits soll durch die kleineren Wasserstoffionen die Oberfläche des Zeoliths vergrößert werden, andererseits verspricht der Ionentausch eine Erhöhung sowie eine bessere Erreichbarkeit der Säurezentren im Zeolith. Für den Ionentausch gibt es mehrere Alternativen. Das Vorgehen sowie die Ergebnisse werden im Folgenden erläutert.

1. Ionentausch mit Ammoniumhydroxidlösung

Eine Möglichkeit zum Austausch von Natrium- und Calciumionen durch Wasserstoffionen verläuft im basischen Milieu mit Hilfe von wässriger Ammoniaklösung. Dabei werden die im System enthaltenen Kationen herausgelöst und durch Ammoniumionen ersetzt. Diese werden anschließend thermisch behandelt und Ammoniak ausgeheizt, zurück bleibt das Wasserstoffion.

Diese Methode funktioniert für die hier verwendeten Zeolithe allerdings nicht. Nach der Synthese und dem anschließenden Ausheizen wird das Produkt mit Hilfe von EDX vermessen und auf Unterschiede zur Reinsubstanz untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass nur ein geringer Austausch stattfindet. Die Anteile von Natrium und Calcium verändern sich in nur geringem Maße, sowohl bei Betrachtung des Massenanteils als auch des atomaren Anteils. Die Analyseergebnisse sind in Tabelle 6-6 zu sehen.

Tabelle 6-6: Atomprozent einzelner Elemente einer EDX-Analyse der NH₃-Austauschproben.

Probe\Atome	O	Na	Al	Si	Ca	ΔT / K
rein	62,0	3,9	14,5	15,0	4,5	188,2
	61,6	4,2	14,7	14,7	4,8	
NH ₄ ⁺ Austausch	60,7	3,7	14,9	15,4	5,2	193,1
	60,3	3,5	15,3	15,3	5,7	

Nach der EDX-Analyse wird die mit Ammoniak ausgetauschte Substanzprobe ebenfalls auf seine entstehende Wärmemenge sowie der Energiedichte überprüft. Dabei ist bereits eine Tendenz zu erkennen. Die gemessene Temperaturdifferenz, die wie in Gleichung 6-1 mit der Wärmeenergie korreliert, ist bereits bei einem so geringen Austausch (vgl. Tabelle 6-6) um fünf Kelvin höher als bei der bereits analysierten Reinsubstanz. Dies zeigt, dass die thermochemischen Eigenschaften weiter gesteigert werden können und das Fazit der Screeningphase bestätigt werden kann. Mit dieser Methode kann allerdings kein höherer Austauschgrad erreicht werden. Um die Optimierung weiter voran zu treiben müssen der Natrium- und Calciumanteil weiter reduziert werden. Dazu wird die im folgenden Kapitel beschriebene Methode verwendet.

2. Ionentausch mit Salzsäure

Bei dieser Austauschmethode wird nicht im basischen Milieu, sondern in sauren Lösungen gearbeitet. So werden die im Zeolith vorhandenen Natrium- bzw. Calcium-Kationen direkt durch die mit den Wasserstoffionen der eingesetzten Salzsäure ausgetauscht. Die Ergebnisse zeigen eine signifikante Steigerung des Na⁺/Ca²⁺-Austauschs im Vergleich zur NH₃-Variante. Dies ist in den Tabelle 6-7 und Tabelle 6-8 dargestellt. Bei den in diesen Tabellen dargestellten Werten handelt es sich um Mittelwerte aller EDX-Messungen. Die Ergebnisse der Einzelmessungen sind im Anhang 9.5 beigefügt.

Tabelle 6-7: Atomprozent einzelner Elemente einer EDX-Analyse der HCl-Austauschproben von Zeolith 5A.

Probe\Atome	Na	Ca	Al	Si	O
Rein	4,1	5,2	15,4	16,4	58,9
0,01 M HCl	3,6	5,2	15,7	16,6	59,0
0,10 M HCl	2,8	5,1	15,9	16,9	59,2
0,15 M HCl	2,3	5,1	15,9	16,9	59,8
0,20 M HCl	2,2	3,8	16,8	17,8	59,4
0,25 M HCl	2,4	3,7	16,4	17,4	60,2
0,50 M HCl	0,6	0,2	16,1	17,2	65,8

Anhand dieser Messwerte zeigt sich, dass der Austausch auf diesem Weg erfolgreich ist. Je höher die Konzentration der Salzsäure gewählt wird, umso mehr werden Natriumionen und bei höherer HCl-Konzentration auch Calciumionen durch H^+ -Ionen ausgetauscht. Da bei der EDX-Analyse allerdings keine Wasserstoffatome detektiert werden können, diese aber nach einem erfolgreichen Austausch vorhanden sind, müssen die erhaltenen Werte normiert werden. Zudem steigen die gemessenen Anteile für die nicht ausgetauschten Atomsorten im Verlauf der Messreihe an, wobei sie aber absolut nicht zunehmen. Zur besseren Vergleichbarkeit der einzelnen Messungen untereinander muss in jede Messung ein Korrekturfaktor mit einfließen. Hierfür wird ein Atom ausgewählt, welches von dem Ionentausch nicht betroffen ist und über alle Messungen als konstant angenommen wird. Im Fall des Austausches Na^+ - und Ca^{2+} -Ionen trifft dies auf Silicium zu. Der Korrekturfaktor einer jeden Probe ergibt sich aus dem Verhältnis des Basiswerts der Reinsubstanz zum Mittelwert aller für diese Messreihe ermittelten Silicium-Anteile. Dies ist im Folgenden für die 0,01 M-Probe dargestellt.

$$\text{Korrekturfaktor der 0,01 M - Probe} := \frac{Si(\text{rein})}{Si(0,01 M)} = \frac{16,4}{16,6} = 0,9896$$

Mit diesem Korrekturfaktor werden alle gemessenen Atomanteile multipliziert. Dies ist nachfolgend für den Sauerstoffanteil der 0,01 M - Probe gezeigt.

$$\text{Sauerstoffanteil}_{\text{korrigiert}} = \text{Korrekturfaktor} \times \text{Sauerstoffanteil}_{\text{gemessen}} = 0,9896 \times 59,0 = 58,3$$

Die daraus resultierenden Werte, die in Tabelle 6-8 aufgeführt sind, zeigen annähernd eine Konstanz der Calciumanteile bis zu einer Salzsäurekonzentration von 0,15 M. Bis zu dieser Salzsäurekonzentration kann davon ausgegangen werden, dass nur Natriumionen ausgetauscht werden. Erst bei größeren Säurekonzentrationen werden auch die Calciumionen durch jeweils zwei Wasserstoffatome ersetzt. So sind bei einem Austausch mit einer Salzsäurekonzentration von $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ fast alle Calciumatome aus dem Zeolith entfernt worden. Auch bei Natrium ist dies bei der Konzentration von $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ der Fall. Auffällig ist auch, dass die Erhöhung der Säurekonzentration ab 0,15 M keinen Einfluss auf den Austausch von Natriumionen hat, sondern alleinig den Austausch der Calciumionen begünstigt. Da es sich bei einem Ionentausch um einen kinetischen Prozess handelt und die Austauschzeit (24 Stunden) bei jeder Probe gleich war, führt eine Erhöhung der Konzentration von H^+ -Ionen in der Lösung zu einer Erhöhung der Austauschgeschwindigkeit und somit auch zu höheren Austauschgraden. Folglich kann über die Säurekonzentration ein selektiver Austausch von Natriumionen gesteuert werden.

Tabelle 6-8: Gemessene und berechnete Atomprozent der einzelnen Elemente einer EDX-Analyse der HCl-Austauschproben (Zeolith 5A - $\text{Na}_6\text{Ca}_7(\text{AlO}_2)_{20}(\text{SiO}_2)_{20}$); ω_{H^+} gibt die Mole H^+ pro Mol Zeolith an.

Probe\Atome	gemessen					berechnet	
	Na	Ca	Al	Si	O	H	ω_{H^+}
Reinsubstanz	4,1	5,2	15,4	16,4	58,9	0	0
0,01 M HCl	3,6	5,1	15,5	16,4	58,3	0,7	1,0
0,1 M HCl	2,7	5,0	15,4	16,4	57,3	1,8	2,6
0,15 M HCl	2,3	5,0	15,4	16,4	58,1	2,2	3,2
0,2 M HCl	2,0	3,5	15,5	16,4	54,7	5,5	7,7
0,25 M HCl	2,2	3,5	15,4	16,4	56,8	5,3	7,4
0,5 M HCl	0,5	0,2	15,4	16,4	62,7	13,6	18,7

Die Abnahme von Natrium- und Calciumionen ist gleichbedeutend mit einer Zunahme von Wasserstoffionen im Zeolith. Da mittels EDX-Messung keine Wasserstoffionen detektiert werden können, müssen diese über die Summe der Abnahmen von Natrium- und Calciumionen berechnet werden.

$$\varphi_{\text{Na}^+} = 1 - \frac{\text{Na}^+\text{-Atomprozent einer Substanzprobe}}{\text{Na}^+\text{-Atomprozent der Reinsubstanz}} \quad (\text{Gl. 6-6})$$

$$n_{\text{H}^+}(\text{Na}^+) = \varphi_{\text{Na}^+} \times N_{\text{Na}^+} \quad (\text{Summenformel}) \quad (\text{Gl. 6-7})$$

$$n_{\text{H}^+}(\text{Ca}^{2+}) = 2 \times \varphi_{\text{Ca}^{2+}} \times N_{\text{Ca}^{2+}} \quad (\text{Summenformel}) \quad (\text{Gl. 6-8})$$

Die Summe aus beiden Ergebnissen beziffert die Anzahl der Wasserstoffionen in der jeweiligen Substanzprobe.

$$n_{\text{H}^+} = n_{\text{H}^+}(\text{Na}^+) + n_{\text{H}^+}(\text{Ca}^{2+}) \quad (\text{Gl. 6-9})$$

Zur Berechnung der einzelnen Austauschgrade aller Proben werden die in Tabelle 6-8 aufgeführten Werte mit der Reinsubstanz ins Verhältnis gesetzt. Beispielhaft ist die Rechnung im Folgenden für die mit 0,1 M Salzsäure behandelten Probe durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6-9 aufgelistet.

$$\varphi(\text{Na}; 0,1 \text{ M}) = 1 - \left(\frac{\text{Na}_{\text{korrigiert, Probe}}}{\text{Na}_{\text{Reinsubstanz}}} \right) = 1 - \left(\frac{2,7}{4,1} \right) = 33,6 \%$$

$$\varphi(\text{Ca}; 0,1 \text{ M}) = 1 - \left(\frac{\text{Ca}_{\text{korrigiert, Probe}}}{\text{Ca}_{\text{Reinsubstanz}}} \right) = 1 - \left(\frac{5,0}{5,2} \right) = 4,7 \%$$

Tabelle 6-9: Zusammenfassung der Ergebnisse des Austauschs von Natrium- und Calciumionen.

Probe	Ausgetauschtes Na ⁺ / %	Ausgetauschtes Ca ²⁺ / %
0,01 M HCl	11,8	1,9
0,10 M HCl	33,6	4,7
0,15 M HCl	44,0	4,9
0,20 M HCl	49,8	33,5
0,25 M HCl	45,0	33,2
0,50 M HCl	86,6	95,9

Die in Tabelle 6-9 gezeigten Austauschwerte zeigen deutlich in welchem Bereich der Natrium- oder Calciumionenaustausch der dominierende Faktor ist. Anhand dessen zeigt sich, dass der Austausch von Natriumionen eine höhere Geschwindigkeit aufweist als der Austausch von Calciumionen.

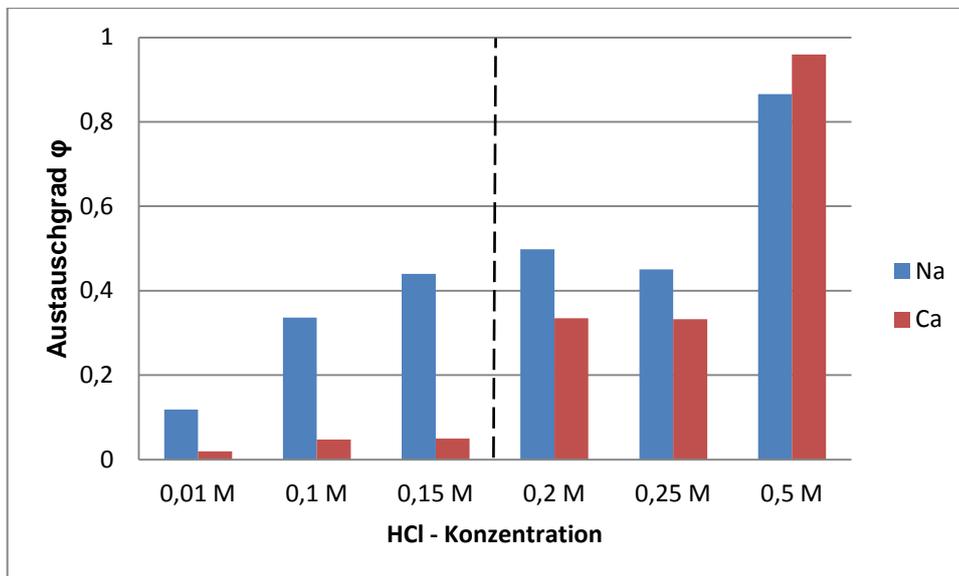


Abbildung 6-7: Austauschgrad von Natrium- und Calciumionen bei verschiedenen HCl-Konzentrationen.

Anhand von Abbildung 6-7, die den Austauschgrad von Natrium- und Calciumionen bei verschiedenen Säurekonzentrationen zeigt, ist deutlich zu erkennen, dass bei niedrigen Konzentrationen zuerst Natriumionen ausgetauscht werden. Nach einem erfolgten Austausch von etwa 45 % verstärkt sich der Anteil des Calciumionenaustauschs. Bei der letzten Probe sind deutlich mehr Calcium- als Natriumionen ausgetauscht worden.

Im Folgenden wird mittels XRD-Messung überprüft, ob die Zeolithstruktur bei dem Kationen-Austausch bestehen bleibt oder in irgendeiner Weise beeinflusst wird. Da Natrium und Calcium nicht nur größere Ionenradien als Wasserstoff besitzen, sondern diese im Fall von Calcium auch noch eine größere

Ladung aufweisen, kann es zu einer Instabilität des Zeolithgerüsts kommen. Zusätzlich werden Calciumionen zum Erhalt der Ladung von jeweils zwei Wasserstoffionen ersetzt. Dies könnte durch das Aufheben von Ca^{2+} -Verknüpfungen zu Bruchstellen im Zeolithgerüst führen, welche im XRD nachgewiesen und mithilfe von REM-Aufnahmen sichtbar gemacht werden können. Aus diesem Grund muss der Einfluss des Ionenaustausches auf die Zeolith-Struktur in Abhängigkeit der Säurekonzentration, bzw. des Austauschgrades beider Ionen betrachtet werden. Darüber hinaus könnte der Zeolith durch die Säurebehandlung amorph werden oder sogar in Siliziumdioxid und Aluminium(III)oxid zerfallen. Die Bildung von Hydroxiden oder Mischoxiden wäre ebenfalls denkbar.

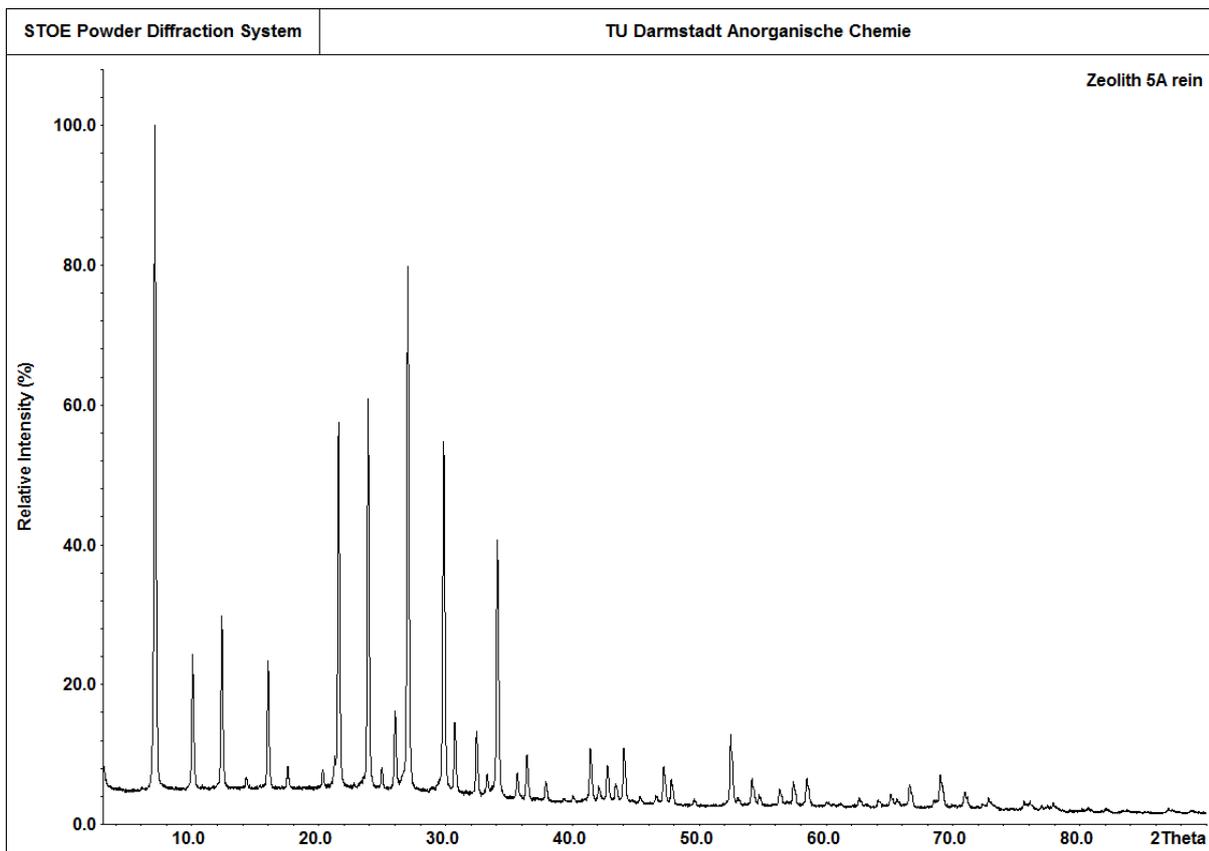


Abbildung 6-8: XRD-Messung des reinen Zeoliths 5A.

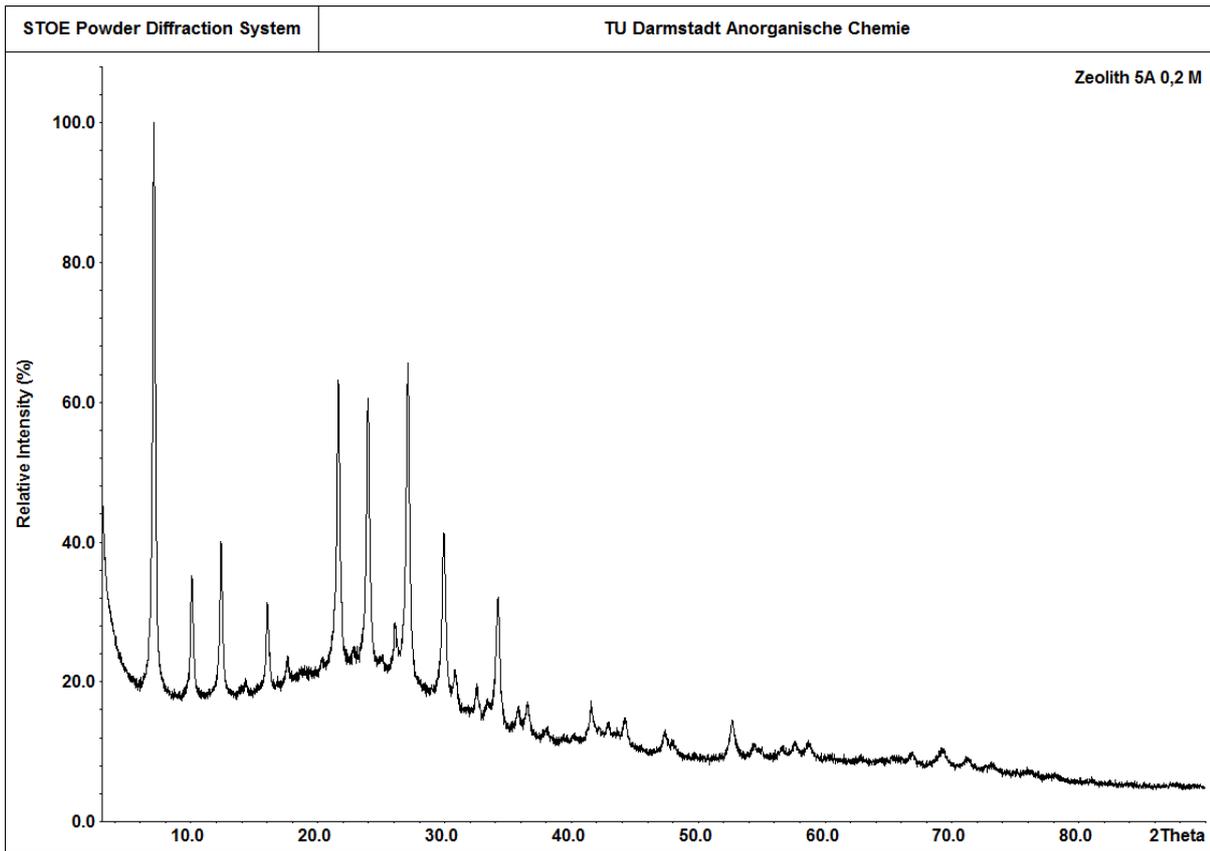


Abbildung 6-9: XRD-Messung der 0,2 M-Probe.

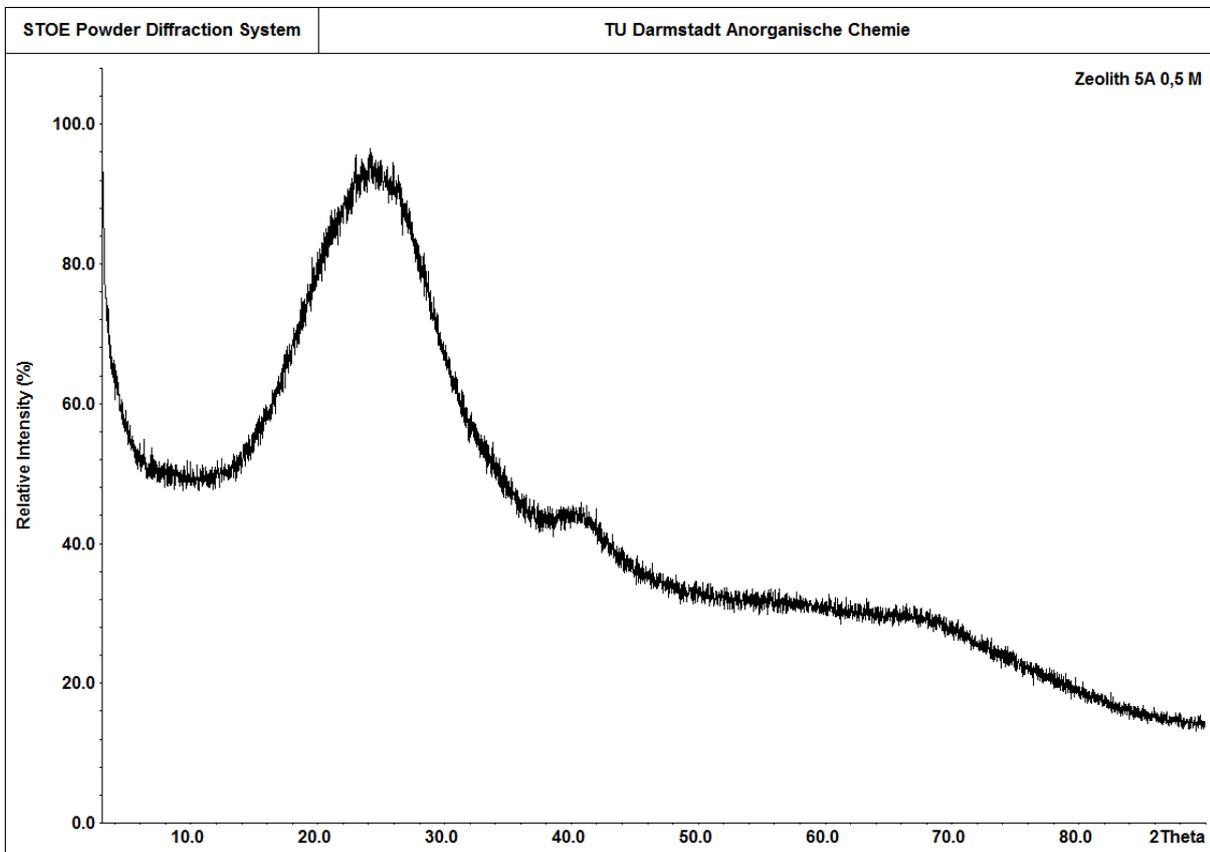


Abbildung 6-10: XRD-Messung der 0,5 M-Probe.

Die Abbildung 6-8, Abbildung 6-9 und Abbildung 6-10 zeigen die XRD-Messungen von drei verschiedenen Proben, die exemplarisch für die Messungen aller Proben erläutert werden. So ist in Abbildung 6-8 das XRD des Rohproduktes, also des unbehandelten Zeoliths 5A gezeigt. Hierbei sind die Reflexe klar erkennbar, weswegen von einer vollständigen Kristallinität auszugehen ist. In Abbildung 6-9 sind die einzelnen Reflexe noch deutlich zu erkennen. Anhand eines deutlichen Anstiegs des Untergrundrauschens legt das Diffraktogramm auch amorphe Anteile offen, was an der Kurve der Basislinie im Bereich von $15^\circ - 30^\circ$ zu erkennen ist. Dies bedeutet, dass die gemessene Probe, anders als der Reinstoff, nicht mehr völlig kristallin ist. Bei dieser Probe, d.h. bei einer Vorbehandlung mit 0,2 M HCl, ist dies erstmals zu erkennen. Dieser Effekt verstärkt sich in allen weiteren Proben, welche mit noch höher konzentrierter Salzsäure behandelt wurden. Schließlich veranschaulicht das in Abbildung 6-10 dargestellte Diffraktogramm eine amorphe Substanz. Dabei handelt es sich um eine mit 0,5 M Salzsäure behandelte Probe. Es sind keinerlei klare Reflexe mehr auszumachen.

Die von diesen Substanzen aufgenommenen REM-Bilder zeigen ebenfalls den fortschreitenden Verlust einer einheitlichen Struktur. So zeichnet sich die Reinsubstanz (Abbildung 6-11) durch klare, scharfe Kanten und eine klare Struktur aus. In Abbildung 6-12, der 0,2 M Probe, sind hingegen schon kleinere Beschädigungen an der Partikeloberfläche sichtbar. Auch die Partikelstruktur scheint beschädigt zu sein. Völlig ohne erkennbare Struktur zeigt sich die 0,5 M Probe in Abbildung 6-13. Die Partikel sind vollständig fragmentiert und zersplittert.

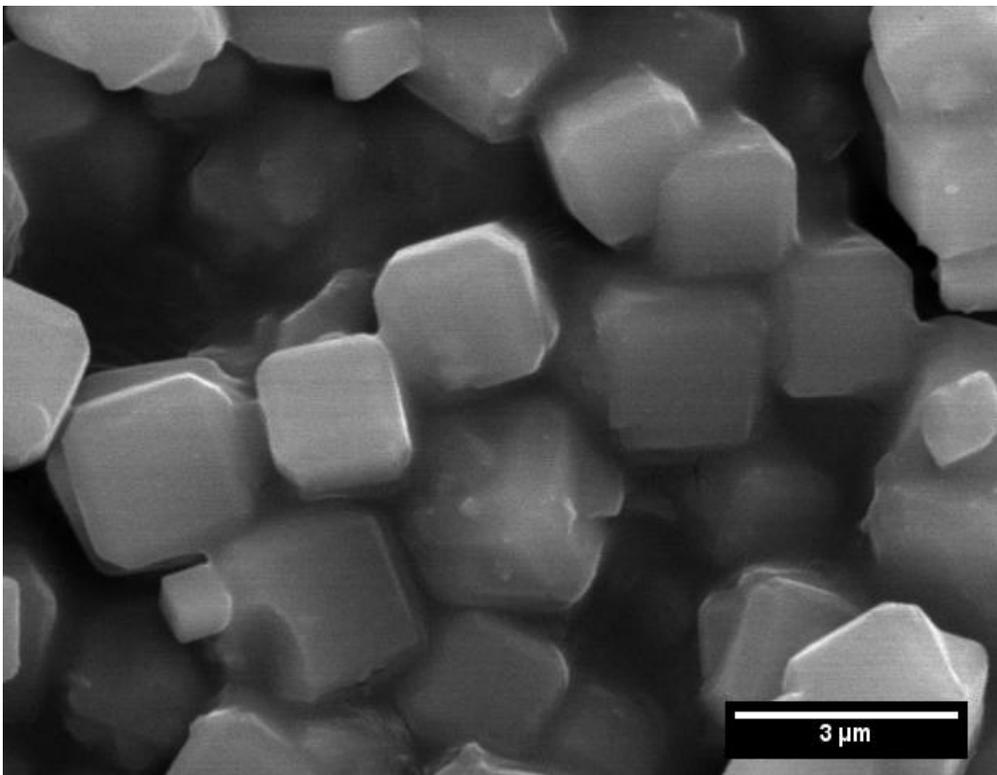


Abbildung 6-11: REM-Aufnahme der Reinsubstanz.

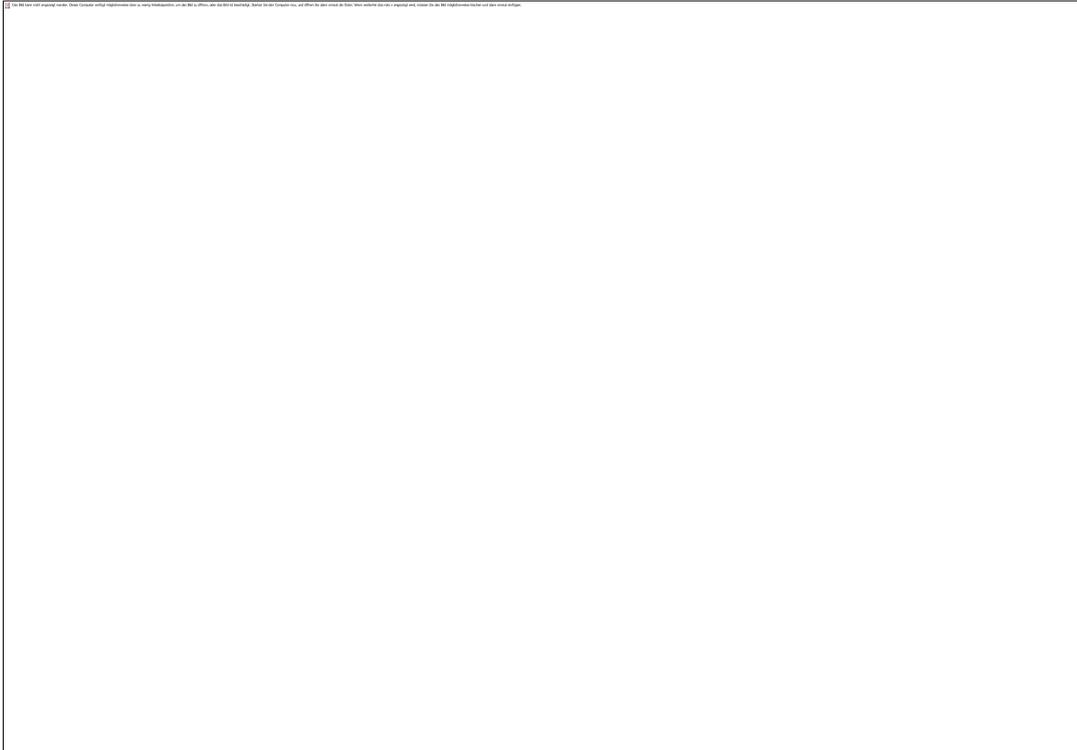


Abbildung 6-12: REM-Aufnahme der 0,2 M-Probe.

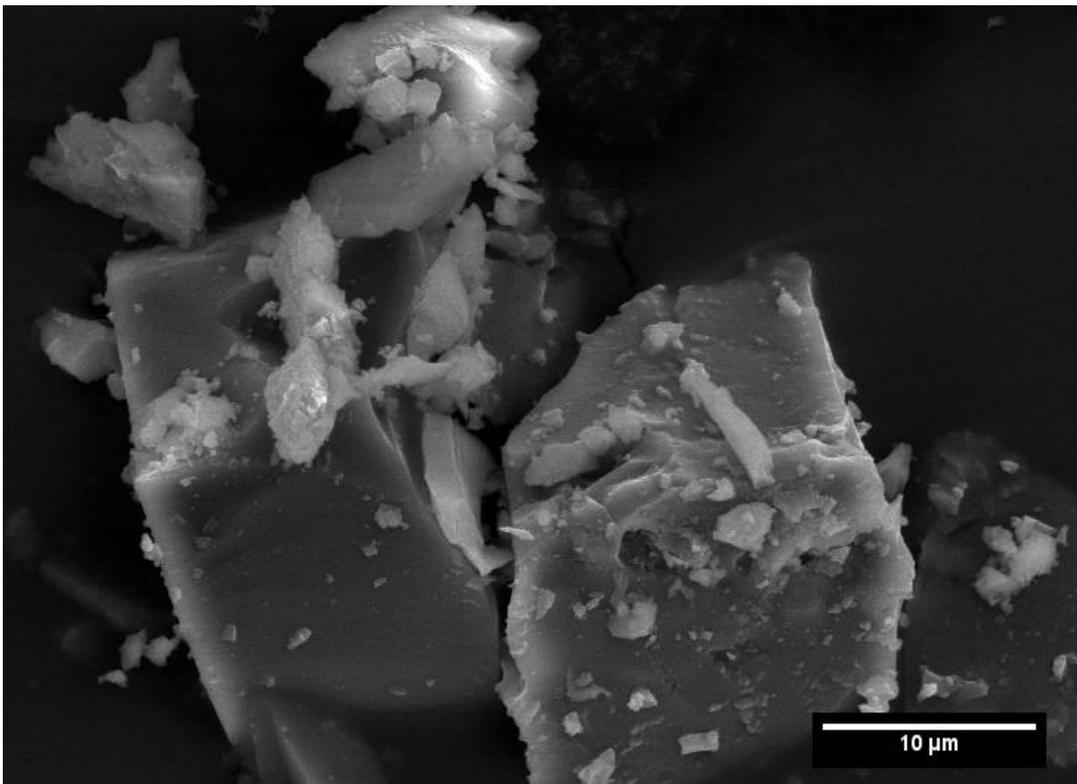


Abbildung 6-13: REM-Aufnahme der 0,5 M-Probe.

Durch die Verknüpfung der Analysen, die mittels EDX, XRD und REM durchgeführt wurden, lassen sich die Vorgänge beim Austausch genauer beschreiben. Der Austausch von Natriumionen, der zuerst stattfindet, verändert die Kristallinität augenscheinlich nicht. Erst sobald auch Calciumionen

ausgetauscht werden, verliert die Substanz an Kristallinität und wird stufenweise amorph. Somit hat der Austausch von Calciumionen einen größeren Effekt auf die Kristallinität als der Austausch von Natriumionen. Nach vollständigem Austausch von Calcium fällt das Gitter weitestgehend zusammen und die Substanz ist nahezu amorph. Folglich deutet alles darauf hin, dass Calcium der entscheidende Bestandteil ist, welcher diesem Zeolith die benötigte Stabilität gibt. Dies zeigt sich auch bei den gemessenen BET-Oberflächen, die in Tabelle 6-10 dargestellt sind.

Tabelle 6-10: Ergebnisse der BET-Messungen der mit Salzsäure behandelten Zeolithproben des Zeolith 5A.

Probe	BET-Oberfläche / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
Reinsubstanz	675
0,01 M HCl	663
0,10 M HCl	561
0,15 M HCl	537
0,20 M HCl	363
0,25 M HCl	383
0,50 M HCl	75

Die gemessenen BET-Oberflächen zeigen im Verlauf einen eindeutigen Trend. Anders als erwartet nimmt die Oberfläche bei einer Erhöhung der Säurekonzentration nicht zu. Vielmehr sinkt sie kontinuierlich ab. Scheinbar spielt es bei der Oberfläche keine Rolle, dass Ionen aus den Poren entfernt werden. Dies kann an einer unterschiedlichen Partikelgröße von der Reinsubstanz und den weiteren Substanzproben liegen. Durch die Modifizierung kann zudem die Porenstruktur verändert worden sein. Allerdings muss auch beachtet werden, dass die Oberflächen mit Stickstoff und nicht mit Ammoniak gemessen wurde. Aus diesem Grund können bei den einzelnen Substanzen auch sehr kleine Poren mit in die Oberfläche einfließen, in die Ammoniak nicht mehr vordringen kann. Die 0,15 M-Substanzprobe, bei der im XRD gerade noch keine Veränderung der Kristallinität beobachtet werden kann, besitzt eine Oberfläche von rund $560 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Weiterhin konnte bei ihr noch keine nennenswerte Calciumabnahme gemessen werden. Im weiteren Verlauf fallen die Werte jedoch stark ab. Die nahezu vollkommen amorphe Substanzprobe, welche mit 0,5 M Salzsäure behandelt wurde, weist die niedrigste Oberfläche auf. Auch dies ist ein Indiz für den Zerfall der Struktur, die bereits anhand der XRD-Messungen postuliert und in den REM-Aufnahmen kenntlich gemacht wurde. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Calciumaustausch und der damit einhergehende Verlust der Kristallinität einen direkten Einfluss auf die Oberfläche der jeweiligen Substanzprobe haben.

Diese These wird nicht zuletzt durch weitere TG-Untersuchungen gestützt. Hierbei werden zwei Analysen durchgeführt, die den späteren Nutzen in der Praxis deutlich machen sollen. Zum Einen wird eine Messreihe mit reinem Ammoniakgas und zum Anderen mit einer Verdünnung von 1:100 NH_3/N_2

untersucht. Beide Messungen dienen einer Kapazitätsbestimmung der Ammoniakaufnahme der einzelnen Substanzproben. In den Tabelle 6-11 und Tabelle 6-12 sind die erzielten Aufnahmemengen absolut und im Verhältnis zur eingesetzten Substanzmenge angegeben.

Tabelle 6-11: Ergebnisse der thermogravimetrischen Messungen mit reinem Ammoniakgas.

Probe	Anfangsgewicht / mg	Massezunahme / mg	Massezunahme σ / %
Reinsubstanz	112,0	14,2	12,7
0,01 M HCl	121,3	15,6	12,9
0,10 M HCl	103,1	12,3	11,9
0,15 M HCl	111,5	16,5	14,8
0,20 M HCl	111,9	12,1	10,8
0,25 M HCl	131,6	10,4	7,9
0,50 M HCl	165,4	2,6	1,6

Tabelle 6-12: Ergebnisse der thermogravimetrischen Messungen mit Ammoniak/Stickstoff im Verhältnis 1:100.

Probe	Anfangsgewicht / mg	Massezunahme / mg	Massezunahme σ / %
Reinsubstanz	119,7	10,1	8,4
0,01 M HCl	142,9	12,5	8,7
0,10 M HCl	128,2	10,6	8,3
0,15 M HCl	111,5	12,2	10,9
0,20 M HCl	141,9	8,1	5,7
0,25 M HCl	121,9	6,1	5,0
0,50 M HCl	172,8	1,2	0,7

Bei Betrachtung der Werte (Tabelle 6-11 und Tabelle 6-12) zeigt sich das gleiche Bild wie im bisherigen Analyseverlauf der einzelnen Substanzproben. Gegenüber der unbehandelten Reinsubstanz steigen die NH_3 -Aufnahmekapazitäten bei den mit einer geringeren Säurekonzentration behandelten Zeolithen bis zur Konzentration von 0,15 M an. Die Steigerung der Ammoniakaufnahmekapazität gegenüber der Reinsubstanz korreliert bei dieser Probe mit dem Anteil an Wasserstoffionen im Zeolith. Dies zeigt, dass über 98 % der durch die HCl-Modifikation eingebrachten H^+ -Ionen eine Bindung mit dem adsorbierten Ammoniak eingehen und so die Fähigkeit zur Aufnahme von Ammoniak im gleichen Maß erhöht. Zur Berechnung wird die Menge an H^+ -Ionen ω , welche aus den EDX-Daten (Tabelle 6-8) und der Summenformel des Zeoliths bestimmt werden können, mit der Menge an aufgenommenen Ammoniak σ (Tabelle 6-11) ins Verhältnis gesetzt. Dies ist im Folgenden für die 0,15 M-Probe beispielhaft dargestellt:

$$\frac{n(\text{H}^+)}{n(\text{NH}_3)} = \frac{\frac{\Delta\omega_{\text{H}}}{M(\text{Zeolith})}}{\frac{\Delta\sigma_{\text{NH}_3}}{M(\text{NH}_3)}} = \frac{\left(6 - \frac{6 \times 2,3}{4,1}\right) + 2 \times \left(7 - \frac{7 \times 5}{5,2}\right)}{\frac{2730 \text{ g/mol}}{14,8 - 12,7}} = \frac{1,19 \times 10^{-3}}{1,21 \times 10^{-3}} \times 100\% = 98,3 \%$$

Bei der 0,15 M-Probe wird ein Massezuwachs von 14,8 % verzeichnet. Das sind, bezogen auf die Gesamtmasse von Zeolith und Ammoniak, zwar nur etwa 2 % mehr als es bei der Reinsubstanz der Fall ist, aber bezogen auf die tatsächlich aufgenommene Ammoniakmenge handelt es sich dabei um einen effektiven Zugewinn von über 16 %. Dieser Trend kann auch bei der Messreihe mit verdünntem Ammoniakgas beobachtet werden. Zwar sind die gemessenen Aufnahmekapazitäten hier insgesamt geringer, was auf den deutlich geringeren Partialdruck des Ammoniaks zurückzuführen ist, aber eine Erhöhung, bzw. Reduzierung der Aufnahmekapazität kann analog bei den gleichen Proben beobachtet werden, wie beim reinen Ammoniakgas. So fällt der Zugewinn der Ammoniakaufnahme mit 29,6 % sogar deutlich höher aus, als dies bei der Messung mit reinem Ammoniakgas der Fall ist. Für die Substanzproben ab einer Säurebehandlung von 0,2 M sinken die Ammoniakaufnahmekapazitäten hingegen ab. So kann die Substanzprobe, welche mit 0,5 M Salzsäure behandelt wurde, bei der Verwendung von reinem Ammoniakgas nur noch etwa 1,5 % Ammoniak aufnehmen. Diese Ergebnisse scheinen im Widerspruch mit der gemessenen BET-Oberfläche zu stehen. Während die gemessene BET-Oberfläche mit Erhöhung der Säurekonzentration sinkt, steigt das adsorbierte Ammoniakvolumen. Dies könnte einerseits an den bereits angesprochenen Unterschieden der Ionendurchmesser von Natrium, Calcium und Wasserstoff liegen. Durch den Austausch der größeren Metallionen gegenüber dem Wasserstoffion wird mehr Raum zur Adsorption des Ammoniaks geschaffen. Andererseits werden durch die vermeintliche Bildung neuer Ecken und Kanten, bedingt durch den Wegfall des zweiwertigen Calciums als eine Art Brücke, mehr Adsorptionsstellen frei. Insgesamt zeigt sich eindrucksvoll, wie stark Natrium- und Calciumgehalt, Kristallinität, Oberfläche und Ammoniakaufnahme sich gegenseitig beeinflussen.

Bleiben der Calciumanteil und die Kristallinität beim Ionentausch erhalten, kann trotz einer Reduzierung der Oberfläche, auch eine Zunahme der Ammoniakkapazität beobachtet werden. Nimmt der Calciumgehalt und damit auch die Kristallinität ab, so reduzieren sich gleichzeitig die Oberfläche und die Fähigkeit große Mengen Ammoniak aufzunehmen.

Anhand von EDX-, XRD-, BET- und TG-Messungen kann ein Kationenaustausch des Zeolith 5A bestätigt werden. Im Folgenden muss nun überprüft werden, ob all diese verbesserten Eigenschaften, wie eine verhältnismäßig große Oberfläche und eine gesteigerte Ammoniakaufnahmekapazität, einen ebenfalls positiven Einfluss auf die Energiespeicherung dieses Systems haben. Dafür wird abermals eine Messreihe analog zu 0 durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messreihe sind in Tabelle 6-13 angegeben.

Die darin enthaltenen Wärmemengen und Energiedichten werden analog zur in Kapitel 6.1.1 gezeigten Berechnung durchgeführt.

Tabelle 6-13: Ergebnisse der Messungen zur Bestimmung der frei werdenden Wärmeenergie mit den modifizierten Zeolithen.

Probe	Maximale Temperaturdifferenz aller Messungen / K	Entstandene Wärmemenge / kJ	ω / kWh m ⁻³
Reinsubstanz	188	350	202
0,01 M HCl	203	378	218
0,10 M HCl	232	431	249
0,15 M HCl	291	542	312
0,20 M HCl	185	344	198
0,25 M HCl	121	225	130
0,50 M HCl	62	116	67

Die ermittelten Energiedichten aller modifizierten Zeolithe weisen hohe Werte auf. Dabei ragt vor allem die Substanzprobe des mit 0,15 M Salzsäure behandelten Zeoliths 5A heraus. So übertrifft sie die höchste erreichbare Energiedichte der Reinsubstanz um mehr als 50 %. Das bedeutet, dass die Energiedichte der eingesetzten Reinsubstanz von 202 kWh m⁻³ auf über 312 kWh m⁻³ gesteigert wird. Die bestimmten Energiedichten aller Proben, welche mit einer maximalen Säurekonzentration von 0,15 M HCl behandelt werden, wachsen stetig an. Bei einer weiteren Erhöhung der Säurestärke ist allerdings das Gegenteil zu beobachten. Hierbei sinken die Werte sogar unter das Ausgangsniveau der eingesetzten Reinsubstanz. Bei der Probe mit der höchsten Säurebelastung (0,5 M) sinkt die Energiedichte sogar unterhalb des Wertes für einen sensiblen Wärmespeicher mit Wasser. Diese Ergebnisse sind mit zwei unterschiedlichen Effekten zur Wärmeerzeugung zu erklären. Einerseits gibt es eine Säure/Base-Reaktion ($H^+ + NH_3 \rightarrow NH_4^+$), bei der Energiemengen von rund 88 kJ mol⁻¹ frei werden [Dea1999]. Dieser Effekt steigert sich mit der Erhöhung des Austauschgrades, also dem Anteil an Wasserstoffionen des Zeoliths. Unter dieser Annahme ergibt sich für die 0,15 M-Probe folgende theoretische Energiedichte:

$$Q_{\text{Spez.}} = \frac{14,8 \text{ g}}{17,031 \text{ g/mol}} \times \frac{1,44 \text{ g}/10^{-6} \text{ m}^3}{100 \text{ g}} \times \frac{88 \text{ kJ/mol}}{3600 \text{ kJ/kWh}} = 307 \text{ kWh m}^{-3}$$

Andererseits findet auch eine Adsorption statt, durch die eine Adsorptionswärme frei wird. Der Anteil der Adsorptionswärme an der gemessenen Gesamtwärmeenergie scheint proportional zum Porenvolumen zu sein, welches durch die Ammoniakaufnahme bestimmt wurde. Da bereits der Zusammenhang zwischen der Ammoniakaufnahmekapazität des Zeoliths und dessen Calciumgehalt aufgezeigt werden konnte, scheint die Adsorptionskapazität und damit auch die Adsorptionswärme stark vom Calciumgehalt der Probe abzuhängen. Ein niedriger Calciumanteil erhöht zwar den Anteil

des Wasserstoffs und führt damit auch zu einer Erhöhung der gesamten Neutralisationsenergie, hat aber auch gleichzeitig eine Erniedrigung des Porenvolumens und damit der Adsorptionsfähigkeit zur Folge. Ein Optimum ist in der 0,15 M-Probe zu finden. Bei dieser Probe ist der Calciumaustausch zu vernachlässigen, die Ammoniakaufnahme ist am Höchsten und es stehen auch genügend H⁺-Ionen zur Neutralisationsreaktion zur Verfügung.

Angesichts der in Tabelle 6-13 aufgeführten Ergebnisse lässt sich ein Zwischenfazit ziehen. Eine Behandlung des Zeolith 5A mit 0,15 M Salzsäure steigert alle für die Energiespeicherung relevanten Werte des Zeoliths. Dies gilt insbesondere für die Energiedichte, die gegenüber der Reinsubstanz um über 50 % auf 312 kWh m⁻³ erhöht werden konnte, sowie der Steigerung der Aufnahmekapazität von Ammoniak auf 14,8 % der eingesetzten Zeolithmasse. Gleichzeitig weist der modifizierte Zeolith keine strukturellen Defizite, dafür aber eine hohe BET-Oberfläche in Höhe von 537 m² g⁻¹ auf. Hierdurch können die in den Zeolith eingebrachten Wasserstoffionen vom einströmenden Ammoniak gut erreicht und nahezu vollständig in eine Neutralisationsreaktion mit eingebunden werden. Folglich stellt diese Säurekonzentration das Optimum dar, welches alle durchgeführten Analysen bestätigen.

Im weiteren Verlauf muss nun geklärt werden, ob die erreichten Energiedichten mit einer mehrfachen Säurebehandlung mit einer Konzentration von 0,15 M womöglich noch gesteigert werden können.

3. Mehrfacher Ionentausch mit Salzsäure

Da sich in den bisherigen Untersuchungen eine Säurekonzentration von 0,15 M als Optimum zur Modifizierung des Zeoliths 5A erwies, wird nun mit eben dieser Konzentration eine Mehrfachbehandlung durchgeführt. Dabei wird der Ionenaustausch dreimal hintereinander mit der gleichen Substanzprobe realisiert. Mit dieser Methode soll aufgeklärt werden, ob bei der einfachen Durchführung des Ionentauschs bereits alle für diese Konzentration möglichen Kationen getauscht wurden. Es soll auch gezeigt werden, dass nicht die bloße Säurestärke, sondern ausschließlich der Kationenaustausch für den Zerfall der Zeolithstruktur verantwortlich ist. Die Messergebnisse der EDX-Analyse aller Substanzproben sind in der Tabelle 6-14 aufgeführt. Bei den gezeigten Werten handelt es sich um Mittelwerte aller EDX-Messungen. Die Einzelergebnisse sind im Anhang 9.4 beigefügt.

Tabelle 6-14: Atomprozent einzelner Elemente einer EDX-Analyse der mehrfach ausgetauschten Zeolithproben.

Probe\Atome	Na	Ca	Al	Si	O
Reinsubstanz	4,1	5,2	15,4	16,4	58,9
0,15 M 1x	2,3	5,1	15,9	16,9	59,8
0,15 M 2x	1,9	3,3	16,3	16,8	61,7
0,15 M 3x	1,3	2,5	17,2	18,3	60,7

Die erhaltenen Messwerte zeigen ganz klar, dass bei einer mehrfachen Säurebehandlung immer weiter Ionen ausgetauscht werden. Ein Grenzwert ist nicht ersichtlich. Folglich nehmen die Natriumanteile, analog zu der vorangegangenen Messreihe, stärker ab als die des Calciums. Dies ist damit zu erklären, dass Calcium die größeren Ionen hat, die im Zeolith vermeintlich stärker verankert sind als die Natriumionen. Allerdings werden im weiteren Verlauf der Mehrbehandlung auch immer mehr Calciumionen ausgetauscht. Demzufolge weist die am häufigsten behandelte Substanzprobe die niedrigsten Natrium- und Calciumionenanteile aller Proben auf. Um noch mehr Aussagen über den Austausch treffen zu können, muss auch hier eine Normierung vorgenommen werden, diese wird analog zur vorherigen Messreihe durchgeführt. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 6-15 angegeben. Die darin enthaltenen berechneten Werte für Wasserstoff wurden Analog der Rechnung im Kapitel 6.3.1-2, dem einfachen Austausch mit HCl, ermittelt.

Tabelle 6-15: Gemessene und berechnete Atomprozent der einzelnen Elemente einer EDX-Analyse der mehrfach mit HCl ausgetauschten Proben (Zeolith 5A - $\text{Na}_6\text{Ca}_7(\text{AlO}_2)_{20}(\text{SiO}_2)_{20}$); ω_{H^+} gibt die Mole H^+ pro Mol Zeolith an.

Probe\Atome	gemessen					berechnet	
	Na	Ca	Al	Si	O	H	ω_{H^+}
Reinsubstanz	4,1	5,2	15,4	16,4	58,9	0	0
0,15 M 1x	2,3	5,0	15,4	16,4	58,1	2,2	3,2
0,15 M 2x	1,9	3,2	16,0	16,4	60,4	6,2	8,6
0,15 M 3x	1,2	2,2	15,5	16,4	54,6	8,9	12,3

Bei genauerer Betrachtung der Werte ist zusätzlich noch der unterschiedlich starke Abfall der Natrium- und Calciumionen im Verlauf der Modifizierungsschritte auffällig. Beispielsweise ist die Abnahme im ersten und im letzten Schritt deutlich größer als im Zweiten.

Auch in dieser Messreihe wird der Austauschgrad von Calcium- und Natriumionen, bzw. der Einbau von Wasserstoffionen bestimmt. Da ein Natriumion durch ein Wasserstoffion, bzw. ein Calciumion durch zwei Wasserstoffionen ersetzt wird, kann durch den Austausch der Natrium- und Calciumionen direkt auf die Menge an eingebauten Wasserstoffionen geschlossen werden. Die Berechnung erfolgt analog zu Kapitel 6.3.1. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6-16 dargestellt.

Tabelle 6-16: Berechnete Austauschgrade von Natrium- und Calciumionen.

Probe	Ausgetauschtes Na^+ / %	Ausgetauschtes Ca^{2+} / %
0,15 M 1x	44,0	4,9
0,15 M 2x	54,1	38,2
0,15 M 3x	70,8	57,8

Anhand der oben aufgeführten Werte für den Austauschgrad der jeweiligen Probe sind die gewonnenen Erkenntnisse vielseitig. So tritt hier ein Widerspruch zur vorangegangenen Messreihe mit Erhöhung der Säurestärke auf. Während hier dauerhaft der Natriumionenaustausch dominiert, kippt dies bei einer Erhöhung der Säurekonzentration im Verlauf hin zu einer Dominanz des Calciumaustauschs. Der Grund hierfür liegt in der Kinetik des Austauschprozesses, wobei die Austauschzeit für alle Proben 24 Stunden betrug. Werden dem System mehr Protonen für einen Austausch zur Verfügung gestellt, so werden vermehrt Calciumionen aus dem Zeolith herausgelöst. Natriumionen können auch bereits bei niedrigen Säurekonzentrationen gut herausgelöst werden, was in Abbildung 6-14 gut zu sehen ist. Hingegen ist die Austauschrate für Calciumionen geringer als die der Natriumionen. Es wird daher mehr Zeit benötigt, um ähnlich hohe Austauschgrade zu erreichen, was ebenfalls in Abbildung 6-14 gut zu erkennen ist. Selbst bei einer dreimal so langen Austauschzeit (72 Stunden) bleiben im Zeolith allerdings noch mehr Ca^{2+} - und Na^+ -Ionen als dies bei der 0,5 M-Prober der Fall ist.

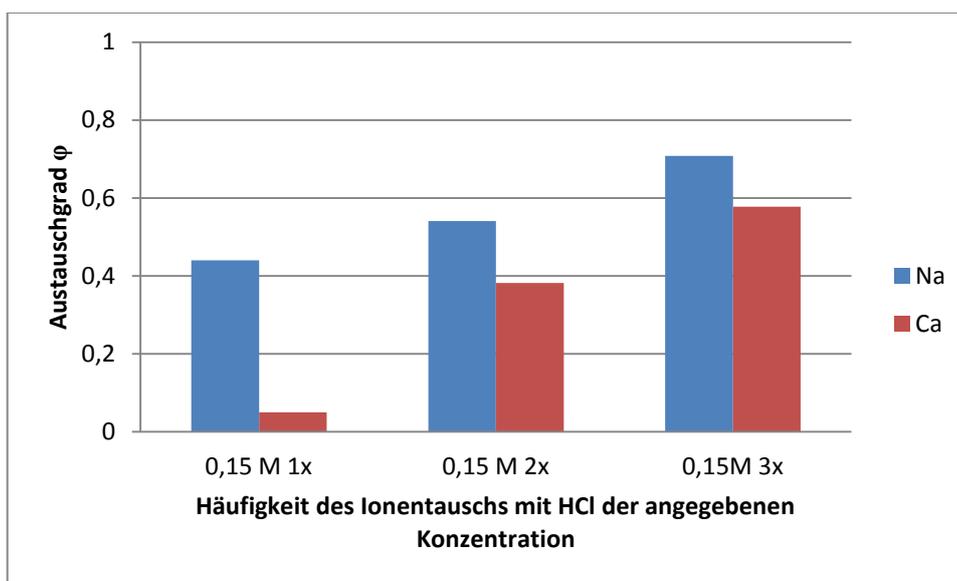


Abbildung 6-14: Natrium- und Calciumionenaustausch im Verlauf des Mehrfachausaustauschs mit 0,15M Salzsäure.

Durch den oben gezeigten hohen Austauschgrad von Calciumionen, und vor allem Natriumionen, liegt die Vermutung nahe, dass im Zuge des mehrfachen Austauschs die Kristallstruktur des Zeoliths verloren geht. Um dies aufzuklären wird abermals ein XRD aller erhaltenen Substanzproben aufgenommen. Die erhaltenen Diffraktogramme sind in den Abbildung 6-15, Abbildung 6-16 und Abbildung 6-17 gezeigt.

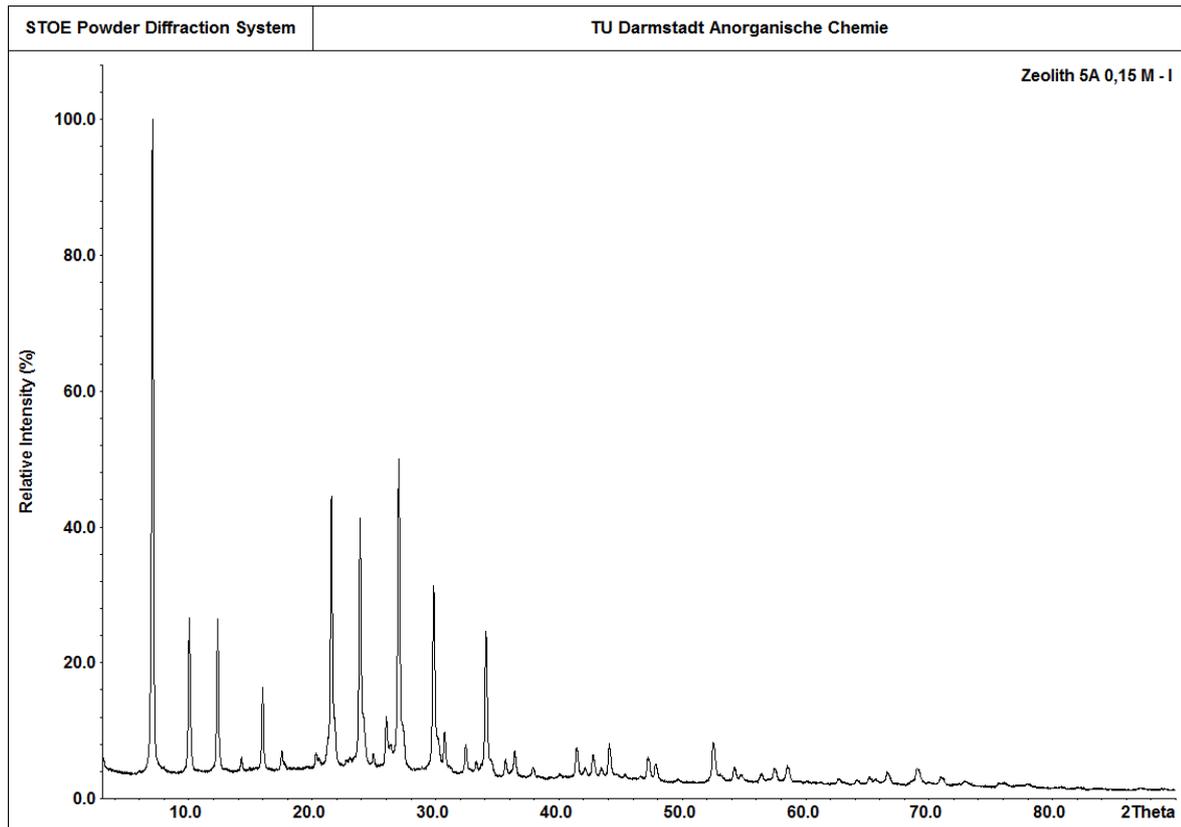


Abbildung 6-15: XRD-Messung der einfach mit 0,15 M Salzsäure ausgetauschten Zeolithprobe.

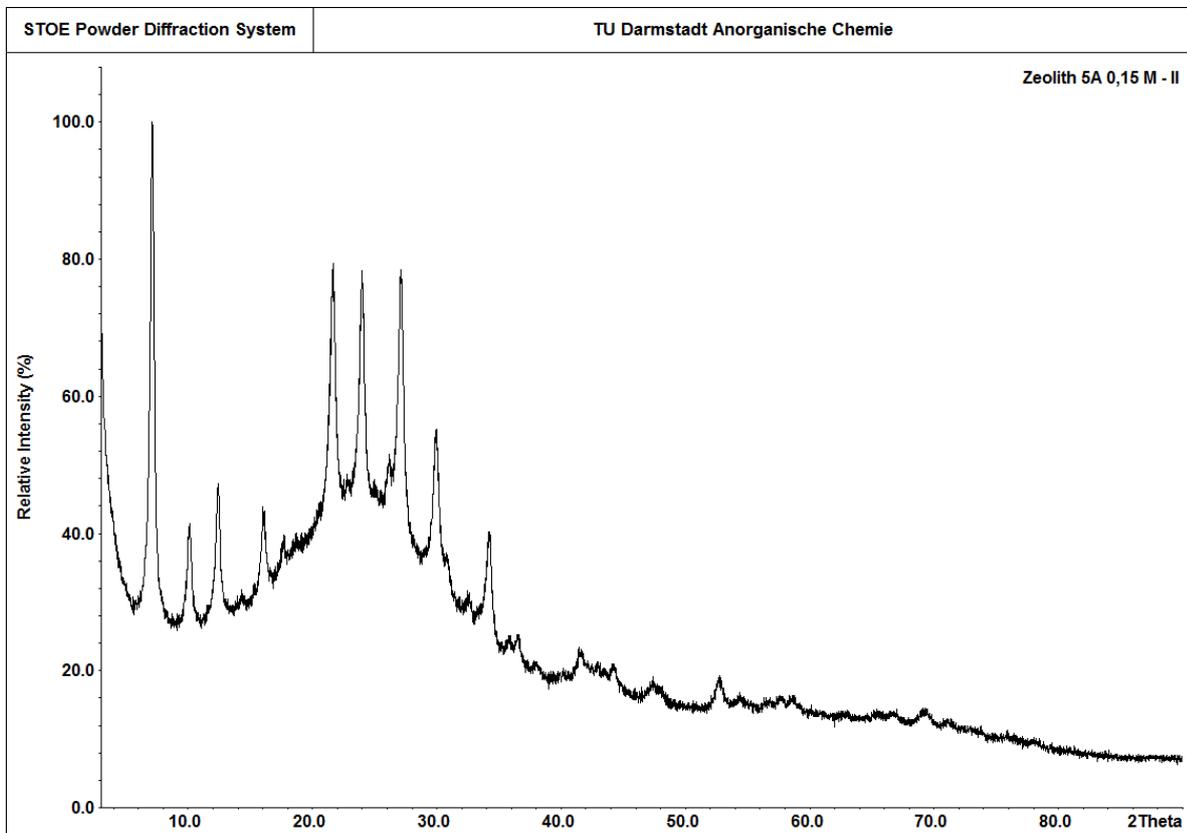


Abbildung 6-16: XRD-Messung der zweifach mit 0,15 M Salzsäure ausgetauschten Zeolithprobe.

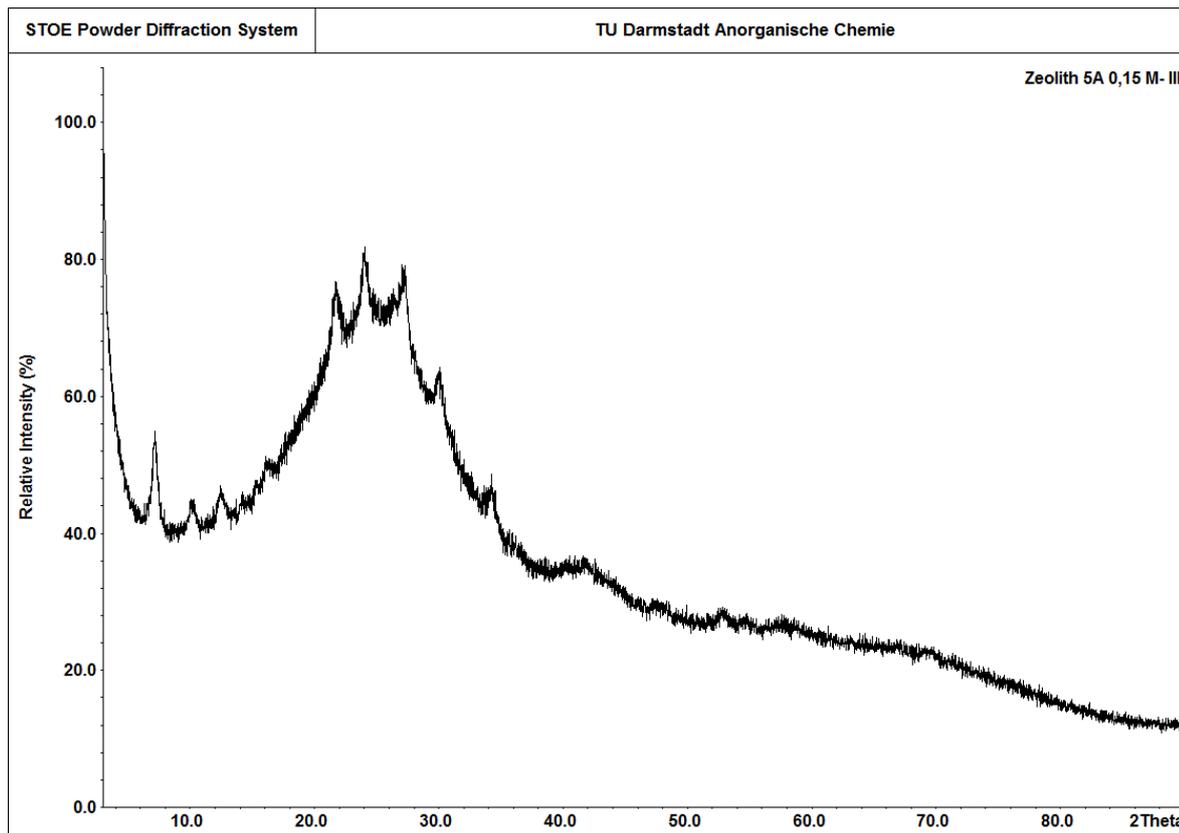


Abbildung 6-17: XRD-Messung der dreifach mit 0,15 M Salzsäure ausgetauschten Zeolithprobe.

In Abbildung 6-15 ist das XRD der einfach ausgetauschten 0,15 M-Substanzprobe dargestellt. Hierbei sind die einzelnen Reflexe klar erkennbar. Bei dieser Substanz ist von einer vollständigen Kristallinität auszugehen, da die Basislinie, genau wie bei der Reinsubstanz, keine Schwankungen, d.h. kein Untergrundrauschen, aufweist. Hingegen sind in Abbildung 6-16 bereits amorphe Teile erkennbar. Dieses Diffraktogramm ist der zweifachen Säurebehandlung zuzuordnen. Während die schwachen Reflexe nicht zu erkennen sind, können aber die ausgeprägten Reflexe noch gut identifiziert werden. Bei Betrachtung des XRDs der dreifach ausgetauschten Substanzprobe (Abbildung 6-17) ist selbst dies nicht mehr zweifelsfrei der Fall. Durch die großen amorphen Anteile sind kaum noch Reflexe wahrzunehmen. Nur die deutlichsten Reflexe sind hier noch bemerkbar. Allerdings fällt auf, dass die Kristallinität dieser Probe noch größer ist, als es bei der 0,5 M Probe aus der vorherigen Messreihe der Fall ist. Werden die gemessenen Anteile von Natrium- und Calciumionen der jeweiligen Proben miteinander verglichen, so ist auch hier ein Unterschied erkennbar. Während Natriumionen in beiden Proben nicht mehr bzw. kaum noch vorhanden ist, unterscheiden sich die Anteile an Calciumionen deutlich. So ist der Calciumionenanteil bei der dreifach ausgetauschten Probe um ein Vielfaches höher. Dies ist ein weiteres Indiz für den großen Einfluss des Calciums für die Stabilität des Zeolithsystems. Anhand der obigen Ergebnisse kann bei sensiblen Substanzen, die nur mit geringen Säurekonzentrationen behandelt werden können, zukünftig auch ein mehrfacher Austausch angestrebt

werden. Beim untersuchten Zeolith 5A ist dies zweifelsfrei möglich, um gezielt die kleineren Kationen, hauptsächlich Natriumionen, auszutauschen.

Werden nun die für diese Substanzen aufgenommenen REM-Aufnahmen miteinander verglichen, so sind hier klare Unterschiede in der Textur zu erkennen. Wie in Abbildung 6-18 zu sehen ist, sind die Kanten des einfach behandelten Zeoliths weitestgehend unbeschadet. Die einzelnen Partikel sind klar zu unterscheiden und weisen augenscheinlich keinerlei Strukturschäden auf. Dies ist bei Abbildung 6-19, der zweifach mit Säure behandelten Substanz, nicht mehr der Fall. Hier sind kleinere Agglomerate erkennbar. Auch die Struktur scheint äußerlich nicht mehr unbeschädigt zu sein. Bei Betrachtung der dreifach behandelten Substanzprobe (Abbildung 6-20) ist dies noch deutlicher zu erkennen. Die Agglomerate sind hier größer geworden. Kleinere Teilchen verzerren das Bild und vermitteln dem Betrachter immense Auflösungserscheinungen der Substanz. Somit sind die REM-Aufnahmen und die XRDs aller Proben in direkte Korrelation zur Anzahl der Austauschvorgänge zu bringen.

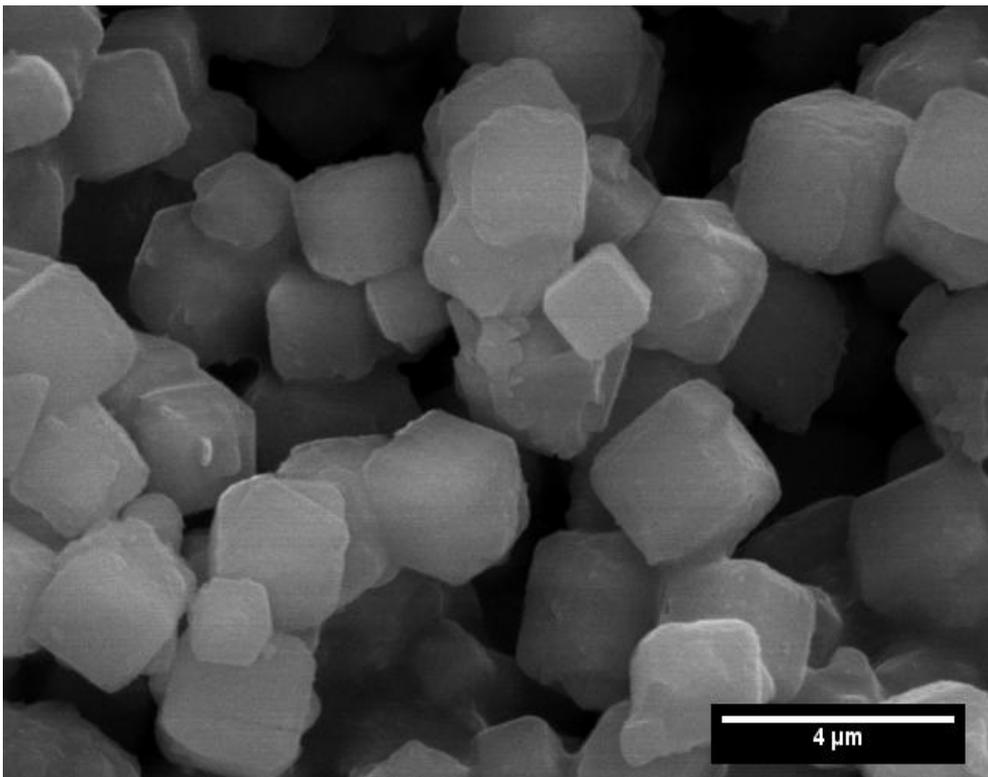


Abbildung 6-18: REM-Aufnahme der 0,15 M-Probe.

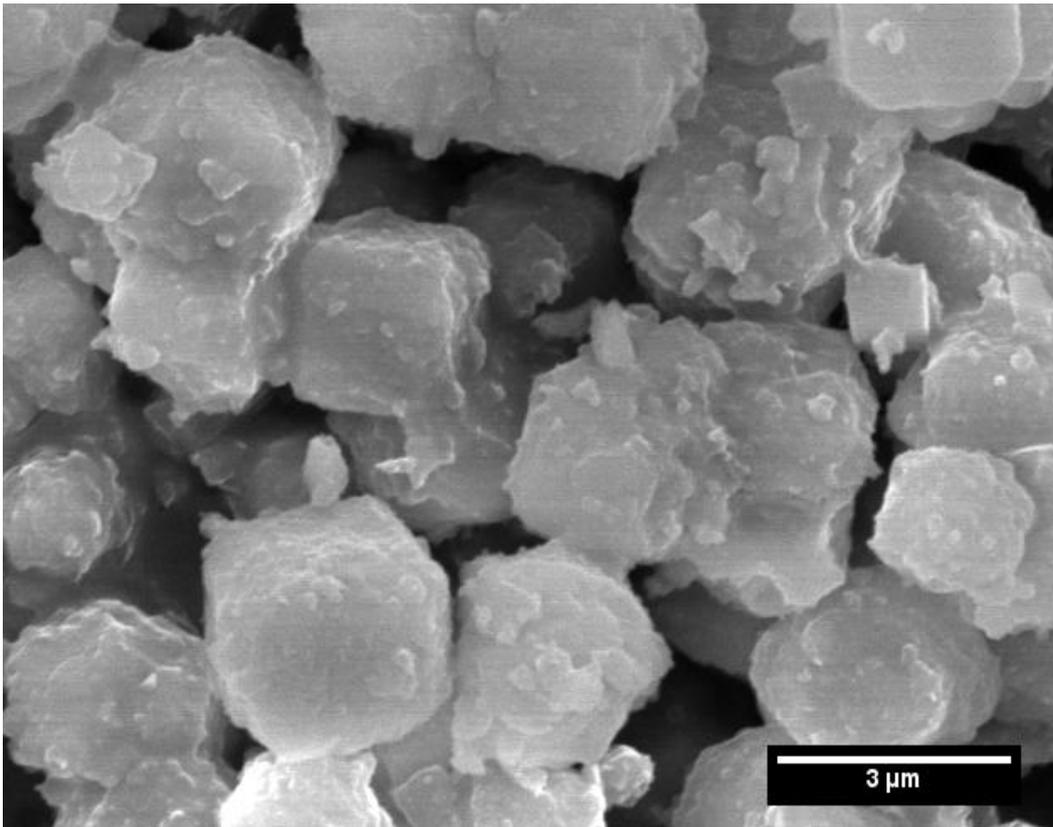


Abbildung 6-19: REM-Aufnahme der zweifach ausgetauschten 0,15 M-Probe.

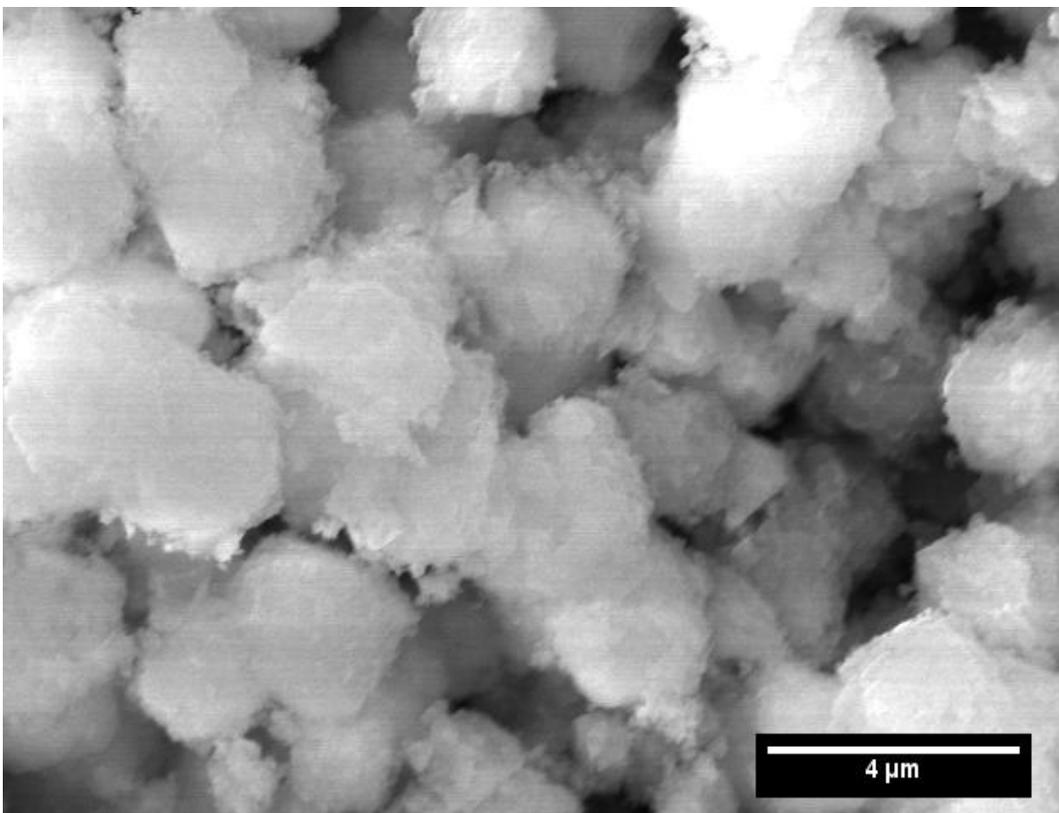


Abbildung 6-20: REM-Aufnahme der dreifach ausgetauschten 0,15 M-Probe.

Werden nun die Ergebnisse aus EDX-, XRD- und den REM-Aufnahmen nicht einzeln, sondern gemeinsam betrachtet, kann die bereits beim einfachen Austausch vorgestellte These über die unterschiedlich starken Auswirkungen des Austauschs von Natrium- gegenüber Calciumionen bestätigt werden. Der Austausch von Natriumionen verändert auch hier nur wenig an der Kristallinität, da das Austauschverhältnis gegenüber den Wasserstoffionen 1:1 ist. Hingegen ist durch den Austausch von Calciumionen klar zu erkennen, dass die Substanz an Kristallinität verliert und amorpher wird. Dies liegt insbesondere daran, dass ein zweiwertiges Calciumion von zwei einwertigen Wasserstoffionen ersetzt wird. Folglich gehen Brücken verloren und es entstehen neue Ecken und Kanten. Der Verlauf dieses Prozesses kann von Abbildung 6-18 bis Abbildung 6-20 nachvollzogen werden.

Insgesamt lagern sich immer mehr Partikel zusammen, sodass die Substanz scheinbar agglomeriert. Makroskopisch verändert sich das Pulver nicht. Wenn schließlich alle Calciumionen ausgetauscht wurden, fällt das Gitter völlig in sich zusammen und die Substanz ist nahezu komplett amorph. Somit ist Calcium der wesentliche Bestandteil, welcher diesem Zeolith zu einer stabilen Struktur verhilft. Dies zeigt sich auch bei den gemessenen BET-Oberflächen, die in Tabelle 6-17 dargestellt sind.

Tabelle 6-17: Ergebnisse der BET-Messungen der mehrfach mit 0,15M Salzsäure behandelten Zeolithproben.

Probe	BET-Oberfläche / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
Reinsubstanz	675
0,15 M 1x	537
0,15 M 2x	276
0,15 M 3x	149

Die gemessenen BET-Oberflächen zeigen bei wiederholter Säurebehandlung eine abnehmende Tendenz. Folglich weist die dreifach behandelte Substanzprobe die niedrigste Oberfläche auf. Diese liegt bei rund $150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Anhand der vorangegangenen EDX- und XRD-Messungen waren diese Ergebnisse auch so zu erwarten. Insbesondere die auf den REM-Bildern zu beobachtende Bildung von Agglomeraten trägt zu einer Reduzierung der gemessenen Oberfläche bei. Darüber hinaus gibt es noch weitere Erkenntnisse, die durch diese Analysen eruiert werden können. Zum Beispiel wird hier klar, wie stark sich die Einflüsse von Oberfläche, Kristallinität und Natrium-, bzw. Calciumionengehalt aufeinander auswirken. Eine Abnahme von Natriumionen und insbesondere auch von Calciumionen führt zu einer geringeren Oberfläche. Zusätzlich bewirkt eine Abnahme des Calciumanteils die Bildung von amorphen Phasen. Dies zeigt speziell der Vergleich von der dreifach getauschten Probe und der mit 0,5 M Salzsäure behandelten Substanzprobe. Beide Proben unterscheiden sich lediglich in ihrem Calciumanteil, welcher bei der dreifach getauschten Probe rund 10 Mal so hoch ist. Nicht nur das XRD zeigt zumindest noch geringe kristalline Anteile, sondern auch die BET-Oberfläche weist einen doppelt

so hohen Wert auf. Daher kann der bereits gezeigte Zusammenhang zwischen dem Calciumionenanteil und allen weiteren Analysengrößen bekräftigt werden.

Letztendlich gilt es noch die für diese Arbeit essentiellen TG-Untersuchungen mit den bereits erhaltenen Ergebnissen in Verbindung zu setzen. Hierfür wird abermals eine Messreihe mit reinem Ammoniakgas durchgeführt. Ebenso wird zusätzlich eine weitere Messreihe mit einer Verdünnung von 1:100 NH_3/N_2 gemessen. Beide Messungen dienen einer Kapazitätsbestimmung der Ammoniakaufnahme der einzelnen Substanzproben. In den nachfolgenden Tabelle 6-18 und Tabelle 6-19 sind die erzielten Massezunahmen durch Adsorption absolut und im Verhältnis zur eingesetzten Substanzmenge angegeben.

Tabelle 6-18: Ergebnisse der thermogravimetrischen Messungen der mehrfach ausgetauschten Zeolithe mit reinem Ammoniakgas.

Probe	Anfangsgewicht / mg	Massezunahme / mg	Massezunahme / %
Reinsubstanz	112,0	14,2	12,7
0,15 M 1x	111,5	16,5	14,8
0,15 M 2x	127,1	8,4	6,6
0,15 M 3x	117,4	3,8	3,3

Tabelle 6-19: Ergebnisse der thermogravimetrischen Messungen der mehrfach ausgetauschten Zeolithe mit Ammoniak/Stickstoff 1:100.

Probe	Anfangsgewicht / mg	Massezunahme / mg	Massezunahme / %
Reinsubstanz	119,7	10,1	8,44
0,15 M 1x	111,5	12,2	10,9
0,15 M 2x	127,1	4,1	3,2
0,15 M 3x	148,6	1,6	1,1

Die in den Tabelle 6-18 und Tabelle 6-19 aufgeführten Messwerte zeigen ein einheitliches Bild und bestätigen die bis hierhin getroffenen Schlussfolgerungen. So weist abermals die einfach getauschte Probe die höchsten Ammoniakaufnahmekapazitäten auf. Im weiteren Verlauf der Säurebehandlung nimmt die Aufnahmekapazität stark ab. Schließlich beträgt diese bei der dreifach getauschten Probe lediglich noch etwa 3,2 % der eingesetzten Substanzmasse. Bei Verwendung von verdünntem Ammoniakgas sinkt die Aufnahmekapazität sogar noch weiter ab. Folglich führt ein weiterer Ionentausch nicht zur Verbesserung, sondern zu einer Verschlechterung des betrachteten Gesamtsystems. Auch die Möglichkeit einer Begasung des Zeoliths mit verdünntem Ammoniak kommt

in der praktischen Umsetzung nicht in Betracht. Alle gemessenen Aufnahmekapazitäten von Ammoniak sind, wie erwartet, niedriger als diejenigen des reinen Gases.

Zuletzt werden noch die für die spätere praktische Umsetzung relevanten Wärmeenergiemessungen durchgeführt. Hier soll sich zeigen, inwiefern die stark reduzierten Aufnahmekapazitäten der mehrfach behandelten Substanzproben einen Einfluss auf die tatsächliche Speicherkapazität besitzen. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 6-20 angegeben. Die darin enthaltenen Wärmemengen und Energiedichten werden analog zu der in Kapitel 6.1.1 gezeigten Beispielrechnung durchgeführt.

Tabelle 6-20: Ergebnisse der Wärmeenergiemessungen der mehrfach mit 0,15 M Salzsäure ausgetauschten Zeolithe.

Probe	Maximale Temperaturdifferenz aller Messungen / K	Entstandene Wärmemenge / kJ	Energiedichte des Systems / kWh m ⁻³
Reinsubstanz	188,2	349,9	202
0,15 M 1x	291,2	541,6	312
0,15 M 2x	167,2	310,4	179
0,15 M 3x	86,4	160,3	93

Die ermittelten Energiedichten der mehrfach behandelten Zeolithe zeigen, dass hierbei keine weitere Steigerung erzielt werden konnte. Sie setzen aber den Trend aller bisherigen Analysen fort. So erweist der bisherige Favorit, der einfach mit 0,15 M Salzsäure behandelte Zeolith 5A, auch in dieser Messreihe als die Substanzprobe mit der höchsten Systemenergiedichte. Diese beträgt rund 312 kWh m⁻³. Bei einer weiteren Behandlung der Probe mit Säure gleicher Konzentration nimmt die Energiedichte des betrachteten Systems um über 40 % ab und beträgt lediglich 179 kWh m⁻³. Die dreifach behandelte Probe offenbart mit gerade mal 92 kWh m⁻³ die niedrigste Energiedichte. Folglich korreliert in dieser Messreihe die Oberfläche mit der Energiedichte. Insbesondere die Verringerung des Porenvolumens bedingt die deutliche Abnahme der entstehenden Wärmemenge und damit auch der Energiedichte des Systems.

6.3.2. Regenerationsexperimente

Stufenausheizen

Nachdem nun alle Details zur Wärmeentstehung und der Beschaffenheit aller Proben dargelegt wurden, werden im Folgenden die Regenerationsfähigkeiten aller verwendeten Zeolithen näher beleuchtet. Hierzu wird zunächst überprüft, welchen Einfluss die Umgebungstemperatur auf die Desorption des Ammoniaks besitzt. Um dies zu erörtern, wird von allen Zeolithen eine TG-Analyse

durchgeführt. Die Temperaturrampe dieser Analyse ist in Stufen unterteilt, wobei die jeweiligen Temperaturen (100, 200 und 300 °C) immer eine Stunde gehalten werden. Die Ergebnisse dieser Analyse sind in Tabelle 6-21 aufgelistet, wobei exemplarisch die Messung der 0,15 M Probe in Abbildung 6-21 dargestellt ist. Zu einem besseren Verständnis ist noch anzumerken, dass es sich bei den angegebenen Werten um prozentuale Anteile der Gesamtdesorption handelt. 100 % ist demnach das Maximum der Masseabnahme einer jeden Probe.

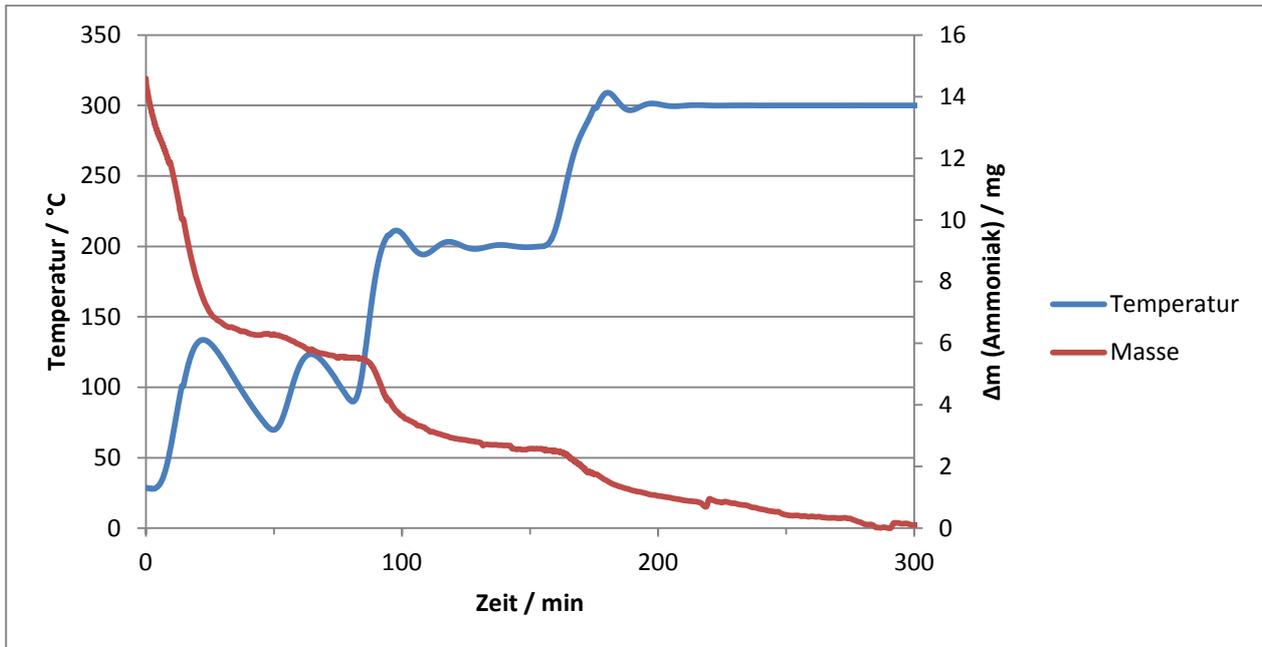


Abbildung 6-21: Stufenausheizen der 0,15 M-Probe mittels TG-Analyse.

Tabelle 6-21: Desorptionsergebnisse beim Stufenausheizens unter Berücksichtigung der einzelnen Heizstufen, angegeben in % an der Gesamtdesorption.

Probe	100 °C / %	200 °C / %	300 °C / %
Reinsubstanz	55,7	78,7	100
0,01 M	56,4	78,0	100
0,10 M	41,2	69,8	100
0,15 M	62,3	82,7	100
0,20 M	69,8	86,3	100
0,25 M	62,8	83,6	100
0,50 M	52,6	78,3	100
0,15 M 2x	70,2	86,1	100
0,15 M 3x	58,6	80,7	100

Die in Tabelle 6-21 aufgeführten Massenabnahmen lassen eine deutliche Steigerung der Desorption bei Erhöhung der Temperatur erkennen. Dies kennzeichnet sich durch immer größer werdende

prozentuale Anteile an den in dieser Analyse gemessenen maximalen Desorptionsmengen. So steigert sich der erreichbare Desorptionsanteil um etwa 20 % je 100 °C Temperaturerhöhung. Folglich lassen die erhaltenen Ergebnisse nur einen Schluss zu: Alle Zeolithe desorbieren das aufgenommene Ammoniak nur bei höheren Temperaturen (300 °C) vollständig. Bei zu niedrigen Temperaturen (<300 °C) dauert die Desorption länger und ist zudem nicht vollständig.

Auffällig ist insbesondere der Unterschied zwischen der 0,15 M Probe, welche im Vorfeld die höchste Energiedichte zeigte, und den Substanzen, die mit geringer konzentrierter Salzsäure behandelt wurden. Zwar konnte bei all diesen Substanzen die gleiche Kristallinität und eine in der Größenordnung gleiche BET-Oberfläche gemessen werden, aber die Desorptionen von Ammoniak verlaufen bei niedrigeren Temperaturen unterschiedlich gut. So ist der Desorptionprozess der 0,15 M Probe sowohl bei 100 °C als auch bei 200 °C bereits deutlich weiter voran geschritten.

Alle eingestellten Temperaturen zeigen einen Verlauf zu einem Grenzwert, was in Abbildung 6-21 gut zu erkennen ist. Hier werden diese Grenzwerte sehr gut sichtbar und verdeutlichen die Notwendigkeit von höheren Temperaturen.

Folglich wird zur Untersuchung der Regenerationsdauer eine Temperatur von 300 °C gewählt. Bei dieser Temperatur werden die höchsten Desorptionswerte gemessen, ohne dass dabei eine Beschädigung der Zeolithstruktur zu erwarten ist. Zur Identifizierung der Mindestregenerationsdauer wird jede Substanzprobe nach vollständiger Ammoniakbegasung zehn Stunden bei 300 °C ausgeheizt. In Tabelle 6-22 sind die prozentualen Masseverluste nach definierten Zeiten angegeben, wobei der Masseverlust am Ende der zehn Stunden den Basiswert und somit 100 % darstellt. Die angegebene Zeitdauer beinhaltet auch die Aufheizphase. Exemplarisch ist dies in Abbildung 6-22 für die 0,15 M Probe dargestellt, wobei hier gut zu erkennen ist, dass die Aufheizphase 24 Minuten beträgt. Diese ist insbesondere für die spätere praktische Anwendung von großer Bedeutung, da hier auch die Ausheizphase bereits zum Regenerierungszyklus zu zählen ist.

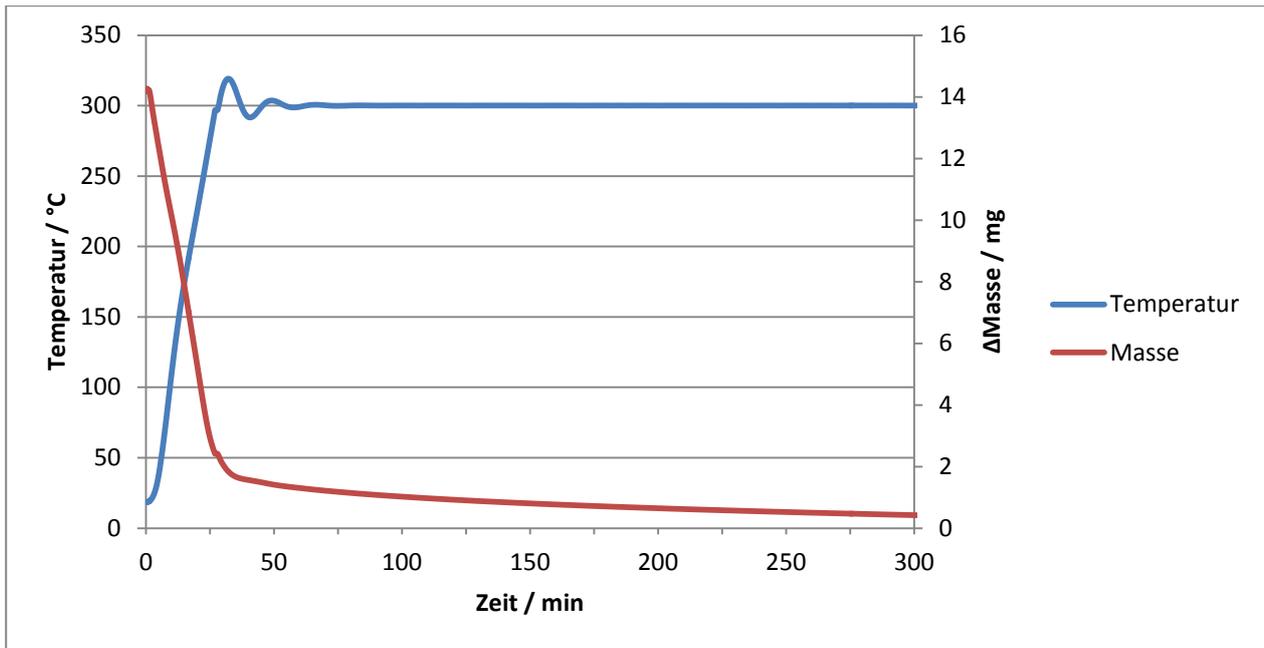


Abbildung 6-22: Ausheizen bei 300 °C der mit NH₃ beladenen 0,15 M Probe.

Tabelle 6-22: Desorptionsergebnisse des Ausheizens bei 300 °C in Abhängigkeit von der Heizdauer, angegeben in % der Gesamtdesorption.

Probe	60 min / %	90 min / %	120 min / %	150 min / %	180 min / %
Reinsubstanz	93,8	95,8	96,9	97,6	98,1
0,01 M	94,0	96,1	97,2	97,8	98,3
0,10 M	94,2	96,2	97,2	97,8	98,2
0,15 M	93,6	95,1	95,9	96,6	97,1
0,20 M	93,7	95,3	96,2	96,8	97,3
0,25 M	94,9	96,5	97,3	97,9	98,2
0,50 M	82,9	85,6	87,5	89,0	90,2
0,15 M 2x	91,3	93,2	94,5	95,3	96,0
0,15 M 3x	86,6	88,9	90,5	91,7	92,8

Die gemessenen Daten zeigen klar, dass bereits nach 24 Minuten schon 86 % des Ammoniaks desorbiert werden. Innerhalb von zwei Stunden entgasen sogar bis zu 97 % der gesamten aufgenommenen Ammoniakmenge. Dies ist bemerkenswert, da mit diesem System nun nicht mehr bloß Langzeit-, sondern auch Kurzzeitspeicher realisiert werden können. Die hohe Desorptionsgeschwindigkeit bei 300 °C sorgt für eine schnellere Regeneration. Bereits nach der ersten Messung bei 60 Minuten haben fast alle Substanzen über 90 % des adsorbierten Ammoniaks wieder abgegeben. Im Vergleich mit dem zuvor durchgeführten Stufenausheizen ist dies eine deutliche Steigerung. Bei der letzten Messung (180 Minuten) sind es sogar schon über 98 %. Auch der mit 0,15 M Salzsäure behandelte Zeolith 5A, welcher im Vorfeld die höchste Energiedichte aufwies, zeigt

mit 97,3 % desorbierten Ammoniak nach 180 Minuten ebenfalls hohe Werte. Insgesamt lässt sich aber kein klarer Trend in Bezug auf die Materialeigenschaften erkennen. Lediglich die unerwartet hohen Werte zeigen, dass im weiteren Verlauf der Ausheizphase kaum noch Gas entweicht und längere Ausheizperioden in der Praxis unnötig sind.

Allerdings sind die vergleichsweise niedrigen Werte der Substanzen auffällig, deren Kristallinität kaum noch vorhanden ist. Beispielsweise ist nach drei Stunden Ausheizen der 0,5 M-Probe nicht nur relativ sondern auch absolut deutlich weniger Ammoniak desorbiert, als beim unbehandelten Zeolith. Solange die Kristallinität anhand des XRDs ausreichend nachgewiesen werden kann, ist dieser Trend nicht zu beobachten.

Zyklusmessung

Zur Bestätigung dieser kurzen Regenerierungszeiten wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit eine Zyklusanalyse durchgeführt. Hierfür wird an der TG-Apparatur ein kompletter Zyklus des Zeolith/Ammoniak-Systems gemessen. Dabei wird der Zeolith zunächst ausgeheizt, danach vollständig begast und zuletzt abermals drei Stunden bei 300 °C ausgeheizt. Die Massen vor und nach dem Begasen sind bei dieser Messung von größtem Interesse. Diese Messwerte sollen zeigen, dass dieses System in kürzester Zeit begast und wieder komplett regeneriert werden kann. Dieser Umstand würde einen Einsatz dieses Systems auch im Kurzzeitspeichersektor befürworten. Zudem würde diese Eigenschaft die Flexibilität des Systems verbessern und in der Praxis vielseitig einsetzbar machen.

Zur besseren Veranschaulichung der erhaltenen Ergebnisse (s. Tabelle 6-23) wird die Masse nach dem ersten Ausheizen gleich Null gesetzt und somit als Vergleichswert behandelt. Alle weiteren Werte sind als Massendifferenzen zu sehen. Exemplarisch ist dies in Abbildung 6-23 für die 0,15 M Probe gezeigt.

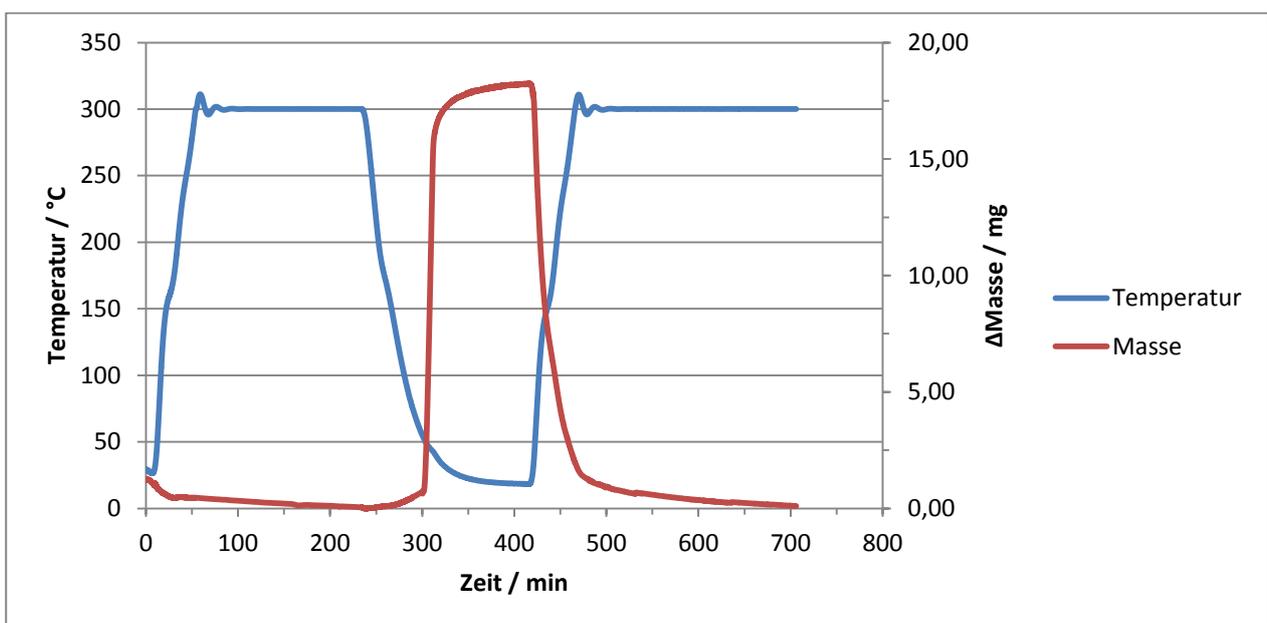


Abbildung 6-23: Zyklusmessung der der 0,15 M Probe, bestehend aus einem Adsorptions- und einem Desorptionsvorgang.

Tabelle 6-23: Ergebnisse der Zyklusmessungen bei 100 mg Substanzprobe.

Probe	$\Delta m_{\text{Begasung}} / \text{mg}$	$\Delta m_{\text{2.Ausheizen}} / \text{mg}$
Reinsubstanz	15,78	-0,01
0,01 M	20,30	-0,01
0,10 M	17,80	0,00
0,15 M	18,19	0,07
0,20 M	14,13	0,13
0,25 M	11,61	-0,20
0,50 M	2,11	0,24
0,15 M 2x	9,04	0,12
0,15 M 3x	4,00	-0,27

Die Zyklusmessung zeigt deutlich, dass der untersuchte Zeolith innerhalb von drei Stunden nahezu vollständig regeneriert werden kann. Nur geringe Mengen des Ammoniaks verbleiben im System. Bei vier Messungen nimmt die Masse im Verlauf des Zyklus sogar ab. Verglichen mit der Aufnahmemenge kann von einer vollständigen Regenerierung nach nur drei Stunden gesprochen werden. Folglich ist der Zyklus als reversibel anzusehen und erfüllt nachweislich alle Kriterien eines regenerativen Wärmespeichers, wodurch die Regenerationsfähigkeit der Substanzprobe mit der höchsten gemessenen Energiedichte, die 0,15 M Probe, bestätigt werden kann.

Dabei untermauert gerade die Unabhängigkeit aller Messungen - und dennoch mit dem gleichen Ergebnis - die daraus resultierenden Erkenntnisse.

All diese Untersuchungen sind ausschließlich mit einer Veränderung der Temperatur durchgeführt worden. Ein weiterer zu betrachtender Parameter ist der Umgebungsdruck. Durch eine Verringerung des Umgebungsdrucks soll die Regenerationstemperatur weiter verringert werden. Für diese Untersuchung wird der mit 0,15 M Salzsäure behandelte Zeolith 5A verwendet. Die zu variierenden Parameter sind Zeit, Umgebungsdruck und Ausheiztemperatur.

Regenerationsanalyse mittels Temperatur- und Druckvariation

Die Ergebnisse der parametervariierten Regenerierungsuntersuchung sind in den Tabelle 6-24, Tabelle 6-25 und Tabelle 6-26 dargestellt. Dabei wird zwischen den einzelnen Regenerationszeiten (eins, zwei, und vier Stunden) unterschieden. Im Folgenden beziehen sich die 100 % auf eine vollständige Desorption. Die Prozentwerte geben direkt den Anteil des desorbierten Ammoniakanteils (der maximal aufgenommenen Menge) an und können daher direkt mit den bisher erzielten Resultaten verglichen werden.

Tabelle 6-24: Ergebnisse der Regenerationsmessung bei einer Regenerationszeit von einer Stunde.

Druck /mbar	20 °C / %	50 °C / %	100 °C / %	150 °C / %	200 °C / %
10	9,6	18,7	43,0	69,8	78,3
300	4,1	16,3	34,3	55,5	65,7
500	2,2	14,5	29,0	50,4	61,8

Tabelle 6-25: Ergebnisse der Regenerationsmessung bei einer Regenerationszeit von zwei Stunden.

Druck /mbar	20 °C / %	50 °C / %	100 °C / %	150 °C / %	200 °C / %
10	13,6	31,7	62,0	72,2	83,5
300	4,0	22,6	45,1	61,8	77,9
500	0,9	15,8	38,1	58,8	67,3

Tabelle 6-26: Ergebnisse der Regenerationsmessung bei einer Regenerationszeit von vier Stunden.

Druck /mbar	20 °C / %	50 °C / %	100 °C / %	150 °C / %	200 °C / %
10	17,8	36,0	66,8	80,0	97,2
300	4,1	25,7	46,6	69,6	83,3
500	3,2	15,9	45,6	65,0	72,1

Durch die Erhöhung der Temperatur wird die Desorption des Ammoniaks verbessert. Aufgrund dessen ist eine verbesserte, bzw. schnellere Regeneration festzustellen. Erstaunlich sind allerdings die Werte der vierstündigen Regenerierung. Bereits bei einer Temperatur von 200 °C kann ein Wert von über 97 % erreicht werden, was einer nahezu vollständigen Regenerierung entspricht. Dies sind 100 °C weniger als die bisherige Regenerationstemperatur (ohne Verwendung von Unterdruck). Folglich wird die Verwendung eines Unterdrucks für den späteren praktischen Einsatz empfohlen. Zudem kann ein Unterdruck von 10 mbar in der Praxis einfach realisiert werden.

6.3.3. Zusammenfassung zum Zeolith/Ammoniak-System

In der Versuchsreihe des Zeolith/Ammoniak-Systems konnten viele Erkenntnisse gewonnen und eine neue Methode zur Wärmespeicherung entwickelt werden. So stellte sich schnell heraus, dass die Anzahl der aktiven Zentren essentiell ist und maßgeblich die Energiedichte im Speichermedium beeinflusst. Um die Anzahl der aktiven Zentren zu erhöhen, genügte es nicht den Ionentausch des Zeoliths basisch via Ammoniumhydroxidlösung durchzuführen, sondern dies musste mit Salzsäure geschehen. In den folgenden Experimenten, in denen die geeignete Konzentration der Salzsäure gefunden werden sollte, erwies sich eine 0,15 M HCl-Lösung als optimal für den Ionentausch. Während höhere Konzentrationen aufgrund eines zu zahlreichen Austauschs von Ca^{2+} -Ionen schädlich für die

Stabilität des Zeolithen sind und dadurch nachweislich zu dessen Zerfall führen, werden bei einer zu geringen Salzsäurekonzentration dem Zeolith nicht genügend Wasserstoffionen für die Neutralisationsreaktion mit Ammoniak zur Verfügung gestellt. Weitere Untersuchungen mit Hilfe von XRD-, REM-, EDX- und BET- und TG-Analysengeräte zeigen klar, warum die 0,15 M-Probe das Optimum zur Energiespeicherung mit Ammoniak darstellt. Bei dieser Probe wurden bereits ausreichend Na^+ - gegen H^+ -Ionen ausgetauscht, wodurch aktive Zentren geschaffen wurden. Der Austausch an Ca^{2+} -Ionen ist hier hingegen vernachlässigbar gering, was sich positiv auf die Stabilität des Zeoliths auswirkt. So konnte im XRD keine nennenswerte Veränderung der Kristallinität festgestellt werden. Auch die REM-Aufnahmen zeigen ein intaktes Strukturgerüst. Die gemessene BET-Oberfläche von $537 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ist ebenfalls hoch und ermöglicht eine schnellere Ammoniakaufnahme gegenüber Substanzen mit geringerer Oberfläche. In den TG-Messungen zeigte sich, wieso die 0,15 M-Probe die größte Energiedichte in Höhe von 312 kWh m^{-3} aufweist. In mehreren Messungen wurden bei ihr die höchsten Ammoniakaufnahmekapazitäten gemessen, was zweifelsohne auf die hohe Anzahl an Wasserstoffionen im System, sowie dessen intakter Struktur zurückzuführen ist. Eine weitere Verbesserung dieser Parameter konnte durch einen mehrfachen Ionentausch bei dieser Salzsäurekonzentration allerdings nicht erreicht werden. Zuletzt musste noch die Reversibilität des Zeolith/Ammoniak-Systems überprüft werden. Auch hierfür wurde die TG-Analyse verwendet. Sie zeigte im Rahmen einer Zyklusmessung, in der ein kompletter Adsorptions- und Desorptionsprozess durchlaufen wird, eine vollständige Regeneration des beladenen Zeolithen nach nur 3 Stunden bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Darüber hinaus wurde auch eine Reduzierung der Ausheiztemperatur mittels Unterdrucks beobachtet. Mit dessen Hilfe kann bereits bei $200 \text{ }^\circ\text{C}$ eine nahezu vollständige Desorption erreicht werden.

In dieser Arbeit wurden mehrere Methoden zur Wärmespeicherung beleuchtet und auf ihre praktische Verwendung überprüft. Beide Varianten, die flüssigen Salze und das Zeolith/Ammoniak-System, konnten dabei eine Reversibilität aufweisen. Allerdings gibt es zwischen beiden Systemen Unterschiede in Bezug auf die Vollständigkeit der Regeneration. Während bei den flüssigen Salzen maximal 83 % der eingesetzten Base wiedergewonnen werden konnte, was einen negativen Effekt auf die maximal erreichbare Energiedichte hat, ist die vollständige Trennung von Zeolith und Ammoniak nachweislich gegeben. Hier lassen sich nicht nur hohe Kapazitäten für die Verwendung als Wärmespeicher feststellen, vielmehr kann hier zweifelsfrei auch die Trennung dieser beiden Komponenten erzielt werden. Selbst mehrere Lade- und Entladezyklen (s. Abbildung 6-6) haben keinen Einfluss auf die Speicherkapazität, die entstehende Wärmemenge oder die Trennung der beiden Komponenten. Dies bedeutet, dass eine Langzeitstabilität des Zeolith/Ammoniak-Systems nachgewiesen werden konnte. Flüssige Salze haben neben der höheren erreichbaren Energiedichte einen weiteren großen Vorteil gegenüber dem Zeolith/Ammoniak-System, da es seine gespeicherte Energie in einer deutlich kürzeren

Zeit freisetzen kann. Aus diesem Grund ist ein Wärmespeicher auf der Basis dieser Salze primär für Prozesse geeignet, in denen kurzzeitig viel Energie zur Verfügung stehen muss. Das Zeolith/Ammoniak-System hingegen hat durch eine einfache und schnelle Regeneration sowie die höhere thermische Belastbarkeit die für einen Wärmespeicher wichtigeren Faktoren als Vorteil. Durch diese Eigenschaften ist das System vielseitig einsetzbar und kann je nach Größe und Betrieb nicht nur als Langzeit- sondern auch als Kurzzeitspeicher eingesetzt werden. Aus diesem Grund wird der mit 0,15 M Salzsäure behandelte Zeolith 5A, der von den modifizierten Zeolithen die höchste Kapazität für die zu speichernde Energie aufweist und gleichzeitig sehr gut regenerierbar ist, für die praktische Anwendung als Speichermedium empfohlen. Dieser Zeolith dient im Folgenden als Speichermedium für die theoretische Auslegung eines Wärmespeichers.

6.4. Modellierung eines Wärmespeichers auf Zeolith/Ammoniak-Basis

Angesichts der vielseitigen Erkenntnisse aller vorangegangenen Experimente und Analysen kann im Folgenden die praktische Umsetzung eines Zeolith/Ammoniak-Wärmespeichers näher untersucht werden. Zunächst wird ein Modell definiert, welches die optimale Nutzung des Wärmespeichers beinhaltet. Das Fließbild des Modells ist in Abbildung 6-24 dargestellt. Es zeigt beide Phasen der Wärmespeicherung (Lade- und Entladephase) sowie den Kreislauf des Ammoniaks, wobei die Abwärme eines BHKWs (ca. 540 °C) gespeichert werden soll.

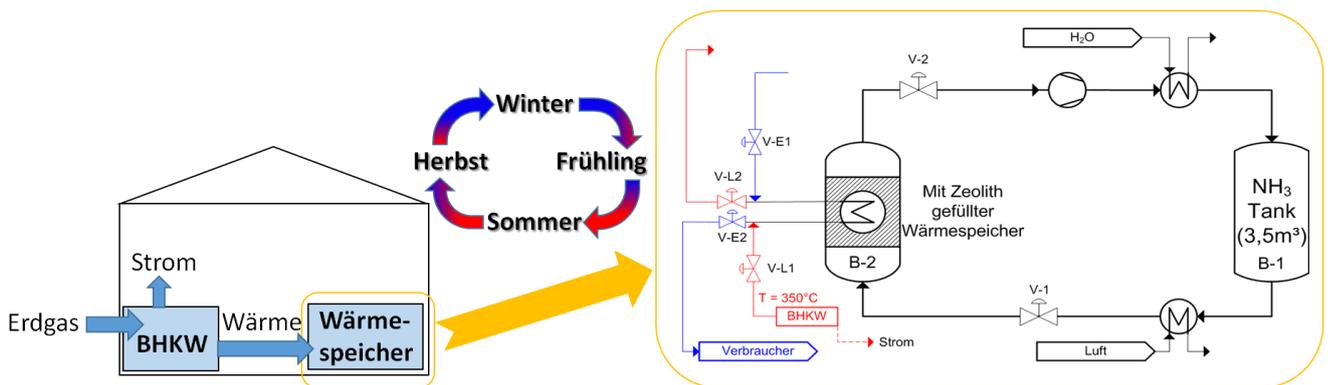


Abbildung 6-24: Modell eines Wärmespeichers auf Zeolith/Ammoniak-Basis, wobei die Abwärme eines BHKWs gespeichert werden soll.

Zu einem besseren Verständnis dieses Fließbildes muss es differenziert betrachtet werden. Zunächst gibt es einen Pufferbehälter B-1, der mit flüssigem Ammoniak gefüllt ist. Hinzu kommt ein weiterer isolierter Behälter B-2, dem eigentlichen Kernstück des Wärmespeichers, welcher mit dem bereits beschriebenen Zeolith (Zeolith 5A mit 0,15 M HCl behandelt) gefüllt ist. Diese beiden Behälter sind durch Rohrleitungen miteinander verbunden. Mehrere Ventile, drei Wärmetauscher und ein Verdichter werden für den Gesamtprozess ebenfalls benötigt. Weiterhin ist der Zeolith-Behälter an zwei Wärmekreisläufe angeschlossen. Einer dient der Versorgung des Verbrauchersystems (in Abbildung 6-24 blau dargestellt), während ein weiterer die zu speichernde Wärmeenergie mit Hilfe eines Wärmemediums (in Abbildung 6-24 rot dargestellt) transportiert. Die Nutzung des Wärmespeichers wird in zwei Abschnitte unterteilt: Den Lade- und den Entladevorgang.

Ladephase

In dieser Phase wird überschüssige Energie (Sommerbetrieb) in das System gebracht und darin gespeichert. Um dies zu erreichen, wird das heiße Medium zum Wärmespeicher des mit Ammoniak beladenen Zeoliths gefördert. Durch die Wärmeübertragung des heißen Mediums auf den Zeolith wird der im Zeolith befindliche Ammoniak ausgetrieben. Gleiches könnte auch mit einem Heizelement, bzw.

einer Heizpatrone erreicht werden. Hier wird statt eines Wärmemediums Strom als Energieträger eingesetzt. Anschließend wird das Ammoniak mit einem Verdichter verflüssigt, mit einem Wärmeüberträger gekühlt und in einen Vorratsbehälter überführt. Zurück bleibt der trockene, unbeladene Zeolith. Folglich ist dieser Zustand verallgemeinert als vollständig geladener Speicher zu bezeichnen.



Entladephase

Für eine Entladung, bzw. einer Freisetzung der gespeicherten Energie (Winterbetrieb) wird das Ventil zwischen dem Ammoniakbehälter und dem Zeolith-Wärmespeicher geöffnet und das flüssige Gas entspannt. Ammoniak, der nach dem Durchströmen eines Wärmeüberträgers gasförmig ist, gelangt durch eine Düse von unten über den Behälterboden B-2 zum darüber liegenden Zeolith, wo er sich an den sauren Zentren festsetzt. Die dabei frei werdende Energie kann über einen Wärmeüberträger an einen Verbraucher (z.B. Zentralheizung) abgegeben werden. Wenn alle sauren Zentren mit Ammoniak belegt sind und keine weitere Energie mehr frei wird, kann von einem komplett entladenen Speicher gesprochen werden.

Zwischen diesen beiden Phasen kann das hier konzipierte Wärmespeichersystem, je nach Bedarf, hin und her schalten. Wenn zwischenzeitlich weder Energie eingespeichert werden soll, noch Energie von einem Verbraucher benötigt wird, sind alle Ventile geschlossen. Dieser Wärmespeicher ist absolut flexibel und bedarf innerhalb des "Lagerzeitraums" der gespeicherten Energie keinerlei zusätzlicher Aufwendung. Zudem kann auch ein entladener Zustand wochenlang beibehalten werden, wenn keine Energie für die Speicherung zur Verfügung steht.

Da dieses System vielseitig einsetzbar und dennoch einfach gebaut ist, kann es nachfolgend in verschiedenen Szenarien ausgelegt werden. Hierbei kommen verschiedene Ideen und Gedankenexperimente zum Einsatz, die an gegebener Stelle näher erläutert werden. Sie spiegeln die flexible Verwendbarkeit dieses Wärmespeichers nochmals wider.



6.5. Auslegung des Wärmespeichers

Vor der eigentlichen Auslegung des Wärmespeichers muss der Bilanzraum festgelegt werden. Dazu gehören u.a. die Haushaltsgröße und der jährliche Energieverbrauch. Für eine möglichst realistische Analyse werden die Haushalts- und Energieverbrauchsdaten des Zensus 2013 des Statistischen Bundesamtes als Datenquelle herangezogen [Zen2013]. Tabelle 6-27 zeigt die den Haushalt betreffenden Daten und Tabelle 6-28 stellt die Werte zum Energieverbrauch dar.

Tabelle 6-27: Personendaten der Bundesrepublik Deutschland.

Haushalte in Deutschland	39.933.000
Personen je Haushalt	1,997
Wohnfläche je Haushalt / m ²	90

Tabelle 6-28: Energiedaten der Bundesrepublik Deutschland.

Genutzte Energie aller Haushalte / GWh	678.000
Strom / GWh	115.000 (17%)
Gesamte Wärme / GWh	563.000
Raumwärme / GWh	476.000
Warmwasser / GWh	87.000 (15%)

Aus der Anzahl der Haushalte aus Tabelle 6-27 und den Energiewerten aus Tabelle 6-28 lassen sich nun die für die Auslegung relevanten Daten, wie beispielsweise den Grundenergiebedarf je Haushalt, berechnen.

Die durchschnittlich benötigte Energie pro Haushalt und Jahr errechnet sich aus

$$\text{Energieverbrauch je Haushalt und Jahr} = \frac{678.000 \text{ GWh}}{39.933.000 \text{ Haushalte}} = 17 \text{ MWh a}^{-1}$$

Auch die durchschnittlichen Wärme- bzw. Strommengen pro Haushalt lassen sich analog bestimmen. Somit ergeben sich die in Tabelle 6-29 gezeigten Werte.

Tabelle 6-29: Energiedaten eines durchschnittlichen deutschen Haushalts pro Jahr.

Benötigte Energie pro Haushalt / kWh	16.978
Strom / kWh	2.855
Wärme / kWh	14.098
Raumwärme / kWh	11.919
Warmwasser / kWh	2.179

All diese Werte beziehen sich auf ein Kalenderjahr und werden im Folgenden bei der Auslegung des Wärmespeichers in vier verschiedenen Szenarien verwendet. Zu den vier betrachteten Szenarien gehören nicht nur die Möglichkeiten der Nutzung als Kurzzeit- oder Langzeitwärmespeicher, sondern es befinden sich auch zwei unterschiedliche Möglichkeiten zum Betreiben der Anlage als Hybridspeicher darunter. Die genaue Erklärung sowie das benötigte Volumen als Wärmespeicher werden in der Beschreibung der einzelnen Szenarien exemplifiziert.

Nach der Festlegung der Haushaltsgröße und des Energieverbrauchs müssen für die Betrachtung der verschiedenen Szenarien weitere Parameter festgelegt werden. Dabei handelt es sich unter anderem um Zeitspannen für Lade und Entladephasen sowie die Kennzahlen eines handelsüblichen Blockheizkraftwerks. So ist in Tabelle 6-30 die Aufteilung der Monate in vier Phasen dargestellt. Dabei kann generell davon ausgegangen werden, dass in den Sommermonaten (Phase I) weniger Wärmeenergie benötigt wird als im Winter (Phase IV). Die Übergangsmo-nate aus Frühling und Herbst sind aufgeteilt in die wärmeren (Phase II) oder kühleren Monate (Phase III). Der Tabelle kann auch die Anzahl der Tage der einzelnen Phasen entnommen werden.

Tabelle 6-30: Aufteilung eines Jahres in vier Phasen.

Phase	inbegriffene Monate	Anzahl der Tage
Phase I	Mai, Juni, Juli, August	123
Phase II	April, September	60
Phase III	März, Oktober	62
Phase IV	Januar, Februar, November, Dezember	120

Für die weitere Auslegung ist die Festlegung der Tages- und Nachtzeiten wichtig. Zur besseren Berechnung der Ladephasen werden eine Tagesperiode von 16 Stunden und eine Nachtdauer von 8 Stunden festgelegt.

Weiterhin wird angenommen, dass die Energie für das Warmwasser ausschließlich von der BHKW-Anlage produziert wird. Dies ist selbst dann der Fall, wenn die BHKW-Anlage ansonsten keinerlei Energie für die Raumerwärmung oder zur Speicherung bereitstellen muss, wie es im Sommerbetrieb oftmals der Fall ist.

Als Kennzahlen einer handelsüblichen BHKW-Anlage werden Daten der Firma Proenvis verwendet. Ihren Angaben zur Folge hat der Motor der BHKW-Anlage einen Wirkungsgrad von 90 %. Die verbliebenen 10 % der durch Erdgas eingesetzten Energie sind als Verlust anzusehen. Dabei liegt der Anteil des produzierten Stroms bei einem Drittel und der der thermischen Energie bei zwei Dritteln der insgesamt umgewandelten Energie.

Essentiell für die Berechnung des benötigten Speichervolumens des jeweiligen Szenarios ist die Speicherkapazität des verwendeten Speichermaterials. Das in dieser Forschungsarbeit präferierte

Zeolith/Ammoniak-System liefert dabei eine Speicherkapazität von 312 kWh m^{-3} . Diese wurde bereits in Kapitel 6.3.1 bestimmt und wird fortan für die Auslegung verwendet.

In allen vier Szenarien wird durch die BHKW-Anlage nicht nur Wärme, sondern auch Strom produziert und zwar mehr als zur Eigenversorgung des Haushalts notwendig wäre. Um im weiteren Verlauf die ins Netz eingespeiste Strommenge und die damit erzielten Einnahmen zu berechnen, wird ein einheitlicher Strompreis von der Leipziger Strombörse in Höhe von 3,210 €-cent pro kWh angenommen [EEX2015]. Die vom Haushalt benötigte Strommenge von 2.855 kWh pro Jahr wurde bereits in Tabelle 6-29 angegeben. Die Annahmen für die Betrachtung der verschiedenen Szenarien sind in Tabelle 6-31 zusammengefasst.

Tabelle 6-31: Weitere für die Auslegung des Wärmespeichers wichtige Parameter.

Dauer des Tages	16 Stunden
Dauer der Nacht	8 Stunden
Kennzahlen der BHKW-Anlage	60 % Wärme 30 % Strom 10 % Verlust
Durchschnittliche Tagesenergie für Raumwärme / kWh	32,66
Speicherkapazität / kWh m^{-3}	312,17
Strompreis der Leipziger Strombörse / €-cent kWh^{-1}	3,210

Durch die getroffenen Annahmen können nun die verschiedenen Szenarien zum Betreiben des Wärmespeichers beschrieben und berechnet werden. Die hier beschriebenen Daten dienen dabei als Grundlage.

6.5.1. Szenario 1 - Langzeitwärmespeicher

Die erste Möglichkeit zum Betreiben eines Wärmespeichers ist der Langzeitwärmespeicher. Dies ist die naheliegende Variante. Hierbei wird davon ausgegangen, dass kontinuierlich jeden Tag im Jahr das Blockheizkraftwerk auf einer gleichbleibenden, optimalen Leistung betrieben wird. Das bedeutet, dass jeden Tag die gleiche Menge Strom und thermische Energie produziert wird. In der Sommerzeit (Phase I) wird diese Wärmeenergie komplett gespeichert. Im Winter (Phase IV) wird die Energie dann zusätzlich aus dem Speicher entnommen. Weiterhin wird davon ausgegangen, dass nachts die produzierte Wärmemenge komplett in den Speicher fließt. Im Folgenden wird erläutert, welcher Anteil der Wärmeenergie für den Verbrauch und den Speicher verwendet wird. Tabelle 6-32 zeigt die Unterteilungen in die Tag- und Nachtphasen. Aus diesen Annahmen folgt, dass die benötigte Energiemenge von den warmen Monaten hin zu den kalten Monaten immer weiter ansteigt. Die Steigerungsraten werden als linear angenommen.

Annahmen für die Gesamtbilanz:

- Phase I = Speicherung
- Phase II = 1/3 Verbrauch, 2/3 Speicherung
- Phase III = 2/3 Verbrauch, 1/3 Speicherung
- Phase IV = komplett Verbrauch und Speichernutzung
- Nachts geht die produzierte Energiemenge komplett in den Speicher

Tabelle 6-32: Annahmen des ersten Szenarios.

Phase	Tag	Nacht	gesamt
Phase I	Speicherung	Speicherung	Speicherung
Phase II	1/2 Verbrauch, 1/2 Speicher	Speicherung	1/3 Verbrauch, 2/3 Speicherung
Phase III	Verbrauch	Speicherung	2/3 Verbrauch, 1/3 Speicherung
Phase IV	Verbrauch und Speichernutzung	Speicherung	Verbrauch und Speichernutzung

Nach diesen Definitionen können nun die jeweiligen Energiemengen der einzelnen Phasen berechnet werden. Hierfür wird die vom Statistischen Bundesamt ermittelte durchschnittlich benötigte Wärmemenge pro Haushalt (ohne Warmwasser) von 11.919 kWh anteilig auf die Phasen verteilt. Hierbei spielt nur die Anzahl der Tage einer jeden Phase eine Rolle. So ergibt sich beispielsweise für Phase I:

$$E(\text{Phase I}) = \frac{E_{\text{gesamt}} \times \text{Anzahl der Tage von Phase I}}{\text{Anzahl der Tage im Jahr}} = \frac{11.919 \text{ kWh} \times 123 \text{ d}}{365 \text{ d}} = 4.017 \text{ kWh}$$

Mit der so berechneten Energie jeder Phase kann nun die mögliche zu speichernde Energie berechnet werden. Hierfür wird die zur Verfügung stehende Energie mit dem Speicheranteil verrechnet:

$$E(\text{Speicher}) = E(\text{Phase I}) \times \text{Speicheranteil} = 4.017 \text{ kWh} \times 100 \% = 4.017 \text{ kWh}$$

Analog werden die anderen Phasen berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6-33 zusammengefasst.

Tabelle 6-33: Energien der einzelnen Phasen im ersten Szenario.

Phase	Insgesamt produzierte Energiemenge / kWh	Anteil der zu speichernden Energie / %	Insgesamt zu speichernde Energiemenge / kWh
Phase I	4.017	100	4.017
Phase II	1.959	66,67	1.306
Phase III	2.025	33,33	675
Phase IV	3.919	0	0

Der letzten Spalte von Tabelle 6-33 sind alle Speichermengen zu entnehmen. Hieraus kann die gesamte zu speichernde Energiemenge pro Jahr berechnet werden:

$$E(\text{Speicher, gesamt}) = 4.017 \text{ kWh} + 1.306 \text{ kWh} + 675 \text{ kWh} = 5.998 \text{ kWh}$$

Mit Hilfe der nun bestimmten Speichermenge und der im Vorfeld ermittelten Speicherkapazität von $312,17 \text{ kWh m}^{-3}$ wird im nächsten Schritt das voraussichtliche Volumen des Wärmespeichers ermittelt:

$$V(\text{Speicher}) = \frac{E(\text{Speicher, gesamt})}{\text{Speicherkapazität}} = \frac{5.998 \text{ kWh}}{312,17 \text{ kWh/m}^3} = 19,21 \text{ m}^3$$

Das berechnete Wärmespeichervolumen von $19,21 \text{ m}^3$ ist rund 2,5 Mal so groß wie ein herkömmlicher Heizöltank von rund 8 m^3 . Er hat die beispielhafte Kantenlängen $3,08 \text{ m} \times 3,12 \text{ m} \times 2,00 \text{ m}$ und würde somit einen kleinen Raum mit rund 10 m^2 Abstellfläche komplett ausfüllen.

Neben der Größe des Speichervolumens ist die für dieses Szenario benötigte Mindestleistung des BHKWs von entscheidender Bedeutung. Um sie zu bestimmen, muss zunächst die stündliche Energiemenge, also die thermische Leistung, die durchschnittlich jede Stunde von dem BHKW bereitgestellt werden muss, berechnet werden. Hierfür wird die gesamte, jährlich benötigte Wärmenergie, 14.101 kWh , mit der Anzahl der Stunden im Jahr ins Verhältnis gesetzt.

$$P (\text{Stunde}) = \frac{E_{\text{gesamt}}}{\text{Stunden im Jahr}} = \frac{14.101 \text{ kWh/a}}{365 \text{ d/a} \times 24 \text{ h/d}} = 1,61 \text{ kW}$$

Aus der nun bekannten stündlichen Wärmemenge, welche vom Blockheizkraftwerk zur Verfügung gestellt werden muss, wird im nächsten Schritt die Mindestleistung P des BHKWs bestimmt. Hierfür wird sich auch dem bekannten Anteil der thermischen Energie an der Energieumwandlung bedient. Dieser beträgt 60 %.

$$P (\text{BHKW}) = \frac{P (\text{Stunde})}{\text{Anteil der Wärmeproduktion}} = \frac{1,61 \text{ kW}}{60 \%} = 2,68 \text{ kW}$$

Da das BHKW neben Wärme auch Strom produziert, muss auch der Strom im Folgenden berücksichtigt werden. Zur Berechnung der jährlich erzeugten Strommenge wird die jährlich aufzubringende Wärmeenergie als Basiswert genommen und mit den Anteilen aus Strom- und Wärmeproduktion verrechnet. Die verwendeten Werte hierfür sind dem vorangegangenen Kapitel 6.5 zu entnehmen.

$$\begin{aligned} E (\text{Strom, Produktion}) &= \text{Wärmemenge} \times \frac{\text{Anteil der Stromproduktion}}{\text{Anteil der Wärmeproduktion}} \\ &= 14.101 \text{ kWh} \times \frac{30 \%}{60 \%} \\ &= 7.051 \text{ kWh} \end{aligned}$$

Aus der produzierten Gesamtstrommenge kann mit dem bekannten durchschnittlichen Jahresverbrauchs eines Haushalts, in Höhe von 2.855 kWh, die überschüssige Strommenge berechnet werden. Sie kann ins Stromnetz eingespeist und somit verkauft werden.

$$\begin{aligned} E (\text{Stromnetz}) &= E (\text{Strom, Produktion}) - E (\text{Strom, Bedarf}) \\ &= 7.051 \text{ kWh} - 2.855 \text{ kWh} \\ &= 4.196 \text{ kWh} \end{aligned}$$

Da nun die vom BHKW ins Stromnetz eingespeiste Energiemenge bekannt ist, kann zuletzt noch die Vergütung für den eingespeisten Strom berechnet werden:

$$\begin{aligned} \text{Einnahmen pro Jahr} &= E (\text{Stromnetz}) \times \text{Strompreis} = 4.196 \text{ kWh} \times 3,21 \frac{\text{€-cent}}{\text{kWh}} \\ &= 134,69 \text{ €} \end{aligned}$$

Somit bleibt als Fazit für Szenario 1 zu sagen, dass zur Gewährleistung der Jahresenergie bei einem kontinuierlichen Betriebs des Blockheizkraftwerks, dieses mit einer geringen Leistung betrieben werden kann. Allerdings ist hierfür ein Speichervolumen von etwa 19 m³ notwendig. Der zusätzlich produzierte Strom deckt den Jahresbedarf an Strom und der Überschuss kann verkauft werden.

6.5.2. Szenario 2 - Kurzzeitwärmespeicher

Die zweite Möglichkeit zum Betreiben eines Wärmespeichers beschreibt einen Kurzzeitwärmespeicher, was auf Grund der nachgewiesenen kurzen Regenerationsdauer des Wärmespeichers ebenfalls naheliegend ist. Dabei wird von einer "Sommerpause" ausgegangen. Damit ist gemeint, dass im Sommer vom Blockheizkraftwerk keine Energie zur Raumwärme produziert wird, die verbraucht oder gespeichert werden kann. Lediglich die Energie für das Warmwasser wird im Sommer vom BHKW zur Verfügung gestellt. Auch in den Übergangsphasen wird keinerlei Energie gespeichert, sondern lediglich der Grundverbrauch abgedeckt. Allerdings steigt der Bedarf an Energie für Raumwärme, bedingt durch die Abnahme der Außentemperatur, im Verlauf der Phasen immer weiter an. Folglich wird dieser Wärmespeicher hauptsächlich in der Winterperiode (Phase IV) genutzt. Hierbei läuft das Blockheizkraftwerk Tag und Nacht auf optimaler Last. Da jedoch nachts kaum Energie benötigt wird, fließt diese Energie in den Wärmespeicher und kann Leistungsspitzen des nächsten Tages puffern. Dem liegt die Annahme zu Grunde, dass 90 % der nächtlichen Energieproduktion gespeichert werden kann. Der folgenden Aufstellung und der Tabelle 6-34 sind sämtliche Annahmen in Bezug auf die einzelnen Phasen zu entnehmen. Zudem zeigt Tabelle 6-34 die Unterteilungen in die Tag- und Nachtphasen. Der Anstieg des Tagesverbrauchs im Verlauf der einzelnen Phasen wird als linear angenommen.

Annahmen für die Gesamtbilanz:

- Phase I = keine Speicherung, nur Warmwasser
- Phase II = keine Speicherung, Warmwasser + 1/3 der Tagesenergie als Verbrauch
- Phase III = keine Speicherung, Warmwasser + 2/3 der Tagesenergie als Verbrauch
- Phase IV = kompletter restlicher Jahresenergieverbrauch inkl. Speichernutzung; Speicherung nur nachts - 90%.

Tabelle 6-34: Annahmen für die einzelnen Phasen des zweiten Szenario.

Phase	Tag	Nacht	gesamt
Phase I	-	-	Warmwasser
Phase II	1/3 Verbrauch	-	1/3 Verbrauch
Phase III	2/3 Verbrauch	-	2/3 Verbrauch
Phase IV	Verbrauch und Speichernutzung	90 % Speicherung 10 % Verbrauch	Verbrauch und Speichernutzung

Durch die bereits genannten Annahmen können im Folgenden die produzierten Energiemengen aller Phasen bestimmt werden. Hierfür spielt die Anzahl der Tage (s. Tabelle 6-30) und der Verbrauchsanteil die entscheidende Rolle. Beispielhaft wird die produzierte Energiemenge der Phase II ausgerechnet. Alle weiteren berechneten Werte sind Tabelle 6-35 zu entnehmen. Bei der Berechnung

werden nur 244 Tage betrachtet, da nur an diesen Tagen das BHKW zur Erzeugung der Raumwärme verwendet wird.

$$E (\text{Phase II}) = \frac{\text{Egesamt} \times \text{Tage in Phase II} \times \text{Verbrauchsanteil}}{\text{Tage im Jahr}} = \frac{11.919 \text{ kWh} \times 60 \text{ d}}{3 \times 244 \text{ d}} = 977 \text{ kWh}$$

Tabelle 6-35: Produzierte Energiemengen innerhalb der einzelnen Phasen.

Phase	Insgesamt produzierte Energiemenge / kWh
Phase I	-
Phase II	977
Phase III	2.019
Phase IV	8.923

Bevor die Speicherkapazität und das damit verbundene Speichervolumen bestimmt werden können, müssen weitere Werte berechnet werden. Dazu gehört die maximale Energieproduktion pro Stunde, mit der Annahme, dass das Blockheizkraftwerk unter optimaler Last läuft. Diese ergibt sich durch die durchschnittliche Wärmeproduktion einer Stunde der Phase IV. In dieser Phase wird die meiste Energie benötigt und produziert.

$$P (\text{Stunde}) = \frac{E (\text{Phase IV})}{\text{Stunden der Phase IV}} = \frac{8.923 \text{ kWh/a}}{120 \text{ d/a} \times 24 \text{ h/d}} = 3,10 \text{ kW}$$

Als nächstes werden die Nutzungs- und Ladezeiten für den Tag- und Nachtbetrieb berechnet. Die Annahme, dass 90 % der nachts erzeugten Energie gespeichert werden kann, bleibt bestehen. Die restlichen 10 % werden in dieser Zeit verbraucht.

$$\begin{aligned} \text{Nutzungszeit} &= \text{Dauer des Tags} + \text{Dauer der Nacht} \times \text{Anteil des nächtlichen Verbrauchs} \\ &= 16 \text{ h} + 8 \text{ h} \times 10 \% = 16,8 \text{ h} \end{aligned}$$

$$\text{Ladezeit} = \text{Dauer der Nacht} \times \text{Anteil der Wärmespeicherung} = 8 \text{ h} \times 90 \% = 7,2 \text{ h}$$

Da nun die mögliche Ladezeit des Wärmespeichers in Höhe von 7,2 Stunden bekannt ist, kann im nächsten Schritt die Speicherkapazität des Wärmespeichers bestimmt werden. Hierfür werden die zuvor ermittelte Ladezeit und die stündliche Wärmeproduktion miteinander verrechnet:

$$\text{Speicherkapazität} = \text{Ladezeit} \times P (\text{Stunde}) = 7,2 \text{ h} \times 3,45 \text{ kW} = 24,84 \text{ kWh}$$

Mit Hilfe der nun bestimmten Speichermenge und der im Vorfeld ermittelten Speicherkapazität von $312,17 \text{ kWh m}^{-3}$ wird im nächsten Schritt das voraussichtliche Volumen des Wärmespeichers ermittelt:

$$V (\text{Speicher}) = \frac{E (\text{Speicher, gesamt})}{\text{Speicherkapazität}} = \frac{24,84 \text{ kWh}}{312,17 \text{ kWh/m}^3} = 0,08 \text{ m}^3 = 79,6 \text{ dm}^3$$

Das berechnete Wärmespeichervolumen beträgt $0,08 \text{ m}^3$, was gerade einmal $1/100$ eines konventionellen Heizöltanks von 8 m^3 darstellt. Er hat die Kantenlängen $0,2 \text{ m} \times 0,2 \text{ m} \times 2,0 \text{ m}$ und lässt sich durch seine geringe Größe auch in Haushalte mit geringem Platzangebot integrieren.

Im Folgenden wird die Mindestleistung des BHKWs berechnet. Hierfür muss zunächst die komplette Energiemenge eines Wintertags berechnet werden. Daher muss zu der bekannten, maximal produzierten Energiemenge einer Stunde in Phase IV, die Wärmeenergie des Warmwassers addiert werden. Nachfolgend sind die Berechnung der Wärmeenergie des Warmwassers sowie die Berechnung der maximal produzierten Energiemenge dargestellt:

$$P (\text{Warmwasser}) = \frac{2.179 \text{ kWh/a}}{365 \text{ d/a} \times 24 \text{ h/d}} = 0,25 \text{ kW}$$

$$P (\text{Stunde, gesamt}) = P (\text{Stunde}) + P (\text{Warmwasser}) = 3,10 \text{ kW} + 0,25 \text{ kW} \\ = 3,35 \text{ kW}$$

Im Anschluss wird aus den bereits bestimmten Werten die Mindestleistung P des Blockheizkraftwerks ermittelt:

$$P (\text{BHKW}) = \frac{P (\text{Stunde})}{\text{Anteil der Wärmeproduktion}} = \frac{3,70 \text{ kW}}{60 \%} = 5,58 \text{ kW}$$

Der von dem Blockheizkraftwerk produzierte Strom wird analog zu Szenario 1 berechnet. Da in Szenario 2 die gleichen Annahmen zugrunde liegen wie in Szenario 1, wird die gleiche Menge Strom produziert, nämlich 7.051 kWh . Da weiterhin der gleiche Jahresverbrauch angenommen wird, bleibt auch der Überschuss mit 4.196 kWh gleich. Dieser Strom kann durch Einspeisung in das Stromnetz verkauft werden. Durch den Verkauf des Stroms bleibt ein Erlös von $134,69 \text{ €}$.

Als Fazit für Szenario 2, dem Kurzzeitspeicher, kann gesagt werden, dass hierbei nur ein Wärmespeicher mit einem geringen Volumen von nur 83 L ($0,08 \text{ m}^3$) benötigt wird. Er dient ausschließlich dazu die Energiespitzen des Tagesbedarfs in den Wintermonaten abzudecken. Die

benötigte Mindestleistung des BHKW-Motors von etwa 5,6 kW ist hingegen recht groß. Somit ist Szenario 2 das andere Extrem zu Szenario 1, dem Langzeitspeicher. Der produzierte Strom deckt den Jahresbedarf ab und der Überschuss kann verkauft werden.

6.5.3. Szenario 3 - gedrosselter Hybridwärmespeicher

In Szenario eins und zwei sind bereits zwei "klassische" Speichertypen behandelt worden. Bei dem dritten Szenario wird nun ein weiterer Typus betrachtet, der Hybridwärmespeicher. Dabei handelt es sich um einen Speichertyp, der bereits in den Übergangphasen, Frühling und Herbst, Energie speichert. Der Wärmespeicher wird dabei tagsüber, sowie mit der Energie, die nachts anfällt, geladen. Dabei geht die nächtliche Energie von Phase II und III, die sonst für die Raumwärme genutzt wird, zu 100 % in den Wärmespeicher. Auch im Winter (Phase IV) fließt die nächtliche Energie in den Wärmespeicher. Anders als bei der Betrachtung des Langzeitspeichers (Szenario 1) wird im Sommer (Phase I) lediglich Energie für das Warmwasser bereitgestellt. Zusätzlich besitzt dieses Szenario noch eine Besonderheit, nämlich eine Drosselung. Es wird davon ausgegangen, dass in den Übergangsphasen Energie sowohl benötigt, als auch gespeichert wird. Der Energieproduktion stehen in dieser Phase aber nur 70 % der maximalen Leistung, wie sie im Winter benötigt wird, zur Verfügung. Diese Annahme wird damit begründet, dass in dieser Zeit deutlich weniger Energie als im Winter benötigt wird und daher das BHKW nicht auf Volllast fahren soll, was den Verschleiß verringert. Zuletzt wird davon ausgegangen, dass der Wärmespeicher ausschließlich im Winter, also in Phase IV, aufgebraucht wird. Die kompletten Annahmen sind im Folgenden noch einmal zusammengefasst. In Tabelle 6-36 ist eine detaillierte Phasenauftrennung in Tag- und Nachtabschnitte unterteilt und erklärt.

Annahmen für die Gesamtbilanz:

- Phase I = keine Speicherung, nur Warmwasser
- Phase II = 1/3 der durchschnittlichen Tagesenergie wird benötigt, der Rest wird gespeichert
- Phase III = 2/3 der durchschnittlichen Tagesenergie wird benötigt, der Rest wird gespeichert
- Phase IV = kompletter Produktions- und Speicherverbrauch
- In Phase II + III läuft das BHKW gedrosselt auf 70% Leistung.

Tabelle 6-36: Annahmen für die einzelnen Phasen im dritten Szenario.

Phase	Tag	Nacht	gesamt
Phase I	-	-	Warmwasser
Phase II	1/2 Verbrauch, 1/2 Speicherung	Speicherung	1/3 Verbrauch, 2/3 Speicherung
Phase III	Verbrauch	Speicherung	2/3 Verbrauch, 1/3 Speicherung
Phase IV	Verbrauch und Speichernutzung	Speicherung	Verbrauch und Speichernutzung

Analog zu den bereits beschriebenen Szenarien werden das Volumen, die Speichermenge, sowie die Mindestheizleistung P des Blockheizkraftwerks bestimmt. Zunächst werden die Energie und Speicheranteile der jeweiligen Phasen bestimmt. Da in Phase I keine Wärmeenergie für Raumwärme produziert wird, findet für diese Phase nachfolgend keine Berechnung statt. Begonnen wird mit der

Bestimmung des Energie- und Speicheranteils der jeweiligen Phase (außer Phase I). Dabei werden zunächst die Drosselung mit den angenommenen Verbrauchs- und Produktionsmengen verrechnet und im Anschluss mit der gesamten Energieproduktion des Jahres ins Verhältnis gesetzt. Im Folgenden ist dies ausführlich dargestellt:

$$\text{Anteil von } E \text{ (Phase II) an } E_{\text{gesamt}} = \frac{\text{Tage von Phase II}}{\text{Tage alle Verbrauchsphasen}} \times 70 \% = \frac{60}{242} \times 70 \% = 0,174$$

$$\text{Anteil von } E \text{ (Phase III) an } E_{\text{gesamt}} = \frac{\text{Tage von Phase III}}{\text{Tage alle Verbrauchsphasen}} \times 70 \% = \frac{62}{242} \times 70 \% = 0,179$$

$$\text{Anteil von } E \text{ (Phase IV) an } E_{\text{gesamt}} = \frac{\text{Tage von Phase IV}}{\text{Tage alle Verbrauchsphasen}} \times 100 \% = 0,496$$

Die Einzelanteile werden auf 100 % normiert:

$$\text{Gesamter Anteil} = \sum \text{alle Anteile} = \frac{420}{2420} + \frac{434}{2420} + \frac{120}{242} = \frac{2054}{2420} \equiv 100\%$$

Durch die zuvor bestimmten Anteile an der Gesamtmenge können nun die tatsächlichen Produktions- und Verbrauchsmengen bestimmt werden. Dazu wird die Jahresenergiemenge für Raumwärme mit dem jeweiligen Phasenanteil multipliziert:

$$E \text{ (Phase II)} = E_{\text{gesamt}} \times \text{Anteil an } E_{\text{gesamt}} = 11.919 \text{ kWh} \times \frac{420}{2054} = 2.437 \text{ kWh}$$

$$E \text{ (Phase III)} = E_{\text{gesamt}} \times \text{Anteil an } E_{\text{gesamt}} = 11.919 \text{ kWh} \times \frac{434}{2054} = 2.518 \text{ kWh}$$

$$E \text{ (Phase IV)} = E_{\text{gesamt}} \times \text{Anteil an } E_{\text{gesamt}} = 11.919 \text{ kWh} \times \frac{1200}{2054} = 6.963 \text{ kWh}$$

Nachdem nun die produzierten Energiemengen aller Phasen bestimmt wurden, können diese im nächsten Schritt in Verbrauchs- und Speichermengen unterteilt werden. Dabei werden die getroffenen Annahmen aus Tabelle 6-36 mit den Gesamtenergiemengen jeder Phase verrechnet. Exemplarisch wird diese Rechnung für Phase II durchgeführt. In Tabelle 6-37 sind die Verbrauchs- und Speichermengen aller Phasen vollständig aufgelistet.

$$E(\text{Phase II, Verbrauch}) = E(\text{Phase II}) \times \text{Verbrauchsanteil} = 2.437 \text{ kWh} \times \frac{1}{3} = 812 \text{ kWh}$$

$$E(\text{Phase II, Speicher}) = E(\text{Phase II}) \times \text{Speicheranteil} = 2.437 \text{ kWh} \times \frac{2}{3} = 1.625 \text{ kWh}$$

Tabelle 6-37: Energiemengen der einzelnen Phasen im dritten Szenario.

Phase	Insgesamt produzierte Energiemenge / kWh	Verbrauchte Energiemenge / kWh	Zu speichernde Energiemenge / kWh
Phase I	-	-	-
Phase II	2.437	812	1.625
Phase III	2.518	1.679	839
Phase IV	6.963	6.963	0

Aus den in Tabelle 6-37 dargestellten Werten der zu speichernden Energiemenge aller Phasen kann jetzt die Gesamtmenge der zu speichernden Energie bestimmt werden:

$$E(\text{Speicher, gesamt}) = 1.625 \text{ kWh} + 839 \text{ kWh} = 2.464 \text{ kWh}$$

Aus der erhaltenen Gesamtmenge der zu speichernden Energie kann im Folgenden das Volumen des Wärmespeichers berechnet werden. Hierfür wird die im Vorfeld ermittelte Speicherkapazität von $312,17 \text{ kWh m}^{-3}$ verwendet:

$$V(\text{Speicher}) = \frac{E(\text{Speicher, gesamt})}{\text{Speicherkapazität}} = \frac{2.464 \text{ kWh}}{312,17 \text{ kWh/m}^3} = 7,89 \text{ m}^3$$

Das berechnete Wärmespeichervolumen beträgt $7,89 \text{ m}^3$, was etwa genauso groß ist wie ein konventioneller Heizöltank mit rund 8 m^3 . Er hat die Kantenlängen $2,00 \text{ m} \times 2,00 \text{ m} \times 1,97 \text{ m}$ und kann so problemlos in die meisten Haushalte integriert werden.

Für einen aussagekräftigen Vergleich der verschiedenen Szenarien reicht nur die Angabe des Speichervolumens nicht aus. Daher muss im weiteren Verlauf auch für dieses Szenario die Mindestleistung des BHKWs ermittelt werden. Dabei werden erst die stündlichen Energiemengen für Raumwärme und Warmwasser, also der gesamte Wärmebedarf der Phase IV berechnet. Durch die in Tabelle 6-37 angegebenen Werte der zu produzierenden Energiemengen kann davon ausgegangen werden, dass die stündliche Energieproduktion im Winter am Größten ist. Zunächst wird die Raumwärmemenge pro Stunde berechnet:

$$P(\text{Stunde}) = \frac{E(\text{Phase IV})}{\text{Stunden der Phase IV}} = \frac{6.963 \text{ kWh/a}}{120 \text{ d/a} \times 24 \text{ h/d}} = 2,42 \text{ kW}$$

Hinzu kommt die Energie zur Bereitstellung des Warmwassers. Diese ist unabhängig von der Phase, da sie jeden Tag des Jahres benötigt wird. Daher kann die gesamte Jahresenergie des Warmwassers anteilig auf jede Stunde im Jahr angerechnet werden.

$$P(\text{Warmwasser}) = \frac{E(\text{Warmwasser, Jahr})}{\text{Stunden im Jahr}} = \frac{2.179 \text{ kWh/a}}{365 \text{ d/a} \times 24 \text{ h/d}} = 0,25 \text{ kW}$$

Damit ergibt sich für die zur Verfügung gestellte Gesamtleistung:

$$P(\text{Stunde, gesamt}) = P(\text{Stunde}) + P(\text{Warmwasser}) = 2,42 \text{ kW} + 0,25 \text{ kW} \\ = 2,67 \text{ kW}$$

Den Kennzahlen des Herstellers zufolge beträgt der Anteil der produzierten Wärmeenergie 60 % der insgesamt umgewandelten Energie des BHKWs. Somit kann aus der stündlich benötigten Wärmeenergiemenge die Mindestleistung des BHKW errechnet werden:

$$P(\text{BHKW}) = \frac{P(\text{Stunde})}{\text{Anteil der Wärmeproduktion}} = \frac{2,67 \text{ kW}}{60 \%} = 4,45 \text{ kW}$$

Wie bereits in Szenario 2 kann der von dem Blockheizkraftwerk produzierte Strom analog zu Szenario 1 berechnet werden. Den Strom betreffend liegen allen Szenarien die gleichen Annahmen zugrunde. So wird auch in diesem Szenario ein Überschuss von 4.196 kWh produziert. Durch Einspeisung in das Stromnetz können Einnahmen von 134,69 € realisiert werden. Die Berechnung hierfür ist in Szenario 1 aufgeführt.

Das dritte Szenario, dem des gedrosselten Mittelzeitwärmespeichers, benötigt einen Wärmespeicher mit einem Volumen von etwa 8,2 m³. Er kann nicht nur zur Deckung von Energiespitzen, sondern auch zur kompletten Energieversorgung in Zeiten eines erhöhten Energiebedarfs herangezogen werden. Die benötigte Mindestleistung des Verbrennungsmotors von etwa 4,5 kW liegt, wie erwartet, zwischen den Werten des Kurzzeit- und des Langzeitspeichers. Auch in diesem Fall deckt der produzierte Strom den Jahresbedarf ab und kann zusätzlich weiterverkauft werden.

6.5.4. Szenario 4 - Übergangswärmespeicher

Wie im vorangegangenen Szenario 3 wird im vierten und damit letzten Szenario ein Übergangswärmespeicher behandelt. Der wesentliche Unterschied zum dritten Szenario, dem gedrosselten Hybridspeicher, ist eine gleichbleibende Wärmeproduktion in den Phasen II, III und IV. Somit versorgt und speichert dieses System in allen Phasen Raumwärmeenergie, ausgenommen in der Sommerzeit (Phase I). Dabei wird kein Unterschied zwischen der Energie von Tag- und Nachtzeit gemacht. Jegliche Energie, die nicht direkt genutzt wird, trägt zum Laden des Speichers bei. Auch im Winter (Phase IV) fließt zumindest die nächtliche Energie in den Wärmespeicher. Weiterhin wird davon ausgegangen, dass der Wärmespeicher ausschließlich im Winter, also in Phase IV, aufgebraucht wird. In allen Phasen wird zusätzlich die Energie für das Warmwasser bereitgestellt. Die kompletten Annahmen sind im Folgenden noch einmal zusammengefasst. In Tabelle 6-38 ist außerdem eine detaillierte Phasenauftrennung in Tag- und Nachtabschnitte unterteilt und erläutert.

Annahmen für die Gesamtbilanz:

- Phase I = keine Speicherung, nur Warmwasser
- Phase II = 60/242 der gesamten Raumwärmeproduktion: 1/3 Verbrauch, 2/3 Speicherung
- Phase III = 62/242 der gesamten Raumwärmeproduktion, 1/3 Verbrauch, 2/3 Speicherung
- Phase IV = 120/242 der gesamten Raumwärmeproduktion, kompletter Speicherverbrauch, überschüssige Wärme wird in der Nacht gespeichert.

Tabelle 6-38: Annahmen für die einzelnen Phasen im vierten Szenario.

Phase	Tag	Nacht	gesamt
Phase I	-	-	Warmwasser
Phase II	1/2 Verbrauch, 1/2 Speicher	Speicher	1/3 Verbrauch, 2/3 Speicher
Phase III	Verbrauch	Speicher	2/3 Verbrauch, 1/3 Speicher
Phase IV	Verbrauch und Speichernutzung	Speicher	Verbrauch und Speichernutzung

Für die folgende Berechnung des Volumens des Wärmespeichers und der Mindestleistung des BHKW sind die Speichermengen im Winter (Phase IV) irrelevant. Dies liegt daran, dass im Winter der Wärmeverbrauch die Wärmeproduktion übersteigt und somit auch mehr Energie aus dem Wärmespeicher benötigt als darin gespeichert wird. Phase IV wird demzufolge für die Berechnung als Verbrauchsphase des Speichers angesehen. Generell kann davon ausgegangen werden, dass täglich mehr Energie aus dem Wärmespeicher verbraucht wird, als in den Winternächten an neuer Energie hinzukommt. Somit muss für diese Ladephasen keine zusätzliche Kapazität des Wärmespeichers berücksichtigt werden. Um nun zunächst das Volumen des Wärmespeichers zu bestimmen, wird im ersten Schritt die Raumwärmeenergie der Phase II berechnet. Da an allen Tagen der Phasen II bis IV

die gleiche Wärmeenergie zur Verfügung stehen soll, wird mit der Anzahl der Tage einer Phase der Anteil an der Gesamtenergie bestimmt. Die Berechnung ist hier beispielhaft für Phase II gezeigt, alle weiteren Ergebnisse sind in Tabelle 6-39 aufgeführt.

$$E(\text{Phase II}) = E_{\text{gesamt}} \times \frac{\text{Tage der Phase II}}{\text{Tage der Phasen II bis IV}} = 11.919 \text{ kWh} \times \frac{60}{242} = 2.955 \text{ kWh}$$

$$E(\text{Phase II, Verbrauch}) = E(\text{Phase II}) \times \text{Verbrauchsanteil} = 2.955 \text{ kWh} \times \frac{1}{3} = 985 \text{ kWh}$$

$$E(\text{Phase II, Speicher}) = E(\text{Phase II}) \times \text{Speicheranteil} = 2.955 \text{ kWh} \times \frac{2}{3} = 1.970 \text{ kWh}$$

Tabelle 6-39: Energien der einzelnen Phasen im vierten Szenario.

Phase	Insgesamt produzierte Energiemenge / kWh	Verbrauchte Energiemenge / kWh	Insgesamt zu speichernde Energiemenge / kWh
Phase I	-	-	-
Phase II	2.955	985	1.970
Phase III	3.054	2.036	1.018
Phase IV	5.910	5.910	0

Mit den Werten der zu speichernden Energiemenge aller Phasen aus der obigen Tabelle 6-39 kann jetzt die Gesamtenergiemenge bestimmt werden:

$$E(\text{Speicher, gesamt}) = 1.970 \text{ kWh} + 1.018 \text{ kWh} = 2.988 \text{ kWh}$$

Aus der zu speichernden Gesamtenergiemenge wird im Folgenden das Volumen des Wärmespeichers berechnet. Dafür wird die im Vorfeld ermittelte Speicherkapazität von $312,17 \text{ kWh m}^{-3}$ verwendet.

$$V(\text{Speicher}) = \frac{E(\text{Speicher, gesamt})}{\text{Speicherkapazität}} = \frac{2.988 \text{ kWh}}{312,17 \text{ kWh/m}^3} = 9,57 \text{ m}^3$$

Das berechnete Wärmespeichervolumen beträgt $9,57 \text{ m}^3$ und ist somit etwa 2 m^3 größer als ein typischer Heizöltank von 8 m^3 . Dies ist das zweitgrößte Speichervolumen aller Szenarien. Er hat die Kantenlängen $2,00 \text{ m} \times 2,20 \text{ m} \times 2,18 \text{ m}$ und würde damit ca. 5 m^2 Stellfläche eines Raumes beanspruchen.

Wie bei den anderen Szenarien wird die Mindestleistung des BHKW nachfolgend berechnet. Hierfür werden zunächst die stündlichen Energiemengen für Raumwärme und Warmwasser berechnet, also den gesamten Wärmebedarf einer jeden Stunde der Phasen II bis IV. $E(\text{Stunde})$ ist als durchschnittliche Energie für Raumwärme zu verstehen.

$$P(\text{Stunde}) = \frac{E(\text{gesamt})}{\text{Stunden der Phasen II bis IV}} = \frac{11.919 \text{ kWh/a}}{242 \text{ d/a} \times 24 \text{ h/d}} = 2,05 \text{ kW}$$

Hinzu kommt die Energie zur Bereitstellung des Warmwassers. Das Warmwasser wird nicht nur in den Phasen II bis IV, sondern auch im Sommer (Phase I) benötigt. Folglich werden die Energiewerte hiervon auf das komplette Jahr bezogen:

$$P(\text{Warmwasser}) = \frac{E(\text{Warmwasser, Jahr})}{\text{Stunden im Jahr}} = \frac{2.179 \text{ kWh/a}}{365 \text{ d/a} \times 24 \text{ h/d}} = 0,25 \text{ kW}$$

Somit ergibt sich für die zur Verfügung gestellte Gesamtenergie:

$$\begin{aligned} P(\text{Stunde, gesamt}) &= P(\text{Stunde}) + P(\text{Warmwasser}) = 2,05 \text{ kW} + 0,25 \text{ kW} \\ &= 2,30 \text{ kW} \end{aligned}$$

Mit Hilfe des bekannten Wärmeanteils in Höhe von 60 % der Energieumwandlung kann im letzten Schritt die Mindestleistung des BHKW berechnet werden:

$$P(\text{BHKW}) = \frac{E(\text{Stunde})}{\text{Anteil der Wärmeproduktion}} = \frac{2,30 \text{ kW}}{60 \%} = 3,83 \text{ kW}$$

Wie bereits in den vorangegangenen Szenarien kann der von dem BHKW produzierte Strom analog zu Szenario 1 berechnet werden. Den Strom betreffend liegen allen Szenarien die gleichen Annahmen zugrunde. So wird auch in diesem Szenario ein Überschuss von 4.196 kWh produziert. Durch Einspeisung in das Stromnetz kann daher mit Einnahmen in Höhe von rund 135 € gerechnet werden. Die Berechnung hierfür ist bereits in Szenario 1 aufgeführt.

Die Annahmen des vierten Szenarios, dem konstant laufenden Übergangswärmespeicher, führen zu einem Wärmespeicher mit einem Volumen von etwa 10 m³. Die darin gespeicherte Energie deckt rund ein Drittel der im Winter benötigten Wärmeenergie für Raumwärme. Die benötigte Mindestleistung des BHKW von etwa 3,83 kW ist unter dem Wert von Szenario 3, der gedrosselten Variante. Durch eine konstante Energieumwandlung kann eine größere Energiereserve im Wärmespeicher geschaffen werden. Folglich kann in Spitzenverbrauchszeiten nicht nur das BHKW für die benötigte Energie aufkommen. Allein schon die Berechnung von E(Stunde), der durchschnittlich benötigten Energie pro Stunde, zeigt für dieses Szenario eine bessere Verteilung der Wärmeproduktion. Zusätzlich wird der Jahresbedarf des Stroms vollständig gedeckt, wobei der zusätzlich produzierte Überschuss weiterverkauft werden kann.

6.6. Vergleich der Szenarien

Nach der Einzelbetrachtung aller Szenarien können nun die jeweils erhaltenen Ergebnisse verglichen und abschließend bewertet werden. In Tabelle 6-40 sind die Kennzahlen der einzelnen Szenarien dargestellt. Dabei ist klar zu erkennen, dass eine Verkleinerung des Wärmespeichers eine Erhöhung der Mindestleistung des BHKW zur Folge hat. Dieses Verhältnis ist nahezu linear, was in Abbildung 6-25 gut zu sehen ist. Dies macht eine Bewertung, welches Szenario das Effizienteste ist, nicht einfach.

Tabelle 6-40: Vergleich von Speichervolumen und Mindestmotorleistung des BHKWs für die vier vorgestellten Szenarien.

Szenario	Volumen des Wärmespeichers / m ³	Mindestleistung des BHKW / kW
1	19,21	2,68
2	0,08	5,58
3	7,89	4,45
4	9,57	3,83

Ausgehend von den berechneten Werten lassen sich große Unterschiede ausmachen. So besitzt der Langzeitwärmespeicher verständlicherweise das größte Speichervolumen. Er ist mehr als doppelt so groß wie die Volumina des Hybrid- sowie des Übergangswärmespeichers und mehr als 200 mal so groß wie das Speichervolumen des Kurzzeitwärmespeichers. Dies zeigt, dass ein längerer Zeitraum einer Wärmespeicherung zu einem größeren benötigten Speichervolumen führt. Hingegen ist das Verhältnis der Mindestleistungen des BHKWs diesem Trend entgegengesetzt. Durch eine konstante Energieproduktion kann die Leistung des BHKWs gesenkt werden, im besten Fall sogar um die Hälfte.

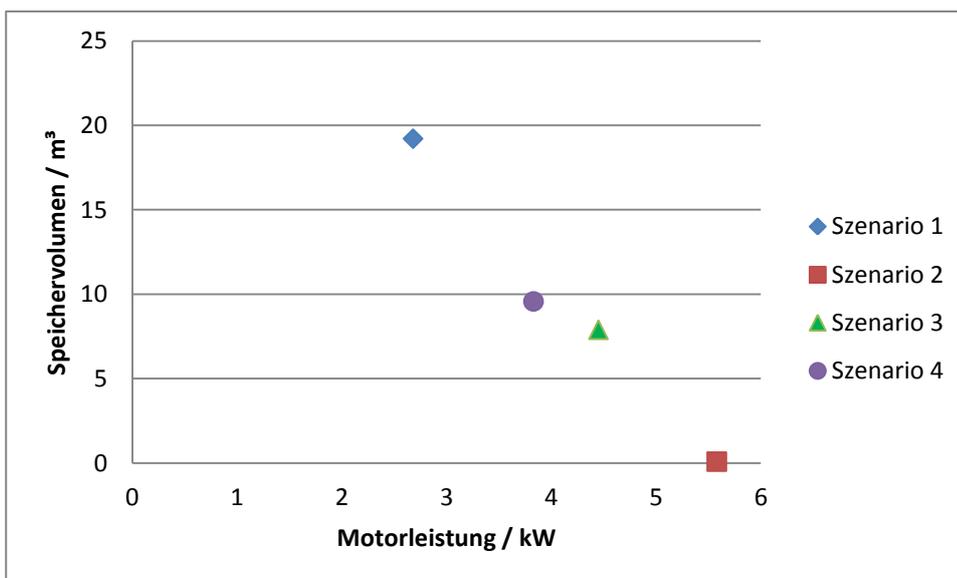


Abbildung 6-25: Vergleich der vier vorgestellten Szenarien in Bezug auf das benötigte Speichervolumen sowie die Mindestmotorleistung des BHKWs.

Jedes der behandelten Szenarien ist realisierbar. Ein Langzeitwärmespeicher ist besonders für Haushalte geeignet, die über ausreichend Platz für den Speicher verfügen und denen im Winter eine hohe Flexibilität wichtig ist. Hingegen richtet sich der Kurzzeitwärmespeicher eher nach den Bedürfnissen jener Menschen, die in ihrem Haushalt kaum Platz für einen Wärmespeicher haben. Dennoch können auch sie, mit Hilfe des über Nacht regenerierten Wärmespeichers, am Tag einen Großteil des Wärmebedarfs abdecken. Bei Hybrid- und Übergangsspeicher muss stärker differenziert werden. Hier kommt es nicht nur auf den verfügbaren Platz, sondern auch auf die Flexibilisierungsoptionen in den Übergangszeiten an. So ist der Spielraum einer möglichen Energiesteigerung bei der gedrosselten Variante aus Szenario 3 größer als bei einem konstant laufenden BHKW wie in Szenario 4. Dadurch kann auch ohne einen Umbau des bestehenden BHKWs oder der Vergrößerung des vorhandenen Wärmespeichers schnell und unkompliziert mehr Energie zur Verfügung gestellt werden. Außerdem führt ein materialschonender Umgang, wie es bei einem Betrieb von 70 % der Fall ist, zu einer erhöhten Betriebsdauer einer solchen Anlage.

Präferiert wird trotz des enormen Platzverbrauchs der Langzeitwärmespeicher. Grund hierfür liefert jedoch nicht die Bereitstellung der nötigen Wärme, sondern der Strom. Zwar ist die Menge des produzierten Stroms in allen Szenarien gleich hoch (was an der Kopplung von Strom- und Wärmeproduktion liegt), aber der Produktionszeitraum unterscheidet sich stark voneinander. Der Stromverbrauch ist, anders als der Wärmeverbrauch, nur geringfügig jahreszeitenabhängig. In Sommer und Winter wird annähernd gleich viel Strom verbraucht. Viele Haushaltsgeräte, wie Kühlschrank, Waschmaschine oder Fernseher werden ganzjährig betrieben. Durch eine Kopplung der Strom- und Wärmeproduktion wird im Sommer nicht nur weniger Wärme, sondern auch weniger Strom produziert. Trotz einer jährlichen Überproduktion von mehreren tausend kWh kann in Folge dessen ein Zukauf von Strom in den Sommermonaten von Nöten sein. Aus ökonomischer Sicht ist das nicht sinnvoll. Durch eine gleichbleibende Stromproduktion über das ganze Jahr hinweg kann der alltägliche Stromverbrauch komplett vom BHKW getragen werden. Diese gleichbleibende Strom- und Wärmeproduktion ist nur im ersten Szenario, dem Langzeitwärmespeicher, gegeben. Bei einem flächendeckenden Einsatz des beschriebenen Wärmespeichersystems müssen auch weitere Aspekte, wie unter anderem eine Einspeisung des Stroms ins bundesweite Stromnetz, betrachtet werden. Schwankungen bei der Einspeisung in das Stromnetz sowie Stromspitzen müssen aus Sicherheitsgründen verhindert werden. Weiter ist für einen flächendeckenden Einsatz eine geeignete Infrastruktur zu berücksichtigen.

7. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Forschungsarbeit wurden verschiedene Methoden zur Speicherung von Wärmeenergie untersucht. In zahlreichen Experimenten sind diesbezüglich neue Erkenntnisse entwickelt worden. Angefangen mit den flüssigen Salzen, welche das Resultat einer Säure/Base-Reaktion darstellen, wurden alle erprobten Systeme auf ihre praktische Umsetzung überprüft. Es zeigte sich, dass die bereits erwähnte Stoffgruppe der flüssigen Salze zwar großes Potential aufweist, aber eine reversible Trennung nur bei wenigen Säure/Base-Paaren gegeben ist, wie beispielsweise dem Salz aus Hexansäure und 2-Picolin. Das hat eine Reduzierung der maximal erreichbaren Energiedichte dieser Speicher zur Folge. Das am besten trennbare und chemisch stabile Salz, bestehend aus 2-Picolin und Hexansäure, kann zu 83 % in seine Einzelkomponenten aufgetrennt werden. Das bedeutet, dass der Wärmespeicher zu 83 % reversibel betrieben werden kann.

Im Folgenden wurde ein weiteres System, das Zeolith/Ammoniak-System, auf seine Speicherkapazität und die essentielle Fähigkeit der Regenerierung untersucht. Dieses System weist sowohl eine große Speicherdichte auf, beim besten betrachteten System lag diese bei $312,17 \text{ kWh m}^{-3}$ (mit 0,15 M HCl behandelte Zeolith 5A), als auch die Fähigkeit zur vollständigen Regeneration. Zudem ist dieses System auch zyklenbeständig und zeigt somit auch bei mehrfacher Verwendung eine konstante Wärmespeicherkapazität. Weitere Analysen dieses Systems brachten im Anschluss auch Klarheit über die chemischen Eigenschaften des verwendeten Materials. Mit Hilfe der EDX-Spektroskopie konnte gezeigt werden wie groß der Einfluss der unterschiedlichen Kationen auf die Stabilität des Zeolithengerüsts ist. Bei einer Reduzierung des Natriumanteils im Zeolith sinkt die BET-Oberfläche, wobei ein Anstieg der freigesetzten Wärme zu verzeichnen ist. Sobald allerdings vermehrt Calciumionen ausgetauscht werden kollabiert das Zeolithgerüst und sowohl die Ammoniakaufnahme Kapazität als auch die Energiedichte der Substanz nehmen stark ab. Schlussendlich konnte durch gezielte Optimierung des Zeoliths ein Optimum in der Energiedichte erreicht werden. Dabei zeigte der mit 0,15 M HCl behandelte Zeolith 5A die beste Leistung. Alle wichtigen Faktoren, wie eine hohe Speicherdichte, Reversibilität des Entladeprozesses oder Zyklenbeständigkeit werden von dieser Substanz erfüllt. Im Vergleich mit den flüssigen Salzen, in Bezug auf die erreichbaren Speicherdichten des Wärmespeichers, erzielt das Zeolith/Ammoniak-System die höheren Werte und wird für die Auslegung eines Wärmespeichers favorisiert.

Nach der erfolgreichen Generierung neuer Speichermaterialien für Wärmeenergie sollte der Beweis zur praktischen Umsetzung erbracht werden. Für diesen Zweck wurde ein Konzept entwickelt wie ein solches System in einem durchschnittlichen Haushalt Verwendung finden kann. Dabei wird auch die Möglichkeit der Kopplung an ein Blockheizkraftwerk berücksichtigt.

Abschließend erfolgte die Auslegung des zuvor ausführlich diskutierten Zeolith/Ammoniak-Systems in mehreren Variationen. Dabei wurden verschiedenste Möglichkeiten zur sinnvollen Nutzung dieses

Wärmespeichers analysiert und auf ihre Kennzahlen, wie benötigtes Speichervolumen oder Mindestleistung des BHKW-Motors, untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Betriebsart einen deutlichen Einfluss auf das Speichervolumen und den damit verbundenen Platzbedarf des Wärmespeichers besitzt. Folglich können Wärmespeicher auf der Basis dieses Systems für jeden Haushalt möglich gemacht werden. Die breite Verwendbarkeit dieses Systems, angefangen bei einem Kurzzeitwärmespeicher, bis hin zum Langzeitwärmespeicher ermöglicht eine große Flexibilität des Nutzers und schafft eine Vielzahl von Anwendungsgebieten.

Letztendlich konnte in dieser Forschungsarbeit nicht nur ein neues System zur Speicherung von Wärme entwickelt, sondern dieses System auch für die verschiedenen Anforderungen der privaten Haushalte ausgelegt werden. Diese Art von Speicher ist besonders für Hotelanlagen oder öffentliche Einrichtungen geeignet, da hier insbesondere im Winter über 100.000 kWh Wärmeenergie benötigt werden. Strom hingegen wird das ganze Jahr verbraucht, sodass dies den idealen Verwendungszweck eines BHKWs mit Wärmespeicher widerspiegelt. Das grundsätzliche Schema ist abschließend in Abbildung 7-1 gezeigt.

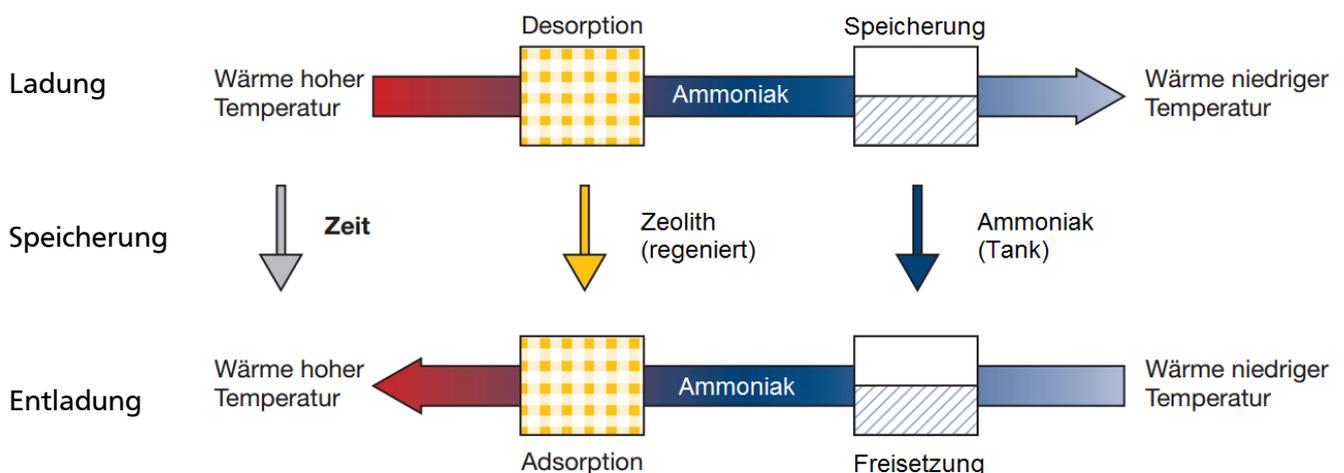


Abbildung 7-1: Beispiel eines Wärmespeichers mit dem hier entwickelten System.

In dieser Arbeit konnten mehrere neue Erkenntnisse in Bezug auf die Nutzung von Wärmespeichern sowie deren Aufbau gewonnen werden:

- flüssige Salze und das Zeolith/Ammoniak-System als neue Speichermedien,
- variable und reversible Verwendung des Zeolith/Ammoniak-Systems,
- Einsatz des Zeolith/Ammoniak-Systems sowohl als Kurzzeit- als auch als Langzeitspeicher,
- Möglichkeit der Kopplung des Wärmespeichers mit einem BHKW,
- Verbesserung der Ammoniakaufnahmekapazität sowie der Wärmespeicherkapazität durch Erhöhung der sauren Zentren im Zeolith, durch einen Ionentausch mit Salzsäure.

Da dieses System nachweislich in der Lage ist, Wärmeenergie nahezu verlustfrei über einen längeren Zeitraum zu speichern, muss es im Folgenden vollständig konstruiert und im Alltag sowohl als Kurzzeit- als auch als Langzeitwärmespeicher getestet werden. Hierdurch kann das System weiter optimiert und an die Bedürfnisse der verschiedenen Einsatzgebiete angepasst werden. Ziel muss es sein, einen möglichst energiesparenden Prozess zu erhalten.

Durch Kombination mit einer Photovoltaikanlage oder einem Blockheizkraftwerk entsteht ein Apparat, welcher einen flächendeckenden Einsatz sowohl für Hotelanlagen, als auch für Privathäuser ermöglicht. In diesem Zuge kann nicht nur mehr Energie eingespart werden, vielmehr wird eine effizientere Nutzung aller verfügbaren Ressourcen realisiert. Auf diese Weise kann mit diesem System ein Beitrag zur Energiewende geleistet werden.

8. Literaturverzeichnis

- [Abe2012] A.H. Abedin, M.A. Rosen
Energy and Exergy Analyses of an Open Thermochemical Energy Storage System:
Methodology and Illustrative Application
The Open Renewable Energy Journal, 5, 41–48, **2012**.
- [Afo2005] M.R.A. Afonso, V. Silveira Jr.
Characterization of equilibrium conditions of adsorbed silica–gel/water bed
according to Dubinin–Astakhov and Freundlich
Therm. Eng., 4, 3–7, **2005**.
- [Alg2007] M.A. Alghoul, M.Y. Sulaiman, B.Z. Azmi, K. Sopian, M. Abd. Wahab
Review of materials for adsorption refrigeration technology
Anti-Corrosion Meth.Mat., 54, 225–229, **2007**.
- [And1989] E.S. Andreas, G. Warecks, M. Derewinski, J.A. Lercher,
Adsorption of water on ZSM5 Zeolites
J. Phys. Chem., 93, 4837-4843, **1989**.
- [Arb1998] A. Arbuznikov, V. Vasilyev, A. Goursot
Relationships between the structure of a zeolite and its adsorption properties
Surface Science, 397, 395 –405, **1998**.
- [Bae2008] M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, H.Hofmann, U. Onken, A. Renken
Technische Chemie
Wiley-VCH, **2008**.
- [Ber1992] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski
NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen, Fünfzehn N-NMR-Spektroskopie
Wiley-VCH, **1992**.
- [BIM1983] Bibliographisches Institut Mannheim
Die Energie – Erzeugung, Nutzung, Versorgung
Meyers Lexikonverlag, **1983**
- [Bin2001] BINE Informationsdienst
Thermochemische Speicher
http://www.bine.info/fileadmin/content/Publikationen/Projekt-Infos/2001/Projekt-Info_02-2001/projekt_0201internetx.pdf
08.10.2015, 12:43, **2001**.

-
- [Bin2005] BINE Informationsdienst
Heizen mit Zeolith-Heizgerät
<http://www.bine.info/publikationen/publikation/heizen-mit-zeolith-heizgeraet/>
24.11.2015, 10:48, **2005**.
- [Bin2013] BINE Informationsdienst
Mobiler Speicher ersetzt Wärmenetz
<http://www.bine.info/newsuebersicht/news/mobiler-speicher-ersetzt-waermenetz>
24.02.2015, 16:12, **2013**.
- [BMW2015] http://www.bmw.com/com/de/insights/technology/efficientdynamics/phase_2/technology/energy_management.html
24.02.2015, 09:22, **2015**.
- [Bog1990] B. Bogdanovic, A. Ritter, B. Spliethoff,
Active MgH₂-Mg systems for reversible chemical energy storage
Angewandte Chemie (International Edition), Vol. 29, Nr. 3, 223 – 234, **1990**.
- [Dea1999] J.A. Dean
Lange's Handbook of chemistry
McGraw-Hill Inc., 15. Edition, 1999.
- [Dim2009] G. Dimaczek
Mobile Wärmespeicher zur Abwärmenutzung
atz Entwicklungszentrum, 2009.
- [EEX2015] European Energy Exchange, Leipzig, 05.08.2015, 14:21, **2015**
- [Epm2015] Energiepark Mainz
<http://energiepark-mainz.de/>
06.09.2015, 14:26, **2015**.
- [Fis2005] N. Fisch
Wärmespeicher
TÜV-Verlag, 4. Auflage, 2005.
- [Gan2012] P. Gantenbein, S. Brunold, F. Flückiger, U. Frei
Sorbition Materials for Application in Solar Heat Energy
www.docshut.com/nwmiy/sorbition-materials-for-application-in-solar-heat-energy.html
28.06.2013, 13:24, **2012**.
-

-
- [Gar1985] H.P. Garg, S.C. Mullick, A.K. Bhargava
Solar Thermal Energy Storage
D. Reidel Publishing Company, 1985.
- [Gue2007] A. Guetif
Energiespeichersystem mit Superkondensatoren
TU Braunschweig, 2007.
- [Gue2009] E. Günther, H. Mehling, S. Hiebler
Measurement of the Enthalpy of PCM
Proceedings of Eff stock 2009 – 11th International Conference on Thermal Energy Storage, **2009.**
- [Hau2000] A. Hauer
Thermochemical energy Storage in Open Sorption Systems – Temperature Lift Coefficient of Performance and Energy Density
Proceedings of the 8th International Conference on Thermal Energy Storage, 1, 391-396, 2000.
- [Hau2006] A. Hauer
Thermochemical Energy Storage Systems
CIMTEC, 5th Forum on New Materials, 2006.
- [Hau2011] A. Hauer, R. Gläser
Thermochemische Sorptionsspeicher: Potential und Grenzen neuer Materialien und Prozesse
http://dechema.de/events_media/Gl%C3%A4ser_Hauer_01_12_2011-p-3664.pdf
05.10.2015, 11:45, **2011.**
- [Hau2013] A. Hauer, S. Hiebler, M. Reuß
Wärmespeicher
Fraunhofer IRB Verlag, 2013.
- [Hol2007] A.F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg
Lehrbuch der Anorganischen Chemie
Walter de Gruyter, 2007.
- [Hug2010] R.A. Huggins
Energy Storage
Springer Verlag, 2010.

-
- [IEA2008] International Energy Agency (IEA)
Compact Thermal Energy Storage: Material Development and System Integration
Task 42, Annex 28, Solar Heating and Cooling Programme, **2008**.
- [IEA2009] International Energy Agency
Energy Conservation through Energy Storage (ECES) Programme, Brochure
http://www.iea-ec.es.org/files/090525_broschuere_eces.pdf
11.03.2014, 13:41, **2009**.
- [IEA2013] IEA-ETSAP and IRENA[®] Technology
Thermal Energy Storage: Technology Brief
IEA-ETSAP and IRENA, **2013**
- [ITW2015] Institut für Thermodynamik und Wärmetechnik, Universität Stuttgart,
Entwicklung und Erprobung eines chemisch-sorptiven Langzeitwärmespeichers für
die Gebäudebeheizung
<http://www.itw.uni-stuttgart.de/forschung/projekte/aktuell/EnErChem>
24.02.2015, 15:51, **2015**.
- [Jan2015] S. Janczik, L. M. Schmidt, M. Kaltschmitt
Integration externer Energie in geothermische Kraft- bzw. Heizkraftwerke –
Möglichkeiten und Grenzen
Chemie Ingenieur Technik, 38, 426-438, **2015**.
- [Kha1997] N.V. Khartchenko
Umweltschonende Energietechnik
Vogel Buchverlag, 1.Auflage, **1997**.
- [Kna2015] Knauf
Gipsplatte als Latentwärmespeicher
http://trockenbau-saygin.com/pdf/platten/K764_Knauf_PCM_SmartBoardTM_2326.pdf
01.09.2015, 18:46, **2015**.
- [Kor2006] O. Korkuna, R. Leboda, J. Skubiszewska-Zieba, T. Vrublevs'ka, V.M. Gunko, J.
Ryczkowski
Structural and physicochemical properties of natural zeolites: Clinoptilolite and
mordenite
Microporous and Mesoporous Materials, 87, 243–254, **2006**.
-

-
- [Kot1989] M. Kotter, L. Riekert, T. Turek
Entfernung von Ammoniak aus Abwässern durch Strippung und Sorption an Zeolithen
Chemie Ingenieur Technik, 61, 074-075, **1989**.
- [Kra2013] H. Krames
Thermische Großspeicher
Institut für angewandtes Stoffstrommanagement, **2013**.
- [Kwf2011] Kraftwerkforschung
Erstes kommerzielles Solarturmkraftwerk mit Wärmespeicher
<http://kraftwerkforschung.info/erstes-kommerzielles-solarturmkraftwerk-mit-waermespeicher/>
05.09.2015, 14:28, **2011**.
- [Lan2005] R. Lang, U. Marx
Das Zeolith-Wasser-Heizgerät
http://www.bine.info/fileadmin/content/Publikationen/Projekt-Infos/Zusatzinfos/2005-02_Zusatzinfos_Vaillant.pdf
17.04.2015, 15:13, **2005**.
- [Las2013] A. Laß-Seyoum
Experimentelle Materialcharakterisierung sowie technische Prozessoptimierung bei adsorptiven Wärmespeichern
http://www.grees.uni-stuttgart.de/kolloquium/Kolloquium_2013/GREES-Kolloquium_03.0713_Lass-Seyoum.pdf
02.08.2015, 10:22, **2013**.
- [Leu2013] T. Leukefeld.
Wärmespeicher: Sonnenhäuser - Zukunft mit Sonnenenergie
http://www.berliner-energietage.de/fileadmin/user_upload/2013/Tagungsmaterial/BET2013_301_BFW_03_Leukefeld_Waermespeicher.pdf
23.07.2014, 10:12, **2013**.
- [Mai2002] P. Maier-Laxhuber, R. Schmidt, A. Becky, R. Wörz
Die Anwendung der Zeolith/Wasser-Technologie zur Bierkühlung
KI Luft- und Kältetechnik, 8, 368-370, **2002**.
- [Meu2001] Meunier, F.
Adsorptive cooling: a clean technology
Clean Products Process, 3, 8–20, **2001**.
-

-
- [Mey2003] F. Meyer
Funktions- und Ertragsüberwachung für thermische Solaranlagen
BINE-Informationsdienst, **2003**.
- [Mit2000] W. Mittelbach, T. Nuñez, F. Luginsland, H.M. Henning
Solid sorption thermal energy storage for solar heating systems.
Proceedings of the 8th International Conference on Thermal Energy Storage, 1,
415-420, **2000**.
- [MMp2014] Merck Millipore
Sicherheitsdatenblatt von Dimethylsulfat
http://www.merckmillipore.com/INTERSHOP/web/WFS/Merck-INTL-Site/en_US/-/USD/ShowDocument-File?ProductSKU=MDA_CHEM-803071&DocumentType=MSD&Language=DE&Country=DE
01.09.2015, 16:47, **2014**.
- [Mue2012] S. Müller, K. Saulich, T. Krüger
Regeneration von mit Ammoniak beladenem Klinoptilolith durch ein nicht-thermisches Plasmaverfahren
Chemie Ingenieur Technik, *84*, 2190-2197, **2012**.
- [Ngk2001] K.C. Ng, H.T. Chua, C.Y. Chung, C.H. Loke, T. Kashiwagi, A. Akisawa
Experimental investigation of the silica-gel water adsorption isotherm characteristics
Appl. Therm. Eng., *21*, 1631-1642, **2001**.
- [Pat1981] Patent mit der Veröffentlichungsnummer DE000002939423A1, **1981**.
- [Pat1982] Patent mit der Veröffentlichungsnummer GB000002081875A, **1982**.
- [Pat2004] Patent mit der Veröffentlichungsnummer WO002004007633A1, **2004**.
- [Pat2012] Patent mit der Veröffentlichungsnummer DE102011011308A1, **2012**.
- [Pat2013] Patent mit der Veröffentlichungsnummer DE102013203078A1, **2013**.
- [Pat2014] Patent mit der Veröffentlichungsnummer GB000002514684A, **2014**.
- [Qua2006] V. Quaschnig
Regenerative Energiesysteme
Hanser Verlag, 4.Auflage, **2006**.

-
- [Quc2010] Quantachrome
<http://www.quantachrome.de/4530-Zm9sZGVyaWQ9Mjk2OSZsPWRLJnByaW1hcnk9MzMyMQ-/de/produkte/2010/produktdetail.html>
03.09.2015, 12:22, 2010
- [Rol2007] C. Rolf
Charakterisierung der sauren und basischen Eigenschaften von Katalysatoren mit Hilfe der temperaturprogrammierten Desorption
Diplomarbeit, Universität Oldenburg, 2007.
- [Rot1985] M. Rothmeyer
Wärmetransformation mit dem Stoffpaar Zeolith-Wasser
Dissertation, Technische Universität München, 1985.
- [Rot2014-1] Carl Roth
Sicherheitsdatenblatt von Acetonitril
https://www.carlroth.com/downloads/sdb/de/8/SDB_8824_DE_DE.pdf
13.03.2015, 16:53, 2014.
- [Rot2014-2] Carl Roth
Sicherheitsdatenblatt von Wasser
https://www.carlroth.com/downloads/sdb/de/3/SDB_3478_DE_DE.pdf
28.07.2014, 11:52, 2014.
- [Rot2014-3] Carl Roth
Sicherheitsdatenblatt von N-Methyl-2-pyrrolidon
https://www.carlroth.com/downloads/sdb/de/P/SDB_P052_CH_DE.pdf
10.12.2014, 12:11, 2014.
- [Rot2015-1] Carl Roth
Sicherheitsdatenblatt von Aceton
https://www.carlroth.com/downloads/sdb/de/5/SDB_5025_DE_DE.pdf
23.10.2015, 22:13, 2015.
- [Rot2015-2] Carl Roth
Sicherheitsdatenblatt von Dichlormethan
https://www.carlroth.com/downloads/sdb/de/4/SDB_4433_DE_DE.pdf
16.04.2015, 17:01, 2015.
-

-
- [Rot2015-3] Carl Roth
Sicherheitsdatenblatt von Tetrahydrofuran
https://www.carlroth.com/downloads/sdb/de/6/SDB_6788_DE_DE.pdf
02.10.2015, 08:12, **2015**.
- [Rot2015-4] Carl Roth
Sicherheitsdatenblatt von Toluol
https://www.carlroth.com/downloads/sdb/de/9/SDB_9558_DE_DE.pdf
10.10.2015, 13:24, **2015**.
- [Rot2015-5] Carl Roth
Sicherheitsdatenblatt von Methanol
https://www.carlroth.com/downloads/sdb/de/8/SDB_8388_DE_DE.pdf
07.10.2015, 20:22, **2015**.
- [Rot2015-6] Carl Roth
Sicherheitsdatenblatt von Dimethylsulfoxid
https://www.carlroth.com/downloads/sdb/de/A/SDB_A994_DE_DE.pdf
12.10.2015, 07:43, **2015**.
- [Rot2015-7] Carl Roth
Sicherheitsdatenblatt von Dimethylformamid
https://www.carlroth.com/downloads/sdb/de/A/SDB_A529_CH_DE.pdf
02.10.2015, 08:15, **2015**.
- [Rum2009] E. Rummich
Energiespeicher
Expert Verlag, 1.Auflage, **2009**.
- [Rut1984] D.M. Ruthven
Principles of adsorption and adsorption processes
Wiley-Blackwell, **1984**.
- [Sch1987] K.-E. P. Schwerte
Experimentelle Bestimmung der Zustandsgrößen von Zeolith-Ammoniak-Systemen
für die Auslegung eines Thermischen Energiespeichers
VDI Verlag, **1987**.

-
- [Sch2009] L. Schnabel
Experimentelle und numerische Untersuchung der Adsorptionskinetik von Wasser an Adsorbens-Metallverbundstrukturen
Dissertation, TU Berlin, 2009.
- [Sch2010] K. Schuman, B. Unger, A. Brandt
Zeolithe als Sorptionsmittel
Chemie Ingenieur Technik, 82, 929-940, 2010.
- [Sch2015] M. Schmidt et al.
Simulationsgestützte Auslegung von Extraktionssystemen für wässrige Zweiphasensysteme
Chemie Ingenieur Technik, 86, 1505, 2015.
- [SDB2015] Spectral Database for Organic Compounds
http://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi
01.09.2015, 14:51, **2015.**
- [Sol2010] I. Solmus, C. Yamalı, B. Kaftanoglu, D. Baker, A. Çağlara
Adsorption properties of a natural zeolite–water pair for use in adsorption cooling cycles
Appl. Energy., 87, 2062–2067, 2010.
- [Ste2014] Stern
Gabriel will, dass die Kohlekraftwerke CO₂ einsparen
<http://www.stern.de/politik/deutschland/gabriel-will-co2-einsparungen-bei-kohlekraftwerken-durchsetzen-klimapolitik-2155255.html>
24.02.2015, 08:36, **2014.**
- [Str2002] M. Stricker
Entwicklung einer mehrmodularen Zeolith-Wasser-Adsorptionswärmepumpe
Dissertation, RWTH Aachen, 2002.
- [Str2003] T. Streich, M. Rauscher
Einsatz modifizierter ZSM-5-Zeolithe zur Entfernung von Ammoniak aus wassergesättigten Gasströmen
Chemie Ingenieur Technik, 75, 867-872, 2003.
- [Vai2015] Vaillant
<http://www.vaillant.de>
24.02.2015, 17:32, **2015.**
-

-
- [Ver2015] W. M. Verdegaal, S. Becker, C. v. Olshausen
Power-to-Liquids: Synthetisches Rohöl aus CO₂, Wasser und Sonne
Chemie Ingenieur Technik, 87, 340-346, **2015**.
- [Vol2005] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore
Organische Chemie
Wiley-VCH, 4. Auflage, **2005**.
- [Wan1999] R.Z. Wang, Q.B. Wang
Adsorption mechanism and improvements of adsorption equation for adsorption refrigeration pairs
International Journal of Energy Research, 23, 887–898, **1999**.
- [Wan2009] L.W. Wang, R.Z. Wang, R.G. Oliveira
A review on adsorption working pairs for refrigeration
Renew Sustain Energy. Rev, 13, 518–534, **2009**.
- [Web2013] R. Weber, S. Asenbeck, H. Kerskes
Entwicklung eines kombinierten Warmwasser-Sorptionsspeichers für thermische Solaranlagen
Institut für Thermodynamik und Wärmetechnik, Universität Stuttgart, **2013**.
- [Wel2011] Die Welt
Globale Energie-Versorgung bald nicht mehr sicher
<http://www.welt.de/dieweltbewegen/article13707698/Globale-Energie-Versorgung-bald-nicht-mehr-sicher.html>,
WeltN24 GmbH, 23.07.2014, 20:21, **2011**.
- [Won2013] B. Wong, W. van Helden, M. A. Rosen
Compact thermal energy storage for potential canadian market applications
EIC Climate Change Technology Conference, **2013**.
- [Zen2013] Statistisches Bundesamt
Zensus 2013
- [Non2016] T. Nonnen, S. Beckert, K. Gleichmann, A. Brandt, B. Unger, H. Kerskes, B. Mette, S. Bonk, T. Badenhop, F. Salg, R. Gläser
Erprobung eines thermochemischen Langzeitwärmespeichers auf Basis eines Zeolith/Salzkomposits
Chemie Ingenieur Technik, 88, 363 - 371, **2016**
-

[Rei1881]

M.A. von Reis

Die specifische Wärme flüssiger organischer Verbindungen und ihre Beziehung zu deren Moleculargewicht

Ann. Physik, 13, 447-464, **1881**.

9. Anhang

9.1. Abbildungsverzeichnis

Abb. 1-1: Wärmemangel und -überschuss für ein Haus mit Photovoltaikanlage [Leu2013].	2
Abb. 1-2: Schematische Darstellung einer Neutralisationsreaktion im Themenkomplex der flüssigen Salze.	3
Abbildung 4-1: Definition der relevanten Begriffe bei dem Adsorptionsvorgang [Sch2009].	8
Abb 4-2: Desorptions- und Adsorptionsprozess von TES [IEA2013].	9
Abbildung 6-1 Schematische Darstellung eines Wärmespeichers auf Basis von flüssigen destillierbaren Salzen.	29
Abbildung 6-2: Bruttoreaktionsgleichung einer Amidbildung.	30
Abbildung 6-3: ¹⁵ N-HMBC-Spektrum der Hexansäure/n-Propylamin-Mischung.	31
Abbildung 6-4: Struktur des 2-Picolin.	32
Abbildung 6-5: Reaktionsgleichung von 2-Picolin mit Schwefelsäure.	32
Abbildung 6-6: Zyklenskonstanten der Zeolith/Ammoniak- Adsorptionsmessungen am Beispiel von Zeolith 5A.	41
Abbildung 6-7: Austauschgrad von Natrium- und Calciumionen bei verschiedenen HCl-Konzentrationen.	46
Abbildung 6-8: XRD-Messung des reinen Zeoliths 5A.	47
Abbildung 6-9: XRD-Messung der 0,2 M-Probe.	48
Abbildung 6-10: XRD-Messung der 0,5 M-Probe.	48
Abbildung 6-11: REM-Aufnahme der Reinsubstanz.	49
Abbildung 6-12: REM-Aufnahme der 0,2 M-Probe.	50
Abbildung 6-13: REM-Aufnahme der 0,5 M-Probe.	50
Abbildung 6-14: Natrium- und Calciumionenaustausch im Verlauf des Mehrfachausbaus mit 0,15M Salzsäure.	57
Abbildung 6-15: XRD-Messung der einfach mit 0,15 M Salzsäure ausgetauschten Zeolithprobe.	58
Abbildung 6-16: XRD-Messung der zweifach mit 0,15 M Salzsäure ausgetauschten Zeolithprobe.	58
Abbildung 6-17: XRD-Messung der dreifach mit 0,15 M Salzsäure ausgetauschten Zeolithprobe.	59
Abbildung 6-18: REM-Aufnahme der 0,15 M-Probe.	60
Abbildung 6-19: REM-Aufnahme der zweifach ausgetauschten 0,15 M-Probe.	61
Abbildung 6-20: REM-Aufnahme der dreifach ausgetauschten 0,15 M-Probe.	61
Abbildung 6-21: Stufenausheizen der 0,15 M-Probe mittels TG-Analyse.	65
Abbildung 6-22: Ausheizen bei 300 °C der mit NH ₃ beladenen 0,15 M Probe.	67
Abbildung 6-23: Zyklusmessung der der 0,15 M Probe, bestehend aus einem Adsorptions- und einem Desorptionsvorgang.	68
Abbildung 6-24: Modell eines Wärmespeichers auf Zeolith/Ammoniak-Basis, wobei die Abwärme eines BHKWs gespeichert werden soll.	73
Abbildung 6-25: Vergleich der vier vorgestellten Szenarien in Bezug auf das benötigte Speichervolumen sowie die Mindestmotorleistung des BHKWs.	92
Abbildung 7-1: Beispiel eines Wärmespeichers mit dem hier entwickelten System.	95
Abbildung 9-1: ¹ H-NMR-Spektrum des n-Propylamins in CDCl ₃ bei 300 MHz.	114
Abbildung 9-2: ¹ H-NMR-Spektrum der Hexansäure in CDCl ₃ bei 300 MHz.	114
Abbildung 9-3: ¹ H-NMR-Spektrum der Hexansäure/n-Propylamin-Mischung in CDCl ₃ bei 300 MHz.	115
Abbildung 9-4: REM-Aufnahme der Reinsubstanz.	118
Abbildung 9-5: REM-Aufnahme der 0,01 M-Probe.	118
Abbildung 9-6: REM-Aufnahme der 0,1 M-Probe.	119
Abbildung 9-7: REM-Aufnahme der 0,15 M-Probe.	119
Abbildung 9-8: REM-Aufnahme der 0,2 M-Probe.	120
Abbildung 9-9: REM-Aufnahme der 0,25 M-Probe.	120
Abbildung 9-10: REM-Aufnahme der 0,5 M-Probe.	121

Abbildung 9-11: REM-Aufnahme der zweifach ausgetauschten 0,15 M-Probe.	121
Abbildung 9-12: REM-Aufnahme der dreifach ausgetauschten 0,15 M-Probe.	122
Abbildung 9-13: XRD-Messung des Zeolith 5A.	122
Abbildung 9-14: XRD-Messung der 0,01 M-Probe.	123
Abbildung 9-15: XRD-Messung der 0,1 M-Probe.	123
Abbildung 9-16: XRD-Messung der 0,15 M-Probe.	124
Abbildung 9-17: XRD-Messung der 0,2 M-Probe.	124
Abbildung 9-18: XRD-Messung der 0,25 M-Probe.	125
Abbildung 9-19: XRD-Messung der 0,5 M-Probe.	125
Abbildung 9-20: XRD-Messung der zweifach mit 0,15 M Salzsäure ausgetauschten Zeolithprobe.	126
Abbildung 9-21: XRD-Messung der dreifach mit 0,15 M Salzsäure ausgetauschten Zeolithprobe.	126
Abbildung 9-22: Ausheizen bei 300 °C des Zeolith 5A.	127
Abbildung 9-23: Ausheizen bei 300 °C der 0,01 M Probe.	127
Abbildung 9-24: Ausheizen bei 300 °C der 0,1 M Probe.	127
Abbildung 9-25: Ausheizen bei 300 °C der 0,15 M Probe.	128
Abbildung 9-26: Ausheizen bei 300 °C der 0,2 M Probe.	128
Abbildung 9-27: Ausheizen bei 300 °C der 0,25 M Probe.	128
Abbildung 9-28: Ausheizen bei 300 °C der 0,5 M Probe.	129
Abbildung 9-29: Ausheizen bei 300 °C des zweifach mit 0,15 M HCl ausgetauschten Zeolith 5A.	129
Abbildung 9-30: Ausheizen bei 300 °C des dreifach mit 0,15 M HCl ausgetauschten Zeolith 5A.	129
Abbildung 9-31: Thermogravimetrischen Messungen des Zeolith 5A mit Ammoniak/Stickstoff 1:100.	130
Abbildung 9-32: Thermogravimetrischen Messungen der 0,01 M Probe mit Ammoniak/Stickstoff 1:100.	130
Abbildung 9-33: Thermogravimetrischen Messungen der 0,1 M Probe mit Ammoniak/Stickstoff 1:100.	130
Abbildung 9-34: Thermogravimetrischen Messungen der 0,15 M Probe mit Ammoniak/Stickstoff 1:100.	131
Abbildung 9-35: Thermogravimetrischen Messungen der 0,2 M Probe mit Ammoniak/Stickstoff 1:100.	131
Abbildung 9-36: Thermogravimetrischen Messungen der 0,25 M Probe mit Ammoniak/Stickstoff 1:100.	131
Abbildung 9-37: Thermogravimetrischen Messungen der 0,5 M Probe mit Ammoniak/Stickstoff 1:100.	132
Abbildung 9-38: Thermogravimetrischen Messungen des zweifach mit 0,15 M HCl ausgetauschten Zeolith 5A mit Ammoniak/Stickstoff 1:100.	132
Abbildung 9-39: Thermogravimetrischen Messungen des dreifach mit 0,15 M HCl ausgetauschten Zeolith 5A mit Ammoniak/Stickstoff 1:100.	132
Abbildung 9-40: Stufenausheizen des Zeolith 5A.	133
Abbildung 9-41: Stufenausheizen der 0,01 M-Probe.	133
Abbildung 9-42: Stufenausheizen der 0,1 M-Probe.	133
Abbildung 9-43: Stufenausheizen der 0,15 M-Probe.	134
Abbildung 9-44: Stufenausheizen der 0,2 M-Probe.	134
Abbildung 9-45: Stufenausheizen der 0,25 M-Probe.	134
Abbildung 9-46: Stufenausheizen der 0,5 M-Probe.	135
Abbildung 9-47: Stufenausheizen des zweifach mit 0,15 M HCl ausgetauschten Zeolith 5A.	135
Abbildung 9-48: Stufenausheizen des dreifach mit 0,15 M HCl ausgetauschten Zeolith 5A.	135
Abbildung 9-49: Thermogravimetrische Messungen des Zeolith 5A mit reinem Ammoniakgas.	136
Abbildung 9-50: Thermogravimetrische Messungen der 0,01 M Probe mit reinem Ammoniakgas.	136
Abbildung 9-51: Thermogravimetrische Messungen der 0,1 M Probe mit reinem Ammoniakgas.	136
Abbildung 9-52: Thermogravimetrische Messungen der 0,15 M Probe mit reinem Ammoniakgas.	137
Abbildung 9-53: Thermogravimetrische Messungen der 0,2 M Probe mit reinem Ammoniakgas.	137
Abbildung 9-54: Thermogravimetrische Messungen der 0,25 M Probe mit reinem Ammoniakgas.	137

Abbildung 9-55: Thermogravimetrische Messungen der 0,5 M Probe mit reinem Ammoniakgas.	138
Abbildung 9-56: Thermogravimetrische Messungen des zweifach mit 0,15 M HCl ausgetauschten Zeolith 5A mit reinem Ammoniakgas.	138
Abbildung 9-57: Thermogravimetrische Messungen des dreifach mit 0,15 M HCl ausgetauschten Zeolith 5A mit reinem Ammoniakgas.	138
Abbildung 9-58: Zyklusmessung des Zeolith 5A.	139
Abbildung 9-59: Zyklusmessung der 0,01 M Probe.	139
Abbildung 9-60: Zyklusmessung der 0,1 M Probe.	139
Abbildung 9-61: Zyklusmessung der 0,15 M Probe.	140
Abbildung 9-62: Zyklusmessung der 0,2 M Probe.	140
Abbildung 9-63: Zyklusmessung der 0,25 M Probe.	140
Abbildung 9-64: Zyklusmessung der 0,5 M Probe.	141
Abbildung 9-65: Zyklusmessung des zweifach mit 0,15 M HCl ausgetauschten Zeolith 5A.	141
Abbildung 9-66: Zyklusmessung des dreifach mit 0,15 M HCl ausgetauschten Zeolith 5A.	141

9.2. Tabellenverzeichnis

Tabelle 4-1: Beispiele der verschiedenen Energiespeichermethoden [Bin2001].....	9
Tabelle 4-2: Im Rahmen einer Adsorption untersuchte Materialien [Hau2006].....	10
Tabelle 4-3: Interessante chemische Reaktionen für die thermische Energiespeicherung [Bog1990], [Gar1985].....	11
Tabelle 5-1: Messparameter der BET-Messungen.....	17
Tabelle 5-2: Auflistung der verwendeten Chemikalien in der Versuchsreihe zu den flüssigen Salzen...	19
Tabelle 5-3: Dichtedaten für die Bestimmung der frei werdenden Wärmeenergie.....	20
Tabelle 5-4: Versuchsansätze der destillativen Salztrennung.....	21
Tabelle 5-5: Versuchsansätze der Destillation mit Demistor mit jeweils 0,3 mol Säure und Base.....	22
Tabelle 5-6: Eingestellte Drücke und Sumpftemperaturen der Vakuumdestillation.....	22
Tabelle 5-7: Verwendete Zeolithe.....	23
Tabelle 5-8: Weitere verwendete Chemikalien für die Adsorptionsexperimente.....	23
Tabelle 5-9: Versuchsansätze zum Ionentausch mit unterschiedlichen Salzsäurekonzentrationen.....	25
Tabelle 5-10: Messparameter der Regenerationsmessungen.....	26
Tabelle 5-11: Messparameter der Ausheizanalyse.....	27
Tabelle 5-12: Messparameter des Stufenausheizens.....	27
Tabelle 5-13: Messparameter der Adsorptionsmessung mit reinem Ammoniak.....	27
Tabelle 5-14: Messparameter der Adsorptionsmessung mit verdünntem Ammoniak.....	28
Tabelle 5-15: Messparameter der Zyklusmessung.....	28
Tabelle 6-1: Bestimmung der vom Dewar-Gefäß aufgenommenen Wärmeenergie mit $P_{\text{ein}} = 65 \text{ W}$, $t = 60 \text{ s}$, $m_{\text{Wasser}} = 150 \text{ g}$ und $C_{p_{\text{Wasser}}} = 4,182 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ [Wan2009].....	33
Tabelle 6-2: Ergebnistabelle für die Neutralisationswärme von 2-Picolin mit der entsprechenden Säure.....	34
Tabelle 6-3: Ergebnisse der einfachen Destillation unter der Verwendung eines Demistors.....	36
Tabelle 6-4: Destillationsbedingungen und Ergebnisse der Vakuumdestillation.....	36
Tabelle 6-5: Berechnete Energiedichten aus den Zeolith/Ammoniak- Adsorptionsmessungen unter der Verwendung von 20 g Zeolith.....	40
Tabelle 6-6: Atomprozent einzelner Elemente einer EDX-Analyse der NH_3 -Austauschproben.....	43
Tabelle 6-7: Atomprozent einzelner Elemente einer EDX-Analyse der HCl-Austauschproben von Zeolith 5A.....	43
Tabelle 6-8: Gemessene und berechnete Atomprozent der einzelnen Elemente einer EDX-Analyse der HCl-Austauschproben (Zeolith 5A - $\text{Na}_6\text{Ca}_7(\text{AlO}_2)_{20}(\text{SiO}_2)_{20}$); ω_{H^+} gibt die Mole H^+ pro Mol Zeolith an.....	45
Tabelle 6-9: Zusammenfassung der Ergebnisse des Austauschs von Natrium- und Calciumionen.....	46
Tabelle 6-10: Ergebnisse der BET-Messungen der mit Salzsäure behandelten Zeolithproben des Zeolith 5A.....	51
Tabelle 6-11: Ergebnisse der thermogravimetrischen Messungen mit reinem Ammoniakgas.....	52
Tabelle 6-12: Ergebnisse der thermogravimetrischen Messungen mit Ammoniak/Stickstoff im Verhältnis 1:100.....	52
Tabelle 6-13: Ergebnisse der Messungen zur Bestimmung der frei werdenden Wärmeenergie mit den modifizierten Zeolithen.....	54
Tabelle 6-14: Atomprozent einzelner Elemente einer EDX-Analyse der mehrfach ausgetauschten Zeolithproben.....	55
Tabelle 6-15: Gemessene und berechnete Atomprozent der einzelnen Elemente einer EDX-Analyse der mehrfach mit HCl ausgetauschten Proben (Zeolith 5A - $\text{Na}_6\text{Ca}_7(\text{AlO}_2)_{20}(\text{SiO}_2)_{20}$); ω_{H^+} gibt die Mole H^+ pro Mol Zeolith an.....	56
Tabelle 6-16: Berechnete Austauschgrade von Natrium- und Calciumionen.....	56
Tabelle 6-17: Ergebnisse der BET-Messungen der mehrfach mit 0,15M Salzsäure behandelten Zeolithproben.....	62
Tabelle 6-18: Ergebnisse der thermogravimetrischen Messungen der mehrfach ausgetauschten Zeolithe mit reinem Ammoniakgas.....	63

Tabelle 6-19: Ergebnisse der thermogravimetrischen Messungen der mehrfach ausgetauschten Zeolithe mit Ammoniak/Stickstoff 1:100.....	63
Tabelle 6-20: Ergebnisse der Wärmeenergiemessungen der mehrfach mit 0,15 M Salzsäure ausgetauschten Zeolithe.	64
Tabelle 6-21: Desorptionsergebnisse beim Stufenausheizens unter Berücksichtigung der einzelnen Heizstufen, angegeben in % an der Gesamtdesorption.....	65
Tabelle 6-22: Desorptionsergebnisse des Ausheizens bei 300 °C in Abhängigkeit von der Heizdauer, angegeben in % der Gesamtdesorption.....	67
Tabelle 6-23: Ergebnisse der Zyklusmessungen bei 100 mg Substanzprobe.....	69
Tabelle 6-24: Ergebnisse der Regenerationsmessung bei einer Regenerationszeit von einer Stunde. ...	70
Tabelle 6-25: Ergebnisse der Regenerationsmessung bei einer Regenerationszeit von zwei Stunden. ...	70
Tabelle 6-26: Ergebnisse der Regenerationsmessung bei einer Regenerationszeit von vier Stunden. ...	70
Tabelle 6-27: Personendaten der Bundesrepublik Deutschland.	75
Tabelle 6-28: Energiedaten der Bundesrepublik Deutschland.....	75
Tabelle 6-29: Energiedaten eines durchschnittlichen deutschen Haushalts pro Jahr.	75
Tabelle 6-30: Aufteilung eines Jahres in vier Phasen.....	76
Tabelle 6-31: Weitere für die Auslegung des Wärmespeichers wichtige Parameter.....	77
Tabelle 6-32: Annahmen des ersten Szenarios.	78
Tabelle 6-33: Energien der einzelnen Phasen im ersten Szenario.	79
Tabelle 6-34: Annahmen für die einzelnen Phasen des zweiten Szenario.	81
Tabelle 6-35: Produzierte Energiemengen innerhalb der einzelnen Phasen.....	82
Tabelle 6-36: Annahmen für die einzelnen Phasen im dritten Szenario.....	85
Tabelle 6-37: Energiemengen der einzelnen Phasen im dritten Szenario.....	87
Tabelle 6-38: Annahmen für die einzelnen Phasen im vierten Szenario.	89
Tabelle 6-39: Energien der einzelnen Phasen im vierten Szenario.....	90
Tabelle 6-40: Vergleich von Speichervolumen und Mindestmotorleistung des BHKWs für die vier vorgestellten Szenarien.	92
Tabelle 9-1: Siedetemperaturen der verwendeten Lösungsmittel.	113
Tabelle 9-2: Atomprozent der Elemente einer EDX-Analyse von Zeolith 5A.	115
Tabelle 9-3: Atomprozent der Elemente einer EDX-Analyse der 0,01M-HCl-Austauschproben von Zeolith 5A.	115
Tabelle 9-4: Atomprozent der Elemente einer EDX-Analyse der 0,1M-HCl-Austauschproben von Zeolith 5A.	116
Tabelle 9-5: Atomprozent der Elemente einer EDX-Analyse der 0,15M-HCl-Austauschproben von Zeolith 5A.	116
Tabelle 9-6: Atomprozent der Elemente einer EDX-Analyse der 0,2M-HCl-Austauschproben von Zeolith 5A.	116
Tabelle 9-7: Atomprozent der Elemente einer EDX-Analyse der 0,25M-HCl-Austauschproben von Zeolith 5A.	116
Tabelle 9-8: Atomprozent der Elemente einer EDX-Analyse der 0,5M-HCl-Austauschproben von Zeolith 5A.	117
Tabelle 9-9: Atomprozent der Elemente einer EDX-Analyse der zweifach ausgetauschten 0,15M-HCl-Probe von Zeolith 5A.....	117
Tabelle 9-10: Atomprozent der Elemente einer EDX-Analyse der dreifach ausgetauschten 0,15M-HCl-Probe von Zeolith 5A.....	117

9.3. Siedetemperaturen der verwendeten Lösungsmittel

Tabelle 9-1: Siedetemperaturen der verwendeten Lösungsmittel.

Lösungsmittel	Siedepunkt / °C
Aceton	56 ^[Rot2015-1]
Acetonitril	81 ^[Rot2014-1]
Dichlormethan	40 ^[Rot2015-2]
Wasser	100 ^[Rot2014-2]
Tetrahydrofuran	66 ^[Rot2015-3]
Toluol	111 ^[Rot2015-4]
Methanol	65 ^[Rot2015-5]
Dimethylsulfoxid	189 ^[Rot2015-6]
Dimethylformamid	153 ^[Rot2015-7]
N-Methyl-2-pyrrolidon	202 ^[Rot2014-3]

9.4. NMR-Spektren

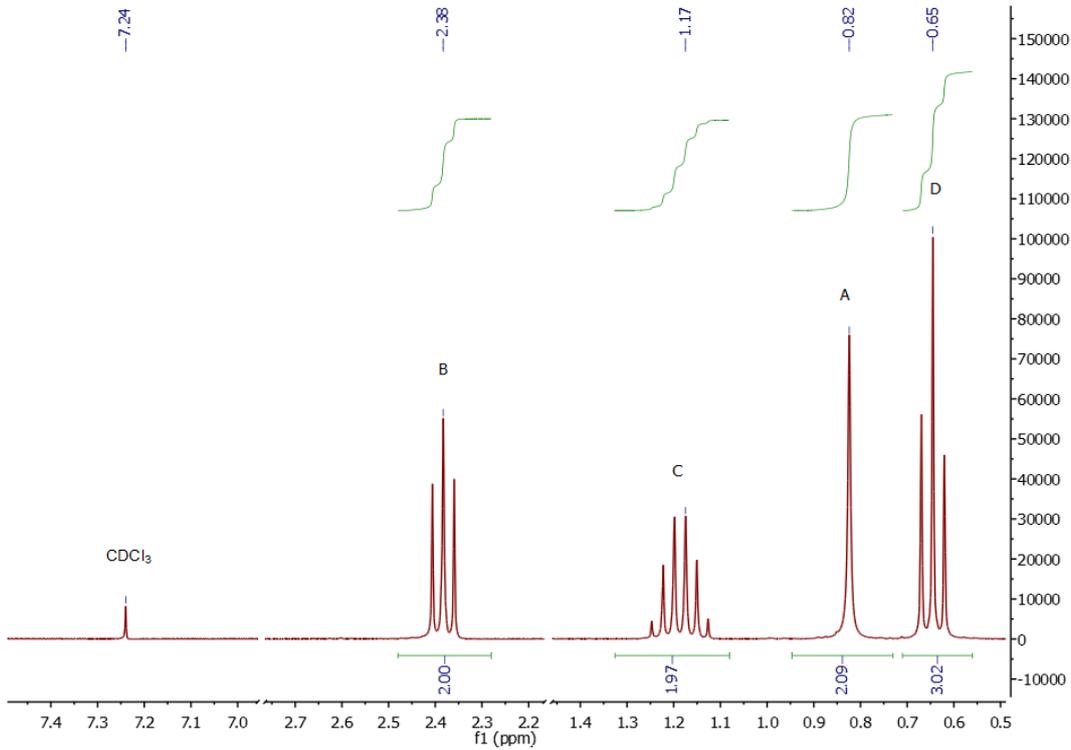


Abbildung 9-1: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des n-Propylamins in CDCl_3 bei 300 MHz.

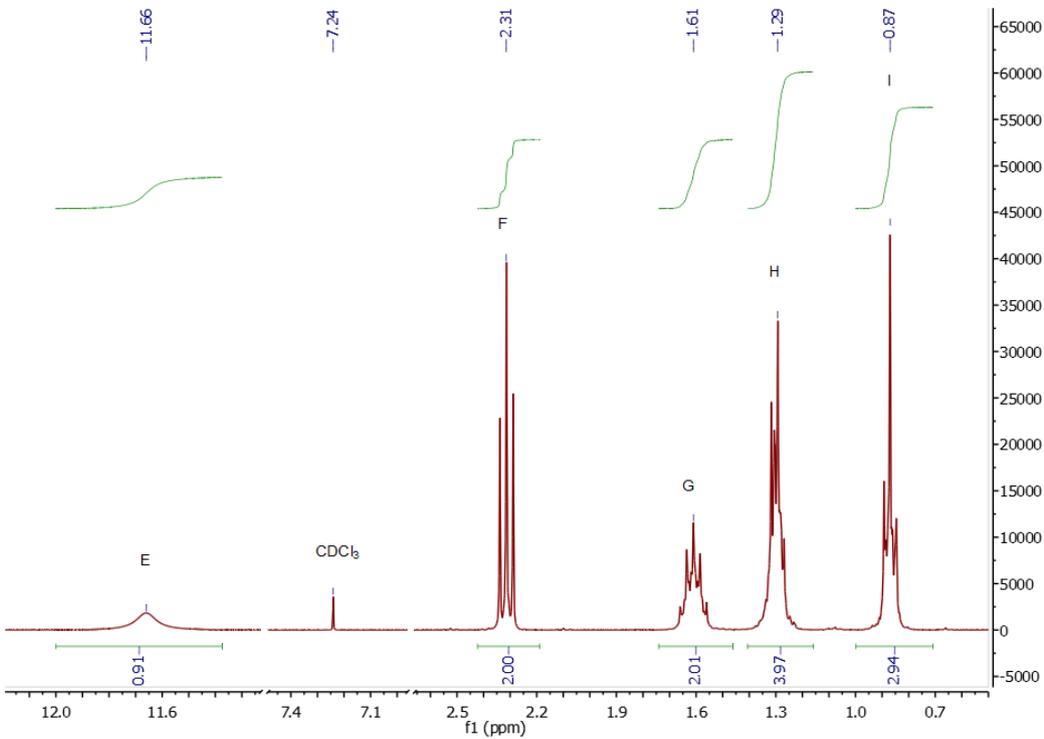


Abbildung 9-2: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Hexansäure in CDCl_3 bei 300 MHz.

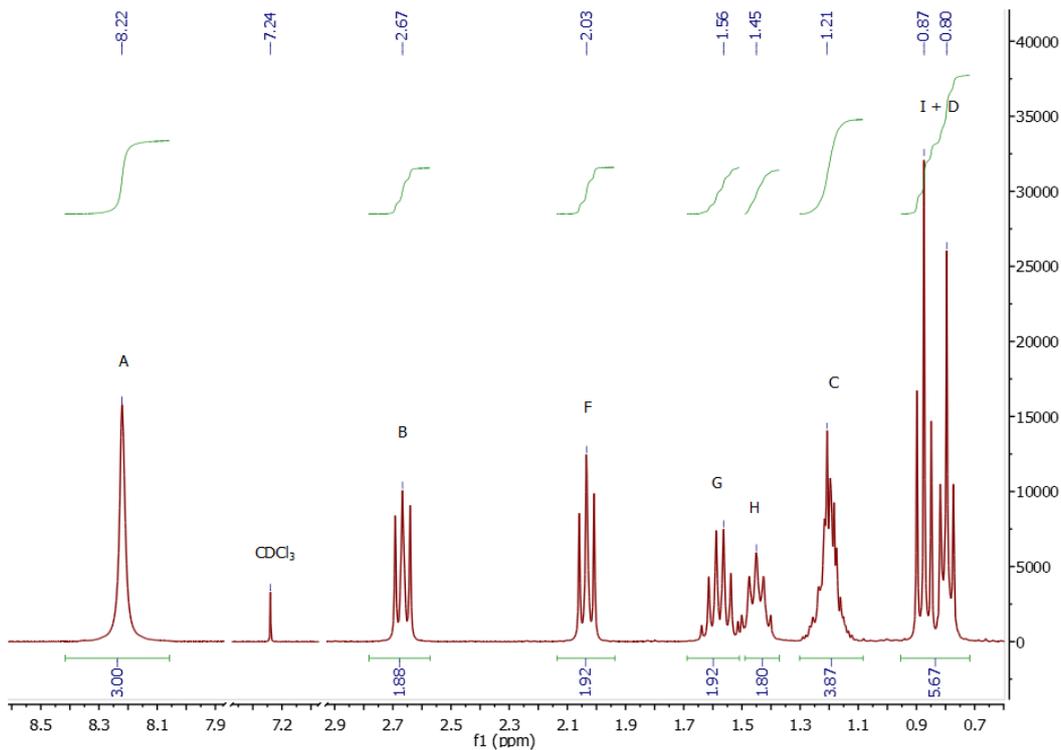


Abbildung 9-3: ¹H-NMR-Spektrum der Hexansäure/n-Propylamin-Mischung in CDCl₃ bei 300 MHz.

9.5. EDX-Messungen

Tabelle 9-2: Atomprozente der Elemente einer EDX-Analyse von Zeolith 5A.

Messung\Atome	Na	Ca	Al	Si	O
1. Messung	4,07	5,47	15,46	16,44	58,56
2. Messung	4,44	4,92	15,49	16,09	59,06
3. Messung	3,92	5,09	15,17	16,61	59,21
4. Messung	4,12	5,07	15,64	16,52	58,65
5. Messung	3,77	5,60	15,29	16,38	58,95

Tabelle 9-3: Atomprozente der Elemente einer EDX-Analyse der 0,01M-HCl-Austauschproben von Zeolith 5A.

Messung\Atome	Na	Ca	Al	Si	O
1. Messung	3,80	5,28	15,64	16,60	58,68
2. Messung	3,55	5,20	15,73	16,74	58,78
3. Messung	3,55	5,09	15,79	16,84	58,72
4. Messung	3,94	5,31	15,51	16,52	58,72
5. Messung	3,26	5,04	15,61	16,20	59,90

Tabelle 9-4: Atomprozent der Elemente einer EDX-Analyse der 0,1M-HCl-Austauschproben von Zeolith 5A.

Messung\Atome	Na	Ca	Al	Si	O
1. Messung	2,87	5,27	15,62	16,69	59,55
2. Messung	2,76	5,37	16,23	17,23	58,40
3. Messung	2,43	4,93	15,91	16,78	59,95
4. Messung	2,95	5,18	16,04	17,29	58,54
5. Messung	2,92	4,98	15,94	16,72	59,44

Tabelle 9-5: Atomprozent der Elemente einer EDX-Analyse der 0,15M-HCl-Austauschproben von Zeolith 5A.

Messung\Atome	Na	Ca	Al	Si	O
1. Messung	2,29	5,32	15,93	17,30	59,16
2. Messung	2,16	5,08	15,80	17,18	59,77
3. Messung	2,36	5,24	16,28	16,69	59,44
4. Messung	2,35	5,06	15,86	16,28	60,44
5. Messung	2,56	4,89	15,48	17,01	60,06

Tabelle 9-6: Atomprozent der Elemente einer EDX-Analyse der 0,2M-HCl-Austauschproben von Zeolith 5A.

Messung\Atome	Na	Ca	Al	Si	O
1. Messung	2,32	3,70	16,53	18,19	59,26
2. Messung	2,10	3,52	16,85	17,41	60,13
3. Messung	2,25	4,10	17,05	17,33	59,27
4. Messung	2,33	3,73	16,71	18,32	58,91
5. Messung	2,07	3,83	16,81	17,82	59,47

Tabelle 9-7: Atomprozent der Elemente einer EDX-Analyse der 0,25M-HCl-Austauschproben von Zeolith 5A.

Messung\Atome	Na	Ca	Al	Si	O
1. Messung	2,36	3,49	16,78	17,84	59,23
2. Messung	2,13	3,78	15,71	16,33	62,06
3. Messung	2,68	4,00	16,50	17,94	58,87
4. Messung	2,36	3,63	16,08	17,50	60,44
5. Messung	2,31	3,60	16,69	17,32	60,09

Tabelle 9-8: Atomprozent der Elemente einer EDX-Analyse der 0,5M-HCl-Austauschproben von Zeolith 5A.

Messung\Atome	Na	Ca	Al	Si	O
1. Messung	0,58	0,28	16,11	17,36	65,68
2. Messung	0,75	0,20	15,79	17,18	66,08
3. Messung	0,54	0,14	16,30	17,20	65,81
4. Messung	0,37	0,24	16,26	17,15	65,98
5. Messung	0,62	0,26	16,20	17,25	65,67

Tabelle 9-9: Atomprozent der Elemente einer EDX-Analyse der zweifach ausgetauschten 0,15M-HCl-Probe von Zeolith 5A.

Messung\Atome	Na	Ca	Al	Si	O
1. Messung	1,89	3,30	16,40	16,36	62,05
2. Messung	1,64	3,28	16,52	16,58	61,98
3. Messung	1,88	3,52	16,10	15,92	62,59
4. Messung	2,13	3,11	16,22	16,94	61,60
5. Messung	1,99	3,30	16,48	17,98	60,24

Tabelle 9-10: Atomprozent der Elemente einer EDX-Analyse der dreifach ausgetauschten 0,15M-HCl-Probe von Zeolith 5A

Messung\Atome	Na	Ca	Al	Si	O
1. Messung	1,56	2,56	17,41	18,38	60,10
2. Messung	0,93	2,42	17,15	18,66	60,83
3. Messung	1,44	2,61	17,27	19,39	59,30
4. Messung	1,21	2,33	17,16	18,06	61,22
5. Messung	1,46	2,37	17,08	16,82	62,28

9.6. REM-Bilder

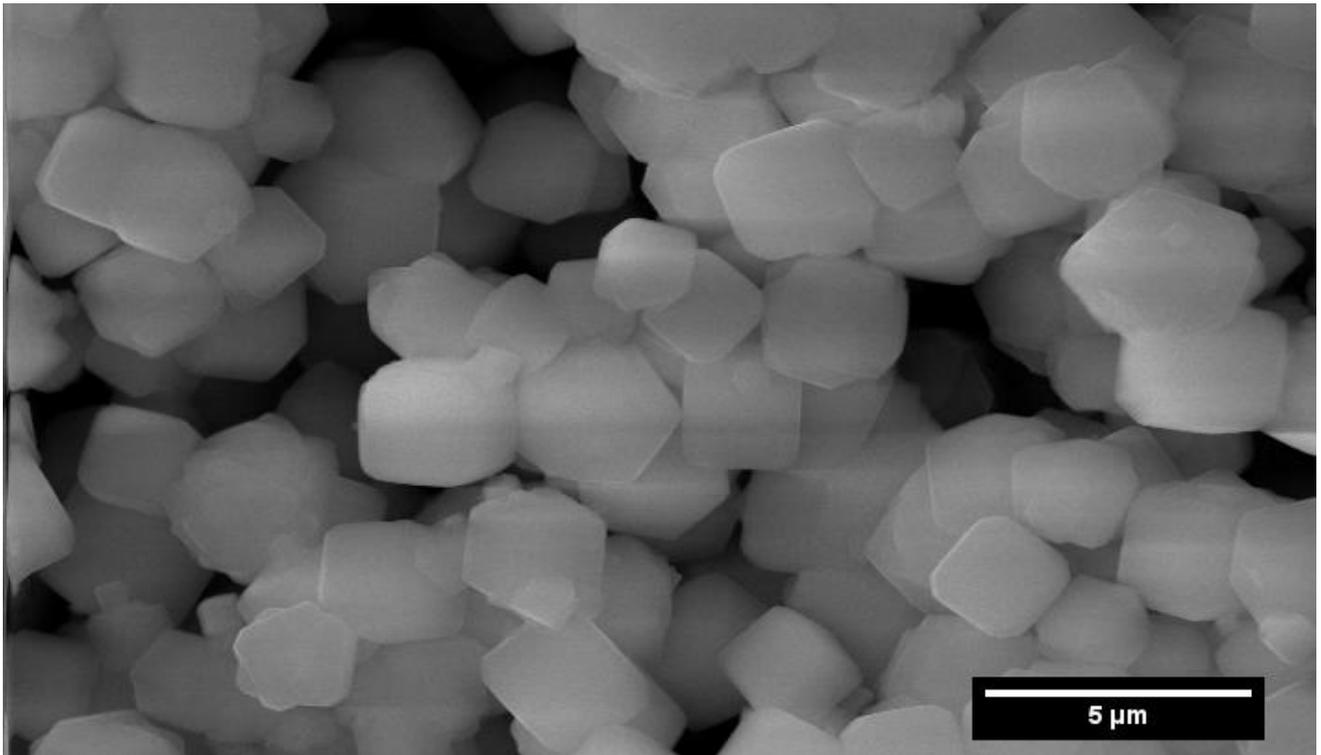


Abbildung 9-4: REM-Aufnahme der Reinsubstanz.

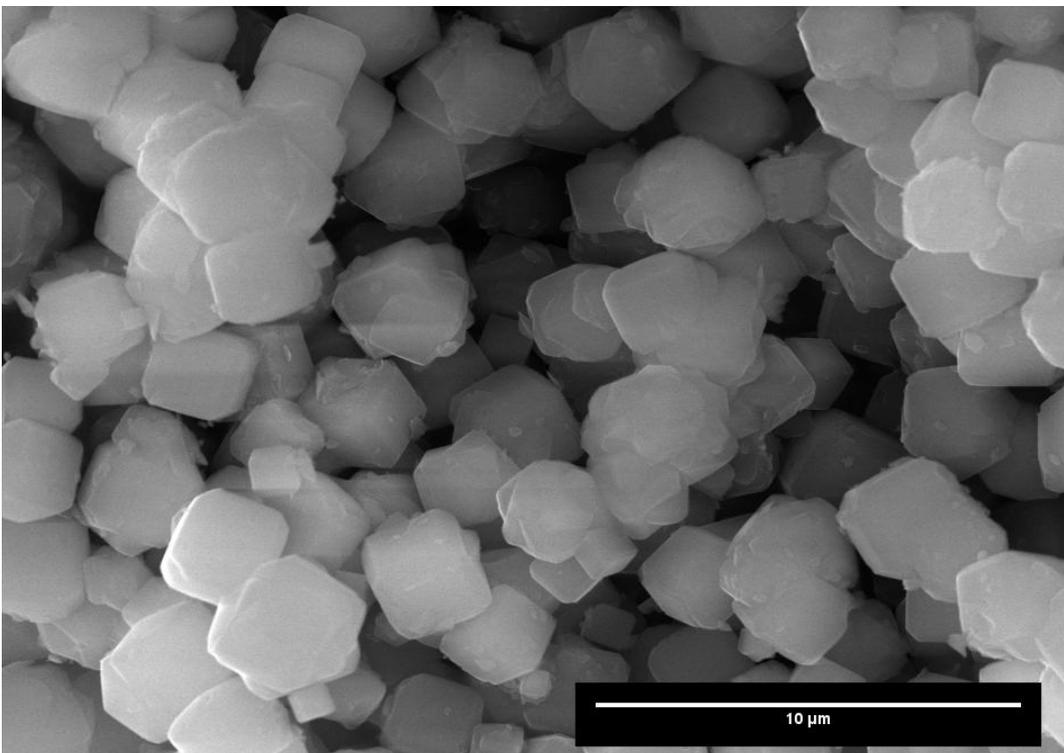


Abbildung 9-5: REM-Aufnahme der 0,01 M-Probe.

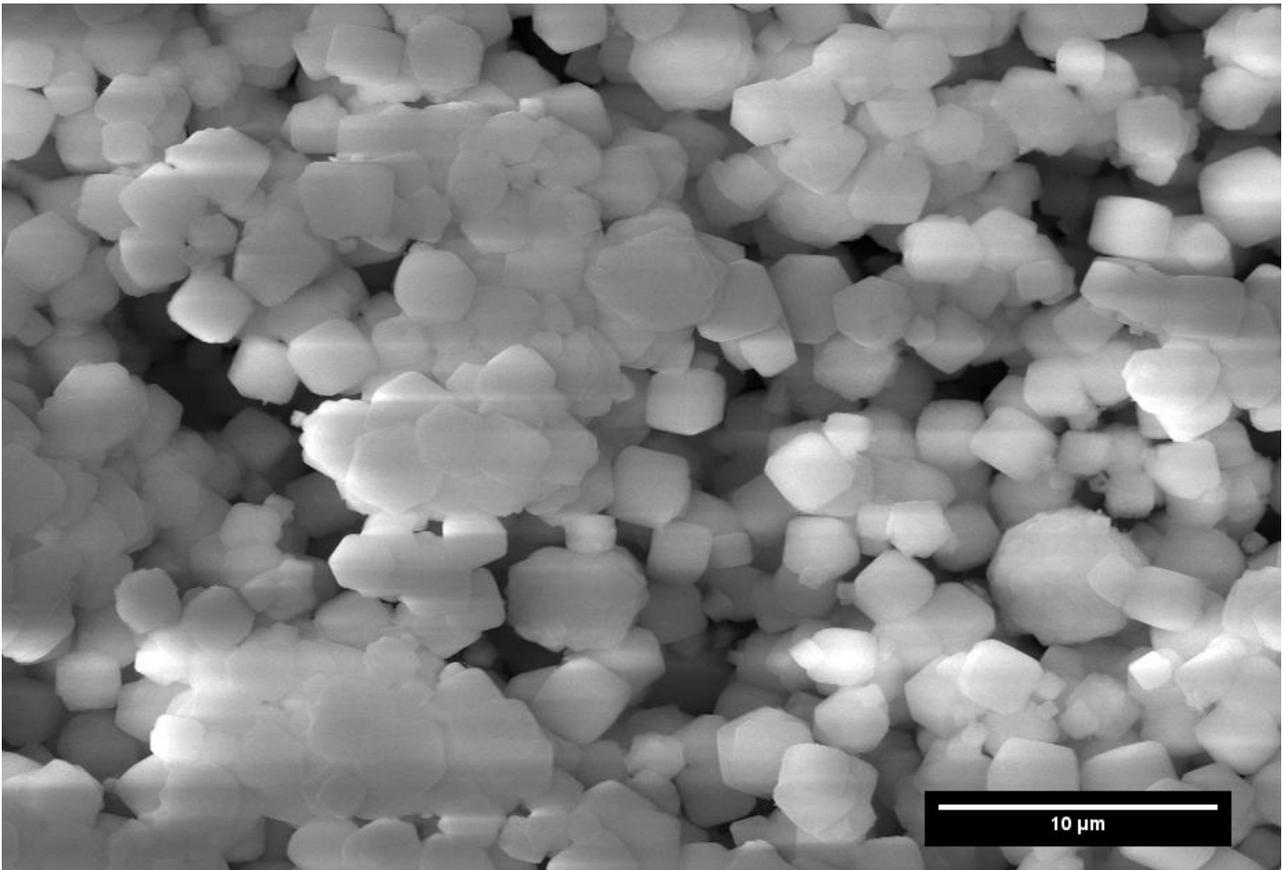


Abbildung 9-6: REM-Aufnahme der 0,1 M-Probe.

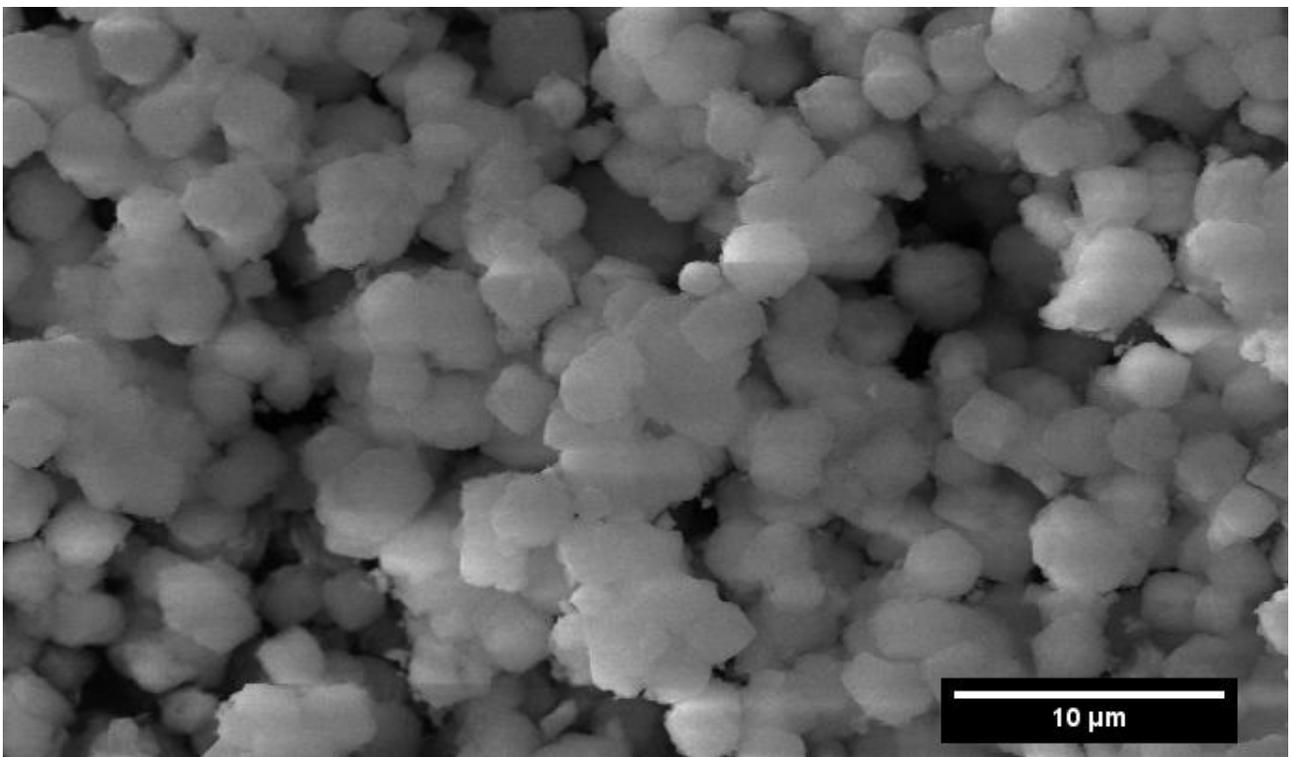


Abbildung 9-7: REM-Aufnahme der 0,15 M-Probe.

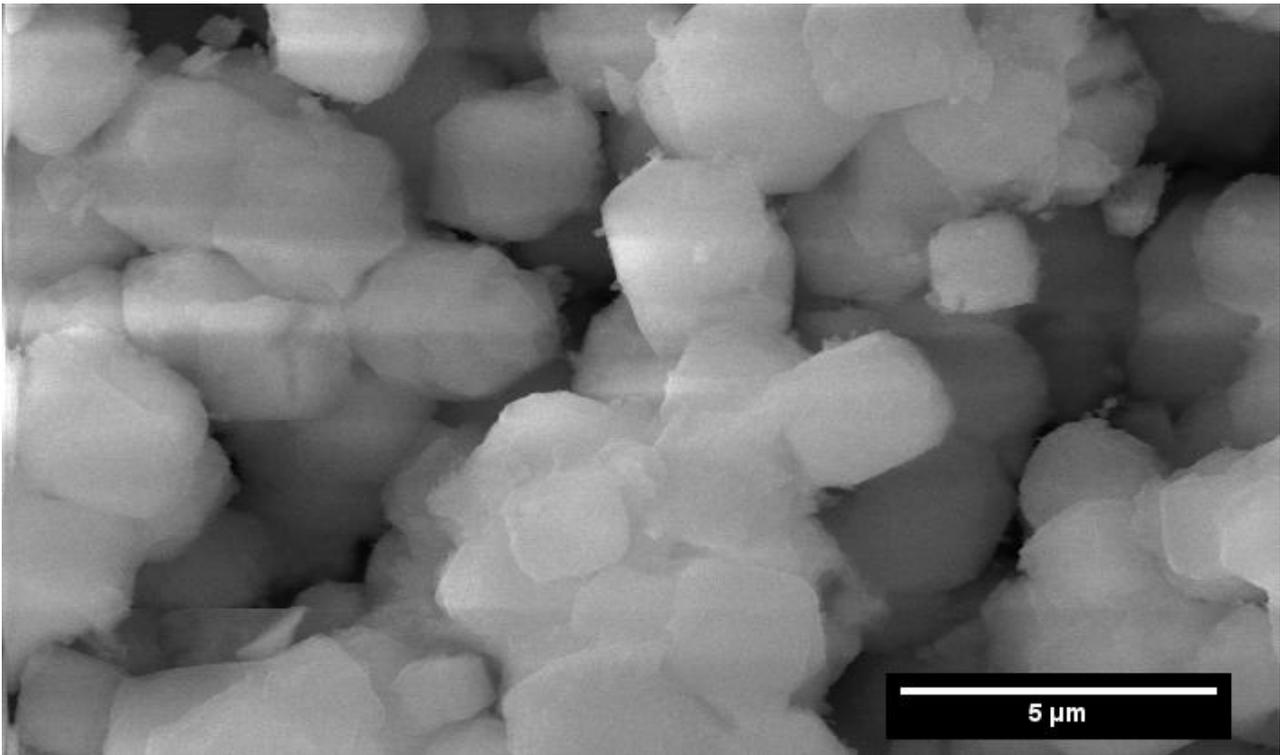


Abbildung 9-8: REM-Aufnahme der 0,2 M-Probe.

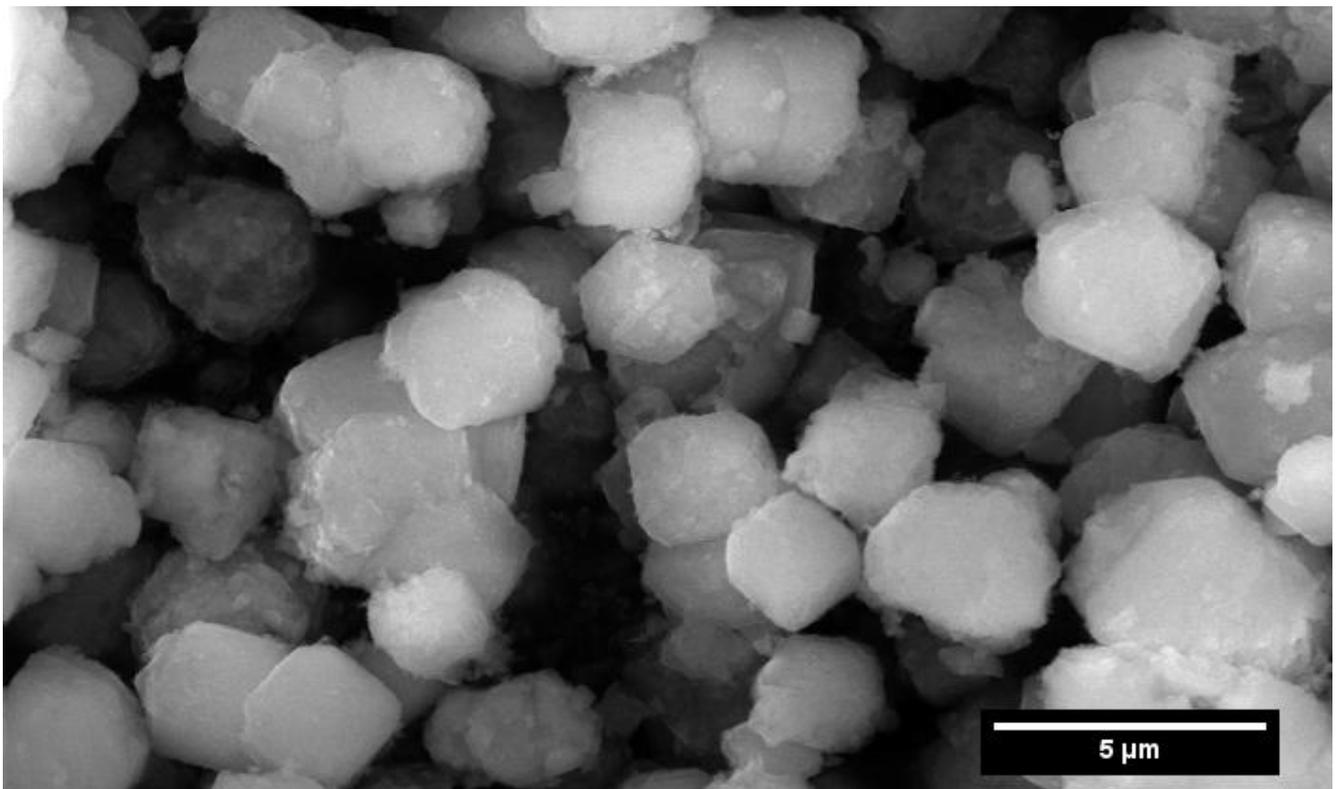


Abbildung 9-9: REM-Aufnahme der 0,25 M-Probe.

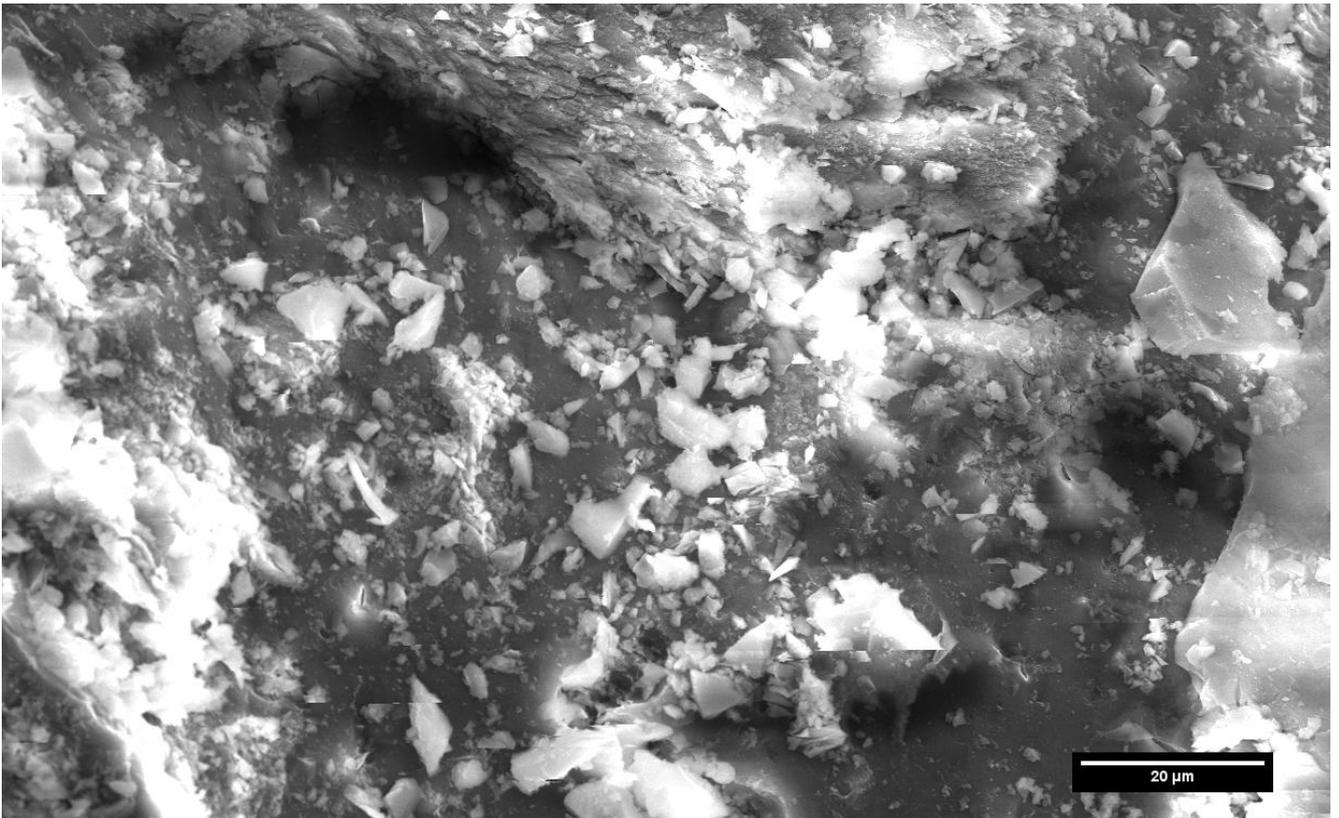


Abbildung 9-10: REM-Aufnahme der 0,5 M-Probe.

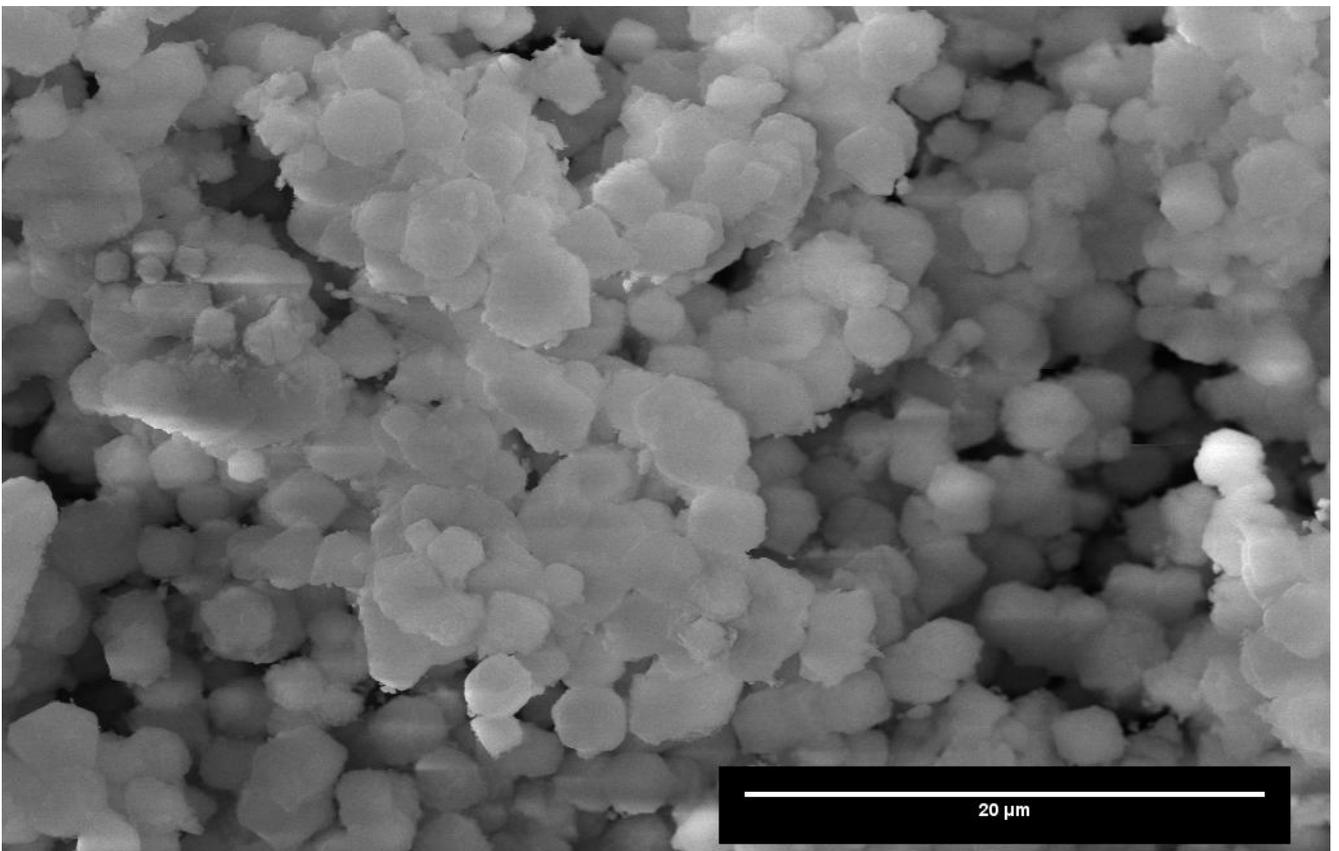


Abbildung 9-11: REM-Aufnahme der zweifach ausgetauschten 0,15 M-Probe.

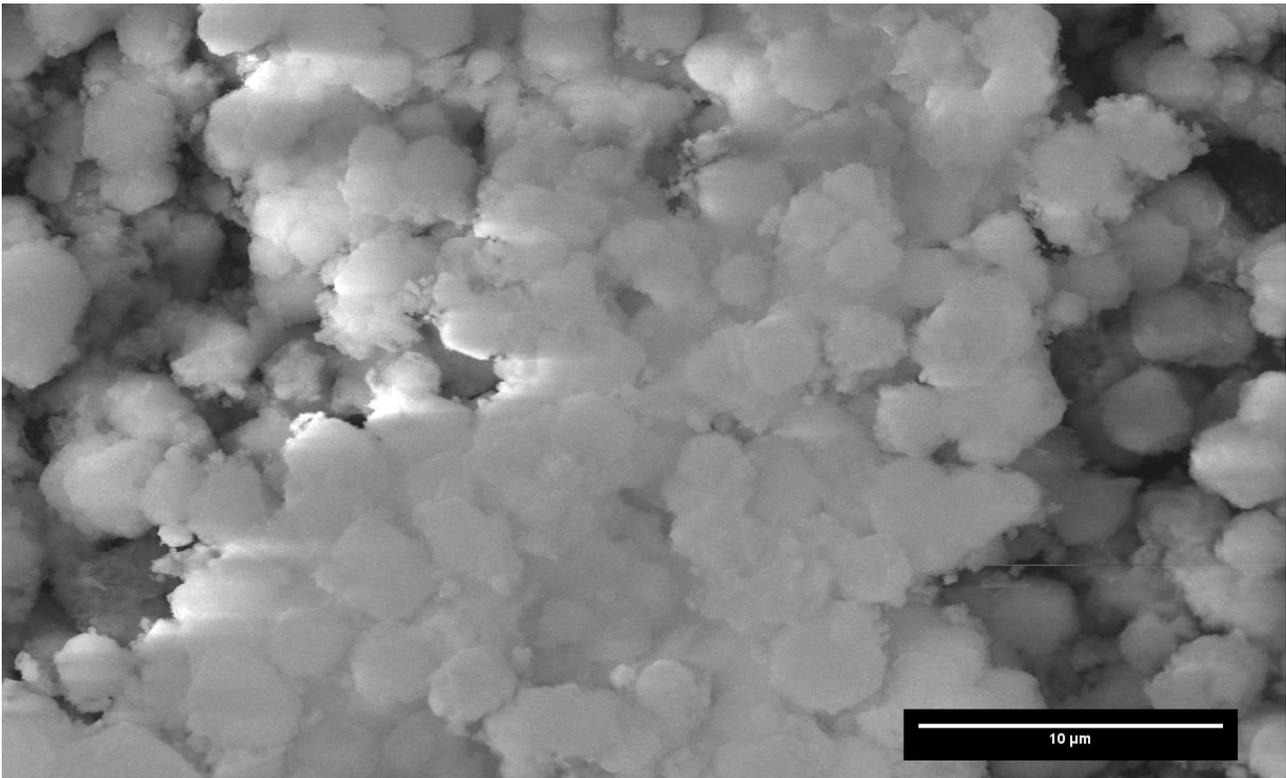


Abbildung 9-12: REM-Aufnahme der dreifach ausgetauschten 0,15 M-Probe.

9.7. XRD-Messungen

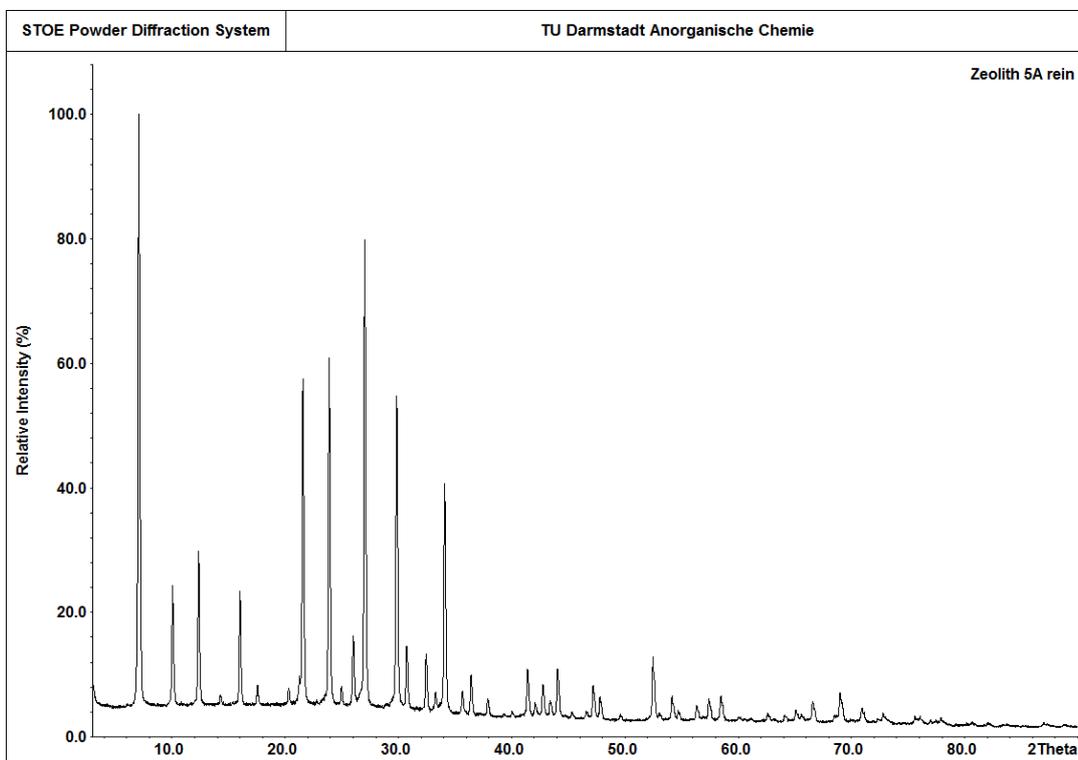


Abbildung 9-13: XRD-Messung des Zeolith 5A.

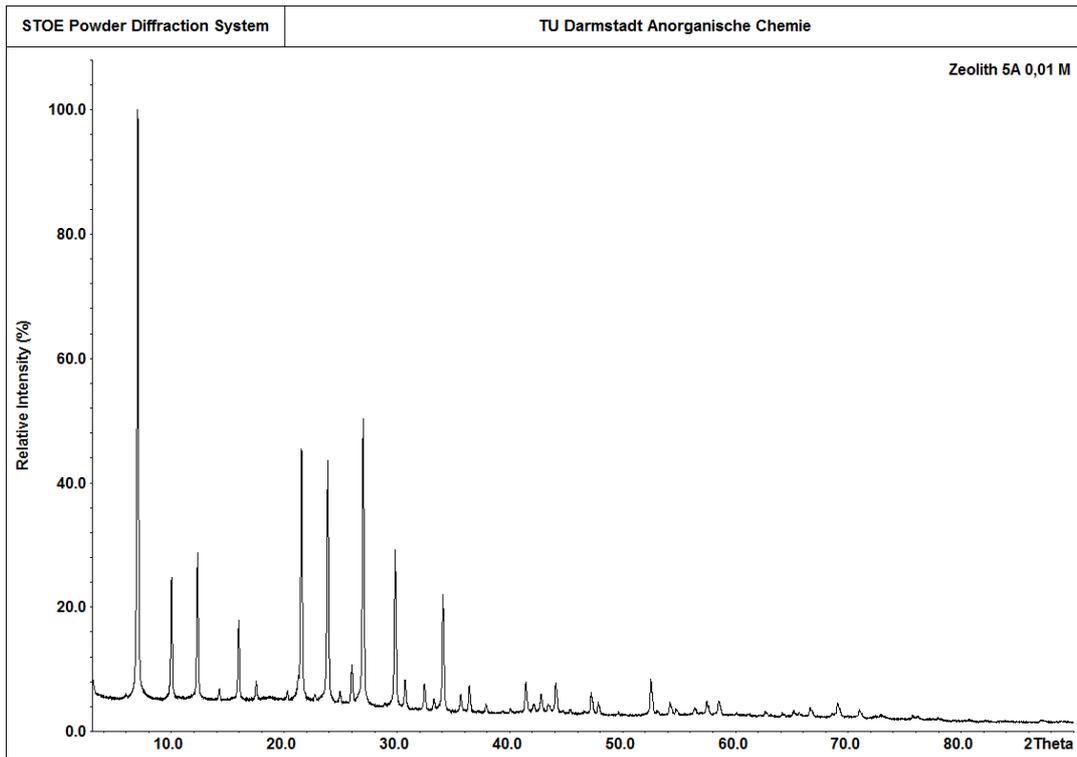


Abbildung 9-14: XRD-Messung der 0,01 M-Probe.

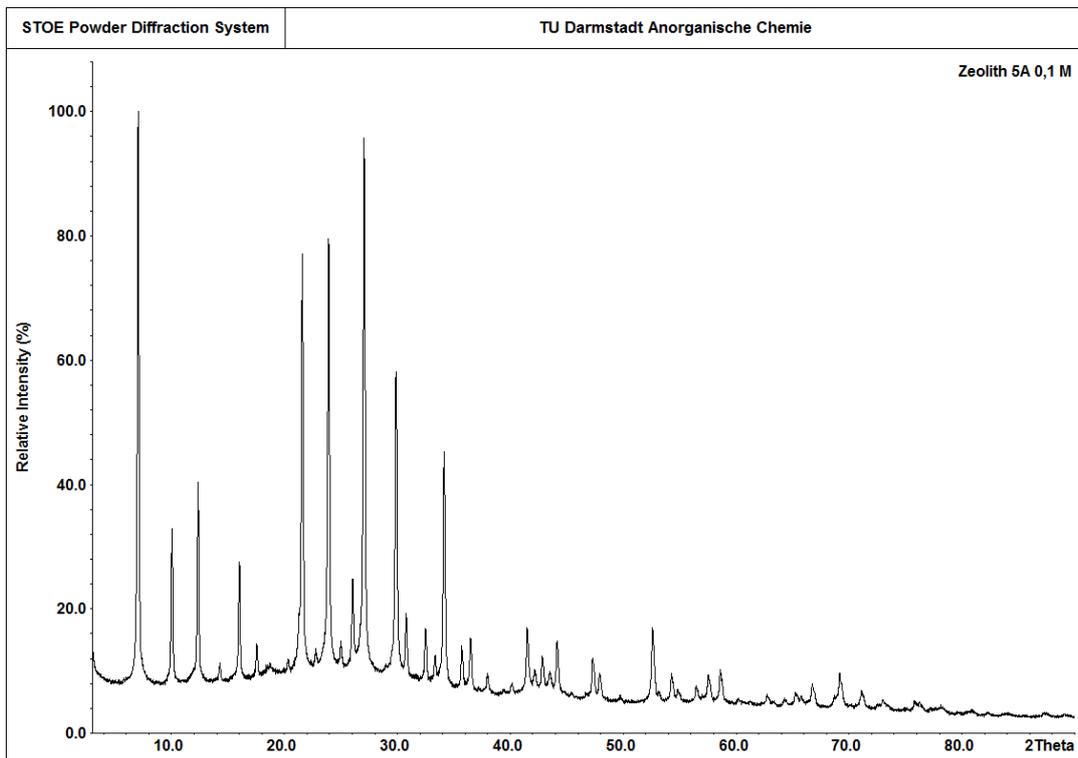


Abbildung 9-15: XRD-Messung der 0,1 M-Probe.

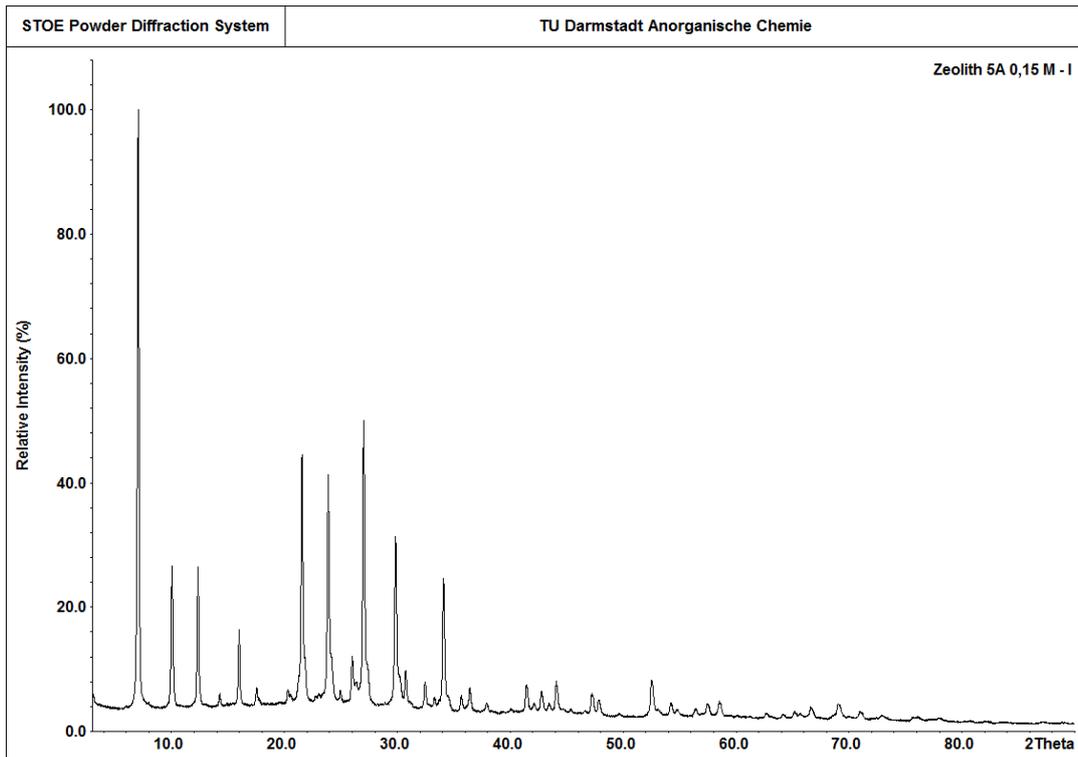


Abbildung 9-16: XRD-Messung der 0,15 M-Probe.

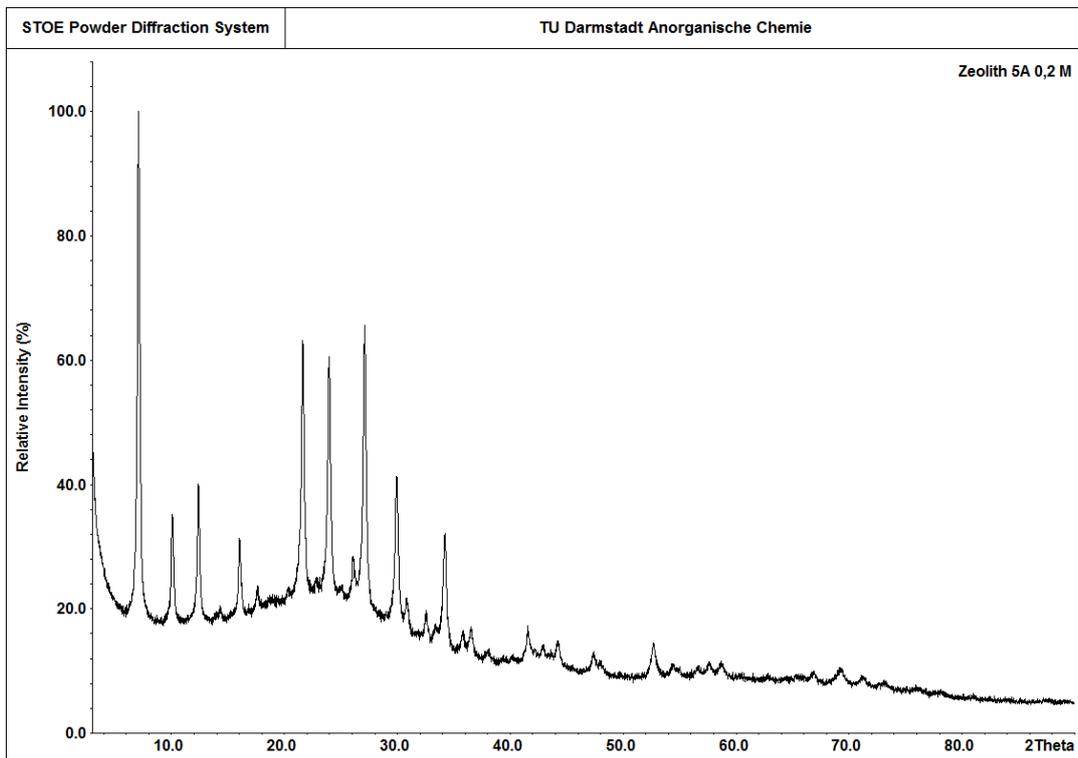


Abbildung 9-17: XRD-Messung der 0,2 M-Probe.

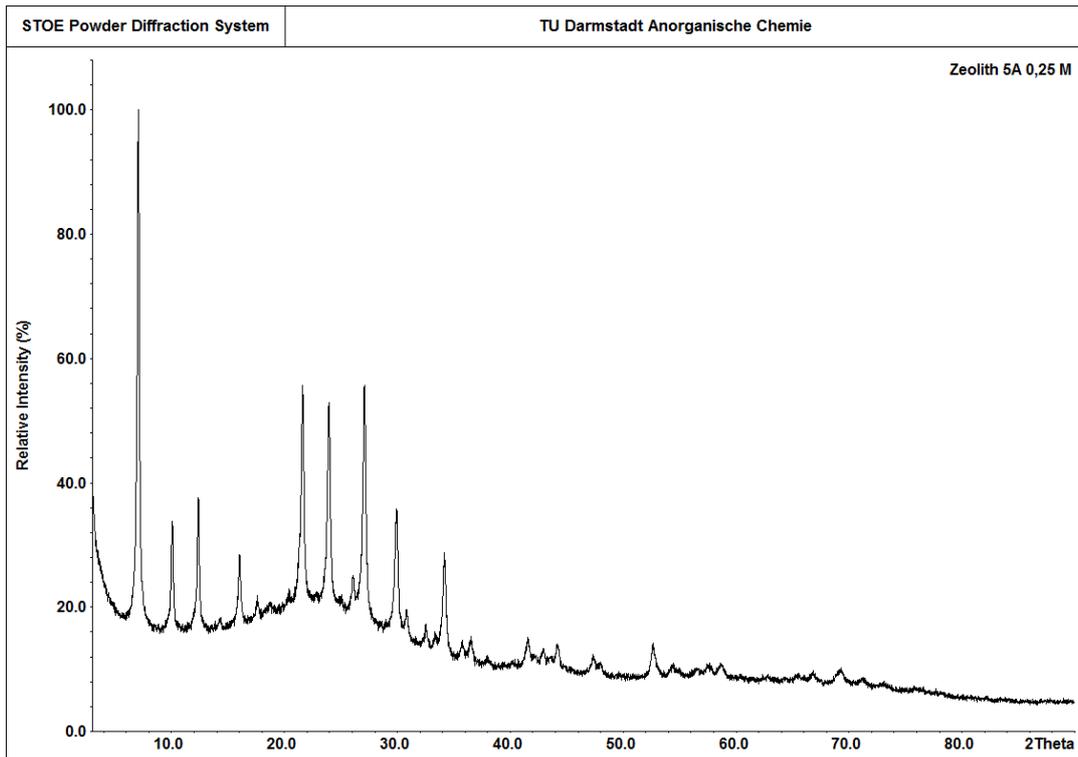


Abbildung 9-18: XRD-Messung der 0,25 M-Probe.

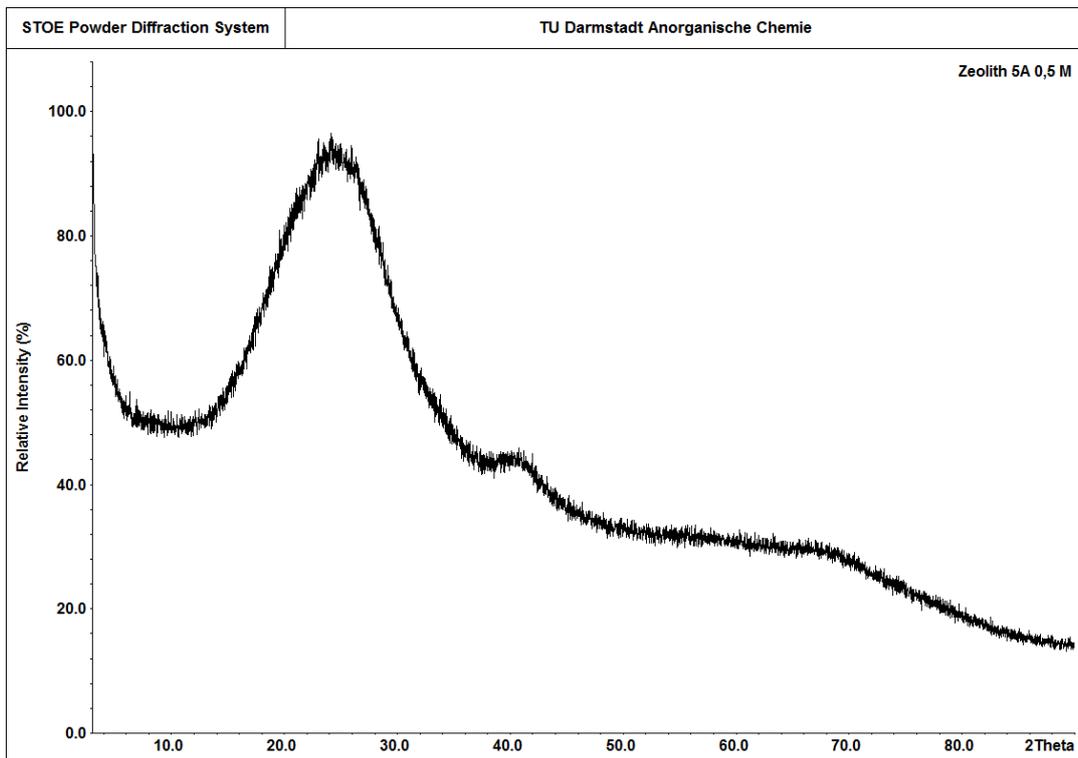


Abbildung 9-19: XRD-Messung der 0,5 M-Probe.

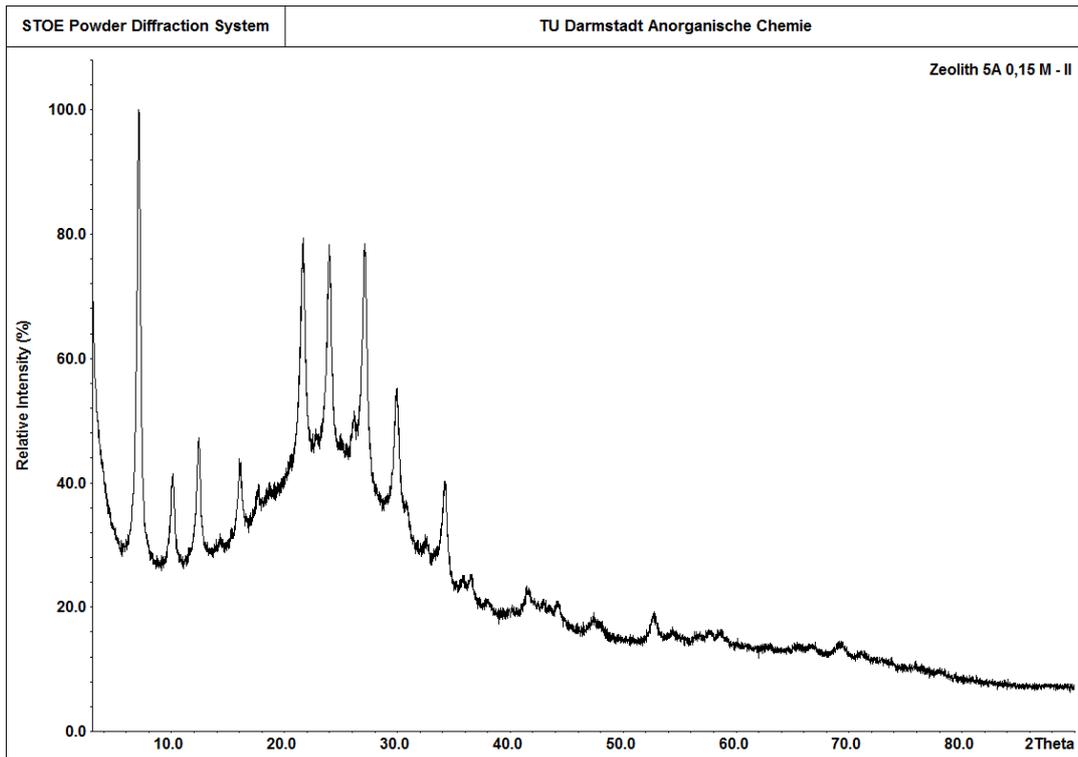


Abbildung 9-20: XRD-Messung der zweifach mit 0,15 M Salzsäure ausgetauschten Zeolithprobe.

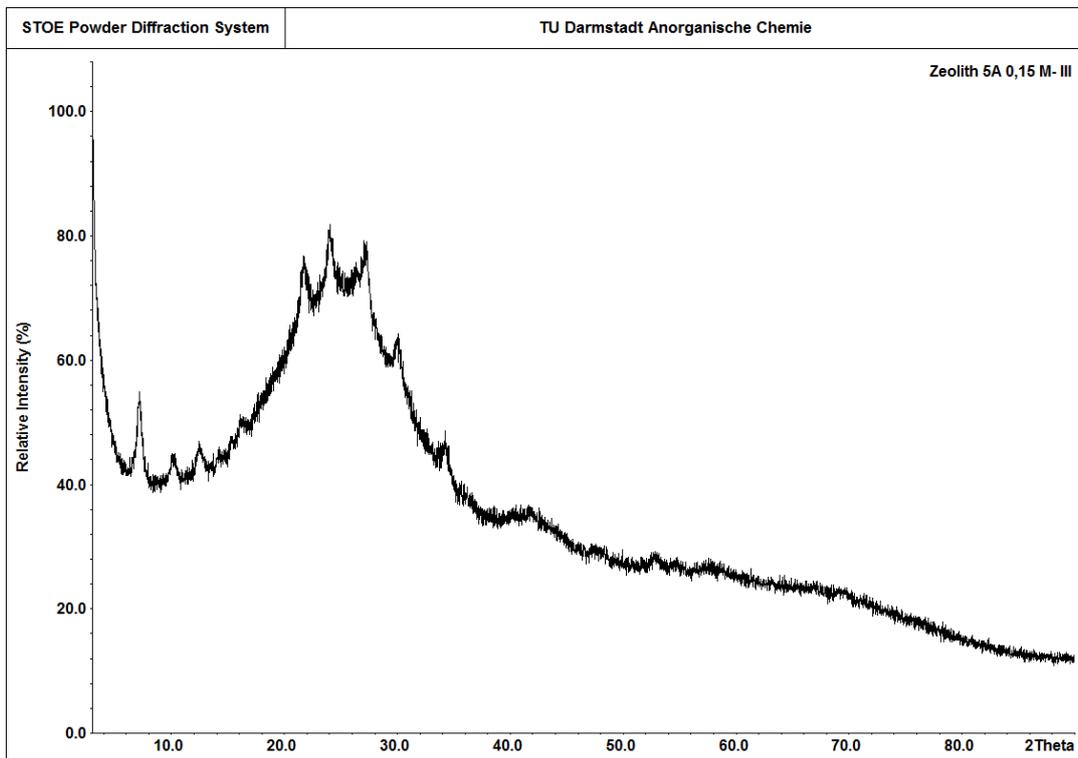


Abbildung 9-21: XRD-Messung der dreifach mit 0,15 M Salzsäure ausgetauschten Zeolithprobe.

9.8. TG-Messungen

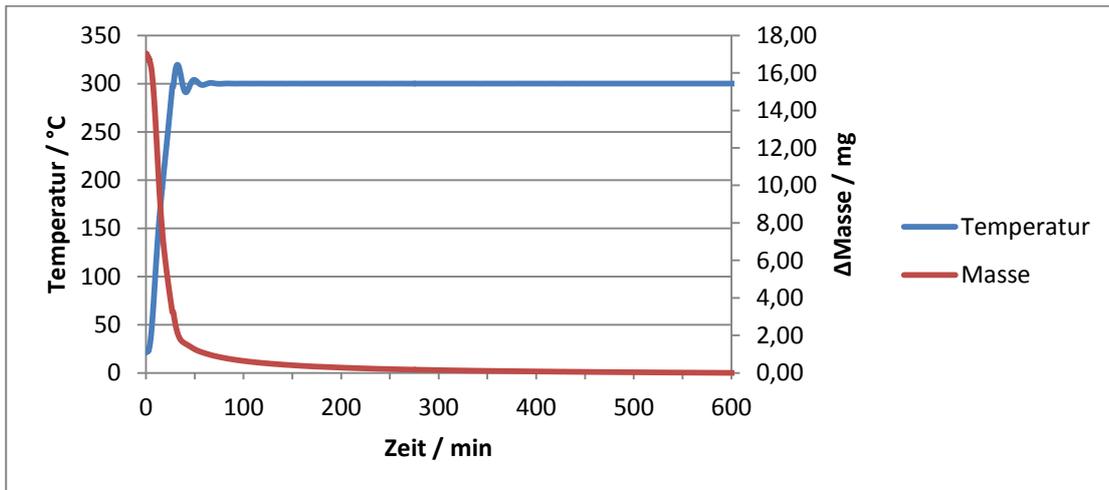


Abbildung 9-22: Ausheizen bei 300 °C des Zeoliths 5A.

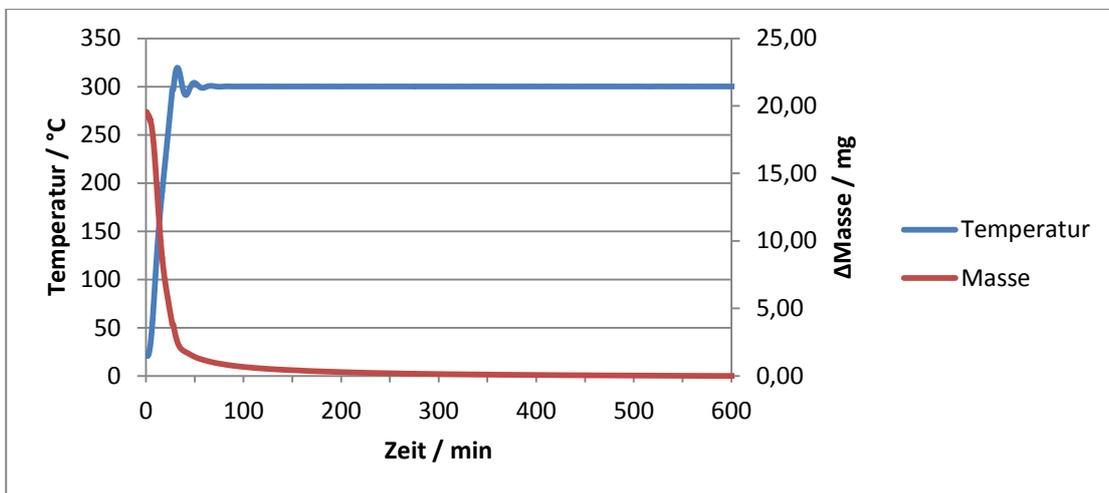


Abbildung 9-23: Ausheizen bei 300 °C der 0,01 M Probe.

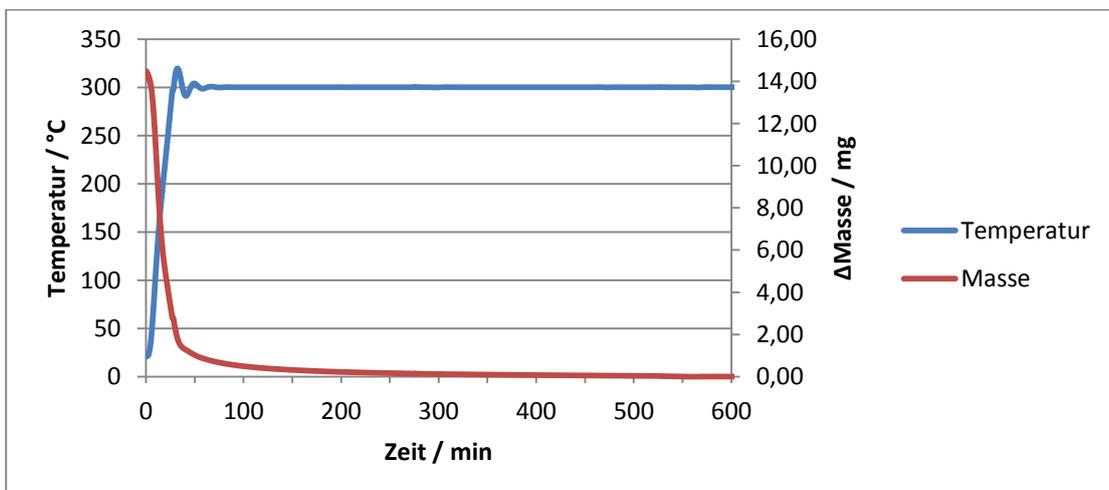


Abbildung 9-24: Ausheizen bei 300 °C der 0,1 M Probe.

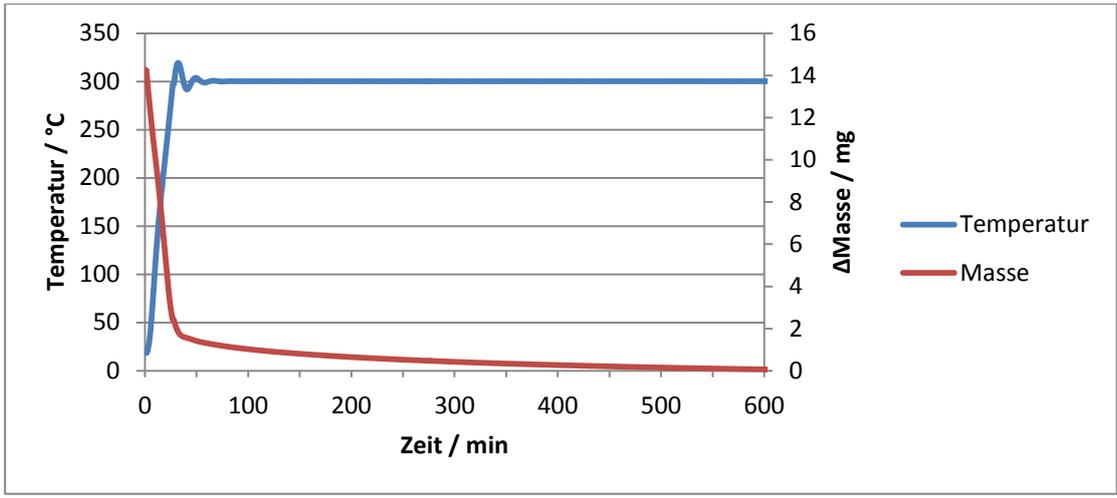


Abbildung 9-25: Ausheizen bei 300 °C der 0,15 M Probe.

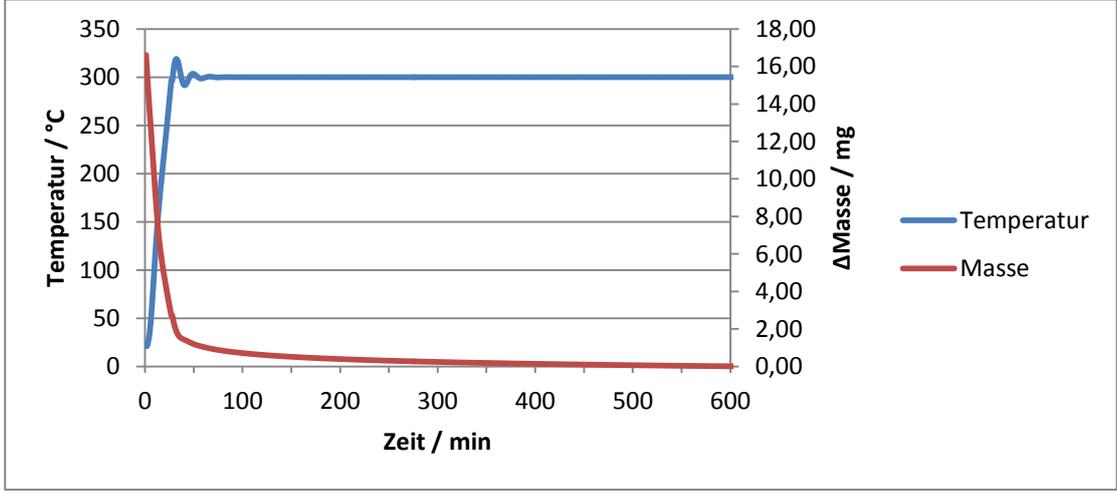


Abbildung 9-26: Ausheizen bei 300 °C der 0,2 M Probe.

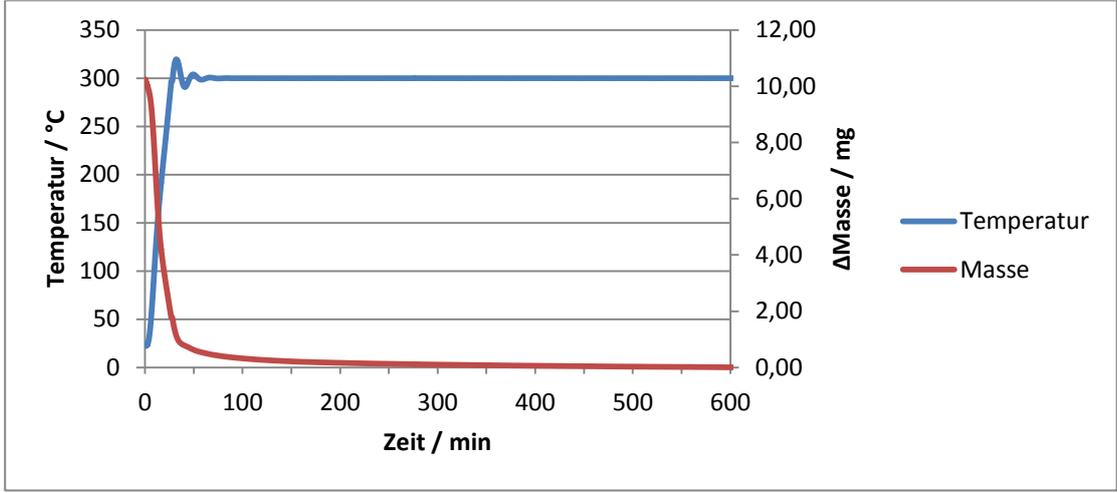


Abbildung 9-27: Ausheizen bei 300 °C der 0,25 M Probe.

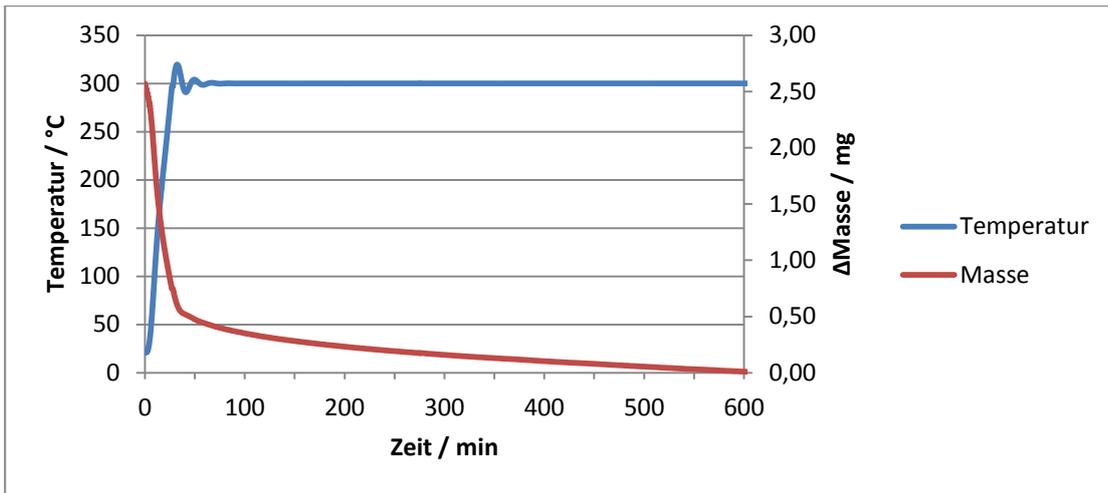


Abbildung 9-28: Ausheizen bei 300 °C der 0,5 M Probe.

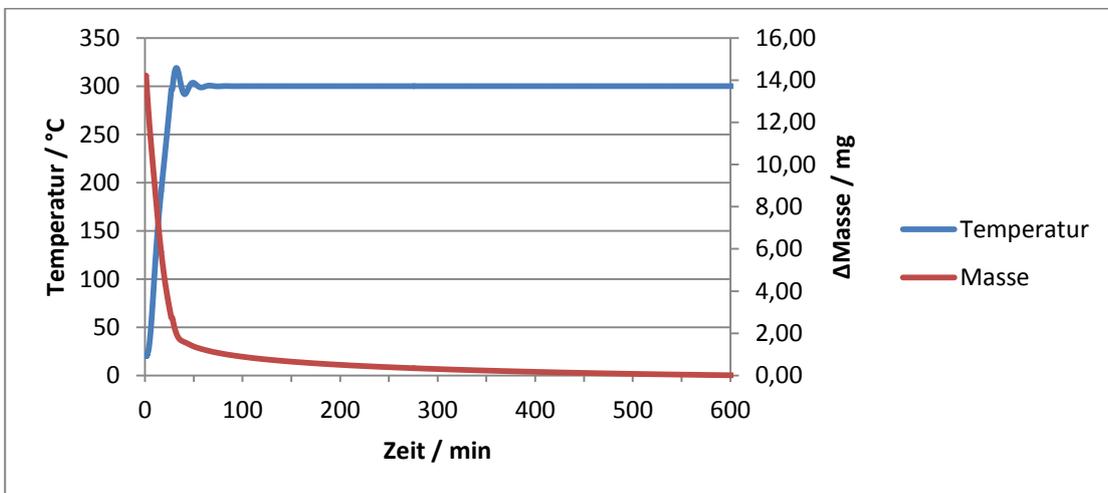


Abbildung 9-29: Ausheizen bei 300 °C des zweifach mit 0,15 M HCl ausgetauschten Zeolith 5A.

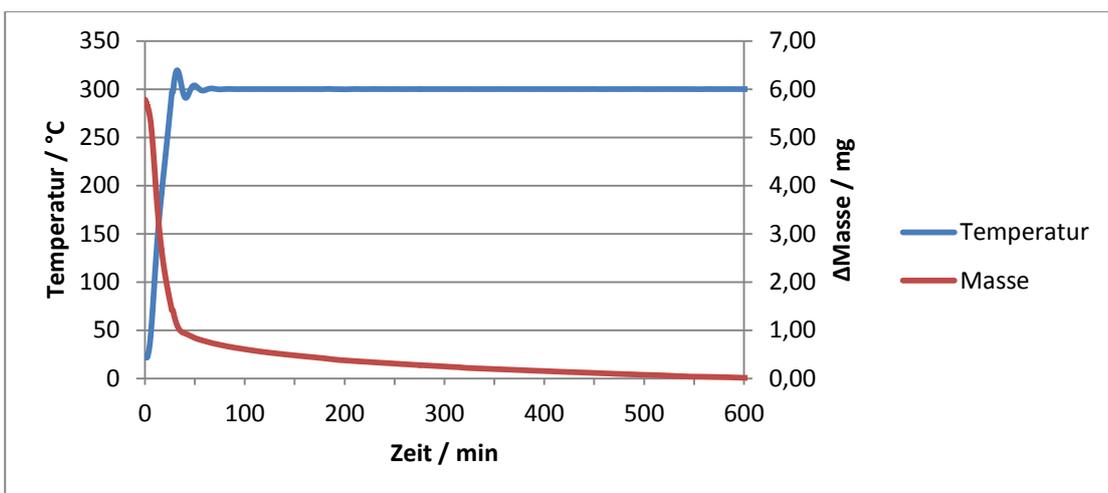


Abbildung 9-30: Ausheizen bei 300 °C des dreifach mit 0,15 M HCl ausgetauschten Zeolith 5A.

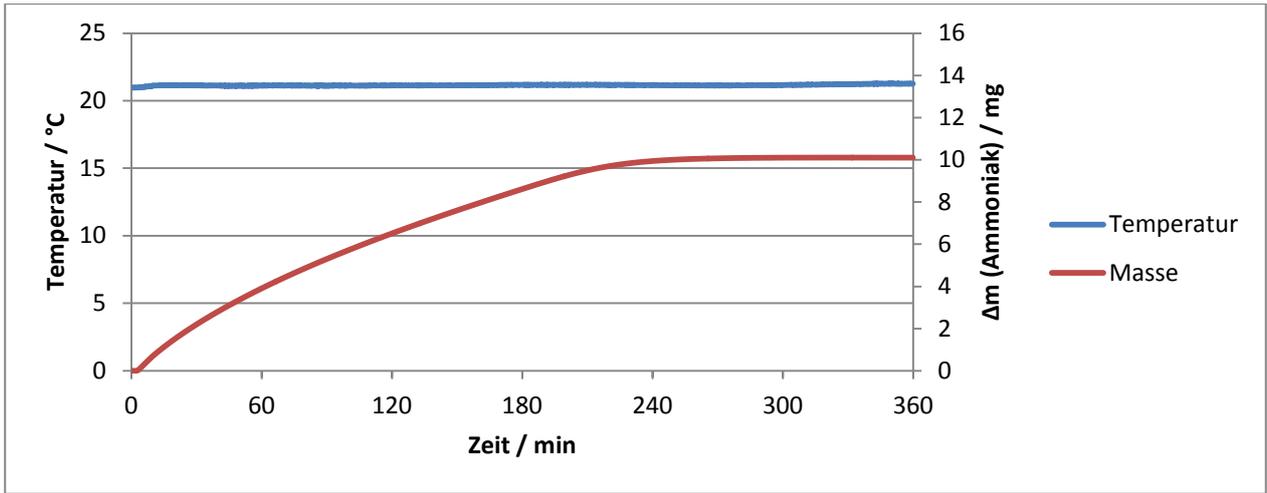


Abbildung 9-31: Thermogravimetrischen Messungen des Zeolith 5A mit Ammoniak/Stickstoff 1:100.

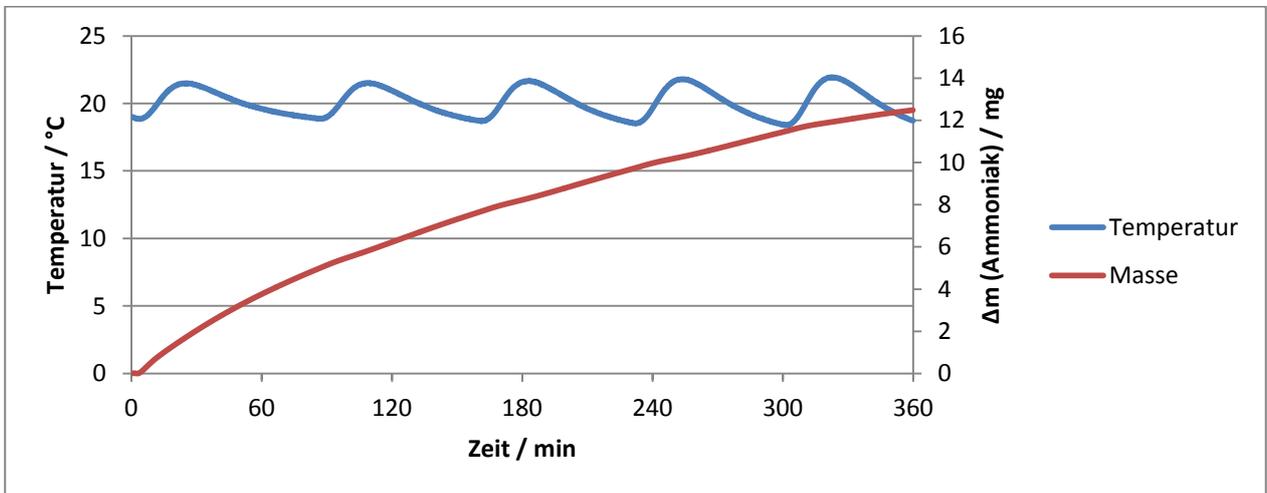


Abbildung 9-32: Thermogravimetrischen Messungen der 0,01 M Probe mit Ammoniak/Stickstoff 1:100.

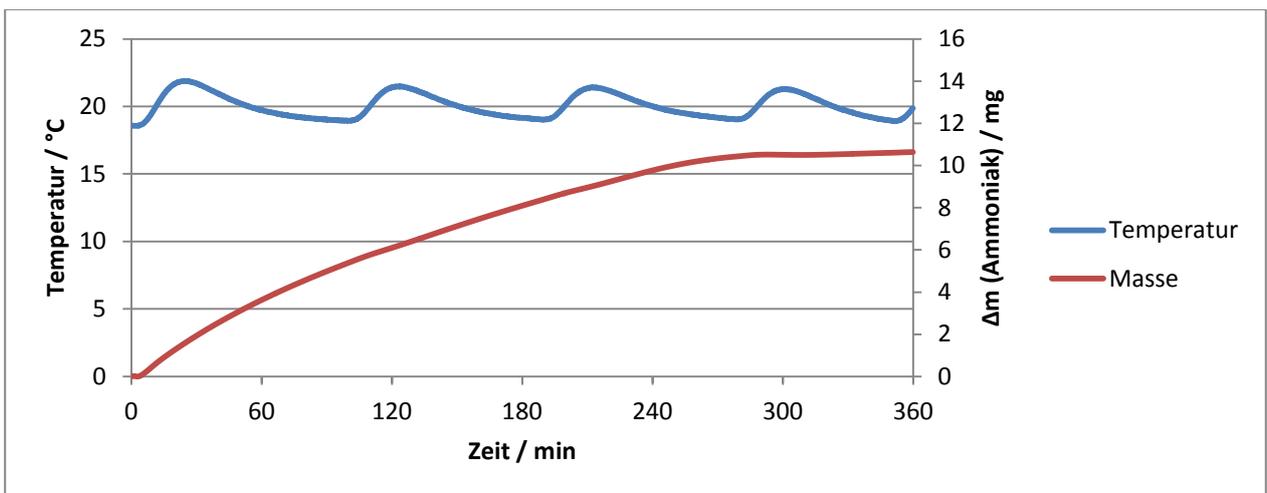
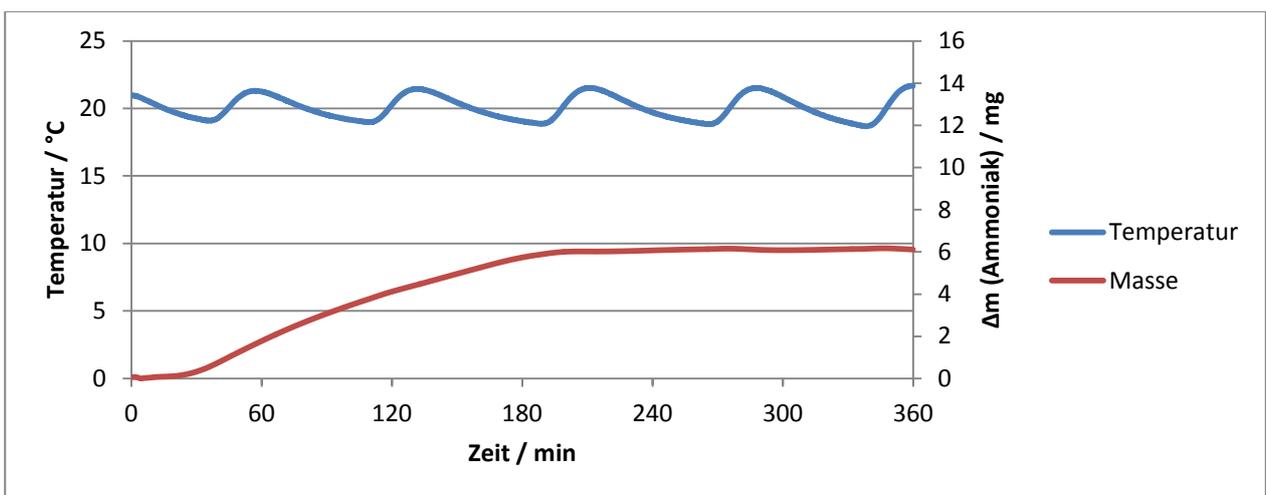
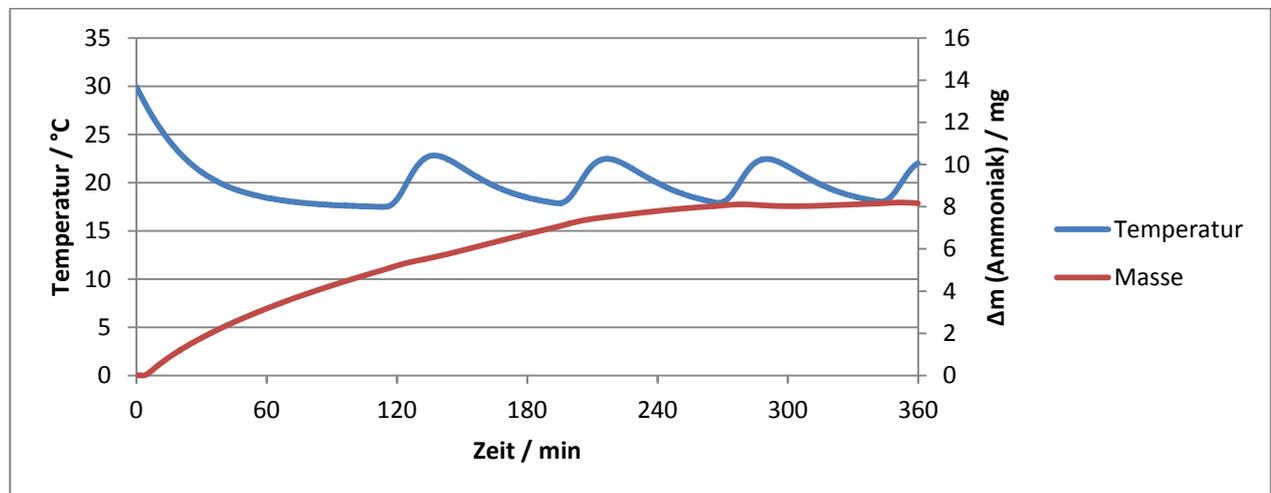
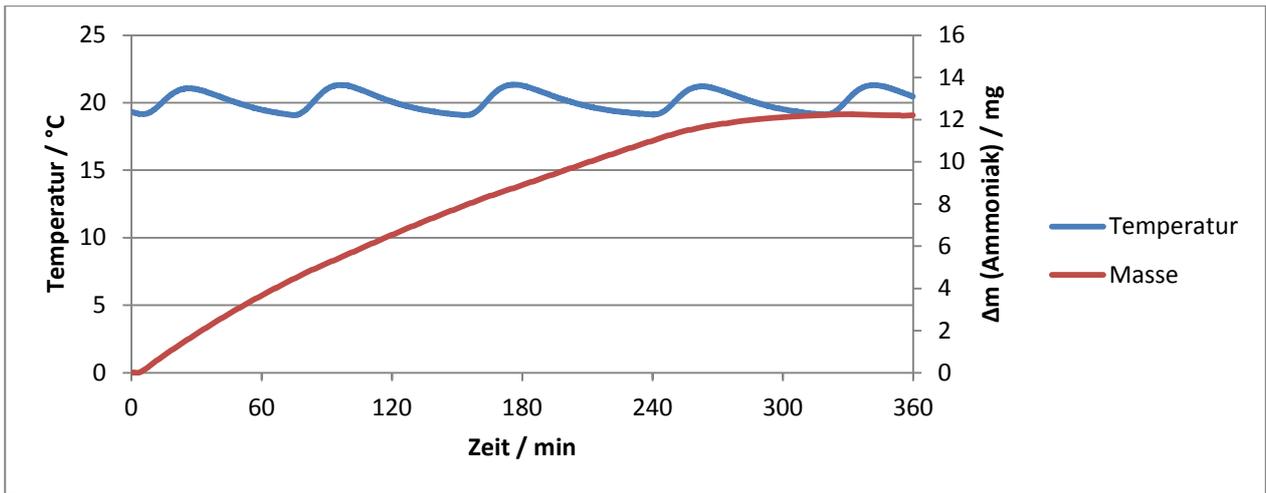


Abbildung 9-33: Thermogravimetrischen Messungen der 0,1 M Probe mit Ammoniak/Stickstoff 1:100.



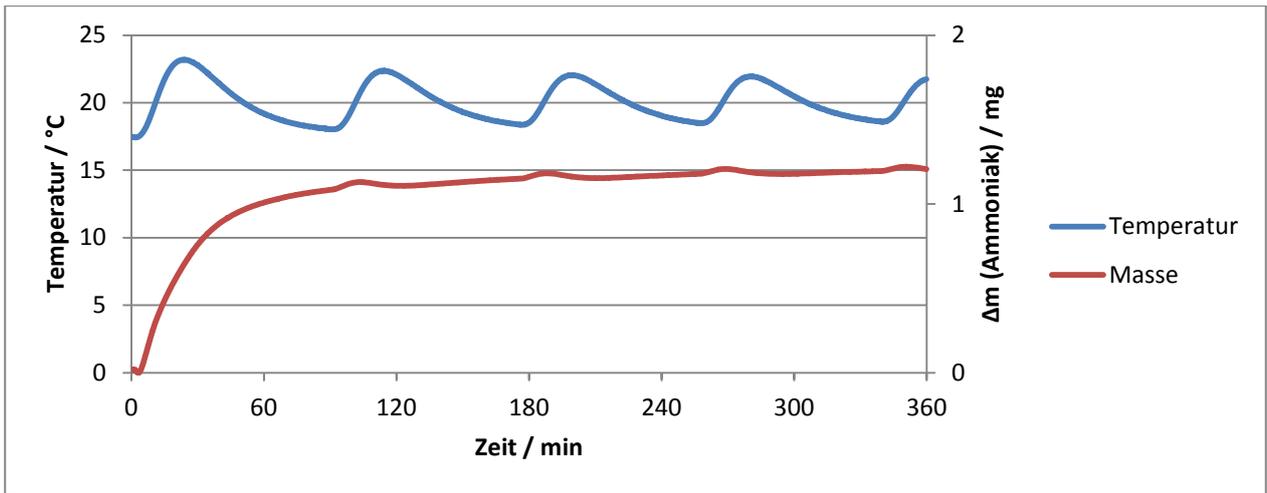


Abbildung 9-37: Thermogravimetrischen Messungen der 0,5 M Probe mit Ammoniak/Stickstoff 1:100.

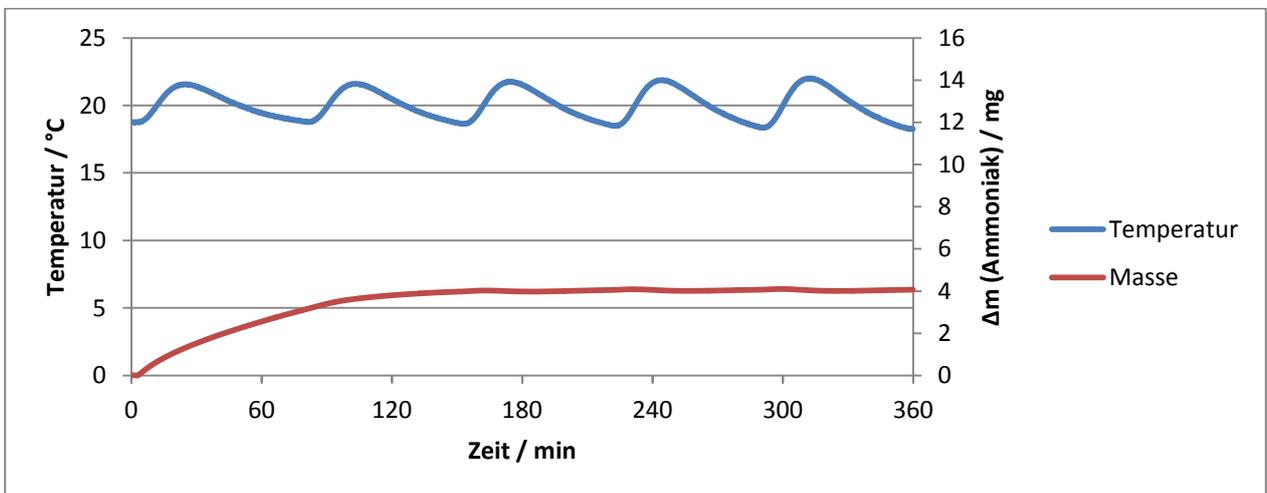


Abbildung 9-38: Thermogravimetrischen Messungen des zweifach mit 0,15 M HCl ausgetauschten Zeolith 5A mit Ammoniak/Stickstoff 1:100.

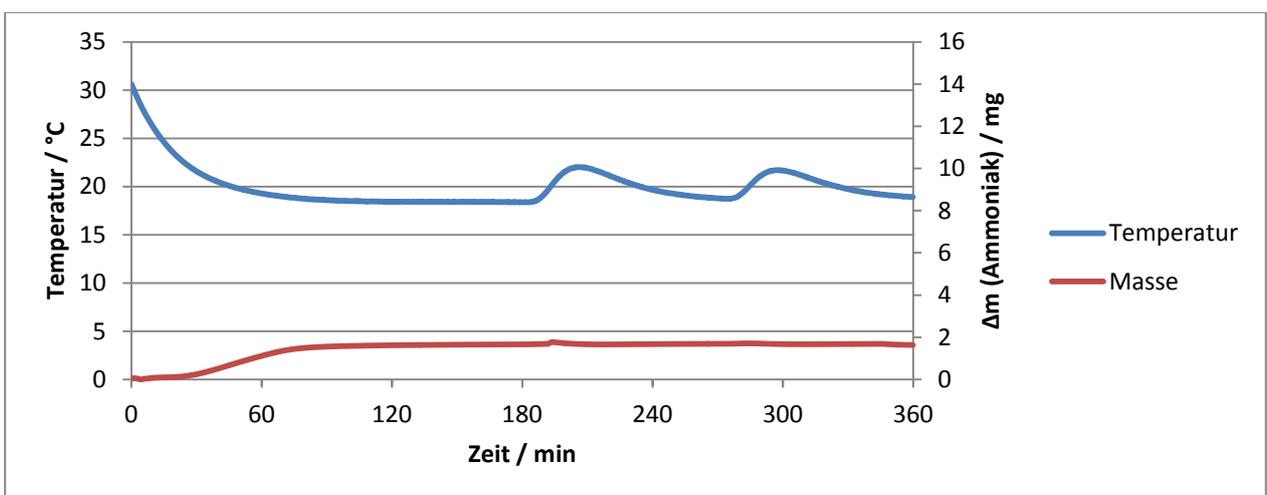


Abbildung 9-39: Thermogravimetrischen Messungen des dreifach mit 0,15 M HCl ausgetauschten Zeolith 5A mit Ammoniak/Stickstoff 1:100.

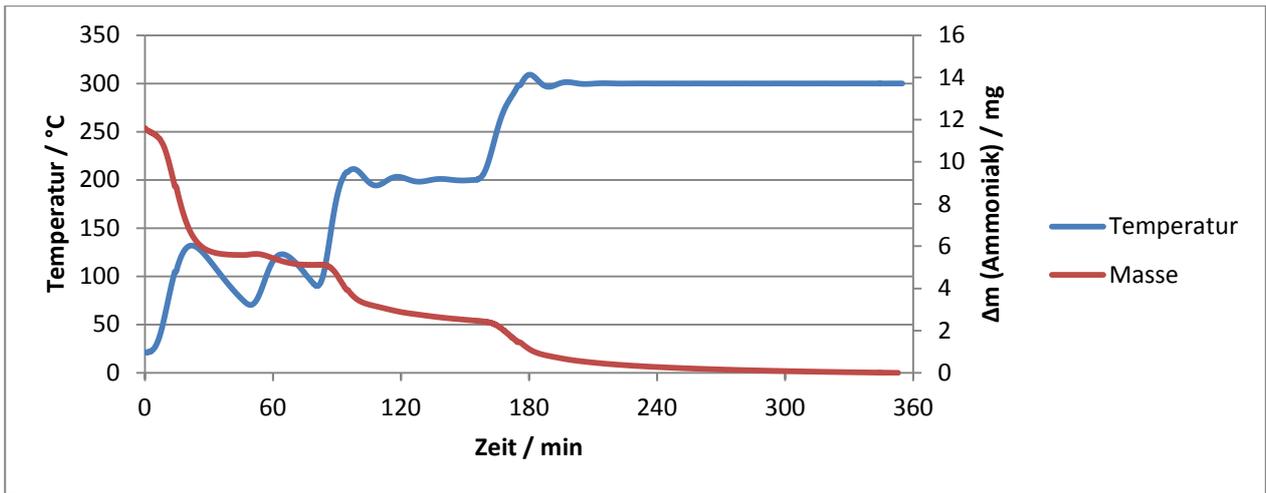


Abbildung 9-40: Stufenausheizen des Zeolith 5A.

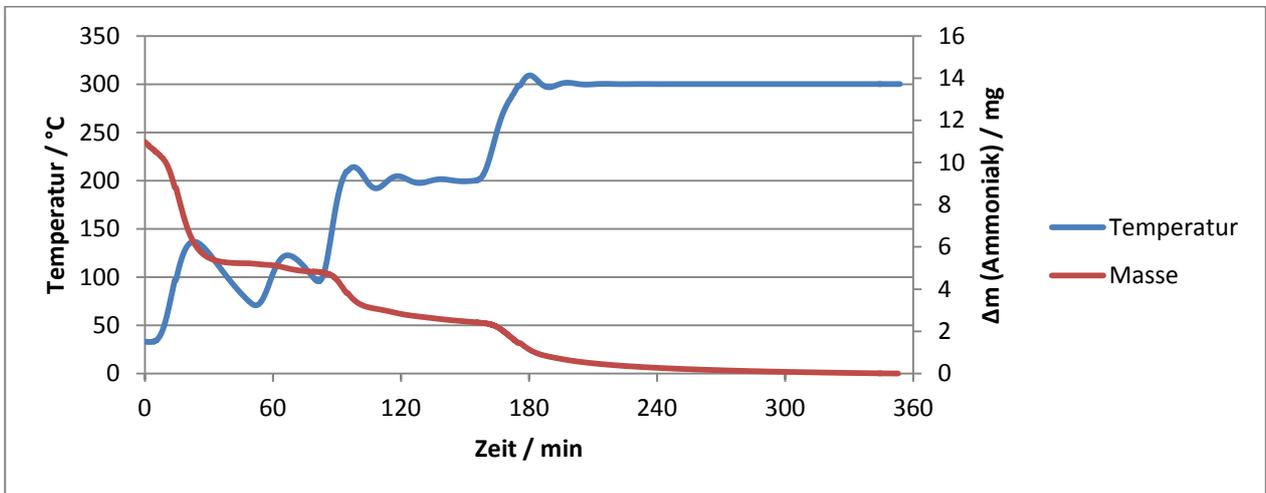


Abbildung 9-41: Stufenausheizen der 0,01 M-Probe.

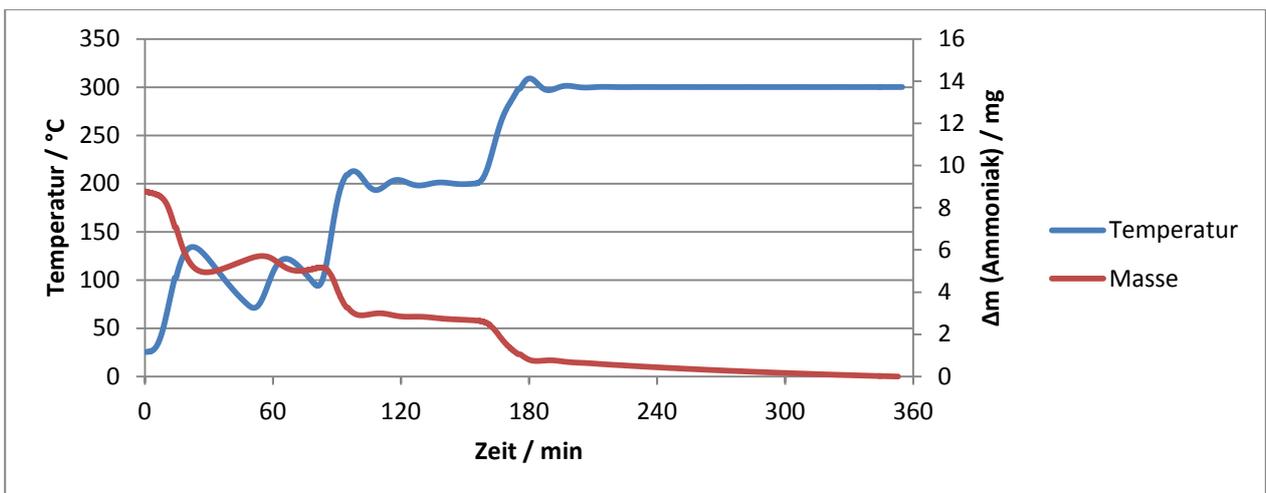


Abbildung 9-42: Stufenausheizen der 0,1 M-Probe.

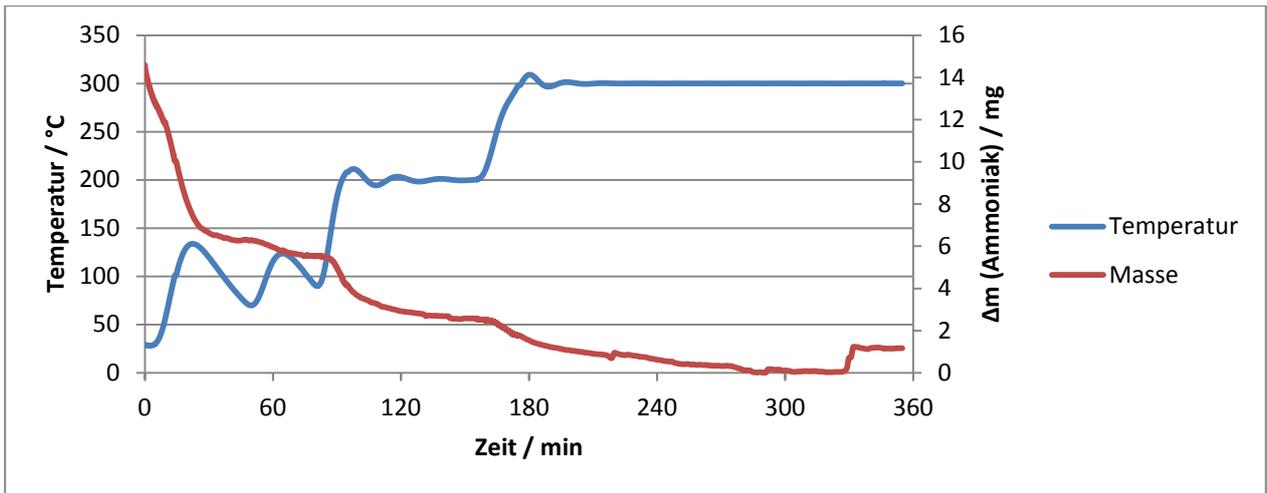


Abbildung 9-43: Stufenausheizen der 0,15 M-Probe.

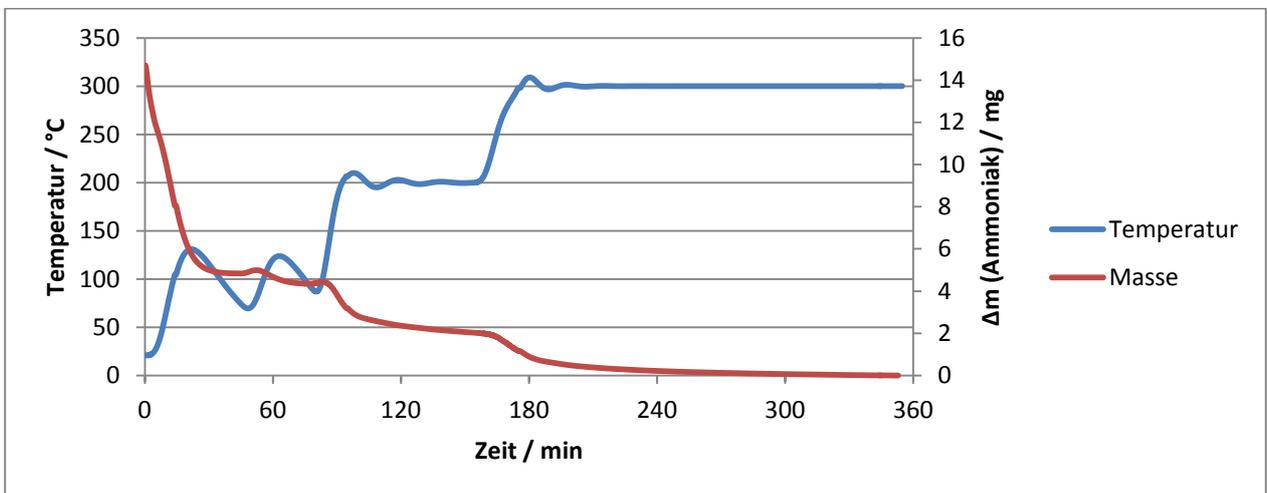


Abbildung 9-44: Stufenausheizen der 0,2 M-Probe.

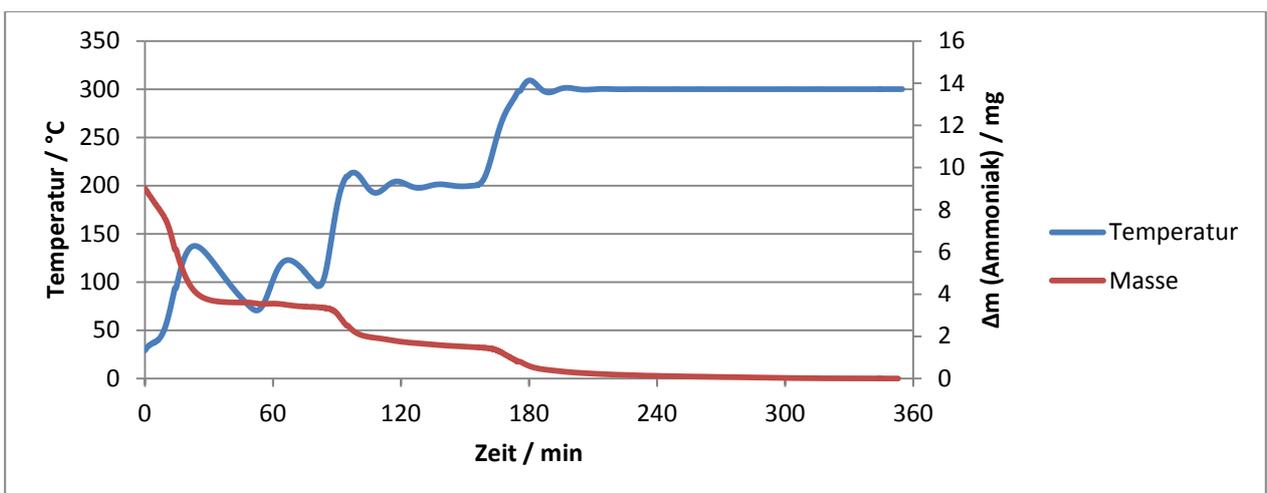


Abbildung 9-45: Stufenausheizen der 0,25 M-Probe

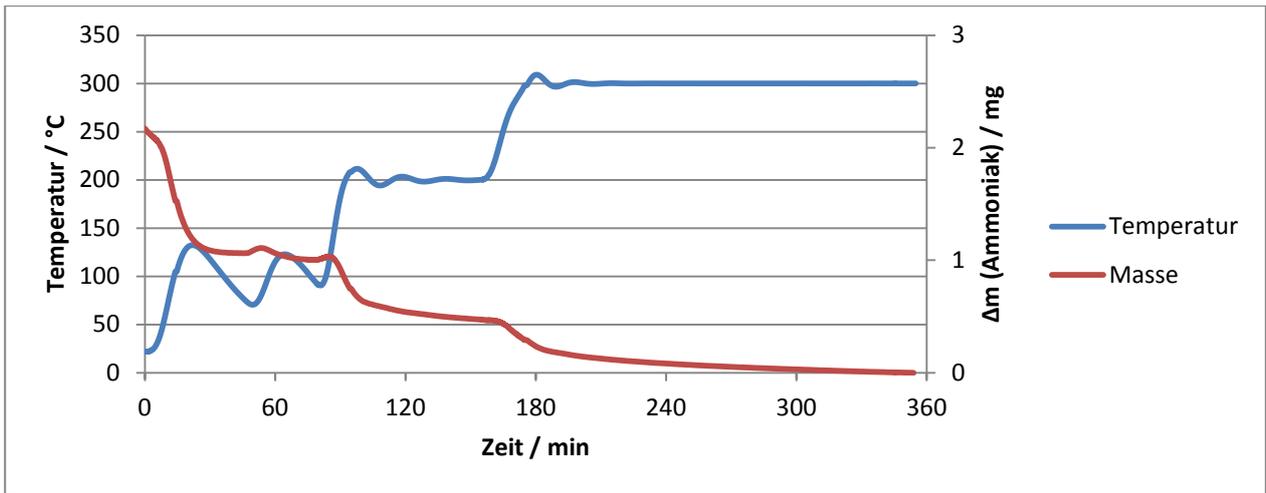


Abbildung 9-46: Stufenausheizen der 0,5 M-Probe.

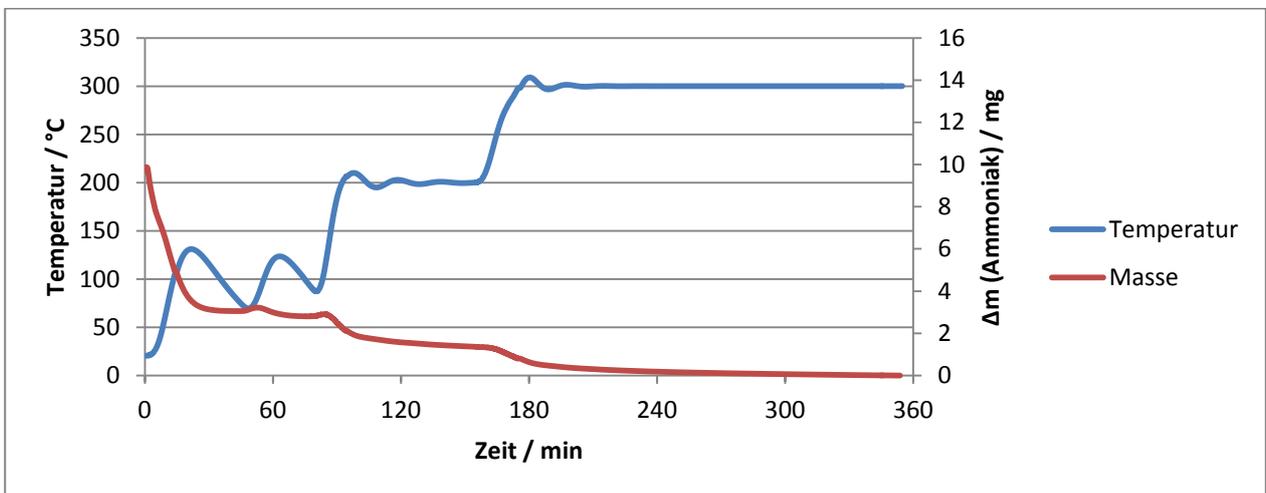


Abbildung 9-47: Stufenausheizen des zweifach mit 0,15 M HCl ausgetauschten Zeolith 5A.

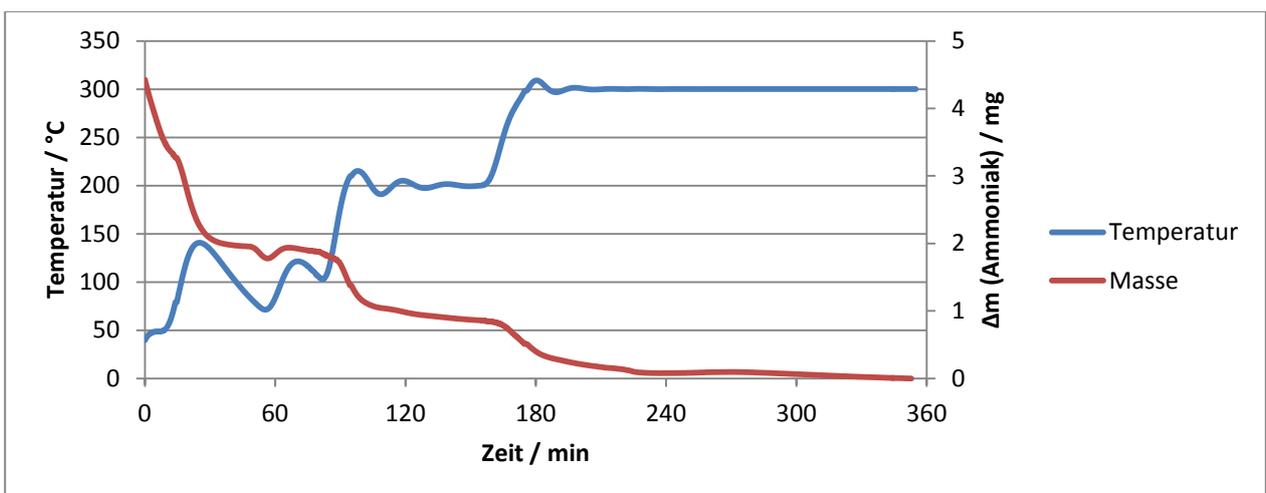


Abbildung 9-48: Stufenausheizen des dreifach mit 0,15 M HCl ausgetauschten Zeolith 5A.

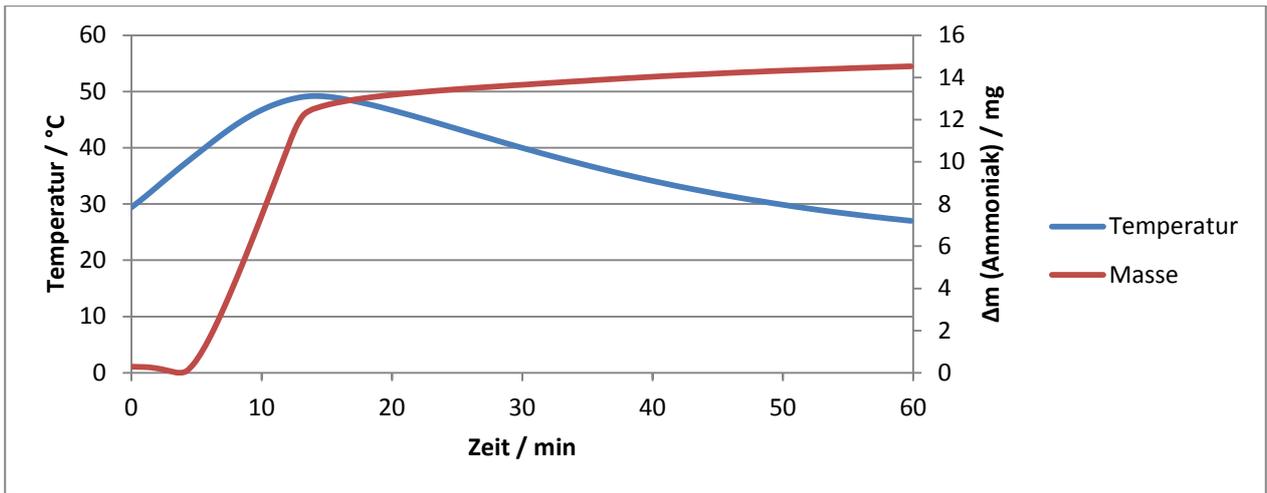


Abbildung 9-49: Thermogravimetrische Messungen des Zeolith 5A mit reinem Ammoniakgas.

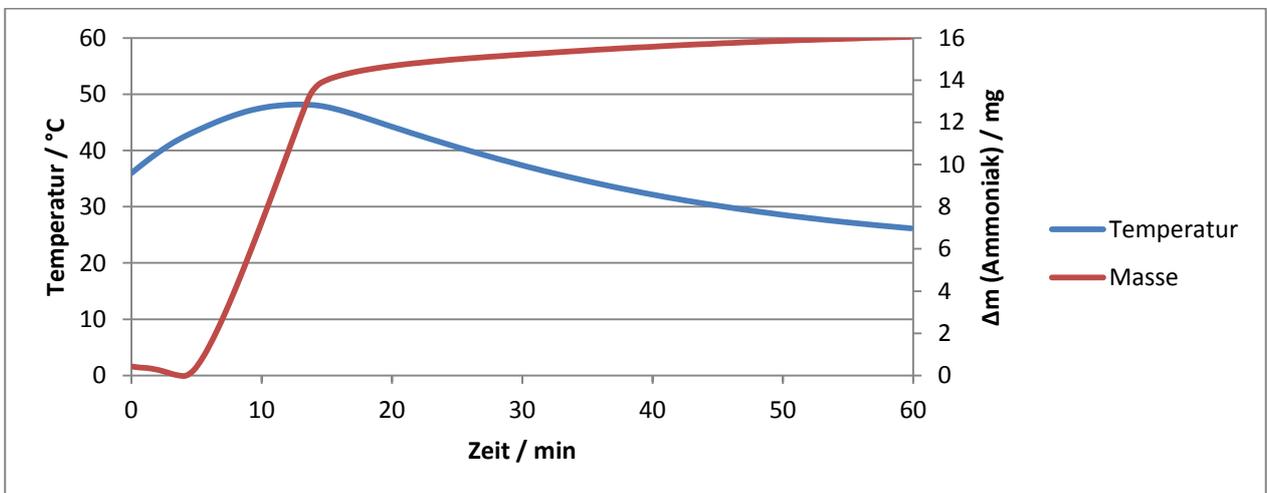


Abbildung 9-50: Thermogravimetrische Messungen der 0,01 M Probe mit reinem Ammoniakgas.

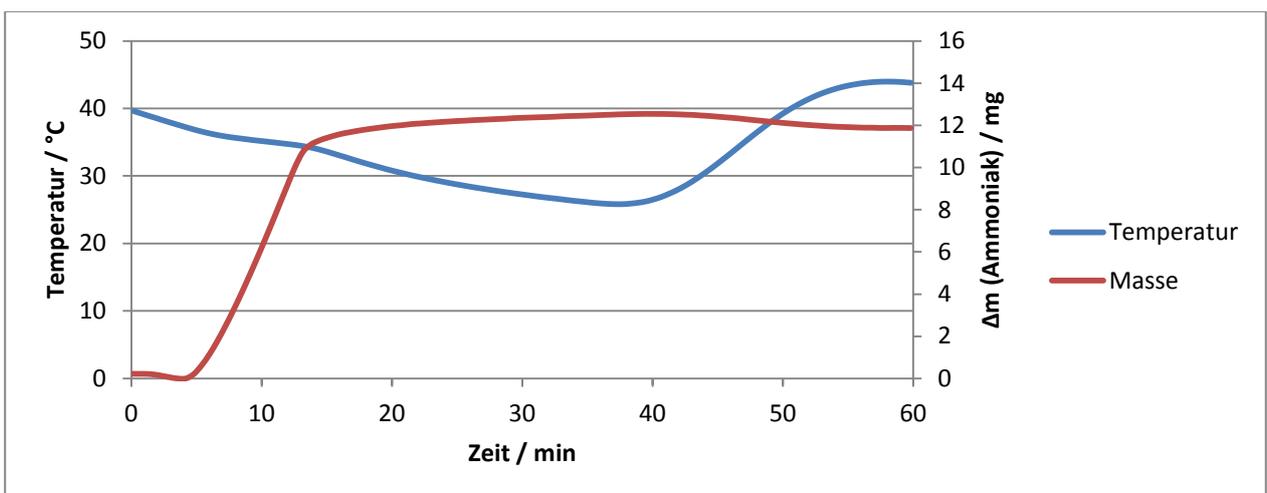


Abbildung 9-51: Thermogravimetrische Messungen der 0,1 M Probe mit reinem Ammoniakgas.

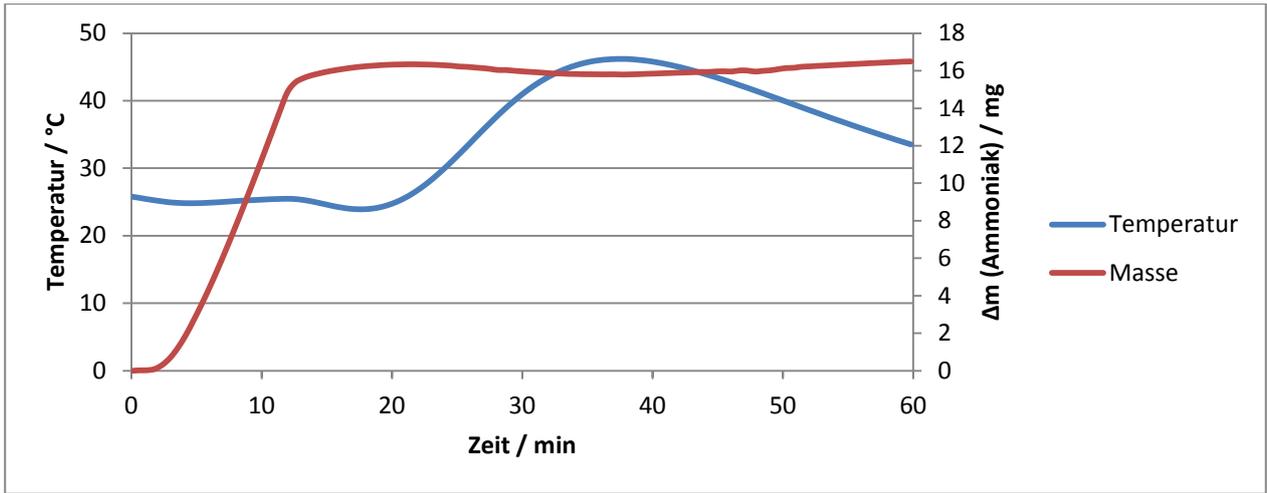


Abbildung 9-52: Thermogravimetrische Messungen der 0,15 M Probe mit reinem Ammoniakgas

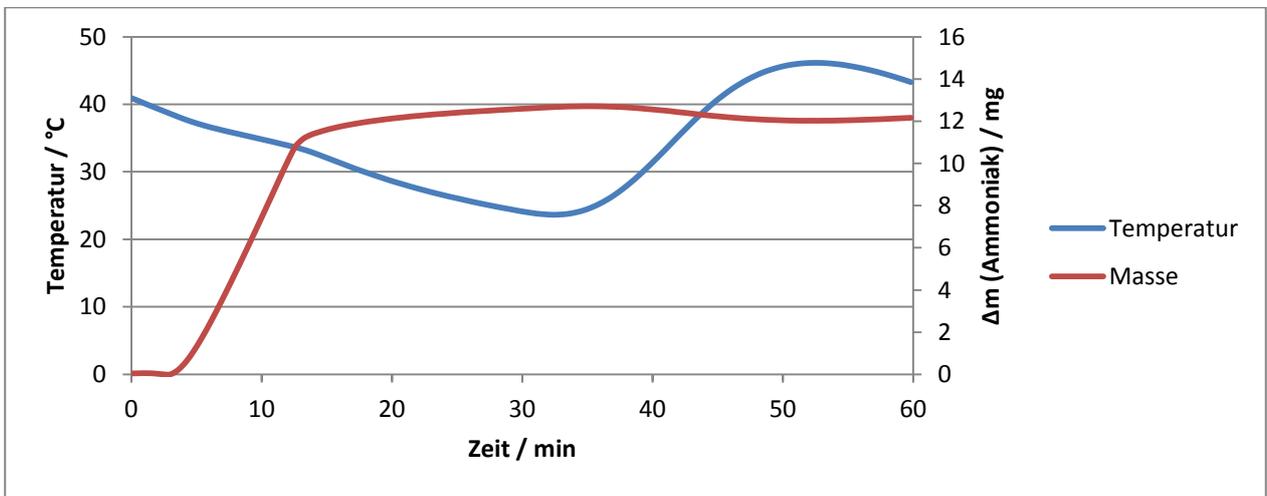


Abbildung 9-53: Thermogravimetrische Messungen der 0,2 M Probe mit reinem Ammoniakgas.

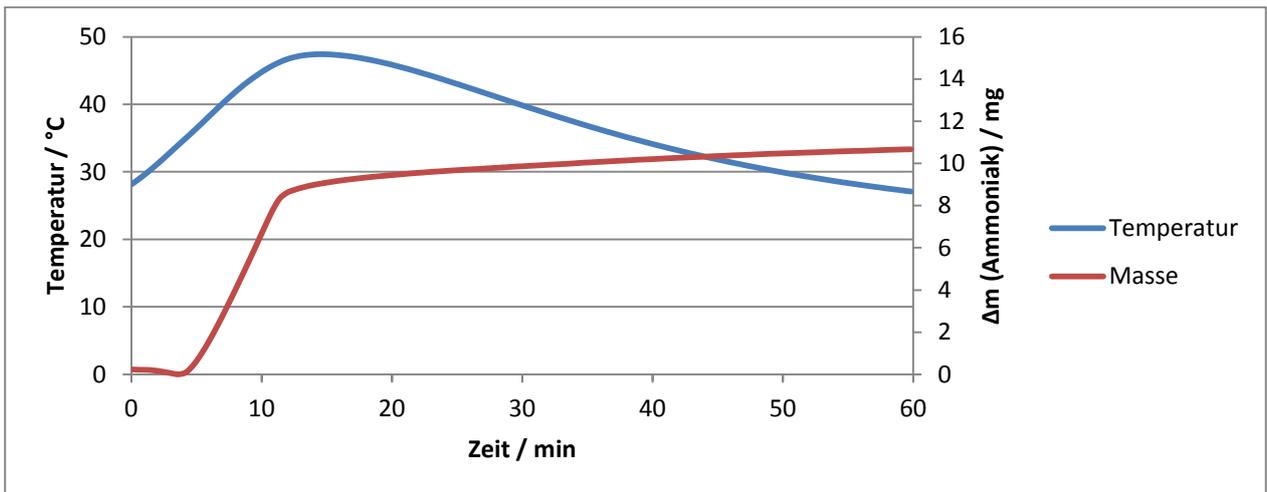


Abbildung 9-54: Thermogravimetrische Messungen der 0,25 M Probe mit reinem Ammoniakgas.

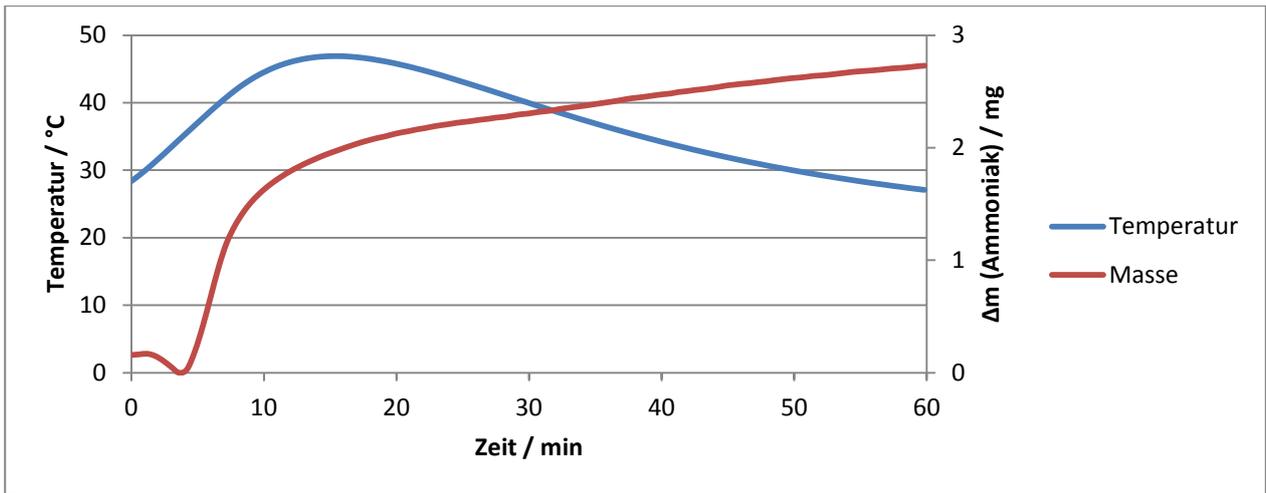


Abbildung 9-55: Thermogravimetrische Messungen der 0,5 M Probe mit reinem Ammoniakgas.

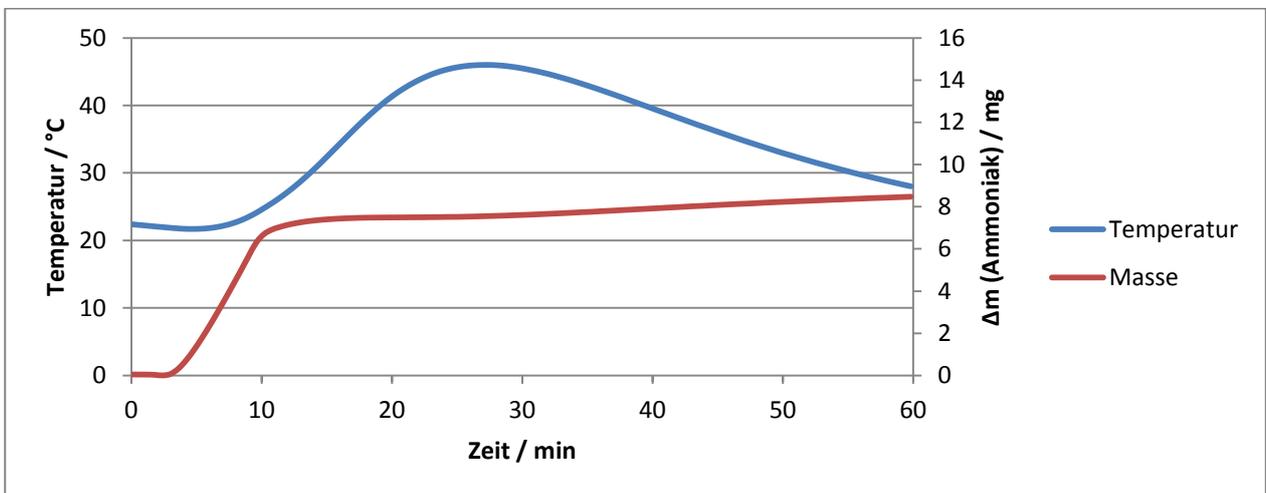


Abbildung 9-56: Thermogravimetrische Messungen des zweifach mit 0,15 M HCl ausgetauschten Zeolith 5A mit reinem Ammoniakgas.

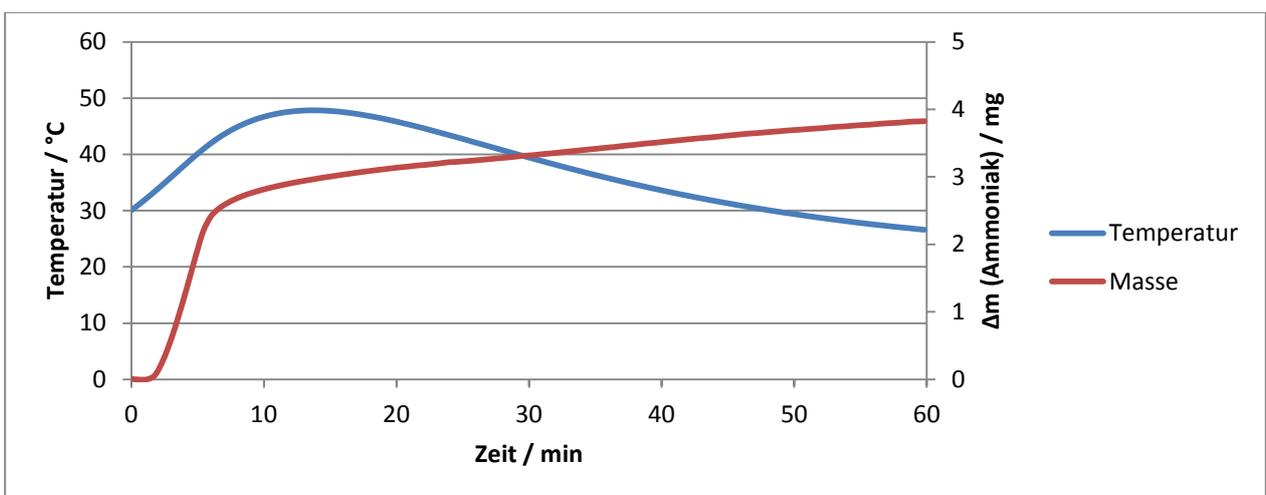


Abbildung 9-57: Thermogravimetrische Messungen des dreifach mit 0,15 M HCl ausgetauschten Zeolith 5A mit reinem Ammoniakgas.

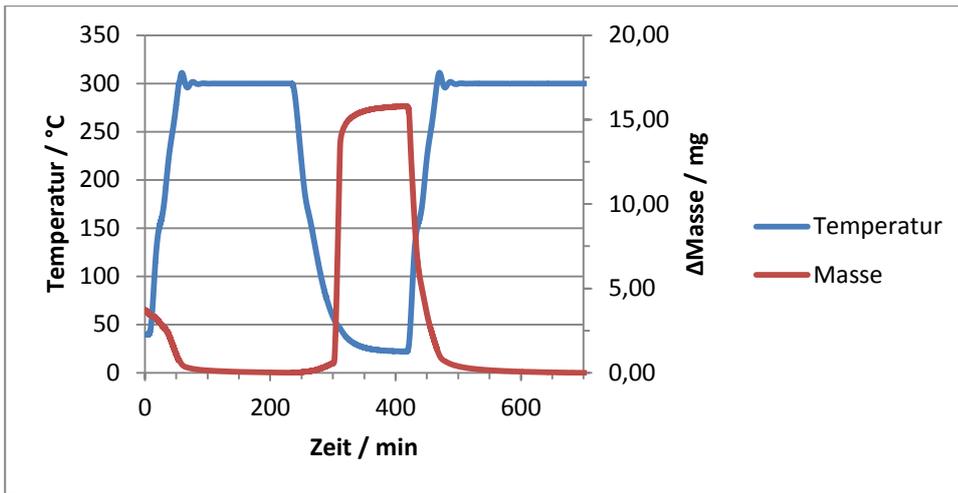


Abbildung 9-58: Zyklusmessung des Zeolith 5A.

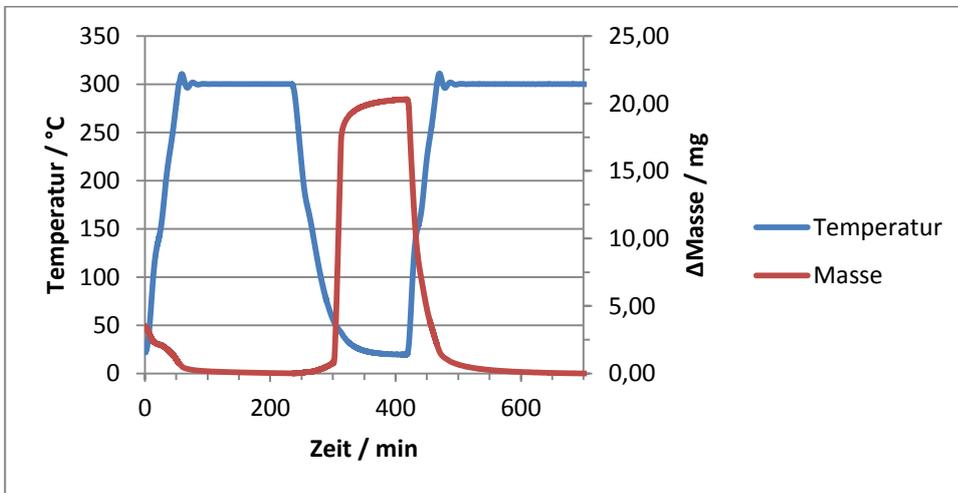


Abbildung 9-59: Zyklusmessung der 0,01 M Probe.

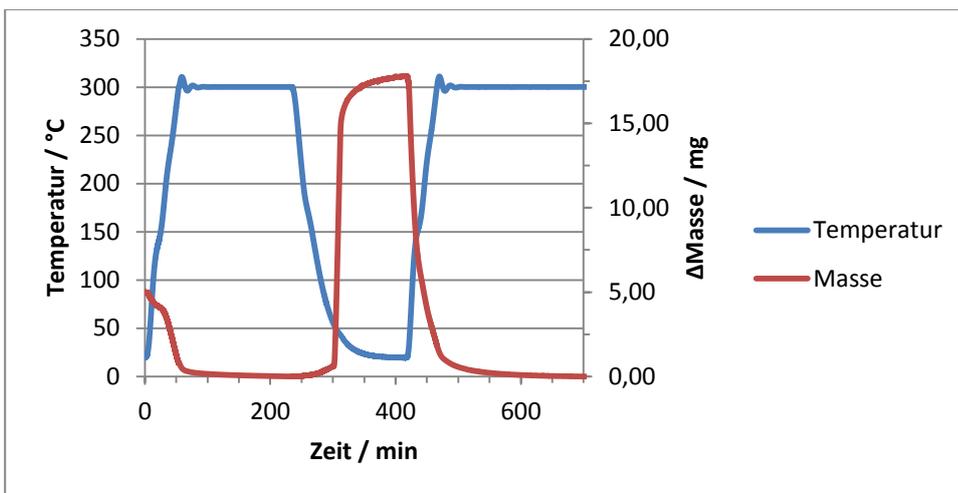


Abbildung 9-60: Zyklusmessung der 0,1 M Probe.

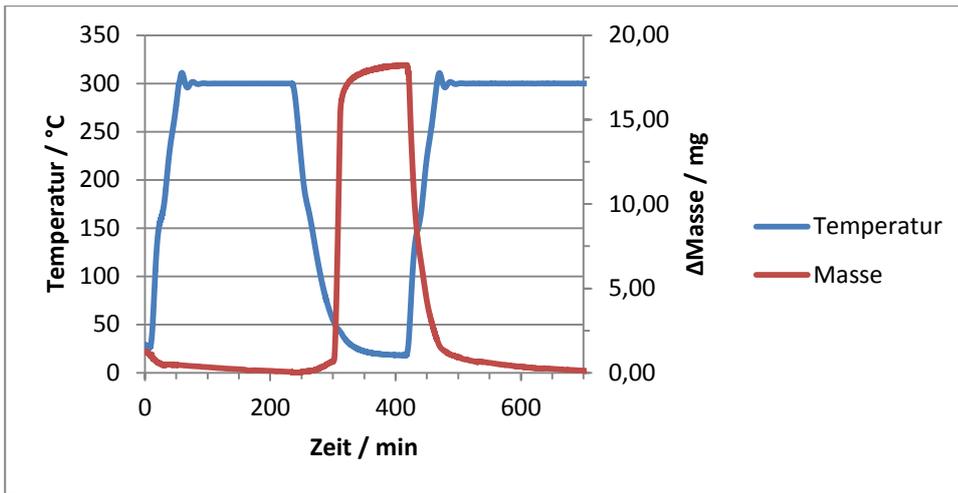


Abbildung 9-61: Zyklusmessung der 0,15 M Probe.

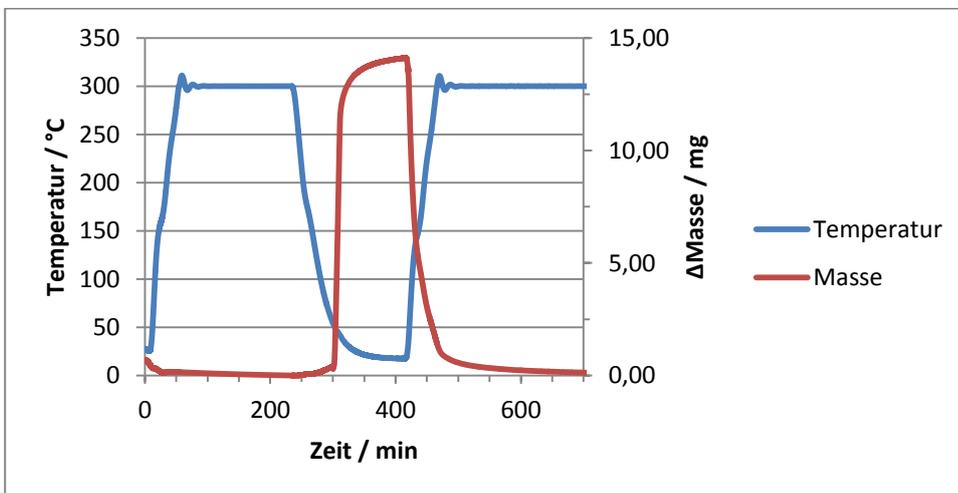


Abbildung 9-62: Zyklusmessung der 0,2 M Probe.

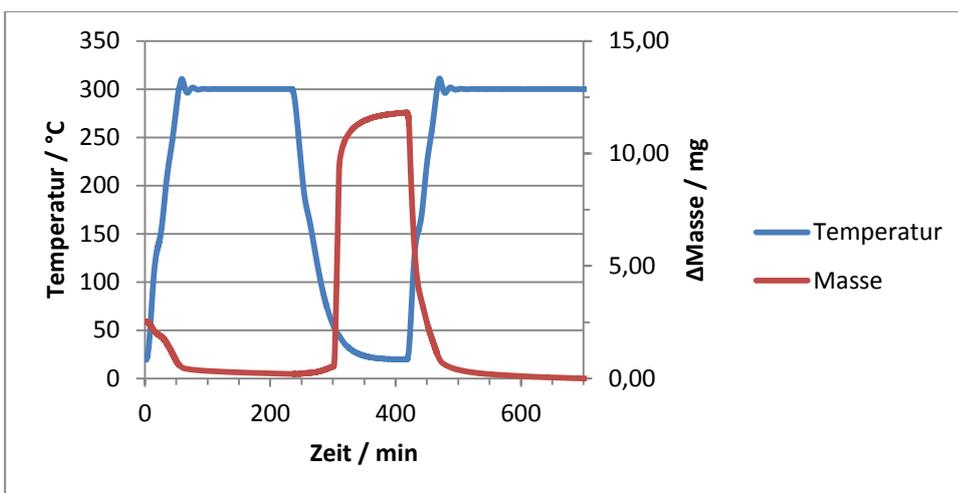


Abbildung 9-63: Zyklusmessung der 0,25 M Probe.

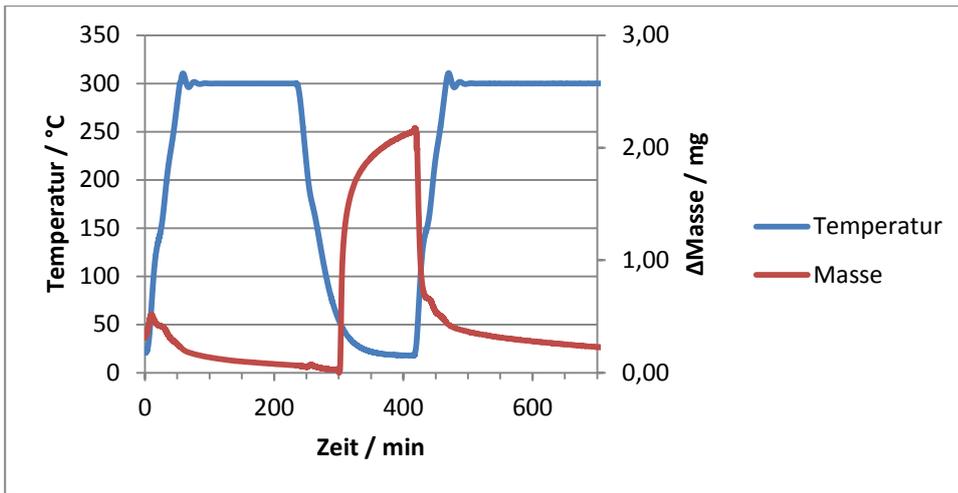


Abbildung 9-64: Zyklusmessung der 0,5 M Probe.

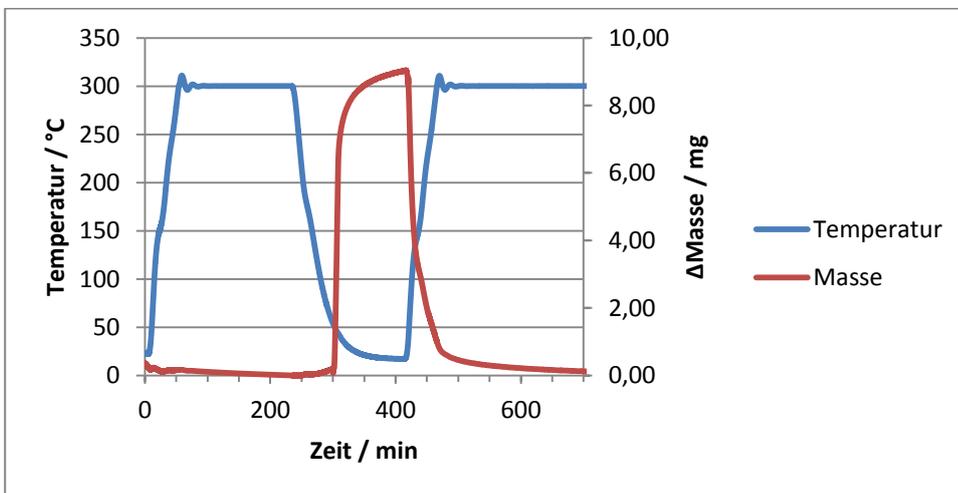


Abbildung 9-65: Zyklusmessung des zweifach mit 0,15 M HCl ausgetauschten Zeolith 5A.

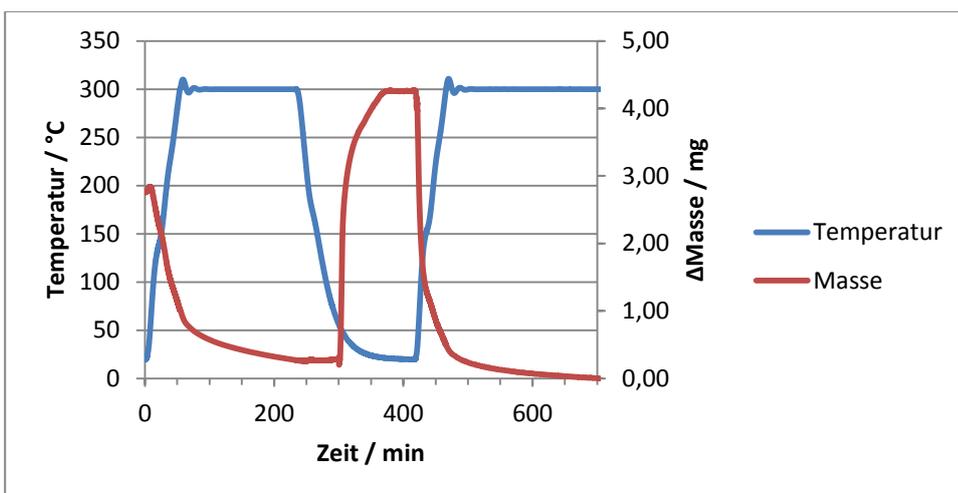


Abbildung 9-66: Zyklusmessung des dreifach mit 0,15 M HCl ausgetauschten Zeolith 5A.

Ingo Gerhold
Im Birkes 17
64859 Eppertshausen

Darmstadt, den 14. September 2017

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch zu unternommen zu haben.

Unterschrift

Ingo Gerhold
Im Birkes 17
64859 Eppertshausen

Darmstadt, den 14. September 2017

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich die Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Unterschrift

Lebenslauf

Angaben zur Person:

Ingo Gerhold, M.Sc.

geboren am 17.06.1988 in Dieburg

ledig

Promotion

Seit 06/2013 Promotion zum Thema: „Entwicklung eines thermochemischen Speichers zum Heizen und Kühlen von Wohnanlagen“, akademische Betreuung durch Prof. Dr.-Ing. H. Vogel an der Technischen Universität Darmstadt

Studium

10/2010-10/2012 Masterstudium Chemie an der Technischen Universität Darmstadt
Schwerpunkt: Technische Chemie,
Abschluss: M. Sc. Chemie
Thesis-Thema: Verfahrensoptimierung des Reinigungsprozesses der Zahnpastaherstellung
angefertigt bei Procter & Gamble Co. in Groß-Gerau

10/2007-07/2010 Bachelorstudium Chemie an der Technischen Universität Darmstadt,
Abschluss: B. Sc. Chemie
Thesis-Thema: Temperaturprogrammierte Oxidation von Ruß an Beschichtungsmaterialien für Dieselpartikelfilter
angefertigt bei der Heraeus Holding GmbH in Hanau

Schulbildung

2004-2007 Abitur, Alfred-Delp-Schule in
1998-2004 Mittelstufe, Schule auf der Aue in Münster
1994-1998 Grundschule, Stephan-Gruber-Schule in Eppertshausen

Darmstadt, den 14. September 2017
