Heft **R576** (2016)

Informationstagung Motoren, Herbst 2015, Magdeburg

Institut für Verbrennungskraftmaschinen

Technische Universität Braunschweig

Leitung: Prof. Dr.-Ing. Peter Eilts

Institut für Umweltchemie

Leuphana Universität Lüneburg

Leitung: Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Ruck

Abschlussbericht über das Vorhaben Nr. 1148

Thema: **Chemischer Wärmespeicher für Katalysator-Heizmaßnahme**

Kennwort:	Chemischer Wärmespeicher
Laufzeit:	01.11.2013 - 29.02.2016
Obmann:	Dr.-Ing. Jens Kitte
Bearbeiter:	Dipl.-Ing. Michael Albrecht, Dipl.-Ing. Kevin Friese (Braunschweig)
	Dr. rer. nat. Holger Rammelberg, BEng. Karsten Neumann (Lüneburg)
Vortragende:	Prof. Dr.-Ing. Peter Eilts (Braunschweig)
	Dr. rer. nat. Holger Rammelberg (Lüneburg)

Danksagung

Dieser Bericht ist das wissenschaftliche Ergebnis einer Forschungsaufgabe, die von der Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e.V. (FVV, Frankfurt) gestellt und am Institut für Verbrennungskraftmaschinen der TU Braunschweig unter der Leitung von Herrn Professor Peter Eilts sowie am Institut für Umweltchemie an der Leuphana Universität Lüneburg unter Leitung von Herrn Professor Wolfgang Ruck bearbeitet wurde. Die Arbeit wurde durch Eigenmittel der FVV finanziell gefördert. Das Vorhaben wurde von einem Arbeitskreis der FVV unter der Leitung von Herrn Dr.-Ing. Jens Kitte, IAV GmbH, begleitet. Diesem Arbeitskreis gebührt unser Dank für die große Unterstützung.

Abstract

The goal of the project "Chemical heat storage" (CHS) was to investigate a new concept for thermal management of exhaust aftertreatment systems (EAS). Heat is released by a chemical reaction inside a heat exchanger (CHS). This heat can be used to heat up or to keep warm EAS components. The reaction is started by adding a mobile phase to a chemical compound. When high exhaust gas temperatures are present an endothermic reverse reaction occurs and the mobile phase can be separated again.

The Sustainable Energy Research group at the Faculty Sustainability in Lüneburg conducted a literature review on potentially suitable materials. Based on a first selection, microanalytical investigations were carried out, in which the process cycles were simulated on a small scale. Calcium oxide plus water and the reaction to calcium hydroxide stood out as a promising process pair for the application. Alternative processing of all materials by mixing or impregnation did not show promising results.

At the Institute of Internal Combustion Engines (IVB) in Braunschweig, potential analysis was carried out for various applications. Simulations show, that the heat up process of EAS components can be supported in most cases theoretically. However, the reverse reaction of the storage material could only be performed completely in two applications (CHP, rail car). In all other cases a complete regeneration could not be obtained within the driving cycles (e. g. NEDC, FTP, WLTP).

In Lüneburg the material pair calcium oxide / calcium hydroxide was scaled up in several experiments under varying pressure and reaction temperature. Data was collected for the design and operation of a later prototype.

At IVB a prototype of a CHS was designed and tested on an engine test bench. It was found that the heat release of the chemical reaction was slower and the amount of converted storage material was lower than expected. Hence, the heating up of the EAS could not be supported by the CHS. This is presumably due to mass transfer limitations in the bulk material. The kinetics of the reverse reaction during regeneration was also very limited within the temperature range tested. A complete regeneration could not be achieved. For complete regeneration high exhaust gas temperatures are required for a long period of time.

For future applications chemical compounds with lower equilibrium temperatures should be selected. Furthermore the heat transfer between the storage material and the CHS should be improved as well as the heat conductivity of the storage material and its permeability for water vapour. The kinetic of the chemical reaction must be known. The heat release should be investigated closer using reacting computer fluid dynamic simulations.

Kurzfassung

Ziel des Vorhabens „Chemischer Wärmespeicher“ (CWS) war es, ein neuartiges Konzept für das Thermomanagement von Abgasnachbehandlungssystemen zu untersuchen. Dabei wird durch eine chemische Reaktion in einem Wärmetauscher (CWS) Energie freigesetzt, die zum Aufheizen oder Warmhalten von AGN-Komponenten verwendet werden kann.

Im Bereich Nachhaltigkeitsforschung Energie in Lüneburg wurde mittels Literaturrecherche und unter Einbezug thermodynamischer Daten potentieller Materialien ein Abgleich der zu erfüllenden Parameter zusammengetragen und eine Liste potentieller Speichermaterialien erstellt. Diese Auswahl wurde für weitere mikroanalytische Untersuchungen verwendet, in denen die Prozesszyklen im kleinen Maßstab simuliert wurden, wobei Calciumoxid / Calciumhydroxid als vielversprechendstes Prozesspaar für die Anwendung hervorstach.

Am Institut für Verbrennungskraftmaschinen (IVB) in Braunschweig wurden zu diversen Anwendungsfällen Potentialanalysen durchgeführt. Es zeigte sich, dass das Unterstützen des Aufheizens der AGN-Komponenten theoretisch realisierbar ist. Die vollständige Umkehrung der chemischen Reaktion (Regeneration) war jedoch nur im Anwendungsfall eines BHKWs sowie eines Diesel-Triebwagens möglich. In den anderen Anwendungsfällen konnte das Speichermaterial innerhalb diverser Fahrzyklen nicht regeneriert werden.

In Lüneburg wurde das Materialpaar Calciumoxid / Calciumhydroxid in mehreren Experimenten unter Variation von Druck und Reaktionstemperatur hochskaliert und Daten für die Konstruktion und den Betrieb eines späteren Prototypen gesammelt. Die alternative Veredelung aller Materialien durch Mischung oder Imprägnierung zeigte keine ausreichenden Ergebnisse, um hier ebenfalls eine Hochskalierung durchzuführen.

Am IVB wurde im letzten Projektteil der Prototyp eines CWS konstruiert und an einem Motorprüfstand vermessen. Es zeigte sich, dass die Energiefreisetzung langsamer und unvollständiger ablief als erwartet, sodass das Aufheizen des Katalysators in den Versuchen nicht unterstützt werden konnte. Zurückzuführen ist dies vermutlich auf Limitierungen des Stofftransports. Die Regeneration des Speichermaterials gestaltet sich aufgrund der langsamen Reaktionskinetik bei der Rückreaktion als schwierig. Für eine vollständige Rückreaktion sind über einen langen Zeitraum hohe Abgastemperaturen erforderlich.

Für den zukünftigen Einsatz sollte eine Stoffpaarung mit geringerer Gleichgewichtstemperatur ausgewählt werden. Ferner sollte der Wärmeübergang zwischen Speichermaterial und Wärmetauscher durch geeignete Maßnahmen verbessert werden. Bei der Energiefreisetzung ist eine detaillierte Analyse des Stofftransports vonnöten. Weiterhin ist die Kenntnis der Reaktionskinetik erforderlich. Die Wärmefreisetzung sollte mit Hilfe von CRFD-Simulationen berechnet werden.

1. Einleitung und Zielsetzung (Braunschweig und Lüneburg)

Um den Schadstoffausstoß von Motoren mit Hilfe der Abgasnachbehandlung effizient zu senken, müssen die Temperaturen von Katalysatoren oberhalb ihrer Light-Off-Temperaturen liegen. Maßnahmen im Thermomanagement, die die Katalysatoren aufheizen oder oberhalb der Light-Off-Temperatur halten, erfordern einen Mehrverbrauch an Kraftstoff (Methe, 2013). Mit Hilfe eines Chemischen Wärmespeichers (CWS) könnte dieser Mehrverbrauch reduziert werden.

Ein CWS ist ein Wärmetauscher, der in den Abgasstrang vor der Abgasnachbehandlung integriert wird. Mit Hilfe des im CWS befindlichen thermochemischen Speichermaterials (TCM), bspw. Calciumoxid (CaO), kann durch die Zugabe einer mobilen Phase, bspw. Wasser, eine exotherme Reaktion gestartet werden, durch die das Abgas vor der Abgasnachbehandlung aufgeheizt werden kann.

Vorteile thermochemischer Speichermaterialien (TCM), bspw. gegenüber Latentwärmespeichermaterialien (PCM), sind deutlich höhere Energie- und Leistungsdichten (Abbildung 1) sowie die Fähigkeit, Wärme chemisch ohne Verlust unabhängig von der Isolation zeitlich unbegrenzt zu speichern. Dies sind Grundvoraussetzungen für die im angestrebten Einsatzgebiet notwendige kompakte Bauform.

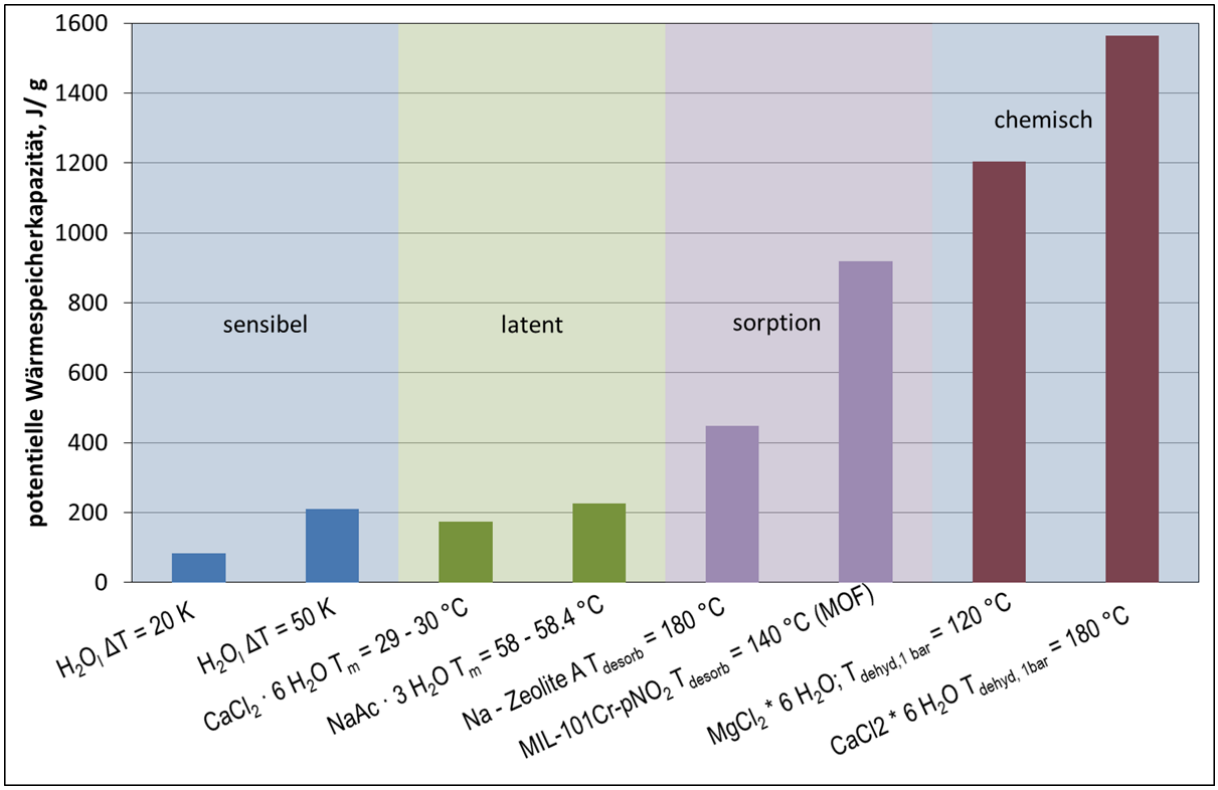


Abbildung 1: Vergleich von TCM mit anderen Wärmespeichermaterialien (Beispiele). (Iyimen-Schwarz und Lechner, 1983; Khutia, 2013; Rammelberg, 2013; Zalba, 2003; Nomura, 2010)

Die thermochemische Wärmespeicherung beruht auf der Ausnutzung der Umsatzwärme von chemischen Reaktionen.
Hierbei wird bei der Beladung (Wärmeaufnahme, endotherme Reaktion) eine Substanz AX durch die Zuführung von Wärme in ihre Komponenten A und X gespalten. Die Reaktion bei der Entladung (Wärmeabgabe, exotherme Reaktion) der beiden Komponenten A und X wiederum setzt Wärme und die Ausgangssubstanz AX frei.

$$AX + Wärme \rightleftharpoons \mathrm{A} + X$$

Ein großer Vorteil der thermochemischen Wärmespeicherung ist die mögliche räumliche Trennung der Komponenten A, X bei der endothermen Reaktion (Beladung – Aufnahme der Wärme), soweit mindestens einer der Reaktanden gasförmig gegenüber den anderen flüssigen oder festen Reaktanden ist. Ist der Rückfluss von X unterbunden, kann die exotherme Reaktion (Entladung – Abgabe der Wärme) nicht stattfinden, was einer unbegrenzten Speicherzeit entspricht. Erfolgt dagegen ein Rückfluss von X zu A so kann der Reaktionsumsatz und davon abhängig die Wärmeleistung bei der Entladung mittels des Volumenstroms gesteuert werden. Thermochemische Wärmespeichersysteme lassen sich des Weiteren in stofflich offene und geschlossene Systeme unterteilen. In offenen Systemen wird die gasförmige Komponente X während der endothermen Reaktion an die Umgebung abgegeben und zur exothermen Reaktion wieder aus der Umgebung entnommen. Geschlossene Systeme halten die gespeicherte Masse von X vor. Im Falle von Wasserdampf (= X) würde das Wasser während der Beladung kondensiert und für die Entladung zurückgestellt werden.
In dem inzwischen abgeschlossenen, hier vorgestellten Projekt sollten die Möglichkeiten einer Anwendung im Kraftfahrzeug- bzw. Verbrennungsmotorenbereich wie beschrieben herausgearbeitet werden. Die Arbeitsschritte umfassten von Seiten der Universität Lüneburg die Recherche und Charakterisierung geeigneter Speichermaterialien, die Verfahrensentwicklung (Versuche im Labormaßstab) sowie die Materialoptimierung. Die TU Braunschweig führte parallel zur Recherche eine Potentialanalyse mit Hilfe eines Rechenmodells durch. Im Anschluss an die Materialoptimierung wurden Messungen am Motorenprüfstand durchgeführt, nachdem ein Prototyp eines CWS konstruiert und gebaut worden war.

2. Recherche infrage kommender Speichermaterialien (Lüneburg)

Für den angestrebten Einsatzzweck geeignete Materialien müssen die folgenden grundlegenden Anforderungen erfüllen:

- Zyklenstabilität des Reaktionsgleichgewichtes
- Temperaturfestigkeit
- Entsprechende Leistungsfähigkeit abhängig vom Einsatzzweck (Otto- oder Dieselmotor)

Darüber hinaus spielen weitere Faktoren wie Korrosionsverhalten, Sicherheit, Wärmespeicherkapazität sowie der verfahrenstechnische Aufwand eine Rolle.

Wichtigstes Auswahlkriterium war zunächst die Beladungstemperatur, die hinreichend niedrig sein muss, um die thermische Energie des Abgases zur Beladung nutzen zu können. Angenommen wurden daher Temperaturfenster von T_{Otto} = 400 – 500 °C für den Ottomotor und T_{Diesel} = 250 – 350 °C für den Dieselmotor. Weitere Anwendungsfälle sind Blockheizkraftwerke mit T_{BHKW} = 500 - 600 °C und Dieseltriebwagen mit $T_{Triebwagen}$ = 200 – 300 °C, die jedoch von den Temperaturbereichen denen eines Otto- bzw. Dieselmotors im PKW ähneln.

Insgesamt wurden 39 Verbindungen auf ihre Gleichgewichtstemperatur, Reaktionsenthalpie und Risiken per Literaturrecherche geprüft. Zunächst wurden 13 Substanzen aufgrund ihrer Reaktanden (Kohlendioxid, Wasserstoff, Sauerstoff) im Reaktionsgleichgewicht aussortiert, da Wasser als Reaktand vom Arbeitskreis als am einfachsten zur Handhabung erachtet wurde. Von den übrig gebliebenen Materialien erfüllten nur sechs Materialien das Kriterium einer Reaktionstemperatur zwischen 250 und 600 °C. Diese Materialien wiesen weiterhin alle eine Reaktionsenthalpie oberhalb von 270 kJ/kg auf.

Letztlich konnten die in Tabelle 1 dargestellten möglichen Materialien selektiert werden.

Tabelle 1 : Möglicherweise für die Anwendung geeignete Reaktionspaarungen

Material	Energie-speicherdichte kJ/kg	Gleichgewichts-temperatur bei $p_{Reakttand}$ = 1bar °C	Risiken	Chancen
$Al_2(SO_4)_3$ * 6 H_2O (Çılgı und Cetişli 2009; van Essen et al. 2009a)	1650	164, 707	hohe Temperaturen bei der Entladung schwierig zu realisieren	durch Hydratstufen Teilbeladung möglich
$Ba(OH)_2$ (Levitskij et al. 1996; Habashy und Kolta 1972)	899	408	Niedriger Schmelzpunkt	Nach Phasendiagramm Mischkristallbildung mit CaO möglich
$Ca(OH)_2$ (Ogura 2003; Fujimoto et al. 2002; Kanamori et al. 1996)	1406	505		wohlbekanntes Reaktionspaar (viele Literaturdaten) hohe Zyklenstabilität vielversprechende Vorversuche einfach verfügbar + kostengünstig
$Mg(OH)_2$ (Levitskij et al. 1996; Kato et al. 1999a)	1400	200 bzw. 350	anscheinend träge Reaktionskinetik	wohlbekanntes Reaktionspaar
Ni(OH)2 (Levitskij et al. 1996)	698	290	giftig	

Da Barium- und Strontiumhydroxid ein Schmelzrisiko bei 408 bzw. 375 °C aufweisen, wurden schließlich zur experimentellen Analyse die Substanzen Aluminiumsulfat-Hexahydrat, Calciumhydroxid, Magnesiumhydroxid und Nickelhydroxid ausgewählt.

Zur Überprüfung der Reversibilität, Zyklenstabilität sowie der Leistungsfreisetzung und Wärmespeicherkapazität wurden zunächst thermogravimetrische und mikrokalorimetrische

(TGA/DSC) Untersuchungen im Milligramm-Maßstab durchgeführt (Mettler-Toledo TGA-DSC 1). Abbildung 2 zeigt den Versuchsaufbau.

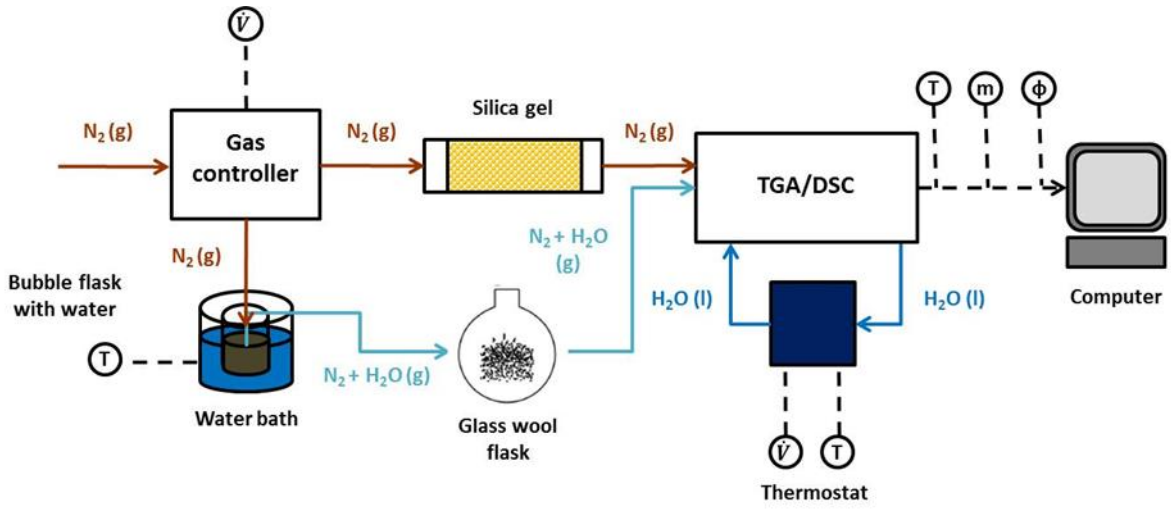


Abbildung 2: Versuchsaufbau für TGA/DSC-Messungen (Kornhammer et al. 2015)

Ein Großteil der untersuchten Materialien zeigte keine ausreichende Reversibilität bzw. Zyklenstabilität. Von den vier priorisierten Materialien wies einzig Calciumhydroxid eine ausreichende Zyklenstabilität auf. Die Abbildung 3 zeigt die Reaktionsenthalpie über 600 Ein- und Ausspeicherzyklen (Beladung / Dehydratation bei 600 °C, Entladung / Hydratation bei 25 °C und p_{H2O} = 25 mbar).

Die Reaktion von Calciumoxid mit Wasserdampf zeigt im kleinen Maßstab sehr hohe Leistungsdichten bis zu 1 W/g in Abhängigkeit des Wasserdampfpartialdruckes (Abbildung 4). Bei höheren Temperaturen verringert sich die abgegebene Leistung. Unklar war bislang, wie sich die Reaktion bei starken Überdrücken darstellt.

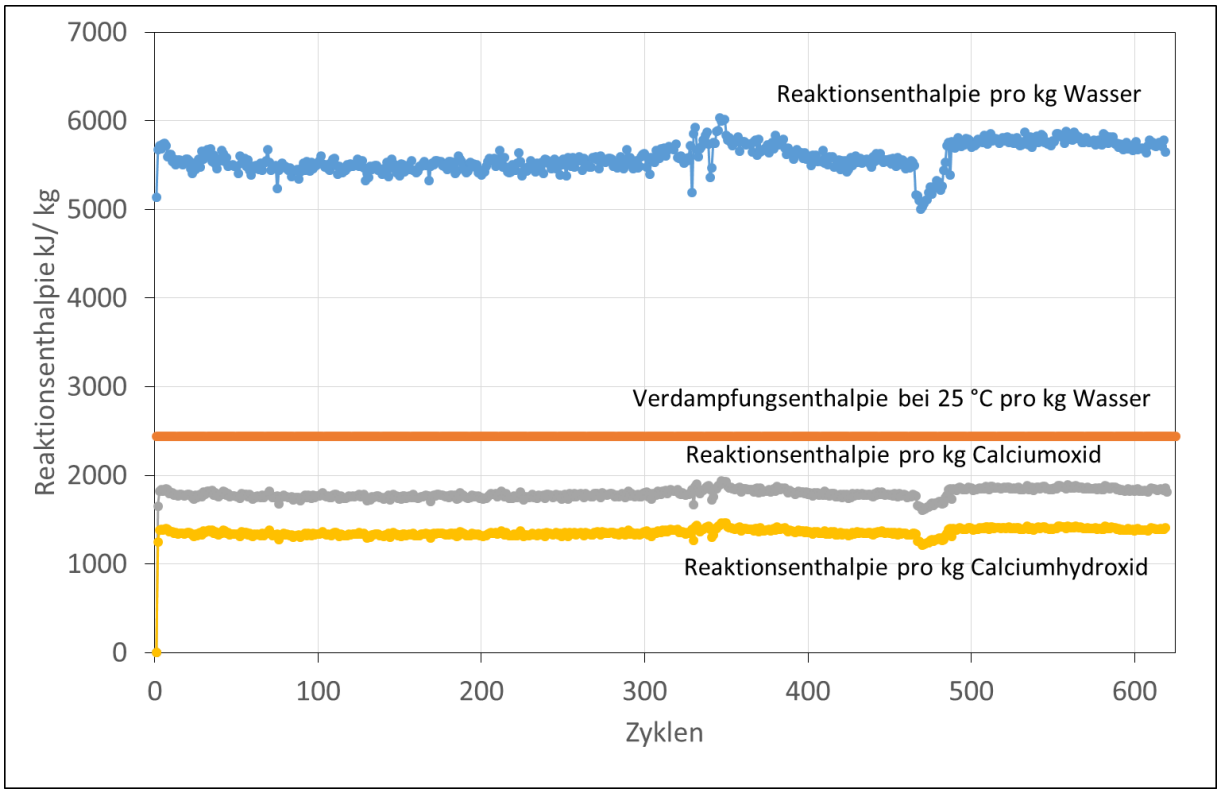


Abbildung 3 Zyklenstabilität des Reaktionspaares Calciumoxid/Calciumhydroxid

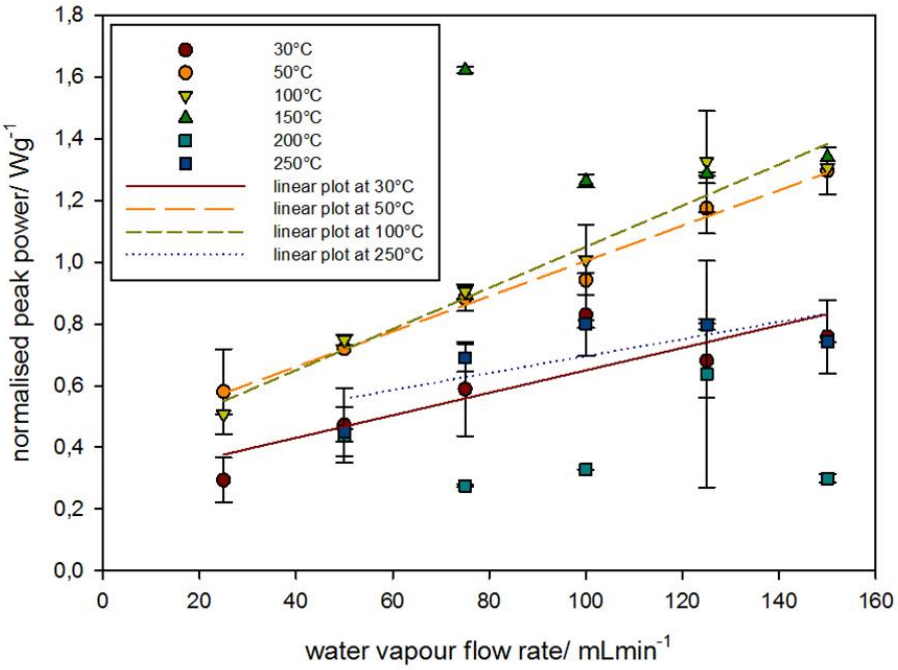


Abbildung 4 Wärmestrom von Calciumoxid in der Reaktion mit Wasserdampf bei unterschiedlichen Wasserdampfpartialdrücken und Entladungstemperaturen (Rammelberg et al. 2012).

3. Potenzialanalyse (Braunschweig)

Um zu bestimmen, in welchen Anwendungsfällen der Einsatz eines chemischen Wärmespeichers das größte Potential aufweist, wurden Potentialanalysen zu diversen Anwendungsfällen durchgeführt. Dazu wurden chemische Wärmespeicher mit Hilfe von 0D/1D-Modellen in GT-Power nachgebildet. Die dafür benötigten Daten wurden vom Arbeitskreis zur Verfügung gestellt.

In dem Schema in Abbildung 5 ist die Anordnung des CWS im Abgasstrang vor der Abgasnachbehandlung dargestellt. Die Pfeile stellen die im Modell berücksichtigen Wärmeübergänge dar, wobei die die dunklen Pfeile die Energieflüsse mit positivem Vorzeichen Während der Wärmefreisetzung zeigen, die hellen Pfeile zeigen den Energiefluss während der Regeneration des Speichermaterials. Zudem sind die Temperaturmessstellen dargestellt.

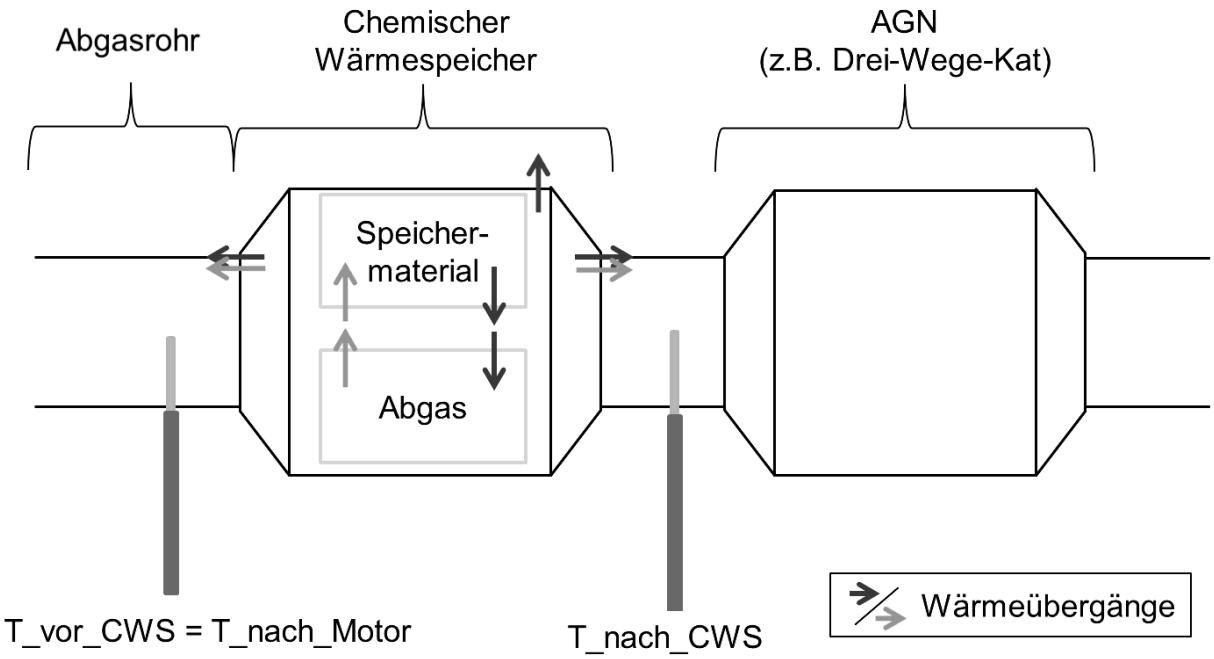


Abbildung 5: Schema des Modells

Das Grundprinzip der Funktion eines CWS ist in Abbildung 6 dargestellt. Zur Energiefreisetzung wird die mobile Phase dem Wärmetauscher zugeführt, wodurch es zu einer exothermen chemischen Reaktion und somit zur Wärmefreisetzung kommt. In Phasen mit hohen Abgastemperaturen soll das Speichermaterial regeneriert werden. Das bedeutet, dass das Speichermaterial Energie aufnimmt und dafür die mobile Phase wieder zur Verfügung steht. Diese wird mit Hilfe einer Pumpe aus dem CWS entfernt, sodass eine räumliche Trennung zwischen der mobilen und stationären Phase kommt vgl. Einleitung.

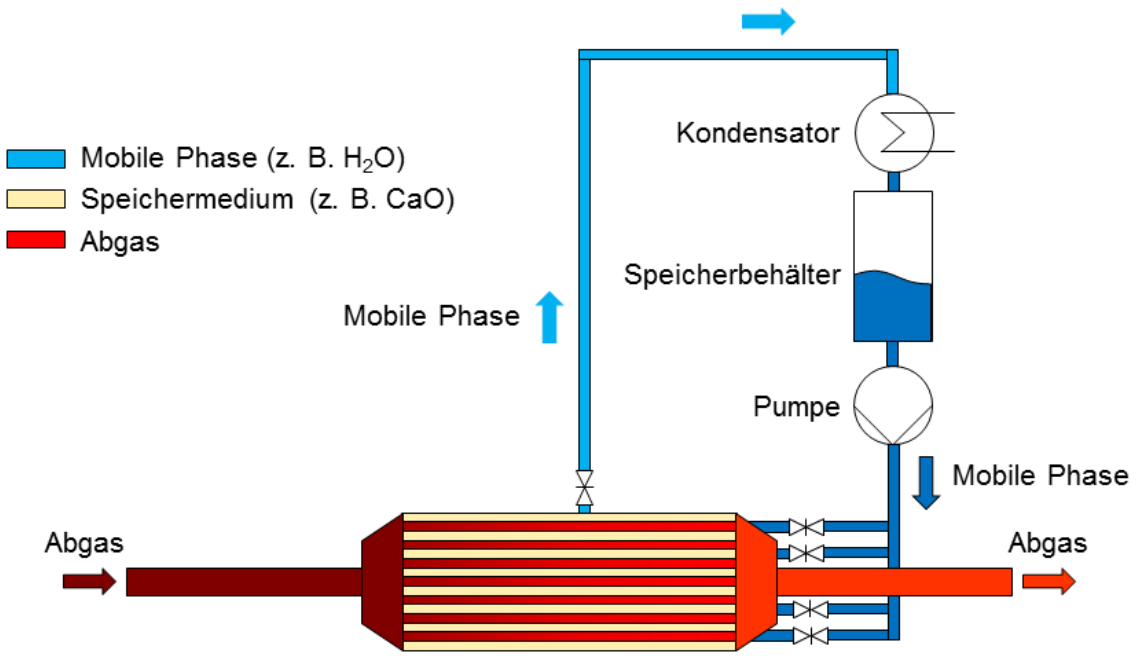


Abbildung 6: Grundprinzip eines CWS

Die Potentialanalysen fanden zeitgleich zur Materialauswahl in Lüneburg statt. Bekannt waren zu Projektbeginn nur die Energiespeicherdichten sowie die Feststoffdichten vielversprechender Materialien. Dazu zählten Calciumoxid (CaO) und Magnesiumoxid (MgO), die bei der Reaktion mit Wasser Hydroxide bilden, vgl. Kapitel 2. Unbekannt waren hingegen die strukturellen Eigenschaften (auf einem Trägermaterial aufgetragen, Pulver, Granulat) der möglichen Speichermaterialien. Diese sollten innerhalb des Projekts hinsichtlich der Energiefreisetzung und Wärmeleitfähigkeit optimiert werden. Diese Eigenschaften beeinflussen wesentliche Stoffmerkmale wie die Schüttdichte, die volumetrische Energiespeicherdichte, die Wärmeleitfähigkeit und den Wärmeübergang zum Gehäuse des Wärmetauschers. Im Laufe der Potentialanalyse wurden diese Eigenschaften in den Simulationen variiert.

Weiterhin waren die Reaktionskinetiken bei der Entladung (Zuführen der mobilen Phase, Leistungsfreisetzung) und Beladung (Entfernen der mobilen Phase, Leistungsaufnahme) der Speichermaterialien nicht bekannt, weswegen keine chemischen Reaktionen ins Modell integriert werden konnten. Stattdessen wurde zur Beschreibung der Wärmefreisetzung eine Wärmequelle (Leistungsabgabe) im Speichermaterial angenommen. Die freigesetzte Wärmeenergie entspricht der Reaktionsenthalpie der im jeweiligen Anwendungsfall verwendeten Speichermaterialpaarung. Analog dazu wurde die Beladung des Speichermaterials über eine Leistungsaufnahme durch dieses simuliert.

Um den zeitlichen Verlauf der Energiefreisetzung durch das Speichermaterial beschreiben zu können, wurde dieser seitens der Universität Lüneburg abgeschätzt. Der Verlauf der Energiefreisetzung entspricht einer logistischen Wachstumsfunktion. Ein typischer Verlauf ist

in Abbildung 7 dargestellt. Es wird von einer Wasserzugabe zum Zeitpunkt t = 0 s ausgegangen. Die Simulationsberechnungen wurden also unter idealisierten Annahmen durchgeführt.

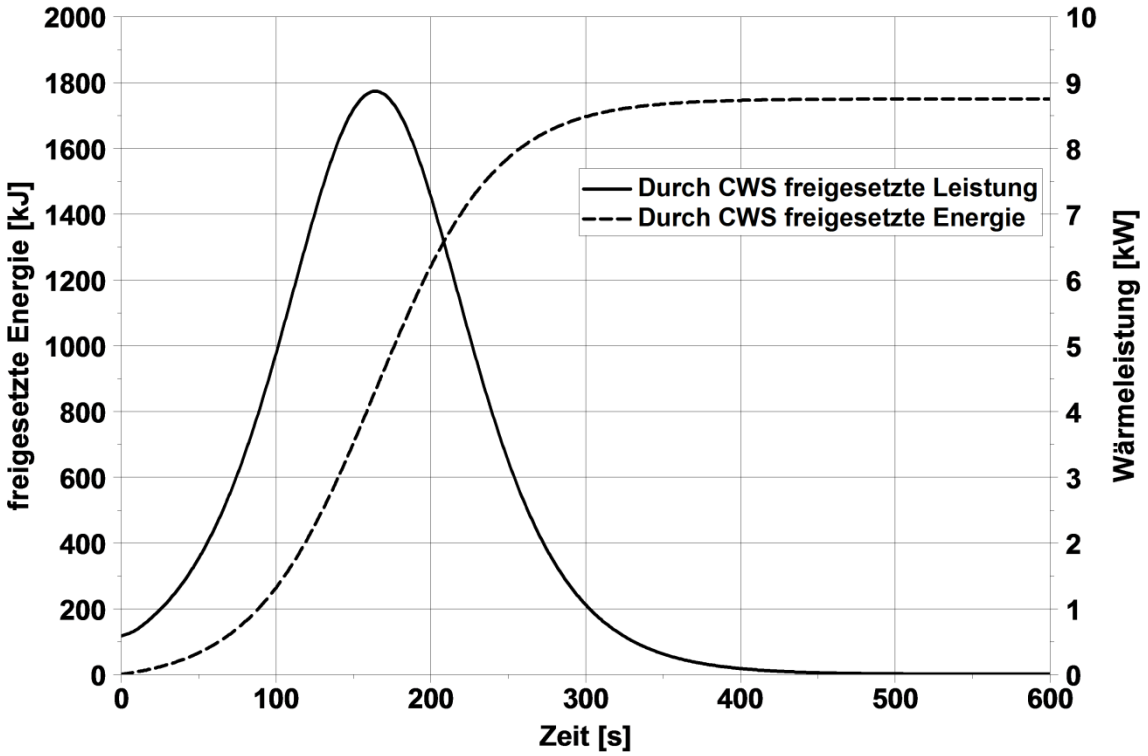


Abbildung 7: Typische Energiefreisetzung des Speichermaterials

Mit Hilfe von GT-Power wurden die chemischen Wärmespeicher entsprechend ihres Anwendungsfalls ausgelegt und hinsichtlich ihrer Dimensionierung optimiert. Im Rahmen der Potentialanalysen wurden unterschiedliche Arten chemischer Wärmespeicher berücksichtigt: Rohrbündel-, Platten- und Rohrmantelwärmetauscher. Letztere bestehen aus einem Rohr, um das das Speichermaterial herum positioniert ist. Um den Wärmeeintrag ins Abgas zu unterstützen, verfügen die Rohrmantelwärmetauscher auf der Rohrinnenseite über Rippen, die den Wärmeeintrag ins Abgas unterstützen sollen.

Im Folgenden wird beispielhaft das Ergebnis einer Potentialanalyse dargestellt. In diesem Fall soll ein Dreiwegekatalysator in einem Hybridfahrzeug durch die Unterstützung eines CWS schnell aufgeheizt werden. Im Zyklus wird das Fahrzeug dabei in den ersten 200 Sekunden elektrisch betrieben. In diesem Zeitraum erfolgt bereits die Wärmefreisetzung durch die chemische Reaktion, sodass motorisches Abgas nach Start des Verbrennungsmotors durch den vorerwärmten CWS strömt. Optimierungsgröße bei der Dimensionierung der Wärmetauscher war die Maximierung der Temperatur nach Start des Verbrennungsmotors bei etwa 200 s.

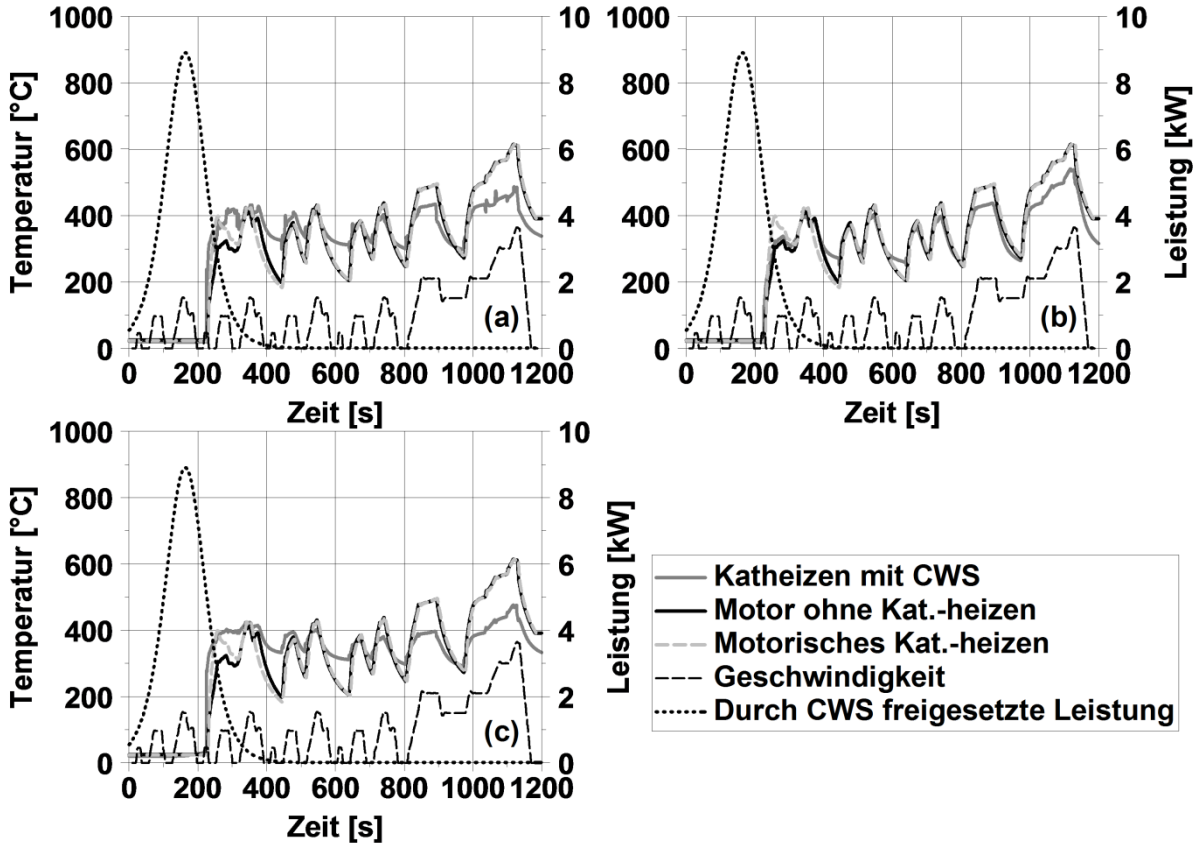


Abbildung 8: Abgastemperaturen vor Katalysator für (a) Rohrbündelwärmetauscher, (b) Plattenwärmetauscher und (c) Rohrmantelwärmetauscher

Die Abbildung 8 zeigt die durch die chemische Reaktion freigesetzte Leistung des Speichermaterials. Ferner sind die Referenztemperaturverläufe mit und ohne dargestellt. Zusätzlich sind die simulierten Temperaturverläufe vor Katalysator für die jeweiligen Wärmetauscherarten (a-c) zu sehen. Alle drei Wärmetauscher wurden mit 2 kg CaO als Speichermaterial ausgestattet. Somit setzt das Speichermaterial jeweils die gleiche Menge an Energie frei. Aufgrund ihrer Bauweise unterscheiden sie sich die Wärmetauscher in der Masse und den wärmeübertragenden Flächen zur Umgebung und zum Abgas. Details zu den Wärmetauschern sowie die simulierten Energieströme sind im Abschlussbericht dokumentiert.

Es zeigt sich, dass der Rohrbündel- (a), und Rohrmantelwärmetauscher (c) die Abgastemperaturen nach Start des Verbrennungsmotors bei etwa 200 s deutlich weiter anheben als der Plattenwärmetauscher (b). Während der Rohrbündel- und der Rohrmantelwärmetauscher die Temperatur auf das Niveau des motorischen Katheizens anheben können, ist die Abgastemperatur bei Verwendung des Plattenwärmeübertragers auf dem Niveau des Temperaturverlaufs ohne Katheizen. Das bedeutet, dass die Energie den Plattenwärmetauscher soweit aufwärmt, dass zu Beginn des Zyklus keine zusätzlichen Wärmeverluste entstehen, allerdings kann keine Energie an das Abgas abgegeben werden. In den Start-Stopp-Phasen

kann die Temperatur vor Katalysator durch alle Wärmetauscher auf einem höheren Niveau gehalten werden, was sich positiv auf die Emissionen bei den Motorstarts auswirken kann.

In dem bisher vorgestellten Anwendungsfall wurde die Regeneration des Speichermaterials noch nicht berücksichtigt. Diese wird im Folgenden für den Rohrbündeltauscher exemplarisch untersucht. Während der Regeneration wird vom Speichermaterial ab dem Zeitpunkt von 500 s konstant eine Leistung von 2,59 kW aufgenommen, sodass innerhalb der 680 verbleibenden Sekunden im Zyklus eine gesamte Energiemenge von 1760 kJ zurückgewonnen wird. Diese Art der Betrachtung stellt einen theoretischen Fall dar, da angenommen wird, dass das Speichermaterial auch unterhalb der Gleichgewichtstemperatur regeneriert werden kann. Durch diese Untersuchungen kann gezeigt werden, welche Temperaturen im Falle der vollständigen Regeneration nach CWS vorlägen.

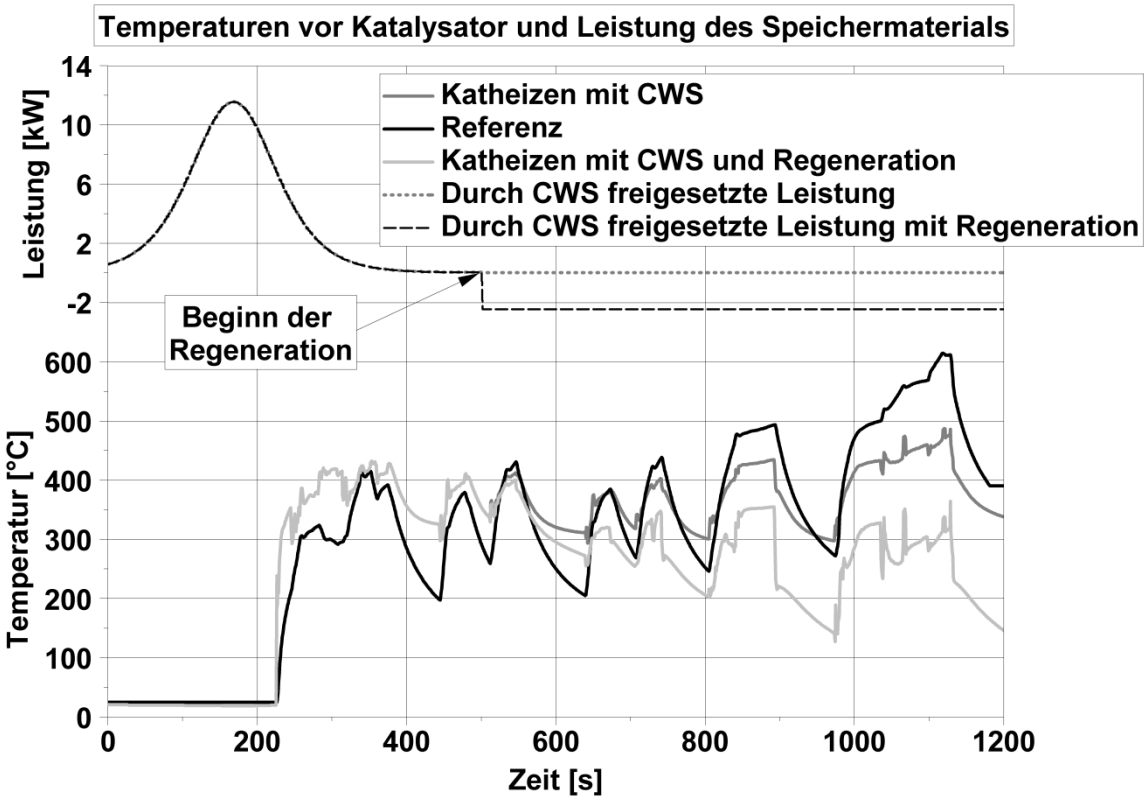


Abbildung 9: Temperatur- und Leistungsverläufe des Rohrbündelwärmeübertragers mit und ohne Regeneration

Abbildung 9 zeigt Temperatur und Leistungsverläufe aus Rechnungen mit dem Rohrbündelwärmetauscher. Die hellgrauen Kurven zeigen Temperatur und Leistung aus den Rechnungen aus dem vorigen Abschnitt. Der einzige Unterschied zwischen den dunkel- und hellgrauen Verläufen ist die ab 500 s beginnende Regeneration, also Leistungsaufnahme, des Speichermaterials. Diese theoretische Untersuchung zeigt, dass die Temperatur durch die Leistungsaufnahme des Speichermaterials sehr stark abgesenkt wird. Die Gleichgewichtstemperatur des hier verwendeten Speichermaterials CaO liegt je nach anliegendem Druck im

Wärmespeicher zwischen 405 °C und 480 °C, was, wie die hellgraue Kurve verdeutlicht, selbst im Abgas nur kurzzeitig zwischen 1000 s und 1180 s erreicht wird. Die für die Regeneration relevante Temperatur des Speichermaterials ist dementsprechend geringer. Wird in diesem Teil regeneriert, sinkt die Temperatur des Abgases, was zur Folge hat, dass die Gleichgewichtstemperatur unterschritten und die Regeneration unterbrochen würden. Es wird deutlich, dass eine Regeneration unter keinen Umständen innerhalb des Zyklus stattfinden kann.

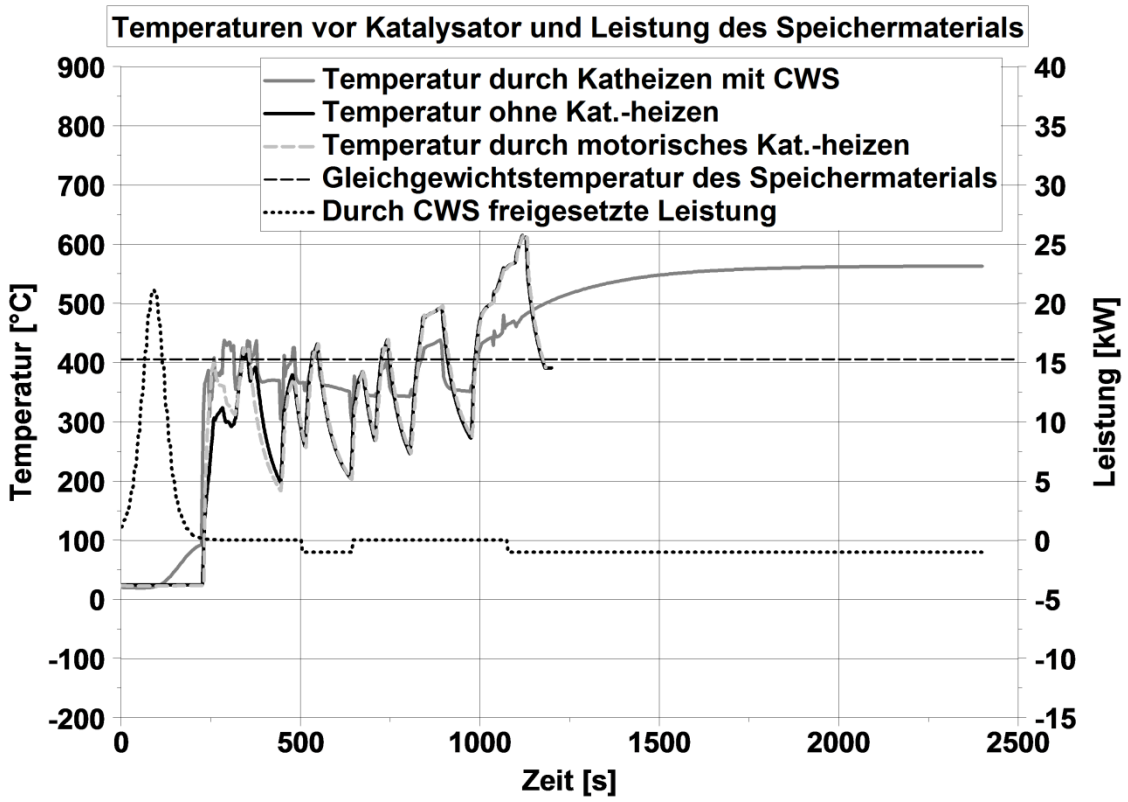


Abbildung 10: Abgastemperatur und Leistungsabgabe / -aufnahme des Speichermaterials

Um eine Regeneration zu ermöglichen, wurde der Teil des Zyklus, in dem eine Geschwindigkeit von 120 km/h gefahren wird, um ca. 1300 s verlängert, Abbildung 11, graue, gestrichelte, Kurve. In diesem Teil treten die höchsten Abgastemperaturen auf. Ebenso wie im vorherigen Anwendungsfall wird dem Speichermaterial Leistung entzogen, unabhängig von der Kinetik der Rückreaktion. Ob die Kinetik der Rückreaktion für diese Annahme ausreichend schnell ist, stand zum Zeitpunkt der Potentialanalysen nicht fest. Im Gegensatz zu der vorher dargestellten Regeneration wird hier dem Speichermaterial nur dann Energie entzogen, wenn die Temperatur des Speichermaterials größer als die Gleichgewichtstemperatur ist.

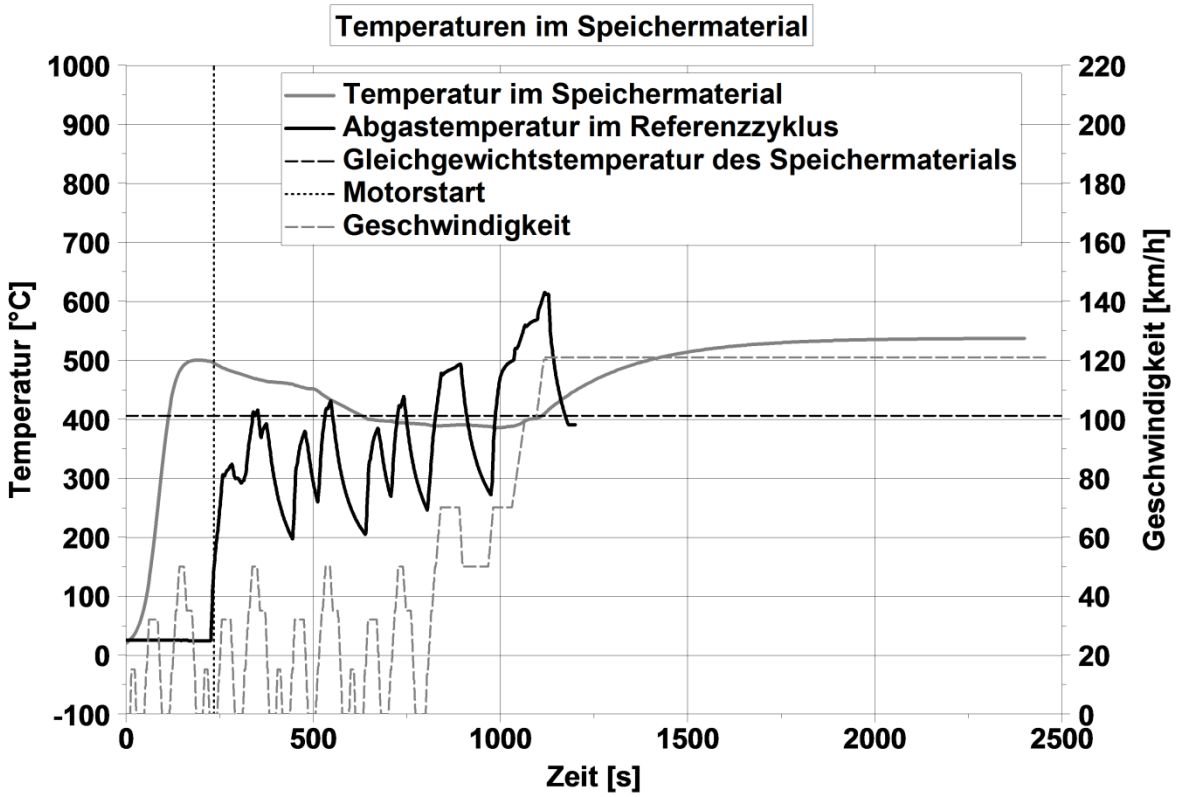


Abbildung 11: Temperatur im Zentrum des Speichermaterials

Die Abgastemperatur lag durch die Verlängerung des Zyklus über einen langen Zeitraum oberhalb von 550 °C, dunkelgraue Kurve in Abbildung 10, wodurch die Temperatur des Speichermaterials auf ca. 535 °C angehoben werden konnte, dunkelgrau Kurve in Abbildung 11. Es wurde für die Regeneration angenommen, dass 1 kW Leistung vom Speichermaterial aufgenommen wird, gepunktete Kurve in Abbildung 10. Je mehr Leistung von Speichermaterial aufgenommen wird, desto weiter sinkt die Abgastemperatur, was bei einer höheren Leistungsaufnahme in der Realität zu einer Hemmung der Rückreaktion führt. Für eine solche Annahme müsste die Regeneration im realen Betrieb gut steuerbar sein. Durch die in Abbildung 10 dargestellte Leistung ist zunächst zu erkennen, dass der CWS innerhalb der ersten 250 s die Wärme freisetzt. In den Simulationen wurden mit der Regeneration, was dem Entfernen der mobilen Phase aus dem CWS entspricht, nach 500 s begonnen. Vorher sollte die Wärme dem Aufheizen des AGN-Systems dienen. Ab diesem Zeitpunkt wird 1 kW an Leistung vom Speichermaterial aufgenommen, sobald die Gleichgewichtstemperatur überschritten wird. Dies ist eine idealisierte Annahme, die nur zur Abschätzung der Machbarkeit dient. Zum Zeitpunkt der Modellerstellung war die Reaktionskinetik der Rückreaktion $Ca(OH)_2 \rightarrow CaO + H_2O$ nicht bekannt, sodass eine Leistungsaufnahme des Speichermaterials von 1 kW zugrunde gelegt wurde. Bei einem Absolutdruck von 0,1 bar im CWS liegt die Gleichgewichtstemperatur bei ca. 405 °C, was der Annahme in dieser Rechnung entspricht. Wird angenommen, dass die Kinetik der Rückreaktion ausreichend schnell ist, im CWS ein

Druck von 0,1 bar vorliegt und der Fahrzyklus verlängert wird, kann der chemische Wärmespeicher vollständig regeneriert werden.

Tabelle 2: Ergebnisse der Potentialanalyse

Anwendungsfall	Funktion	Regeneration innerhalb des Zyklus	Speichermaterial
Katheizen beim Ottomotor	✗	✗	✓
Aufwärmen SCR beim Pkw-Diesel	✓	✗	✗
Aufwärmen NSC beim Ottomotor	✓	✗	✗
Warmhalten der AGN eines Triebwagens	✓	✓	✗
Katheizen beim Hybrid-Ottomotor	✓	✗	✓
Dreiwegekatalysator beim BHKW	✓	✓	✓

Einen zusammenfassenden Überblick über die durchgeführten Potentialanalysen liefert Tabelle 2. Darin wird beschrieben, ob der für den jeweiligen Anwendungsfall optimierte Wärmetauscher die jeweilige Maßnahme des Thermomanagements unterstützen kann, ob eine Regeneration innerhalb des Zyklus möglich ist und ob ein Speichermaterial mit ausreichender Reaktionskinetik für das jeweilige Temperaturfenster vorliegt.

4. Materialoptimierung (Lüneburg)

Für eine weitere Optimierung der verschiedenen Materialien wurden Versuche mit Mischungen verschiedener Salze sowie die Einbringung in verschiedene Matrices mittels TGA-DSC untersucht. Tabelle 3 zeigt die synthetisierten Mischungen und erhaltenen Ergebnisse.

Echte Mischsalze mit vollständig neuen Eigenschaften wurden nicht erhalten, weshalb bei den meisten Salzmischungen zwei Onsets (Reaktionsstarttemperaturen) erhalten wurden. Es stellten sich auch bei diesen Versuchen nur wenige Mischungen als hinreichend reversibel dar, wie bspw. $Ca(OH)_2$, LiOH mit 800 ± 109 J/g Energiespeicherdichte. Da es zu keiner Mischkristallbildung kam, wurden jedoch zwei Onsets bei den Beladungen erhalten: 81 ± 10 °C und 399 ± 11 °C.

Tabelle 3: Synthetisierte Salzmischungen und Ergebnisse

Materialien	**Mischungs-verhältnis**	**Synthese**	**Reaktions-enthalpie ($kJ/g_{entladen}$)**	**Reaktionsenthalpie reversibel ($kJ/g_{entladen}$)**	**Reversibel**	**$T_{Beladung,Onset}$ °C**
$Mg(OH)_2$, $Cu(OH)_2$	1:1	pH	393.02	0	Nein	246
$Mg(OH)_2$, NaOH	1:1 1:1	Eindampfen	1119 (gesamt) 984	113 ± 16 Nicht auswertbar	Teilweise Teilweise	229 ± 2 65, 249
$Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$	1:1	Eindampfen	579 ± 225	579 ± 225	Teilweise	392 ± 6
$Ca(OH)_2$, $CaCl_2$	1:1	Eindampfen	Keine Auswertung möglich	0	Stark ab-nehmend	Indifferent.
$Ca(OH)_2$, $Cu(OH)_2$	1:1	Eindampfen		0	Teilweise	
$Ca(OH)_2$, $Fe(OH)_2$	1:1	Eindampfen	Keine Reak-tion	0	Nein	Keine Reak-tion
$Ca(OH)_2$, LiOH	1:1	Mörsern	800 ± 109	800 ± 109	Ja	81 ± 10, 399 ± 11
$Ca(OH)_2$, NaOH	1:1	Mörsern	652 ± 135	652 ± 135	Abnehmend	447 ±7
$Ca(OH)_2$, $Ni(OH)_2$	9:1	Eindampfen	853	459	Teilweise	283, 390
$Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$	1:1	Eindampfen	1.) 1460 ± 65 2.) 1139 ± 99	1460 ± 65 1139 ± 99	Ja Teilweise	374 ± 10 368 ± 6

Eine Mischung aus Calciumhydroxid und Strontiumhydroxid ergab unklare Daten bei der Untersuchung. Eine Mischkristallbildung konnte bis zuletzt nicht ausgeschlossen, allerdings auch nicht bestätigt werden. Bei allen anderen Hydroxid-Hydroxid-Mischungen zeigte nur die isolierte Regenerationsfähigkeit des Calciumhydroxids in Gegenwart des inaktiven Gegenanteils eine vollständige Regeneration. Die untersuchten Salzmischungen bieten damit gegenüber unvermischtem Calciumoxid keinen Vorteil.

Zur Verbesserung der Materialstruktur hinsichtlich der Wassereindringung wurde der in Tabelle 4 aufgeführte Versuch durchgeführt. Eine erwartete höhere Kinetik oder höhere Zyklenstabilität zeigte das Kompositmaterial nicht. Allerdings wurde durch die Verwendung der zusätzlichen reaktionsneutralen thermischen Masse der Keramikwabe eine zusätzliche Wärmekapazität eingebracht, bei gleichzeitiger Verringerung der Energiespeicherdichte. Dieses führte zu einer Verringerung der Leistung und Kapazität.

Tabelle 4 Versuche mit Ein- bzw. Aufbringung des Materials auf eine Trägerstruktur

Material	Eingebracht in	Temperatur, °C	Temperatur pures Material, °C
Calciumoxid	Keramikwabe	330 ± 10	312 / 7,4 s

5. Untersuchungen im Labormaßstab (Lüneburg)

Um das Reaktionsverhalten in größerem Maßstab (10 bis 400 g) zu untersuchen, wurden verschiedene Laborversuche mit Wasserdampf und flüssigem Wasser als Reaktionspartner durchgeführt. Mit Wasserdampf zeigten sich für Magnesiumoxid und Mischungen von Calciumoxid mit Magnesiumoxid (10 bis 50 g Material) mittelmäßige Reaktionsverläufe mit Entladungstemperaturdifferenzen von $\Delta T = 36 – 58$ K (über einer Einbringungstemperatur des Wasserdampfs von 100 °C) innerhalb einer Entladungszeit von $t_{Entladung} = 120$ s. Dagegen konnte beim Einsatz von CaO eine Temperaturdifferenz von $\Delta T = 272$ K über einer Entladungszeit von $t_{Entladung} = 90$ s erzeugt werden. Eine Entladung von MgO ergab ein $\Delta T = 20$ K. Schließlich wurde mit einem Wasser-Propanolgemisch (1:4, zu Zwecken des Frostschutzes in der Anwendung) in Reaktion mit CaO ein $\Delta T = 100$ K innerhalb von $t_{Entladung} = 90$ s erhalten.

Die Reaktion mit flüssigem Wasser stellt die verfahrenstechnisch einfachste Variante dar. Um diese Möglichkeit zu verifizieren, wurden zunächst Versuche in einem 400 mL Becherglas mit ca. 9 cm Füllhöhe durchgeführt (Abbildung 12).

Abbildung 12: Versuchsaufbau mit ca. 400 g Material im Becherglas und flüssigem Wasser

Es konnte eine gute Reaktivität des Calciumoxids auch mit flüssigem Wasser festgestellt werden, es wurden Temperaturen > 300 °C in verschiedenen Tiefen nach 120 – 500 s erreicht. Während der Untersuchungen, bildeten sich entlang der Temperatursensoren Kanäle die nicht reproduzierbare Temperaturmaxima und Reaktionszeiten ergaben, Abbildung 13.

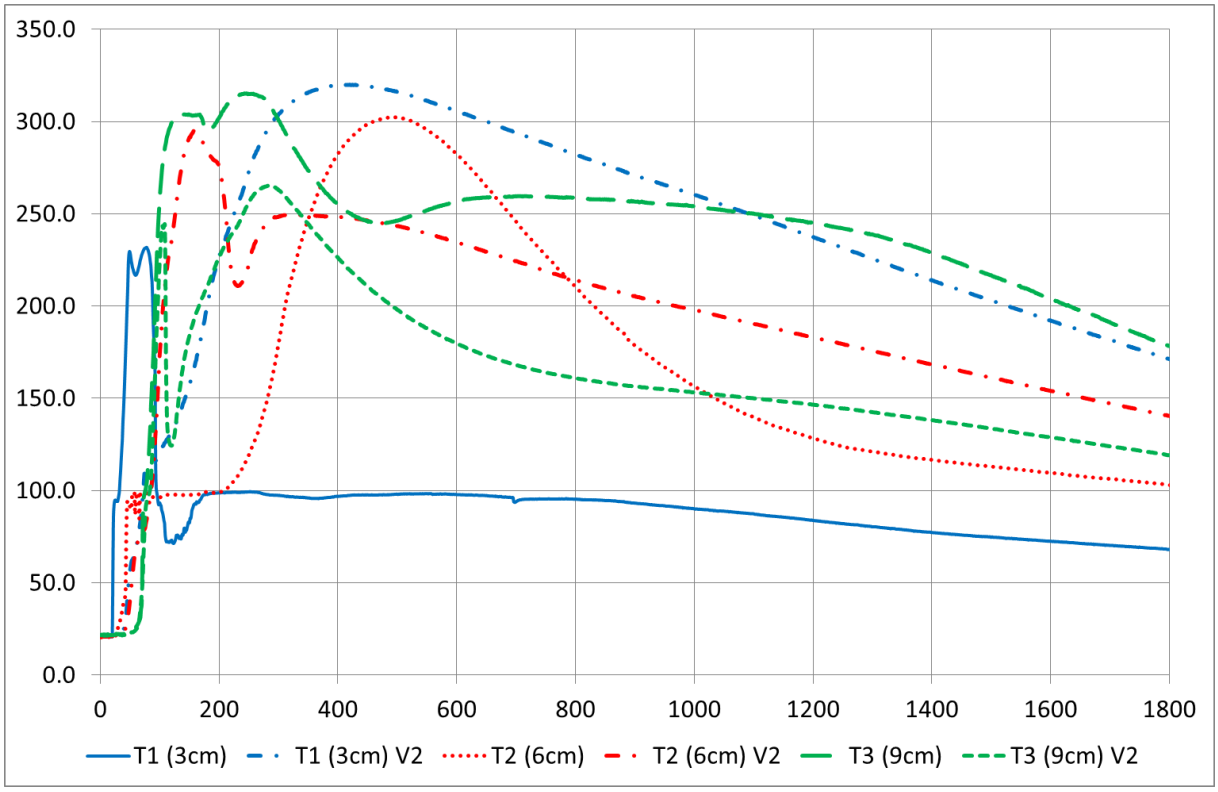


Abbildung 13 Temperaturverläufe von zwei Versuchen mit flüssigem Wasser als Reaktionspartner, 400 mL-Becherglas

Zur Vorbereitung des Prototypenbaus wurden daraufhin Versuche in einem geschlossenen Reaktor durchgeführt, bei dem das Wasser unter Druck eingebracht werden konnte. Weiterhin wurde dieser Reaktor mit Heizstäben zur Durchführung von Zyklentests, Druck- und Temperatursensoren und einem Vakuumflansch zur Testung der Beladung bei Unterdruck ausgestattet (Abbildung 14 und Abbildung 15).

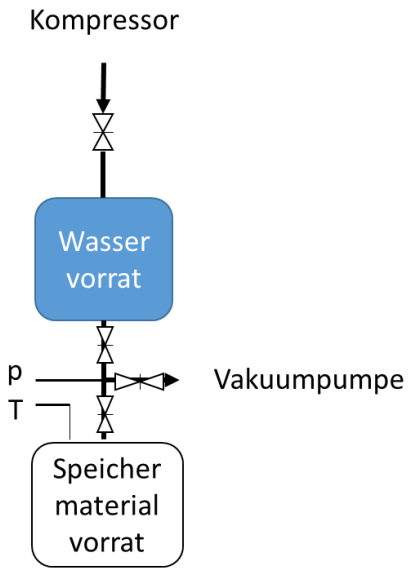


Abbildung 14: Versuchsaufbau für Vorversuche mit flüssigem Wasser

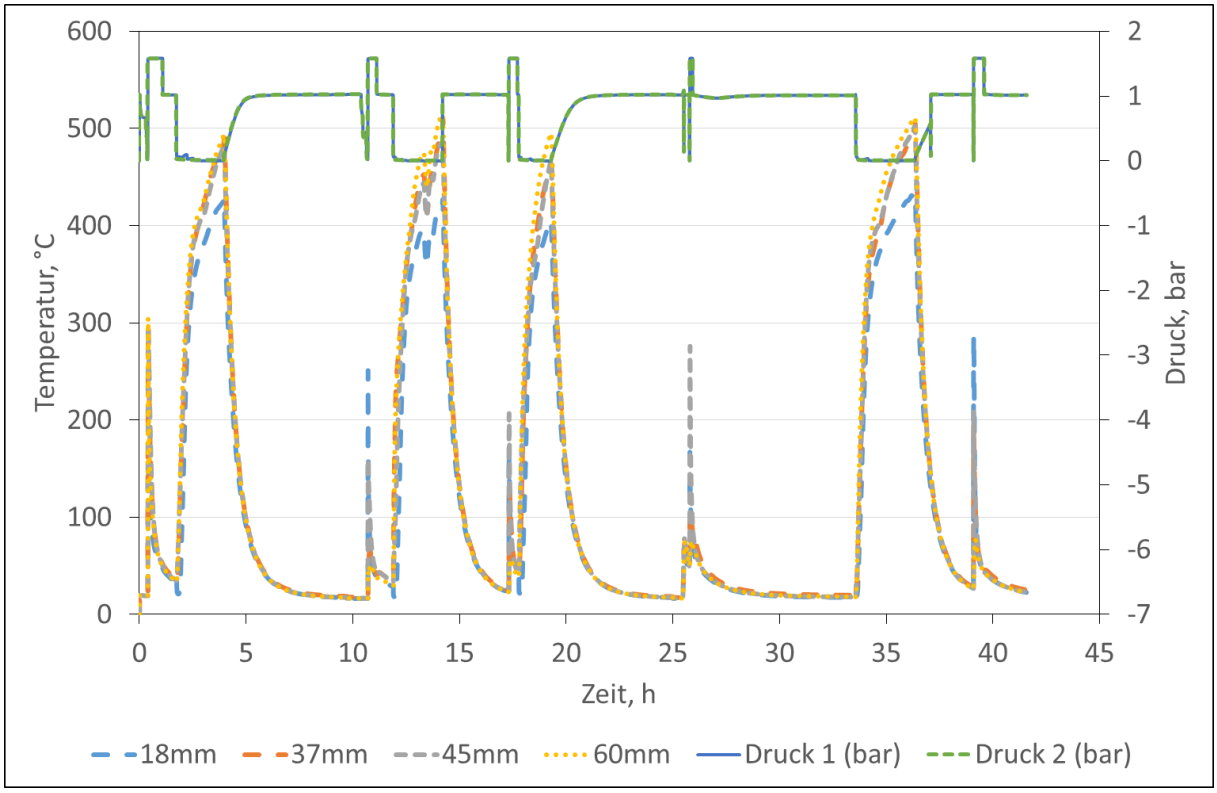


Abbildung 15: Exemplarische Ergebnisse eines Zyklentests (Drucksensoren $p_{max.}$ = 1,5 bar)

Da die Maximaltemperaturen in diesem Aufbau trotz der druckbeaufschlagten Wassereinbringung unter denen aus dem offenen Versuch blieben, wurden weitere Versuche mit Wasserdampf angestellt. Abbildung 16 zeigt den Aufbau, Abbildung 17 exemplarisch das Ergebnis.

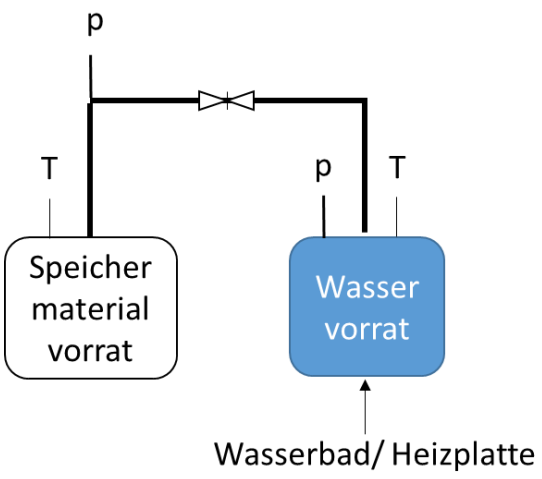


Abbildung 16: Geschlossener Versuchsaufbau mit Wasserdampf als Reaktionspartner

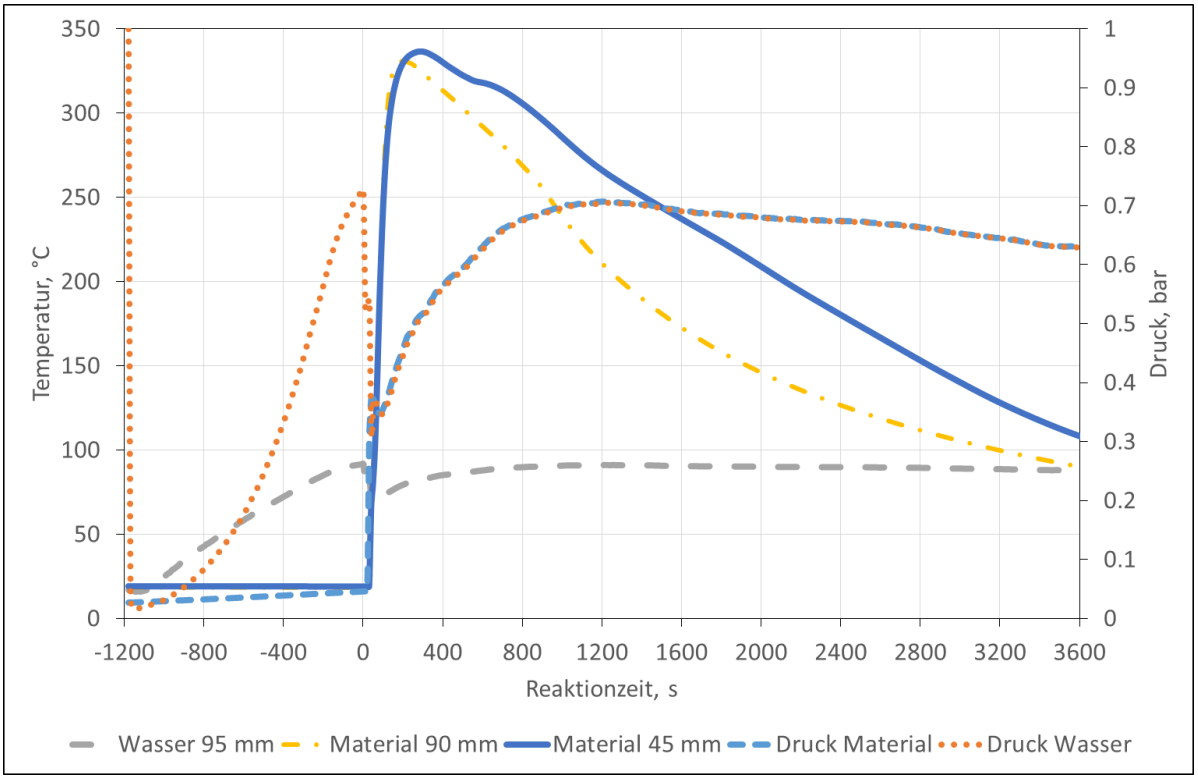


Abbildung 17: Druck- und Temperaturverläufe bei der Reaktion mit Wasserdampf im geschlossenen Versuchsaufbau

Einen Überblick über die erreichten Maximaltemperaturen bei verschiedenen Wasserdampfdrücken in unterschiedlichen Schichttiefen gibt Abbildung 18.

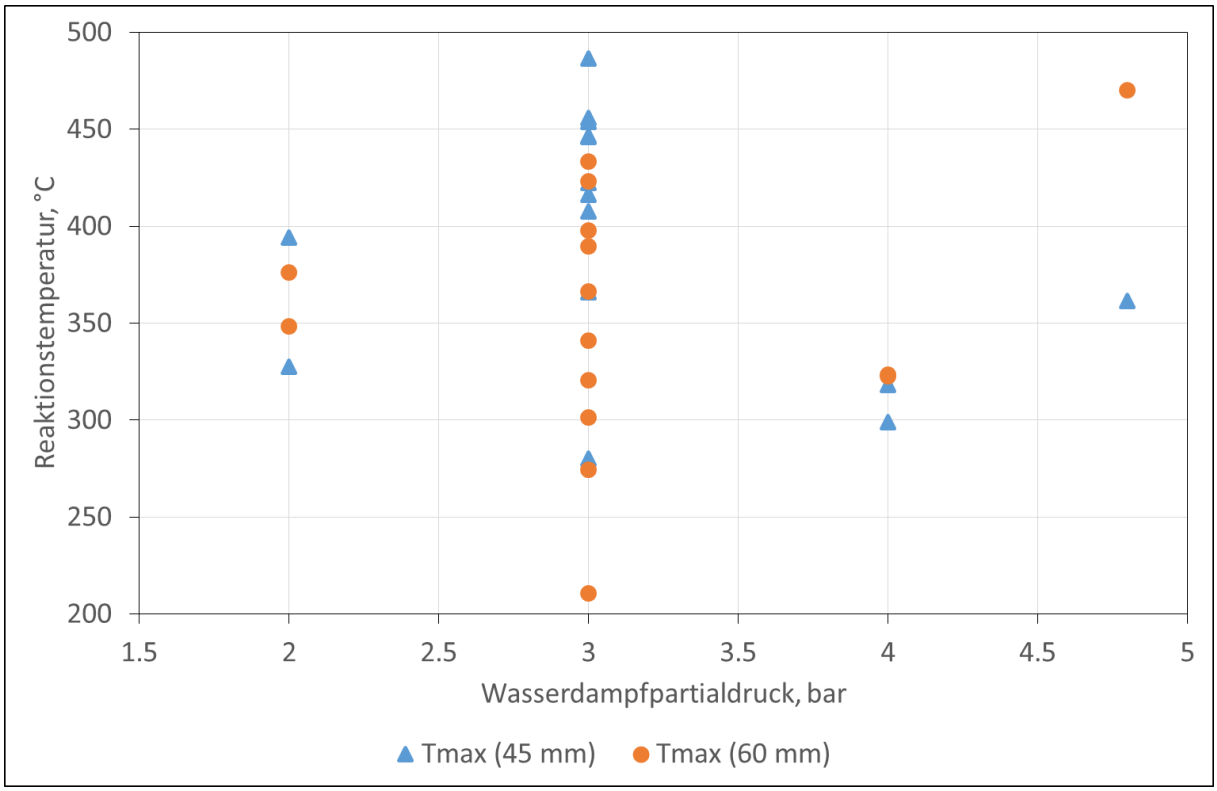


Abbildung 18: Entladung in unterschiedlichen Schichttiefen: 45 mm und 60 mm bei unterschiedlichen Wasserdampfpartialüberdrücken

6. Konstruktion und Vermessung des Prototypen (Braunschweig)

Der Prototyp des CWS wurde aus zwei Modulen aufgebaut, sodass eine optische Begutachtung des CWS nach einer Messung ohne großen Aufwand möglich ist. Dies war eine wichtige Voraussetzung für die Diagnose der Vorgänge im Inneren des Wärmespeichers. Zudem sollte es möglich sein, das Speichermaterial problemlos in den CWS zu füllen und den CWS nach den Messungen zu entleeren.

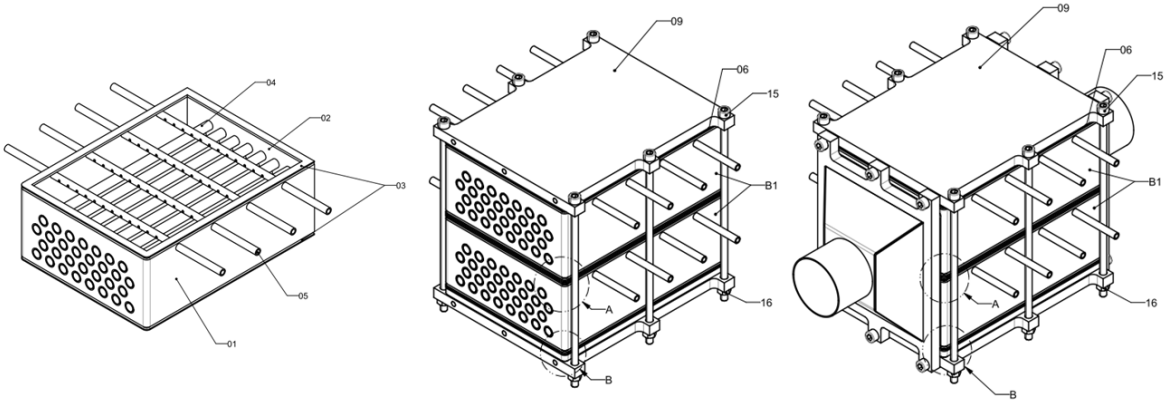


Abbildung 19: Prototyp des CWS

Der Prototyp besteht aus zwei baugleichen Modulen. Ein solches Modul ist in Abbildung 19 links dargestellt. Das für die Reaktion notwendige Wasser wird über die vier an der Oberseite befindlichen Rohre eingebracht. Senkrecht dazu befinden sich pro Modul jeweils 30 Rohre, durch die das motorische Abgas strömt. Zwischen den Abgasrohren wird das Speichermaterial angeordnet. Nach den Informationen des Projektpartners aus Lüneburg sollte die Schichtdicke des Speichermaterials 60 mm betragen. Sind die Module mit Speichermaterial befüllt, reicht dieses bis knapp unterhalb der Rohre zur Wassereinbringung. Andernfalls gäbe es einen Austrag an Speichermaterial bei der Beladung des Wärmespeichers.

Die Abgasrohre weisen bei einer Wandstärke von 0,3 mm einen Außendurchmesser von 8 mm auf. Die Rohre zur Wassereinbringungen verfügen über drei Lochreihen, die oben und seitlich angeordnet sind. Dadurch soll eine möglichst gleichmäßige Wassereinbringung gewährleistet werden. Ferner erfolgt während der Regeneration des Speichermaterials die Absaugung des Wasserdampfs durch diese Rohre.

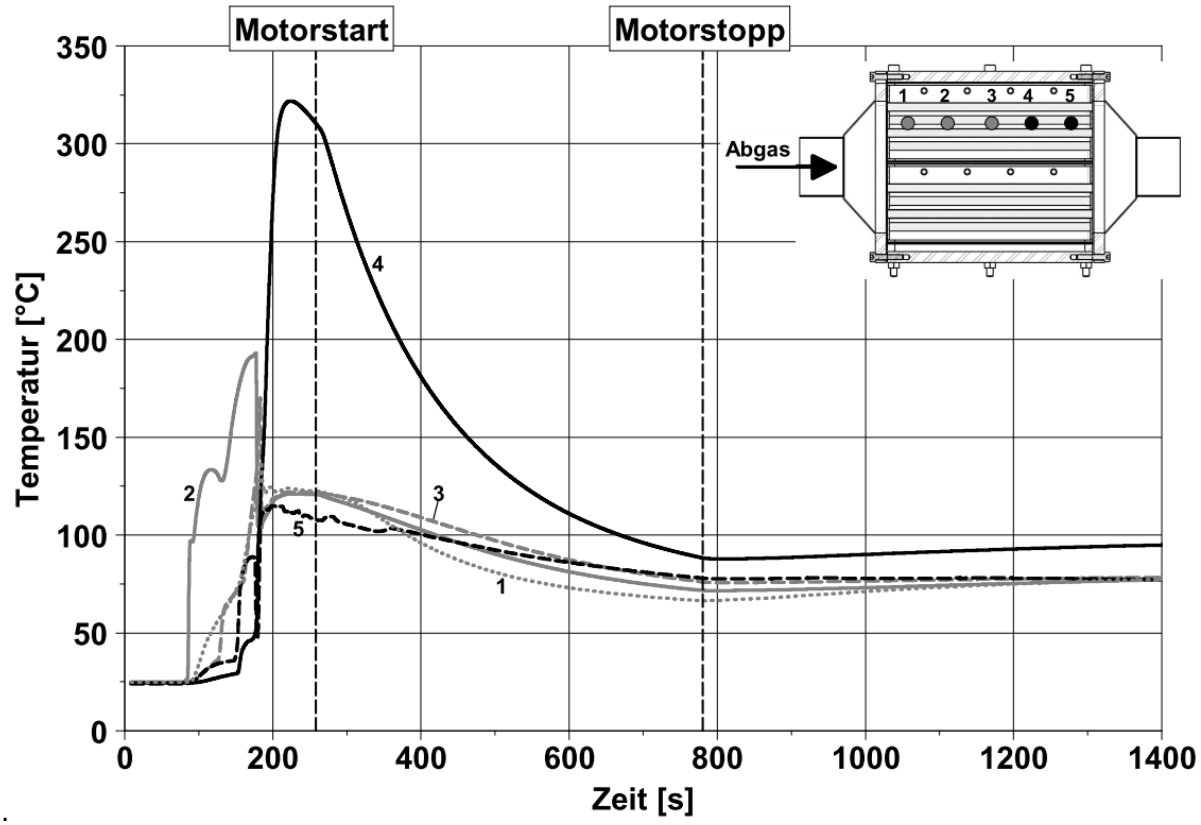
Mittig in Abbildung 19 ist der zusammengebaute CWS dargestellt. Oberhalb und unterhalb der Module befinden sich zwei Spannplatten, die eine Dicke von 10 mm aufweisen. Zwischen den beiden Modulen befindet sich eine Flachdichtung, die durch die Flächenpressung beim Anziehen der Dehnschrauben am Rand der Module ihre Funktion erfüllt. Der CWS wurde für einen Druck von 5 bar mit einem Sicherheitsfaktor von 3 ausgelegt. Insgesamt steht für das Speichermaterial und das Wasser ein Volumen von 1,49 l pro Modul zur Verfügung. Die Außenmaße des CWS betragen 156x144x190 mm (Höhe x Breite x Tiefe/Länge). Um die Prozesse im CWS nachvollziehen zu können, wurden die Module mit Thermoelementen und Druckaufnehmern versehen. Der zusammengebaute CWS samt Trichtern zur Integration ins Abgassystem ist in Abbildung 19 rechts dargestellt.

Der Prototyp des CWS wurde mit Speichermaterial befüllt und in das Abgassystem eines Ottomotors integriert. Die Auswirkung des CWS auf die Abgastemperatur wurde in diversen Anwendungsfällen untersucht. Die durchgeführten Untersuchungen werden im Abschlussbericht näher beschrieben. Exemplarisch wird hier ein untersuchter Fall näher betrachtet.

Im Versuch wurde flüssiges Wasser in den CWS eingebracht, wodurch die chemische Reaktion startete. Sobald die mittlere Temperatur im Speichermaterial nicht mehr stieg, wurde der Motor im Schleppbetrieb gestartet und der Energieeintrag in den Luftstrom untersucht. Abbildung 20 zeigt den gemessenen Temperaturverlauf von fünf der elf verbauten Thermoelemente. Dargestellt ist der Temperaturverlauf in axialer Richtung im CWS. Nach 60 Sekunden startete die Wassereinbringung in den CWS.

Anhand der Abbildung 20 wird deutlich, dass die Temperaturverteilung im CWS sehr ungleichmäßig ist. Die Spitzentemperaturen werden an den jeweiligen Messstellen etwa 150 s

bis 230 s nach dem Start der Wassereinbringung gemessen. Somit erfolgt die Wärmefreisetzung durch die chemische Reaktion langsamer, als zunächst abgeschätzt, vgl. Kapitel 4.



.

Abbildung 20: Temperaturverlauf im CWS

Die Spitzentemperaturen im CWS sind in Abbildung 21 dargestellt. Diese unterscheiden sich lokal um etwa 230 K. Ein solches Verhalten zeigte sich in allen durchgeführten Untersuchungen. Ferner wurden die höchsten Temperaturen im Speichermaterial in den einzelnen Versuchen von unterschiedlichen Thermoelementen gemessen. Weiterhin war in allen Messungen auffällig, dass Thermoelemente, die nah beieinander liegen, mitunter hohe Temperaturdifferenzen (> 200 K) maßen. Dies lässt auf eine inhomogene Verteilung des Wassers bzw. des im Wärmespeicher entstehenden Wasserdampfs schließen.

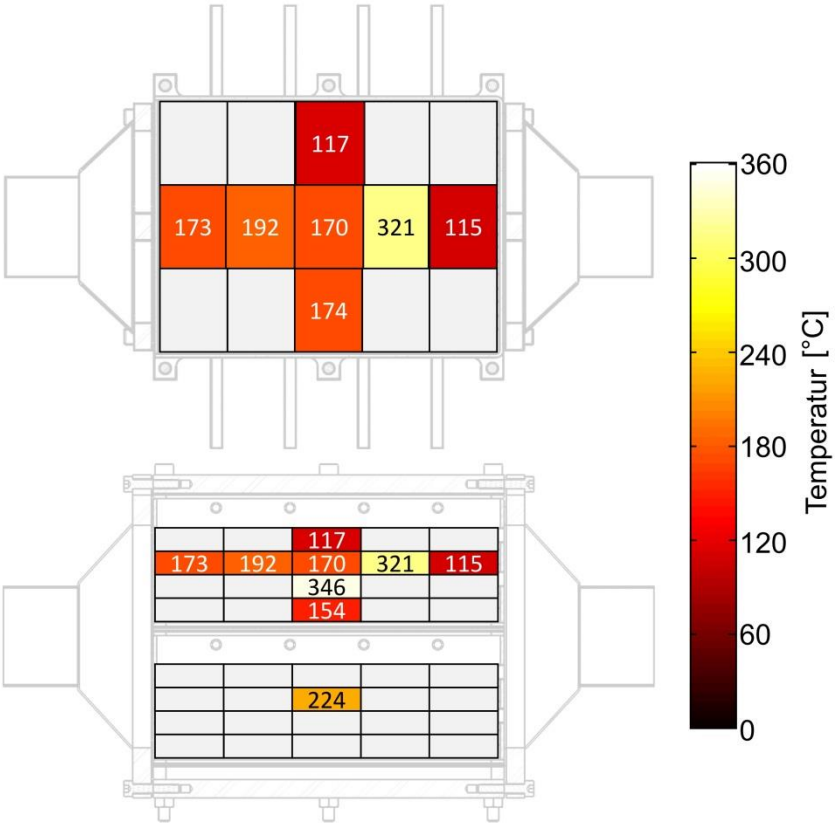


Abbildung 21: Spitzentemperaturen im CWS

Nach etwa 230 s Versuchszeit und somit etwa 170 s nach Start der Wassereinbringung wurde der Motor angeschleppt. Somit strömte kalte Luft, 13,5 kg/h, durch die 60 Abgaskanäle des CWS, wodurch Wärme in den Luftstrom übertragen wurde. Als Folge dessen und durch Wärmeverluste an die Umgebung sanken die Temperaturen im CWS deutlich. Anhand der Temperaturverläufe wird deutlich, dass die Temperaturen im Speichermaterial nach dem Stopp des Schleppens wieder ansteigen. Dies deutet darauf hin, dass die Reaktion des Speichermaterials mit dem Wasser bis lange nach dem Stopp des Schleppens andauert, was erneut auf eine inhomogene Verteilung des Wassers bzw. des Wasserdampfs schließen lässt. Erst nach etwa 2000 Sekunden (nicht dargestellt) fallen die Temperaturen an allen Messstellen langsam ab. Von diesem Zeitpunkt an übersteigen die Wärmeverluste die Energiefreisetzung. Bis zum Ende der Messdatenaufzeichnung nach etwa 3000 Sekunden verbleiben alle Temperaturen auf etwa konstantem Niveau. Das lässt darauf schließen, dass die Reaktion noch nicht beendet ist.

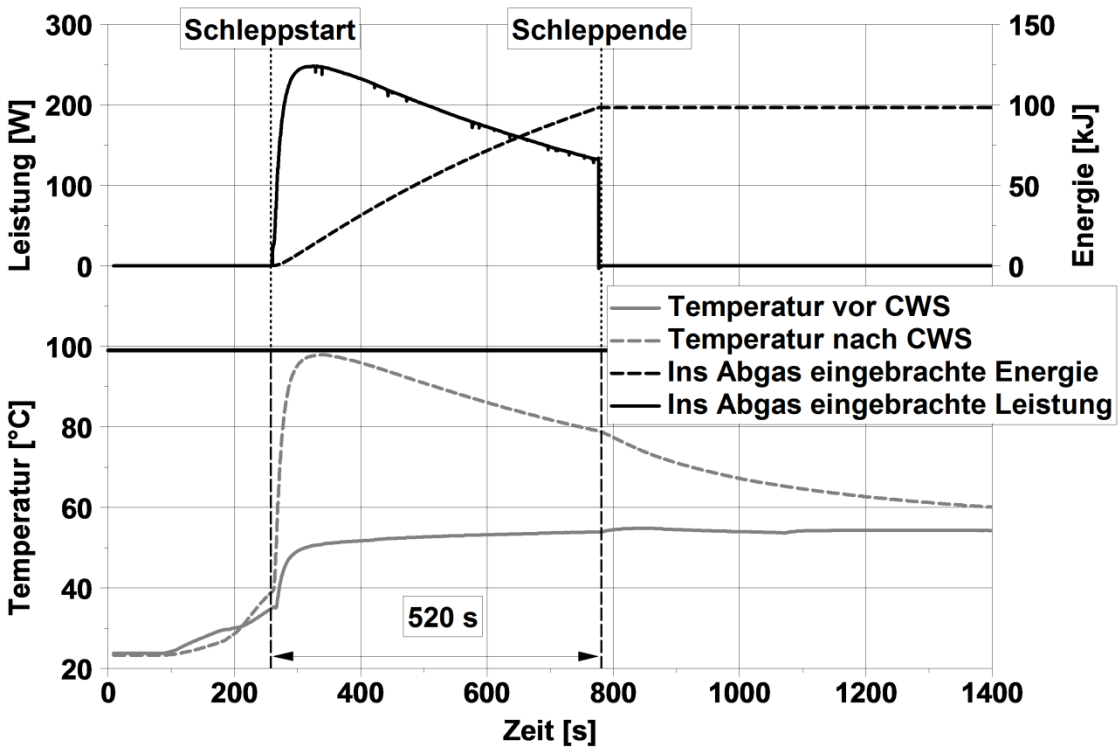


Abbildung 22: Abgastemperaturen sowie berechnete Leistung und Energie

Abbildung 22 stellt im unteren Teil die Temperatur vor und nach dem CWS über der Versuchszeit dar. Vor dem Start des Schleppens steigen die Temperaturen vor und nach CWS durch Wärmeleitung der freigesetzten Reaktionswärme. Nach dem Anschleppen des Motors steigt die Temperatur nach CWS durch das Vorheizen schnell an. Der Temperaturhub liegt bei bis zu 50 K. Mit Hilfe des Massenstroms und der Wärmekapazität der Luft konnte die in den Luftstrom übertragene Leistung bestimmt werden und ist im oberen Teil der Abbildung 22 dargestellt. Die maximal ins Abgas eingetragene Leistung liegt bei etwa 250 W. Durch Integration der Leistung über die Zeit konnte bestimmt werden, dass bis zum Ende des Schleppens etwa 100 kJ an Wärmeenergie vom CWS in den Luftstrom übertragen wurden.

Somit kann nur ein kleiner Teil (≈7.5 %) der chemisch gebundenen Energie von 1320 kJ in den Luftstrom übertragen werden. Dafür gibt es mehrere Ursachen. Die freiwerdende Reaktionsenthalpie führt dazu, dass sich das Speichermaterial aufheizt. Dabei kann vom Speichermaterial nur solange Energie an den Wärmetauscher (CWS) übertragen werden, wie die Temperatur des Speichermaterials größer als die des CWS ist. Analog gilt dies für den Wärmetransport vom CWS in das Abgas. Somit kann prinzipbedingt nur ein Teil der chemisch freigesetzten Energie in das Abgas übertragen werden.

Eine weitere Ursache ist die lang anhaltende chemische Reaktion. Durch Wärmeverluste an die Umgebung werden bei lang anhaltender Reaktion geringere Spitzentemperaturen im Speichermaterial erreicht, was die im vorherigen Absatz beschriebene Problematik verstärkt.

Weiterhin lag nach Versuchsende ein Teil des Wassers ungebunden vor (vgl. Kapitel 7), sodass der Umsatz im CWS geringer als erwartet war.

7. Abgleich des Simulationsmodells (Braunschweig)

In diesem Kapitel wird das für die Potentialanalyse genutzte Simulationsmodell mit einer Messung zur Wärmefreisetzung am Motor verglichen. Dadurch soll das Modell mit Messungen abgeglichen und es sollen Rückschlüsse auf den Umsatzgrad des Speichermaterials gezogen werden. Anders als in der Mehrzahl der Rechnungen zur Potentialanalyse wurde die Wärmeleitfähigkeit des Speichermaterials auf einen zur Morphologie des Speichermaterials passenden Wert von 0,05 W/(m*K) gesetzt. Dieser Wert war zum Zeitpunkt der Erstellung des Simulationsmodells für die Potentialanalyse noch nicht bekannt, da die Form, in welcher das Speichermaterial vorliegen würde (bspw. Pulver, Granulat), noch nicht feststand, vgl. Kapitel 3. Um die Temperaturen im Speichermaterial aus der Messung im für das Katalysatorheizen relevanten Zeitraum zu erreichen, musste in den Simulationen die freigesetzte Energie angepasst werden. Dies zeigen auch die gemessenen Temperaturen, die bei vollständigem Umsatz deutlich höher hätten sein müssen.

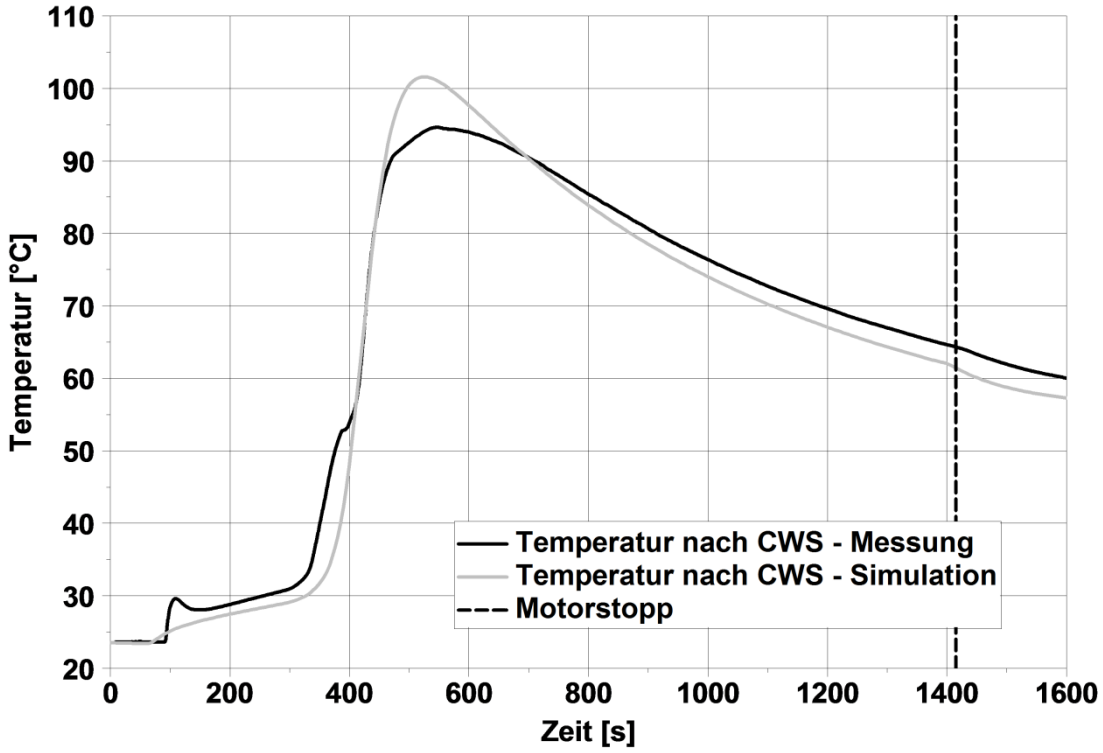


Abbildung 23: Vergleich der Temperaturverläufe der gemittelten Messdaten und des Simulationsergebnisses

Abbildung 23 zeigt die Temperaturverläufe nach dem CWS in der Messung, schwarz, sowie im Modell, grau, zwischen denen eine gute Übereinstimmung festzustellen ist. Das wesent-

lichste Kriterium zur Beschreibung der Energiefreisetzung im Vergleich zwischen Messung und Simulation ist die Temperatur des Speichermaterials, diese ist in Abbildung 24 dargestellt. Die Temperatur ist ein Maß dafür, wie viel Energie tatsächlich bei der Reaktion freigesetzt wurde. In der Abbildung ist erneut die Messung in Schwarz und die Simulation in Grau dargestellt. Bei der schwarzen Kurve handelt es sich um die Mittelung aller gemessenen Temperaturen. Da in dem 0D/1D-Modell keine räumlichen Temperaturunterschiede darstellbar sind, musste hier die gemittelte Temperatur herangezogen werden. Weiterhin fällt auf, dass die gemittelte Temperatur aus der Messung im Speichermaterial nach dem Stopp des Motors nach ca. 1400 s wieder ansteigt, die Temperatur aus der Simulation jedoch weiter fällt.

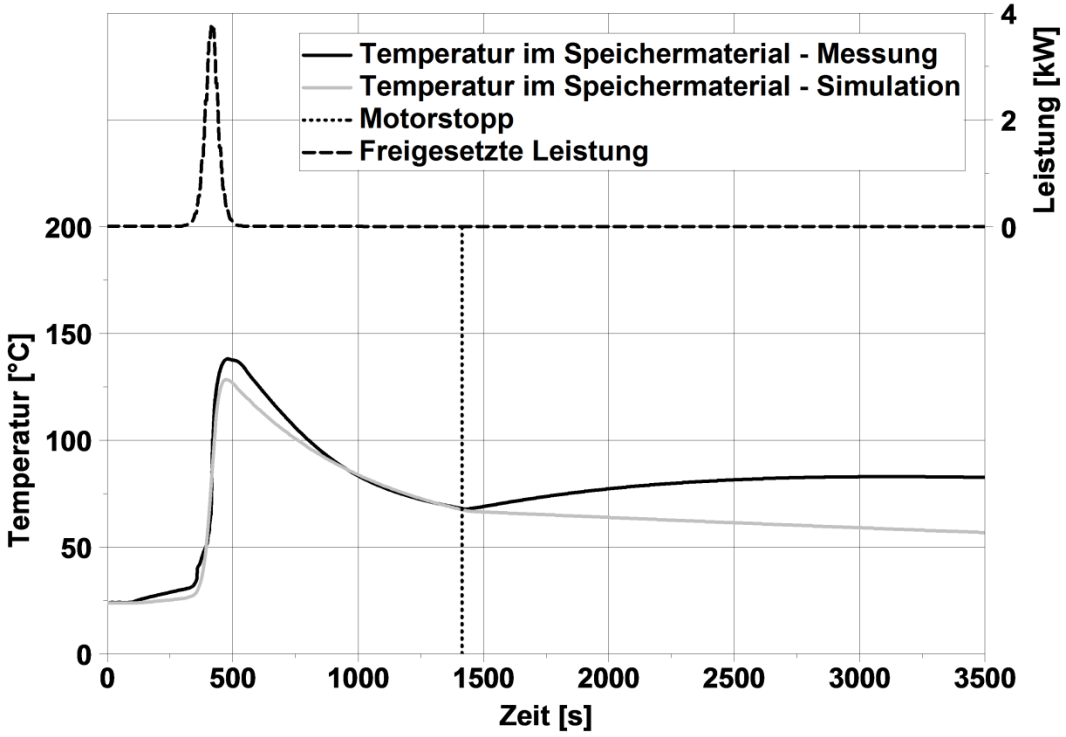


Abbildung 24: Gemittelte Temperaturen im Speichermaterial, Vergleich Messung und Simulation

Dem Modell wurde ein ähnlicher Verlauf der Energiefreisetzung aufgeprägt wie in dem in der Potentialanalyse gerechneten Fall des Hybrid-Fahrzeugs, vgl. Tabelle 2. Der Verlauf ist in Abbildung 24 oben dargestellt. Die Prüfstandsversuche haben gezeigt, dass in allen Fällen eine verschleppte Reaktion stattfand, was in dem Modell nicht berücksichtigt wurde. Stattdessen sollte herausgefunden werden, wie viel Energie / Leistung im relevanten Zeitbereich für das Aufheizen des Katalysators freigesetzt wurde.

Anhand der Mittelung der gemessenen Temperaturen aller im CWS verbauten Thermoelemente kann geschlossen werden, dass im relevanten Zeitbereich nur ein Teil des Speichermaterials mit der mobilen Phase reagiert hat, da sonst höhere Temperaturen im Speicherma-

terial zu messen wären. Dieses Verhalten zeigte sich auch bei den Versuchen zur Regeneration, die im Abschlussbericht näher erläutert werden. Die Anpassung des Modells zeigte, dass in dem relevanten Bereich des laufenden Motors (100 s bis ca. 1400 s) 18 % der Energie, was etwa 240 kJ der verfügbaren 1340 kJ aus 1,52 kg Speichermaterial entspricht, für das Aufheizen des Luftstroms genutzt werden konnten. Die Spitzenleistung bei der Wärmefreisetzung des Speichermaterials beträgt ca. 3,8 kW, wobei die Energie über einen Zeitraum von ca. 200 s freigesetzt wird. Die ansteigende mittlere Temperatur nach dem Motorstopp in der Messung zeigt eine verschleppte Reaktion. Erst nach ca. 3000 s ist der Wärmestrom an die Umgebung größer als die Wärmefreisetzung durch die chemische Reaktion, sodass die gemittelte Temperatur im Speichermaterial sinkt. Insgesamt werden 82 % der Energie aus dem Speichermaterial überhaupt nicht oder verzögert freigesetzt.

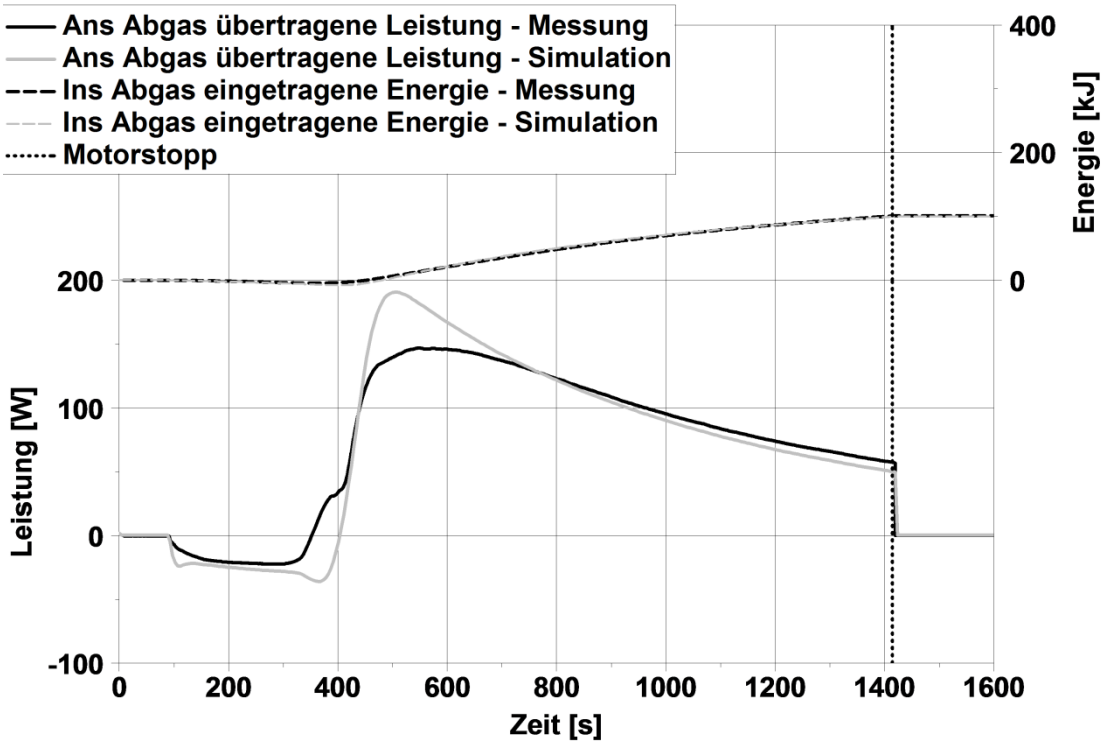


Abbildung 25: Eingetragene Energie und Leistung ins Abgas

Abbildung 25 zeigt die Energie und Leistung, die ins Abgas abgegeben werden konnte. Diese wurde anhand der Messwerte aus der Temperaturdifferenz vor und nach dem CWS sowie dem Abgasmassenstrom bestimmt. Die in der Simulation berechnete, ans Abgas übertragene, Energie stimmt mit der aus den Versuchen ebenfalls gut überein, was in Abbildung 25 deutlich wird. Von der insgesamt verfügbaren Energiemenge von 1320 kJ wurden 100 kJ ans Abgas übertragen, was etwa 7,5 % entspricht.

Die Gründe für die geringe Energiefreisetzung lassen sich anhand der Betrachtung eines Versuchs zur Regeneration des Speichermaterials nachvollziehen, vgl. Abschlussbericht. Hier wurde festgestellt, dass eine große Menge an Wasser „regeneriert“ werden konnte, be-

vor die Gleichgewichtstemperatur des Speichermaterials erreicht wurde. Dies lässt darauf schließen dass das Wasser ungebunden im CWS vorlag und reagiert hat. Folglich wurde bei der zuvor durchgeführten Wassereinbringung nur ein Teil des Speichermaterials erreicht und somit nicht die gesamt verfügbare Energiemenge freigesetzt. In einem weiteren Regenerationsversuch mit reinem Calciumhydroxid kam es erwartungsgemäß nicht zur Wasserfreisetzung unterhalb der Gleichgewichtstemperatur.

8. Zusammenfassung und Ausblick (Braunschweig und Lüneburg)

Die Literaturrecherche geeigneter Materialien ergab sechs möglicherweise reversible Reaktionen mit dem bevorzugten Reaktionspartner Wasser im gesuchten Temperaturfenster, wobei zwei Reaktionspaare aufgrund ihrer Schmelztemperaturen ausgesondert werden mussten.

Zeitgleich zur Literaturrecherche in Lüneburg wurden am IVB in Braunschweig Potentialanalysen zu diversen Anwendungsfällen unter idealisierten Annahmen durchgeführt. Dazu wurden drei Arten von Wärmetauschern (Rohrbündel-, Rohrmantel-, und Plattenwärmetauscher) mit Hilfe von 0D/1D-Simulationen in GT Power abgebildet. Die Wärmetauscher wurden hinsichtlich ihrer Funktion (Aufheizen oder Warmhalten des AGN-Systems) optimiert.

Ergebnis der Potentialanalysen ist, dass die Wärmefreisetzung (Entladung) des Speichermaterials die jeweilige Funktion im Thermomanagement des AGN-Systems theoretisch unterstützen kann, außer im Anwendungsfall des Katheizens beim Dreiwegekatalysator. Die Regeneration (Beladung) des Speichermaterials innerhalb typischer Fahrzyklen (NEFZ, WLTP, FTP) ist hingegen nicht möglich.

In Lüneburg konnte als vielversprechendstes thermochemisches Wärmespeichermaterial Calciumoxid in seiner Reaktion mit Wasser identifiziert werden. Es ist zyklenstabil, hoch reaktiv und in der Lage, die benötigten Temperaturen zur Katalysatorvorwärmung zu liefern. In der Reaktion mit flüssigem Wasser konnten Entladungstemperaturen lokal über 300 °C, bei der Reaktion mit Wasserdampf bei anliegendem Überdruck lokal bis über 450 °C erreicht werden.

Das Material benötigt jedoch recht hohe Beladungstemperaturen von etwa 450 °C, weshalb nur für den Ottomotor eine mögliche Anwendung gegeben ist. Eine Möglichkeit zur Reduzierung der Beladungstemperaturen ist das Anlegen von Unterdruck, die Wirksamkeit konnte im abgeschlossenen Projekt jedoch nicht eindeutig verifiziert werden. Auch eine in der neueren Literatur beschriebene Mischung mit Kaliumnitrat, die in der Literatur die Beladungstemperaturen von Calciumhydroxid um ca. 40 K absenken konnte (Shkatulov & Aristov 2015), konnte im Projekt nicht mehr untersucht werden: Der Effekt auf die Reaktionstemperatur bei der

Entladung sowie das Verhalten bei der Reaktion mit flüssigem Wasser ist unbekannt und hätte nochmals zusätzliche, ausgiebige Versuchsreihen benötigt.

Problematisch stellt sich die räumliche Verteilung der Temperaturentwicklung sowie der Umsatzgrad in den durchgeführten Versuchen dar. Sowohl bei der gasförmigen Einbringung als auch bei der Reaktion mit flüssigem Wasser limitiert bei kompakter Ausführung des Reaktors der Stofftransport innerhalb des Materials den Fortschritt der Reaktion. Dies ist auch der Grund für relativ lange Beladungszyklen in Versuchen mit vergleichsweise großen Materialmengen. Diese Herausforderungen konnten im abgeschlossenen Projekt nicht gelöst werden. Um hier eine Verbesserung zu erreichen, muss der Stofftransport verbessert werden. Dafür wäre eine Struktur sinnvoll, die den Durchgang des Wassers durch das Speichermaterial erleichtert. Zusätzlich könnte durch die richtige Wahl des Materials der Struktur eine Verbesserung der Wärmeleitung sowie des Wärmeübergangs erreicht werden.

In Braunschweig wurde der Prototyp eines CWS konstruiert und vermessen. Dabei wurde entsprechend den Simulationsergebnissen ein Rohrbündelwärmetauscher ausgewählt. Die Konstruktion besteht aus zwei Modulen und ist leicht demontierbar, sodass eine optische Begutachtung nach den Versuchen möglich ist. Der Prototyp wurde mit diversen Thermoelementen und Druckmessstellen ausgestattet.

Die Vermessung des Prototyps am Motorprüfstand zeigte, dass die Energiefreisetzung langsamer erfolgte als erwartet. Ferner zeigten sich lokal stark unterschiedliche Temperaturen im Versuchsträger und der Umsatzgrad der chemischen Reaktion lag niedriger als erwartet. Zusätzlich dauerte die chemische Reaktion deutlich länger an als angenommen. Ursache für diese Beobachtungen sind vermutlich, wie im Labor bereits beobachtet, der limitierte Stofftransport des Wassers im Speichermaterial sowie die Veränderung der Morphologie des Speichermaterials. Daher konnte beim Schleppen des Motors nur ein Temperaturhub von ca. 50 K über dem CWS erzielt werden.

Im Anschluss an die Messungen am Motorprüfstand konnte das für die Potentialanalysen entwickelte Modell validiert werden. Mit Hilfe des Modells konnte gezeigt werden, dass nur ein Anteil von etwa 18 %der chemisch gebundenen Energie im für das Katalysatorheizen relevanten Zeitabschnitt freigesetzt werden. Nur 7,5 % können in das Abgas übertragen werden Neben dem schlechten Stofftransport und der langsamen Reaktionskinetik spielen auch die mit 0,05 W/(m*K) recht schlechte Wärmeleitung innerhalb des Speichermaterials sowie der Wärmeübergang vom Speichermaterial an den Wärmetauscher eine Rolle.

9. Literatur

Çılgı, Gülbanu Koyundereli; Cetişli, Halil (2009): Thermal decomposition kinetics of aluminum sulfate hydrate. In: Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 98 (3), S. 855–861.

Fujimoto, S.; Bilgen, E.; Ogura, H. (2002): Dynamic simulation of CaO/Ca(OH)2 chemical heat pump systems. In: Exergy, An International Journal 2 (1), S. 6–14.

Habashy, G. M.; Kolta, G. A. (1972): Thermal decomposition of the hydrates of barium hydroxide. In: Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry 34 (1), S. 57–67.

Iyimen-Schwarz, Z.; Lechner, M.D (1983): Energiespeicherung durch chemische Reaktionen. I. DSC-Messungen zur quantitativen Verfolgung der Enthalpieänderungen von Speicherstoffen für die Hin- und Rückreaktion. In: Thermochimica Acta 68 (2-3), S. 349–361. DOI: 10.1016/0040-6031(83)80237-8.

Kanamori, Michito; Matsuda, Hitoki; Hasatani, Masanobu (1996): Heat storing/releasing characteristics of a chemical heat storage unit of electricity using a Ca(OH)2/CaO reaction. In: Heat Trans. Jpn. Res. 25 (6), S. 400–409.

Kato, Y.; Nakahata, J.; Yoshizawa, Y. (1999): Durability characteristics of the hydration of magnesium oxide under repetitive reaction. In: J Mater Sci 34 (3), S. 475–480.

Khutia, Anupam; Rammelberg, Holger Urs; Schmidt, Thomas; Henninger, Stefan; Janiak, Christoph (2013): Water Sorption Cycle Measurements on Functionalized MIL-101Cr for Heat Transformation Application. In: Chem. Mater 25 (5), S. 790–798. DOI: 10.1021/cm304055k.

Korhammer, K., Druske, M-M., Fopah Lele, A., Rammelberg, H., Wegscheider, N., Osterland, T. & Ruck, W., (2015). Applied Energy, 162, 1462-1472.

Levitskij, E. A.; Aristov, Y. I.; Tokarev, M. M.; Parmon, V. N. (1996): "Chemical Heat Accumulators": A new approach to accumulating low potential heat. In: Solar Energy Materials and Solar Cells 44 (3), S. 219–235.

Methe, H. (2013): Nutzung chemischer Wärmespeicher zum Katalysator-Heizen. Project proposal, FVV Herbsttagung 2013.

Nomura, Takahiro; Okinaka, Noriyuki; Akiyama, Tomohiro (2010): Technology of Latent Heat Storage for High Temperature Application: A Review. In: ISIJ Int. 50 (9), S. 1229–1239. DOI: 10.2355/isijinternational.50.1229.

Ogura, H. (2003): Efficiencies of CaO/H2O/Ca(OH)2 chemical heat pump for heat storing and heating/cooling. In: Energy 28 (14), S. 1479–1493.

Rammelberg, H. U.; Opel O.; Ruck W. (2012): Hydration and Dehydration of CaO/ Ca(OH)2. In: Innostock 2012. Innostock 2012, 12th International Converence on Energy Storage. Lleida, 16.-18. May. Lleida, S. 332–333.

Rammelberg, Holger Urs; Myrau, Malte; Schmidt, Thomas; Ruck, Wolfgang K.L (2013): AN OPTIMIZATION OF SALT HYDRATES FOR THERMOCHEMICAL HEAT STORAGE. In: Touka Shobo (Hg.): Innovative Materials for Processes in Energy Systems, Bd. 3. Unter Mitarbeit von Bidyut Baran Saha, Michihisa Koyama, Yasuyuki Takata, Yoshinori Hamamoto, Takahiko Miyazaki, Kohno Masamichi und Kohei Ito. IMPRES 2013. Fukuoka, 04.-06.09. 1 Band. 1. Aufl. Fukuoka-shi (Chemical Science & Engineering Series, 3), S. 550–555.

Shkatulov, A. & Aristov, Y. (2015): Modification of magnesium and calcium hydroxides with salts: An efficient way to advanced materials for storage of middle-temperature heat. In: Energy 85, S. 667-676.

van Essen, V. M.; Cot Gores, J.; Bleijendaal, L. P. J.; Zondag, H. A.; Schuitema, R.; Bakker, M.; van Helden, W. G. J. (2009): Characterization of Salt Hydrates for Compact Seasonal Thermochemical Storage. In: Proceedings of the ASME 2009 3rd International Conference of Energy Sustainability. ASME 2009 3rd International Conference of Energy Sustainability. San Francisco; California; USA, 19.-23. July 32009, S. 825–830.

Zalba, Belén; Marín, José Ma; Cabeza, Luisa F.; Mehling, Harald (2003): Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications. In: Applied Thermal Engineering 23 (3), S. 251–283. DOI: 10.1016/S1359-4311(02)00192-8.