



TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN

DIPLOMARBEIT

**Untersuchungen zur Wirkungsgradsteigerung in Kraftfahr-
zeuganwendungen durch thermochemische Energiespeicher**

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines
Diplom-Ingenieurs unter der Leitung von

Assoc. Prof. Dr. techn. Peter Hofmann

und

Dipl.-Ing. (FH) Michael Jakobi, MSc

E-315

Institut für Fahrzeugantriebe und Automobiltechnik

Eingereicht an der Technischen Universität Wien

Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von

Stefan Dvořák, BSc

Matrikelnummer: 0725628

Feldstraße 60

2231 Strasshof

Aufgabenstellung für die Diplomarbeit

Herrn Stefan Dvořak, BSc, Matrikelnummer: 0725628, wird folgende Aufgabe gestellt:

„Untersuchungen zur Wirkungsgradsteigerung in Kraftfahrzeuganwendungen durch thermochemische Energiespeicher“

Im Einzelnen sind folgende Punkte zu bearbeiten:

1. Literaturrecherche
2. Simulative Bewertung ausgewählter Thermomanagement-Maßnahmen (externe Energiezufuhr, Wärmenutzung sowie -speicherung) im Fahrzeug.
3. Anwendungsorientierte Untersuchungen an Wärmespeichermaterialien auf Basis von Salzhydraten (mit Fokus auf Calciumchlorid und Natriumsulfid) zur Steigerung deren Reaktivität während des Sorptionsprozesses.
 - Auswahl von Trägerstoffen und Entwicklung von Verfahren zur Herstellung von Kompositen.
 - Inbetriebnahme eines Gasphasen-Prüfstands.
 - Durchführung von Messungen hinsichtlich Wasseraufnahmefähigkeit und Diffusionseigenschaften der Stoffe (Benchmark: Verhalten des Reinmaterials).
 - Bewertung der Ergebnisse.

Dauer: Oktober 2013 – Oktober 2014

Die Ergebnisse der Arbeit sind vertraulich zu behandeln und dürfen nur mit schriftlicher Genehmigung des Institutsvorstandes weitergegeben bzw. veröffentlicht werden.

Die Benutzung der Versuchseinrichtungen des Institutes hat in den Dienststunden und unter Anleitung des Betreuers zu erfolgen. Dabei dürfen alle Arbeiten nur unter besonderer Beachtung der geltenden Sicherheitsvorschriften durchgeführt werden.

Einverstanden:

Stefan Dvořak, BSc

Betreuer am Institut:

Dipl.-Ing. (FH) Michael Jakobi, MSc

Prof. Dr. Bernhard Geringer
Institutsvorstand

Assoc. Prof. Dr. techn. Peter Hofmann

Eidesstattliche Erklärung

Ich habe zur Kenntnis genommen, dass ich zur Drucklegung meiner Arbeit unter der Bezeichnung

„Untersuchungen zur Wirkungsgradsteigerung in Kraftfahrzeuganwendungen durch thermochemische Energiespeicher“

nur mit Bewilligung der Prüfungskommission berechtigt bin. Ich erkläre weiters an Eides statt, dass ich meine Diplomarbeit nach den anerkannten Grundsätzen für wissenschaftliche Arbeiten selbständig ausgeführt habe und alle verwendeten Hilfsmittel, insbesondere die zugrunde gelegte Literatur genannt habe.

Weiters erkläre ich, dass ich dieses Diplomarbeitsthema bisher weder im In- noch im Ausland (einer Beurteilerin / einem Beurteiler zur Begutachtung) in irgendeiner Form als Prüfungsarbeit vorgelegt habe und dass diese Arbeit mit der vom Begutachter beurteilten Arbeit übereinstimmt.

Wien, am 13.10.2014

Stefan Dvořak, BSc

Sperrvermerk:

Ich weise darauf hin, dass die Diplomarbeit vertrauliche Informationen und unternehmensinterne Daten beinhaltet. Daher ist eine Veröffentlichung oder Weitergabe von Inhalten an Dritte ohne die vorherige Einverständniserklärung des Instituts für Fahrzeugantriebe und Automobiltechnik nicht gestattet.

Vorwort

Die vorliegende Diplomarbeit entstand während meiner Tätigkeit als Diplomand am Institut für Fahrzeugantriebe und Automobiltechnik (IFA) der Technischen Universität Wien im Rahmen eines Projektes, welches von der Forschungsvereinigung für Verbrennungskraftmaschinen e.V. finanziert wurde.

Mein Dank gilt dem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. Bernhard Geringer für die Ermöglichung dieser Diplomarbeit und Herrn Prof. Dr. Peter Hofmann für deren Betreuung.

Im Speziellen möchte ich mich bei Michael Jakobi bedanken, dessen fachliche, persönliche sowie koffeinhaltige Unterstützung wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat. Zusätzlich gilt mein Dank allen Mitarbeitern und Kollegen des Instituts, die mir mit Rat und Tat zur Seite standen.

Schließlich gebührt mein Dank meiner Mutter Renate Dvořak, für die langjährige Unterstützung meines Studiums und Christina Kast für die willkommene Ablenkung während der Fertigstellung dieser Arbeit.

Ich widme diese Diplomarbeit meinem verstorbenen Vater Rudolf Dvořak.

Wien, im Oktober 2014

Stefan Dvořak

Inhaltsverzeichnis

Abstract	IV
Kurzfassung	V
Symbole und Abkürzungen	VI
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	3
2.1 Fahrzeugkühlung und Klimatisierung	3
2.1.1 Energiebilanz	3
2.1.2 Thermomanagement im Fahrzeug.....	5
2.1.3 Maßnahmen im Thermomanagement.....	7
2.2 Chemische Wärmespeicherung	12
2.2.1 Überblick Wärmespeicherung.....	12
2.2.2 Sorption von Salzhydraten.....	16
2.2.3 System Calciumchlorid	19
2.2.4 System Natriumsulfid.....	20
2.3 Stand der Technik	21
2.3.1 Wärmespeicherung im Kraftfahrzeug.....	21
2.3.2 Chemische Wärmespeicherung.....	21
3 Simulativer Vergleich verschiedener Thermomanagement-Maßnahmen	23
3.1 Simulationsgrundlagen	23
3.1.1 Simulationsumgebung	23
3.1.2 Simulationsmodell.....	24
3.2 Simulationsdurchführung.....	29
3.2.1 Integration der Maßnahmen.....	29
3.2.2 Ablauf der Vergleichssimulation.....	35
3.2.3 Ergebnis.....	37
3.3 Zusammenfassung Simulation	43
4 Optimierung des chemischen Wärmespeichers	44
4.1 Ausgangslage.....	44
4.2 Auswahl von Trägermaterialien	46
4.3 Herstellung der Komposite	48
4.3.1 Vorkonditionierung.....	48
4.3.2 Imprägnierung und Calcination	50

4.4	Prüfstands Aufbau	51
4.4.1	Gasphasenprüfstand.....	51
4.4.2	Versuchsspeicher	53
4.5	Komposite mit Calciumchlorid	55
4.5.1	Silikagel.....	55
4.5.2	Glasfilter.....	57
4.5.3	Glasfaser.....	59
4.5.4	Cordierit-Substrat.....	63
4.5.5	Metallschaum.....	65
4.5.6	Aluchrom-Substrat	69
4.5.7	Kunststoffschaum	70
4.6	Komposite mit Natriumsulfid.....	71
4.6.1	Metallschaum.....	72
4.6.2	Cellulosebeimengung	73
4.7	Zusammenfassung der Ergebnisse	75
4.8	Fazit und Bedeutung für die Speicheroptimierung.....	78
5	Zusammenfassung und Ausblick.....	79
	Literaturverzeichnis	81

Abstract

Driven by an increasing focus on fuel efficiency, the use of excess thermal energy has attracted significant interest in automotive engineering in recent years. Thermal energy storage systems facilitate a faster increase in both engine and operating liquid temperatures or provide the necessary activation energy for exhaust aftertreatment systems. Whereas systems based on sensible or latent heat storage technologies are already sufficiently mature for production use, thermochemical storage systems that offer a higher energy density and therefore a higher application potential are still in an early stage of development. In prior research a prototype for such a system was developed and tested. It is based on the sorption process using selected salt hydrates and stores thermal energy from the cooling circuit for release during the next cold start procedure.

This thesis evaluates the performance of the prototype in an overall vehicle system through computer simulation. Compared to other thermal management methods, the chemical storage system performs adequately, but its output currently remains far below the theoretic potential. To further improve the capability of the technology, examinations with emphasis on the application of a carrier material to form a composite with the salt hydrate, are performed. This should enhance the hydration process and lead to faster and more effective heat release. In addition to the heat transfer, the structural stability of the embedded salt is also improved. Various materials such as metals, synthetics and inorganic materials like glass and ceramic are reviewed and evaluated. The outcome of the investigations provides a basis for the improvement of the storage system and the development of an enhanced prototype in the future.

Kurzfassung

Im Bereich der Krafffahrzeugentwicklung ist die weitere Nutzung überschüssiger thermischer Energie zur Verbesserung des Gesamtwirkungsgrades von großem Interesse. Deren Speicherung ermöglicht etwa die Erwärmung der Betriebsflüssigkeiten bzw. der Motorstruktur, sowie die Lieferung der notwendigen Aktivierungsenergie für die Abgasnachbehandlung. Entsprechende sensible und latente Wärmespeicher wurden bereits bis zur Serienreife entwickelt. Im Speziellen chemische Wärmespeicher lassen aber durch ihre hohe Energiedichte im Vergleich zu anderen Speicherkonzepten auf ein größeres Potenzial schließen. Im Rahmen der vorangegangenen Forschungsarbeit wurde ein Prototyp eines chemischen Wärmespeichers für die Anwendung im Krafffahrzeug entwickelt. Dieser basiert auf der Hydratation ausgewählter Salze und soll Energie aus dem Kühlkreislauf speichern, um bei einem Kaltstart die schnellere Erwärmung des Kühlmittels zu ermöglichen.

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgt zunächst eine Beurteilung des Prototyps durch eine simulative Bewertung der Speicherleistung bei einer Integration in ein entsprechendes Gesamtfahrzeugmodell. Es zeigt sich, dass der Speicher durchaus in Konkurrenz zu anderen Thermomanagement-Maßnahmen treten kann, die Leistung des Speichers aber noch hinter dem theoretischen Potenzial des Speichermaterials zurückliegt. Zur weiteren Erschließung dieses Potenzials werden Untersuchungen zur Verbesserung des Speicherprozesses durchgeführt. Der Fokus liegt dabei auf dem Einsatz von Trägermaterialien zur Bildung eines Verbundwerkstoffes mit den Salzhydraten. Dies soll einerseits die Hydratation erleichtern, um somit die gespeicherte Energie schneller und effektiver freisetzen zu können und andererseits den Wärmeübergang und die Stabilität des Speichermaterials positiv beeinflussen. Es werden unterschiedliche Materialien auf deren Eignung überprüft, darunter Metalle, Kunststoffe sowie anorganische Werkstoffe wie Glas- bzw. Keramikwerkstoffe. Die Ergebnisse und Erkenntnisse der Untersuchungen dienen in Folge als Grundlage für die Weiterentwicklung des Speicherprozesses bzw. den Aufbau eines weiteren Prototyps.

Symbole und Abkürzungen

Symbole

m	Masse [kg]
c_p	spezifische Wärmekapazität [J/kg K]
$c_{p,s}$	spezifische Wärmekapazität, fest [J/kg K]
$c_{p,l}$	spezifische Wärmekapazität, flüssig [J/kg K]
ΔT	Temperaturdifferenz [K]
T_u	Umgebungstemperatur [K]
T_s	Speichertemperatur [K]
T_l	Schmelztemperatur [K]
h_f	Schmelzenthalpie [J/kg]
ΔQ	Wärme [J]
ΔQ_s	sensible Wärme [J]
ΔQ_l	latente Wärme [J]
λ	Luftverhältnis [-]
E_{ab}	Abgasenergie [J]
E_b	Brennstoffenergie [J]
E_{V2-3}	Wärmeverluste Verbrennungsprozess [J]
W_t	mechanische Arbeit [J]
V_H	Hubvolumen [m ³]

Chemische Formeln

CaCl ₂	Calciumchlorid
Na ₂ S	Natriumsulfid
H ₂ S	Schwefelwasserstoff
H ₂ O	Wasser
CH ₃ OH	Methanol

Abkürzungen

cp _{si}	cells per square inch
DRH	Deliquescence Relative Humidity (Deliqueszenzfeuchte)
EHS	Enthalpy Heat Storage System (Enthalpiespeicher)
FVV	Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschine e. V.
GT	Gamma Technologies
NEDC	New European Driving Cycle
PCM	Phase Change Material
PP	Polypropylen
TEG	Thermoelektrischer Generator
VDA	Verband der Automobilindustrie
WLTC	Worldwide harmonized Light Vehicles Test Cycle

1 Einleitung

Auf Grund von Rohstoffknappheit und daraus resultierenden gesetzlichen Restriktionen bezüglich des CO₂-Ausstoßes – im Speziellen das Flottenziel von 95 g CO₂/km bis 2020¹ – sind die Automobilhersteller mit einer kontinuierlichen Verbrauchsreduktion konfrontiert. Da sich alternative Fahrzeugkonzepte, wie rein elektrisch betriebene Fahrzeuge und Hybridsysteme, noch nicht durchgesetzt haben und eine signifikante Steigerung des Marktanteils in näherer Zukunft nicht absehbar ist, liegt die Wirkungsgradsteigerung konventioneller Verbrennungskraftmotoren weiterhin im Fokus der Entwickler.

Das Potenzial einer substantiellen Verbrauchsreduktion durch Lastpunktverschiebung (z.B. durch Downsizing) und Prozessoptimierung ist zwar noch nicht ausgeschöpft, jedoch sind die Kosten für weitere Entwicklungen in diesem Bereich entsprechend gestiegen. Ein Großteil der eingebrachten Brennstoffenergie wird auch weiterhin als thermische Verluste an die Umgebung abgegeben. Daher gilt eine Optimierung des Thermomanagements – und damit eine Nutzung der Abgasenergie und der Motorabwärme – als Schwerpunkt zukünftiger Innovationen.

Neben der Nutzung der thermischen Verluste zur Kabinenklimatisierung, können diese auch zur Beeinflussung des Aufheizverhaltens des Fahrzeuges verwendet werden. Letzteres ist besonders für die Bestimmung des gesetzlichen Normverbrauches relevant, da der durchlaufene Fahrzyklus bei kaltem Motor gestartet wird. Ein möglichst rasches Erreichen der Betriebstemperaturen der Betriebsflüssigkeiten und des Abgasstranges verringert einerseits die Reibungsverluste und führt andererseits zu einer Emissionsreduktion durch eine frühere Aktivierung der Katalysatoren. Die Erwärmung des Kühlmittels durch die Abgasenthalpie ist zwar mit einem entsprechenden Abgaswärmetauscher möglich, jedoch wird dadurch wiederum das Aufheizverhalten des Abgasstranges beeinflusst, besonders wenn dieser vor dem Katalysator eingebunden ist. Es ergibt sich ein Zielkonflikt zwischen der Aufheizung des Motors und der Abgasnachbehandlung. Zusätzlich muss im Betrieb die Aufheizung des Fahrzeuginnenraums als notwendiges Komfortkriterium berücksichtigt werden. Auch die Erhöhung der Abgasenthalpie durch innermotorische Maßnahmen ist wiederum mit einer Verbrauchssteigerung verbunden. Eine Möglichkeit dies zu umgehen, ist die Freisetzung zuvor gespeicherter thermischer Energie.

Ein entsprechendes System wurde von der Firma Behr (Mahle Konzern) zur Serienreife gebracht. Es wird als Enthalpiespeicher bezeichnet und ist ein isolierter Behälter, welcher in den Kühlmittelkreislauf integriert wird und in der Lage ist, erwärmtes Kühlmittel mit moderaten Wärmeleitungsverlusten zu speichern. Innerhalb von 16 h reduziert sich die Temperatur im Speicher von 90 °C auf lediglich 70 °C. Für eine längere Speicherung ist das System jedoch ungeeignet und auch die Energiedichte ist durch die spezifische Wärmekapazität des Kühlmittels begrenzt.

¹ 95 %-ige Umsetzung bis Anfang 2020, 100 %-ige Umsetzung bis Ende 2020 [1]

Eine höhere spezifische Speicherkapazität kann durch die Ausnützung reversibler exothermer chemischer Reaktionen erreicht werden. Zusätzlich erlaubt eine Trennung der Reaktionspartner eine verlustfreie und damit langfristige Speicherung. Im Rahmen des Projektes „Restwärmenutzung durch intelligente Speicher- und Verteilungssysteme“ der FVV wurde der Prototyp eines Energiespeichers auf Basis von Salzhydraten entwickelt. Hierbei wurde das Prinzip der chemischen Absorption angewandt. [2]

Für die weiterführende Forschungsarbeit stellt sich die Frage, welches Einsparungspotenzial durch den Einsatz des Prototyps erreicht werden kann und in welcher Relation es zu anderen Thermomanagement-Maßnahmen steht. Desweiteren ist eine Wirkungsgradsteigerung des Prototyps von Relevanz, da zwischen der theoretischen und der praktischen Leistungs- bzw. Energiedichte eine erhebliche Diskrepanz besteht.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen zunächst durch Simulation verschiedene Thermomanagement-Maßnahmen gegenübergestellt und mit dem Prototyp verglichen werden. In Folge werden Möglichkeiten zur Verbesserung der Reaktionsfähigkeit beim Absorptionsprozess von Salzhydraten untersucht. Zu diesem Zweck bietet sich eine Unterteilung in zwei Arbeitspakete an.

In einem ersten Schritt erfolgt der Vergleich einzelner Thermomanagement-Maßnahmen durch eine Softwaresimulation. Ein Gesamtfahrzeugmodell auf Basis eines entsprechenden Fahrzeuges bildet dabei die Grundlage für die Implementierung der einzelnen Maßnahmen. Es soll neben den gängigen Technologien sowohl der Enthalpiespeicher, als auch die Resultate der Untersuchungen des Prototyps miteinbezogen werden.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit befasst sich mit Untersuchungen zur Optimierung des Absorptionsprozesses. Im Mittelpunkt steht dabei die Verbesserung der Reaktivität durch den Einsatz von Trägermaterialien. Es erfolgt eine Untersuchung und Auswahl möglicher Stoffe sowie der Aufbau und Betrieb eines Gasphasenprüfstandes zur Gegenüberstellung mit dem Reinstoff ohne Trägermaterial als Referenz. Im Anschluss werden die Ergebnisse ausgewertet, zusammengefasst und die Bedeutung für zukünftige Untersuchungen dargelegt.

Um ein besseres Verständnis für die Aufgabenstellung zu erlangen, erfolgt im nächsten Kapitel eine Einführung in die Grundlagen des Thermomanagements von Fahrzeugen sowie eine nähere Betrachtung des Prinzips der chemischen Wärmespeicherung auf Basis der Absorption von Salzhydraten.

2 Grundlagen

Das folgende Kapitel befasst sich einerseits mit den Grundlagen der Fahrzeugkühlung und des Thermomanagements. Es behandelt den Einfluss der Bauteiltemperaturen auf den Kraftstoffverbrauch und stellt die aktuellen Maßnahmen zur Verbesserung der Energieausnutzung vor. Andererseits erfolgt eine Einführung in die chemische Wärmespeicherung, mit dem Fokus auf dem Prozess der chemischen Absorption unter Einsatz von Salzhydraten.

2.1 Fahrzeugkühlung und Klimatisierung

Das Thermomanagement befasst sich mit den einzelnen Temperaturen und Wärmeströmen im Kraftfahrzeug und deren Optimierung. Im Betrieb geht ein Großteil der eingesetzten Energie, welche über den Treibstoff zugeführt wird, als Verlustwärme verloren. Diese ist das Resultat der Prozessverluste des Motors bei der Umwandlung von chemisch gebundener Energie in mechanische Leistung. Zur Veranschaulichung der thermodynamischen Energieflüsse erfolgt zunächst eine Betrachtung der Energiebilanz des Verbrennungsprozesses.

2.1.1 Energiebilanz

Abbildung 2.1 zeigt das Exergieflussbild des vollkommenen Ottomotors ohne Aufladung, bei einem Verdichtungsverhältnis von 10 und bei $\lambda = 1$ (stöchiometrische Verbrennung).

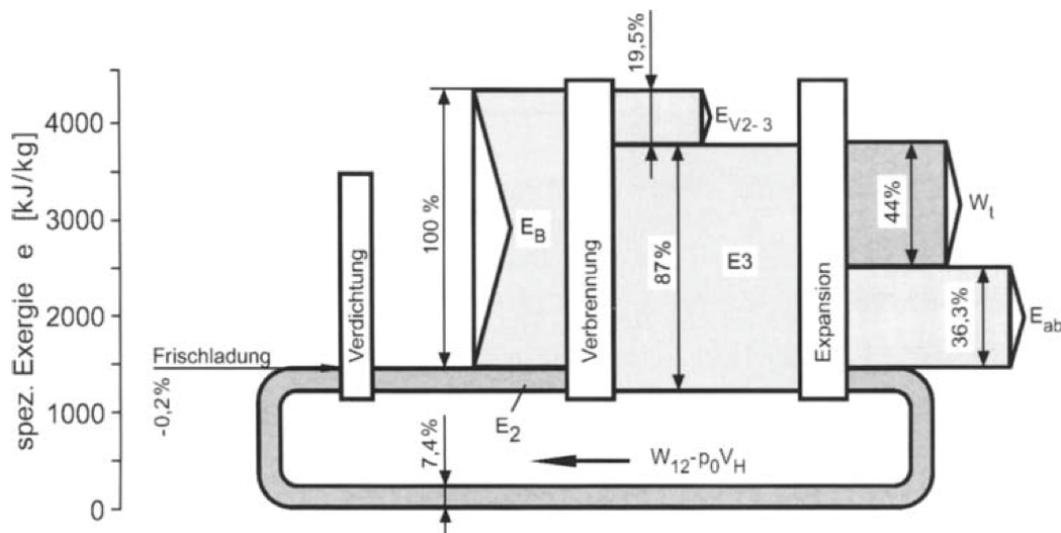


Abbildung 2.1: Exergieflussbild des vollkommenen Otto-Motors ohne Aufladung [3]

Es ist ersichtlich, dass, relativ zu 100 % der Brennstoffenergie E_B, etwa 20 % als Prozessverluste E_{V2-3} verloren gehen und etwa 36 % mit dem Abgas E_{ab} das System verlassen. Im idealisierten Fall werden somit nur 44 % der eingesetzten Exergie in mechanische Energie umgewandelt. Diese Werte sind prozessbedingt und lassen sich nur durch eine Veränderung der Prozessparameter (Verdichtungsverhältnis, Umgebungs-

bedingungen) oder der Prozessführung (z.B. durch Abgasturboaufladung) beeinflussen. Da beim vollkommenen Motor unter anderem Strömungs-, Wandwärme-, Blow-by- und Reibungsverluste unberücksichtigt bleiben, fällt der reale Wirkungsgrad noch deutlich geringer aus. [3]

Einen wesentlichen Einfluss auf den Wirkungsgrad und damit auch auf den Kraftstoffverbrauch hat die Motortemperatur. Unterhalb der Betriebstemperatur steigen nicht nur die Reibungsverluste, sondern es wird auch der Verbrennungsprozess durch erhöhte Wandwärmeverluste und ungewollte Kraftstoffkondensation (Tröpfchenbildung) negativ beeinflusst. Abbildung 2.2 stellt den Mehrverbrauch durch die geringere Motortemperatur während des Warmlaufes dar. [4]

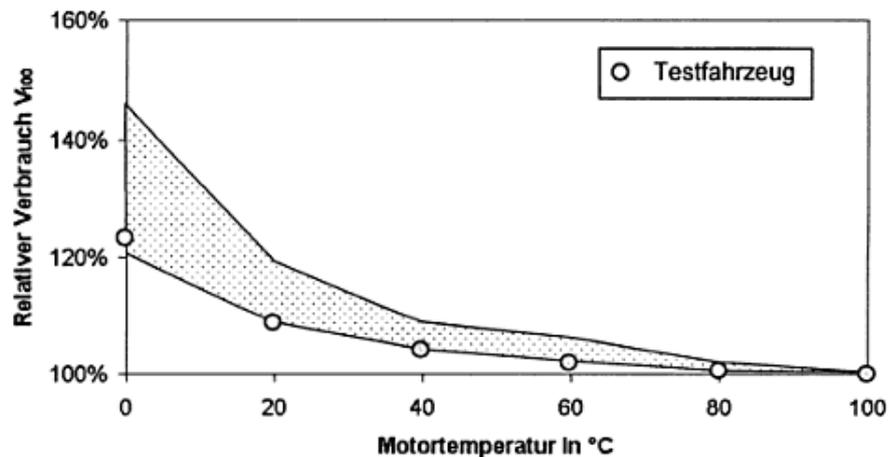


Abbildung 2.2: Kaltstartverbrauch über der Motortemperatur im NEDC [4]

Es zeigt sich, dass der gemessene Verbrauch mit geringerer Starttemperatur überproportional steigt. Im NEDC, welcher für die Bestimmung der gesetzlichen Verbrauchswerte herangezogen wird und bei einer Temperatur zwischen 20 °C und 30 °C startet, bedeutet das einen Mehrverbrauch von ca. 10 %. [5], [6]

In der Fahrzeugentwicklung gilt daher die Bestrebung, die Warmlaufphase des Motors zu verkürzen. Zusätzlich muss die Beheizung und Kühlung des Fahrzeuginnenraumes berücksichtigt werden. Im genormten Fahrzyklus zur Verbrauchsbestimmung erfolgt zwar keine Klimatisierung, im realen Betrieb entzieht die Erwärmung der Fahrerkabine dem Kühlkreislauf jedoch die notwendige Energie, und auch der Betrieb des Klimakompressors bei entsprechenden Außentemperaturen führt zu einer zusätzlichen Verbrauchssteigerung. Daher erfolgt im Thermomanagement eine gemeinsame Betrachtung der Motorkühlung und der Kabinenklimatisierung. [7]

Da über die Ölwanne nicht die gesamte thermische Energie abgeführt werden kann, und das in Hinsicht auf eine Optimierung des Aufheizverhaltens auch nicht immer erwünscht ist, ist in der Regel im Ölkreislauf eine zusätzliche Kühlmöglichkeit vorhanden. Eine Möglichkeit ist es, die überschüssige Wärmeenergie über einen Öl-Wasser-Wärmetauscher an den Kühlkreislauf abzuführen. Dies ermöglicht auch eine gemeinsame Temperaturregelung und eine gleichmäßige Erwärmung beider Betriebsflüssigkeiten.

Des Weiteren ist im Thermomanagement die Regelung der Kabinentemperatur zu berücksichtigen. Dies geschieht einerseits durch den im Kühlmittelkreislauf integrierten Heizungswärmetauscher und andererseits über die Klimaanlage. Der schematische Aufbau der Kompressionskältemaschine ist in Abbildung 2.5 dargestellt. [9]

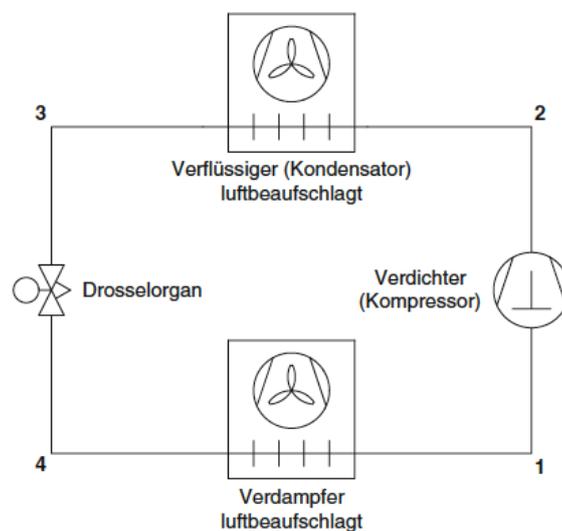


Abbildung 2.5: Blockschaltbild des Klimakreislaufs [10]

Der Kondensator wird dabei ähnlich dem Fahrzeugkühler von der Fahrtluft beaufschlagt. Der Klimakompressor ist ein Nebenaggregat der Verbrennungskraftmaschine und stellt bei Bedarf für diesen eine Mehrbelastung von mehreren kW dar. Auch der Heizungswärmetauscher entzieht dem Kühlmittelkreislauf eine Energie ähnlichen Ausmaßes, welche aber nicht in jedem Betriebszustand – wie etwa dem Kaltstart oder im Leerlauf – verfügbar ist. [11], [12]

Entsprechende Maßnahmen zur Optimierung des Aufheizverhaltens sind daher auch auf deren Auswirkung auf die Kabinenklimatisierung und damit auf den Fahrzeugkomfort zu überprüfen [13]. Im Nachfolgenden werden die aktuell relevanten Technologien vorgestellt, um sie anschließend in der Simulation zu bewerten und thermochemischen Speicherkonzepten gegenüber zu stellen.

2.1.3 Maßnahmen im Thermomanagement

Durch verschiedene Maßnahmen lässt sich das Warmlaufverhalten des Verbrennungsmotors optimieren und damit die Energieeffizienz des Fahrzeuges verbessern. Eine Möglichkeit ist es, die einzelnen Wärmeübergänge im Fahrzeug zu optimieren, um die Wärmeverluste an die Umgebung – im Speziellen in der Warmlaufphase eines Kaltstarts bzw. bei geringen Außentemperaturen – zu reduzieren. Motorintern kann der Wärmeübergang zum Kühlmittel durch eine Reduktion des Volumenstroms beeinflusst werden. Einer thermischen Isolierung des Motors (Motorkapselung) sind in Bezug auf das Gewicht, das Platzangebot im Motorraum und die Kosten für hochwertige Isolationsmaterialien Grenzen gesetzt. Eine Abgrenzung des Motorraums durch eine Motorabdeckung bzw. eine Unterbodenabdeckung entspricht jedoch dem aktuellen Stand der Technik. Ebenfalls sind elektrische Heizelemente (PTC-Elemente) zur Erwärmung des Kühlmittels oder der Gebläseluft schon in vielen Fahrzeugen integriert. [14], [15]

In Hinblick auf die Wärmeströme in der Exergiebilanz ergeben sich noch weitere Optimierungsmöglichkeiten. Hier steht die Ausnutzung der überschüssigen Abgasenthalpie im Fokus der Entwicklungen. So ist mit Hilfe eines Abgaswärmetauschers die Aufheizung der Betriebsflüssigkeiten möglich. Durch einen thermoelektrischen Generator kann unter Ausnutzung des Seebeck-Effektes auch elektrische Energie gewonnen werden. Ausschlaggebend für die Effektivität solcher Systeme ist nicht nur die Positionierung im Abgasstrang, sondern auch der Grad der Beeinflussung konkurrierender Systeme, wie der Abgasturboaufladung und der Abgasnachbehandlung. [16]

Dies könnte über die Speicherung thermischer Energie umgangen werden. Entweder dient das Kühlmittel direkt als Speichermedium (Enthalpiespeicher), oder es wird ein separates Speicherkonzept angewandt. Der bereits erwähnte Prototyp wird über das erwärmte Kühlmittel beladen und gibt bei der Entladung die Wärmeenergie an dieses wieder ab. Alternativ könnte - in Abhängigkeit des Speichermediums - zur Beladung auch die Abgasenthalpie herangezogen werden.

Für eine Gegenüberstellung unterschiedlicher Maßnahmen werden folgende relevante Systeme ausgewählt:

- Reduktion des Kühlmittelvolumenstromes
- PTC – Heizelemente im Kühlmittelkreislauf und im Kabinengebläse
- Wärmetauscher zwischen Kühlmittelkreislauf und Abgasstrang
- Thermoelektrischer Generator
- Enthalpiespeicher
- Prototyp (chemischer Wärmespeicher)

Im Nachfolgenden wird die Funktionsweise der einzelnen Technologien beschrieben.

Reduktion des Kühlmittelstromes

Das Prinzip beruht auf der Reduzierung der Wärmemenge, welche vom Kurbelgehäuse und dem Zylinderkopf an das Kühlmittel abgegeben wird. Durch die Reduktion der Fördermenge der Kühlmittelpumpe verringert sich auch der Volumenstrom im Motor und damit steigt die Kühlmitteltemperatur. Dies, und die Verringerung der Strömungsgeschwindigkeit, führen zu einem geringeren Wärmeabtransport. Dadurch wird die Aufheizdauer der Motorstruktur verkürzt.

Zur Realisierung ist eine variable Kühlmittelpumpe erforderlich. Abbildung 2.6 zeigt eine Übersicht über mögliche mechanische Ausführungskonzepte. Bei elektrischen Pumpen ist die Umsetzung über eine entsprechende Ansteuerung ohne deutlichen Mehraufwand realisierbar. Die maximale Pumpleistung ist jedoch in diesem Fall durch das 12-Volt-Bordnetz beschränkt. [17]

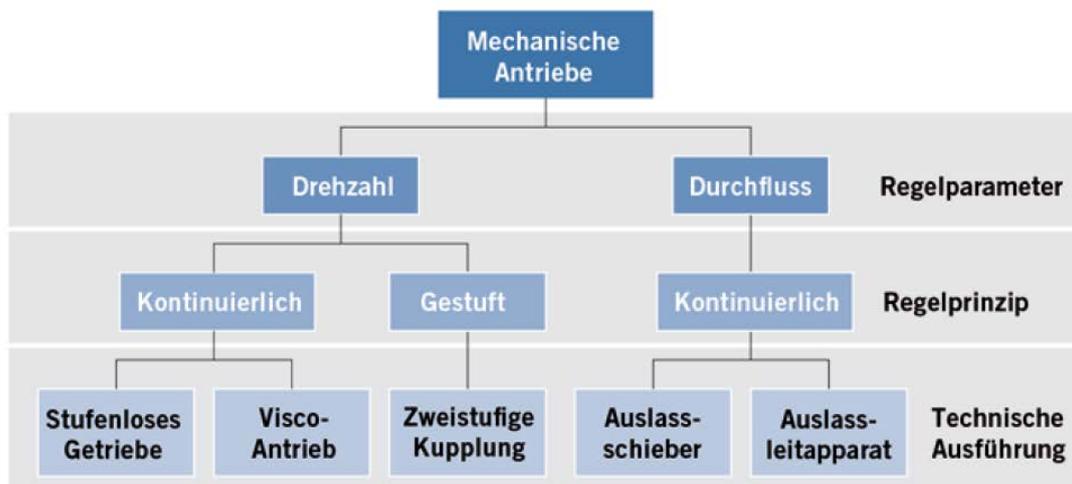


Abbildung 2.6: Mechanische Antriebssysteme für Wasserpumpen [18]

Durch den Einsatz eines kontinuierlich variablen Kühlmittelstromes lässt sich nicht nur das Aufheizverhalten des Motors optimieren, sondern es wäre auch eine Verbesserung des Kühlkreislaufes hinsichtlich der Effektivität möglich. Es können Spitzen im Massenstrom und damit hohe Druckverluste vermieden werden, wodurch eine effektivere Auslegung der Kühlkomponenten ermöglicht wird. [19]

Ein vollkommener Stillstand des Kühlmittelstromes ist denkbar, jedoch kann durch die geringe Konvektion im Kühlmittel an thermisch stark beanspruchten Zonen der Motorstruktur – wie etwa um den Brennraum und die Auslasskanäle – lokales Sieden auftreten, was wiederum zu einer erhöhten Bauteilbeanspruchung durch Korrosion führt. Dieser Betriebszustand stellt daher lediglich das Grenzpotenzial dar. [20]

PTC-Elemente

PTC-Elemente (Positive Temperature Coefficient) sind Heizelemente, welche den positiven Temperaturkoeffizient des ohmschen Widerstands eines Halbleitermaterials ausnützen. Mit steigender Temperatur nimmt somit der elektrische Widerstand zu, womit einer Überhitzung entgegengewirkt wird. Im erwünschten Temperaturbereich ist der Widerstand am geringsten, siehe Abbildung 2.7.

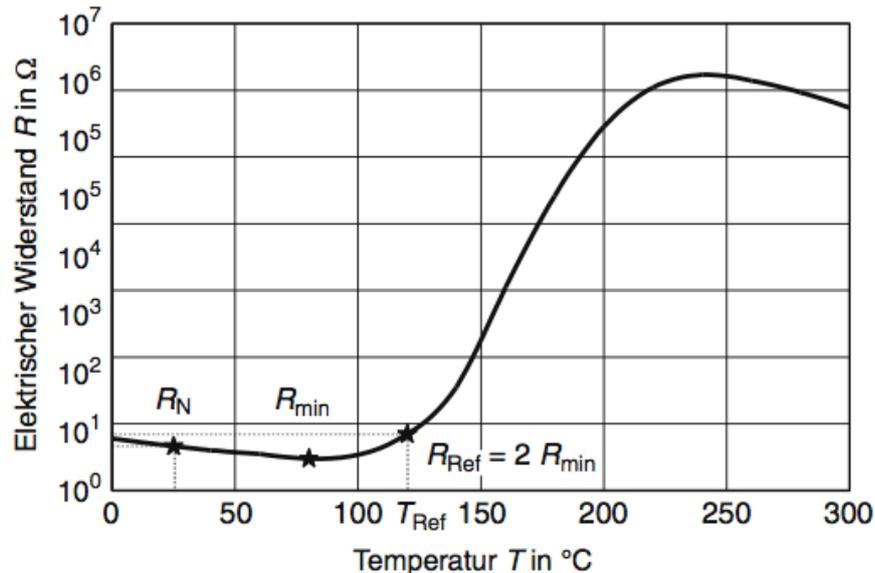


Abbildung 2.7: Widerstands-Kennlinie eines PTC-Elements [21]

Die Halbleiterkomponenten sind in einem entsprechenden Wärmetauscher eingebettet und ermöglichen es, einen Luft- oder Flüssigkeitsstrom zu erwärmen. Typischerweise finden PTC-Elemente in der Hybridfahrzeugtechnik - zur Beheizung der Systemkomponenten und der Fahrzeugkabine - Verwendung. Der Einsatz in herkömmlichen Fahrzeugkonzepten ist auf Grund der niedrigen Bordspannung und dem Leistungsvermögen der Lichtmaschine auf Leistungen im Bereich von ein bis zwei kW beschränkt. [22]

Thermoelektrischer Generator

Ein thermoelektrischer Generator ermöglicht es, unter Einsatz von Halbleiterelementen auf Grund einer Temperaturdifferenz eine elektrische Leistung zu generieren. Das zugrundeliegende physikalische Prinzip wird als Seebeck-Effekt bezeichnet. Es besagt, dass die Temperaturdifferenz in einem Leiter, in Abhängigkeit einer Materialkonstante (Seebeck-Koeffizient) eine Potenzialdifferenz und damit eine elektrische Spannung erzeugt. Materialien zur effektiven Umsetzung erfordern dabei eine möglichst niedrige thermische Leitfähigkeit, bei geringem elektrischen Widerstand. Der theoretische maximale Wirkungsgrad wird durch den Carnot-Wirkungsgrad beschrieben. Durch die unzureichenden Eigenschaften der verfügbaren Materialien liegt der reale Wirkungsgrad aber im einstelligen Prozentbereich. [23], [24]

Anwendung finden thermoelektrische Generatoren bereits in der Raumfahrt, als alternative Energiequelle zu Solarkollektoren. In Kraftfahrzeugen wurde die Technik bereits in

Fahrzeugen der Mittel- und Oberklasse erprobt. Auf Grund der notwendigen Temperaturdifferenz eignet sich nur eine Verwendung im Abgasstrang des Fahrzeuges, wobei eine zusätzliche Kühlung der kalten Seite des thermoelektrischen Elements vorgesehen werden muss. Dies bedingt eine Vergrößerung des Kühlkreislaufes oder den Einbau eines separaten Systems. Im Betrieb generieren die aktuellen Systeme eine durchschnittliche Leistung von 50 bis 250 W, je nach Betriebsart des Fahrzeuges. Diese stehen dem Gewicht der notwendigen Komponenten und dem zusätzlichen Abgasgegenstand im Abgasstrang gegenüber. Da der thermoelektrische Generator nicht zwangsläufig in der Aufheizphase Verwendung finden muss, besteht eine geringere Beeinflussung des Katalysators. [25], [26]

Abgaswärmetauscher

Ein Wärmetauscher im Abgasstrang ermöglicht die Nutzung der vorhandenen Abgasenthalpie für andere Systeme, wie etwa die Kabinenheizung oder die Erwärmung des Kühlmittels. Im Gegensatz zum thermoelektrischen Generator ist die Effektivität des Wärmetauschers stark von der Positionierung im vorhandenen Abgasstrang und der Abgasnachbehandlungsstrategie abhängig, da dieser vornehmlich bei einem Kaltstart zum Einsatz kommt. [27]

Die umgesetzten Konzepte sehen alle eine Überbrückungsleitung vor, durch welche der Wärmetauscher vom Abgasstrom getrennt bzw. zugeschaltet werden kann. Dies verhindert eine negative Beeinflussung der Abgasnachbehandlungskomponenten und kann diese auch vor einer thermischen Überlastung schützen (z.B. einen nachgeschalteten NOx-Speicherkatalysator). Durch Maßnahmen zur Erhöhung der Abgastemperatur, wie etwa durch Nacheinspritzung, kann auch die Effektivität des Abgaswärmetauschers beeinflusst werden. [28]

Enthalpiespeicher

Der Enthalpiespeicher folgt dem Prinzip der sensiblen Wärmespeicherung. Hierbei wird die Wärmekapazität eines Stoffes zur Speicherung thermischer Energie ausgenutzt. In dem von Behr umgesetzten Konzept erfolgt eine Speicherung von 2,5 l Kühlmittel. Die Isolierung wurde auf einen Wärmeverlust von weniger als 20 °C in den ersten 12 h ausgelegt. Selbst nach 24 h beträgt die Temperatur im Speicher noch über 63 °C (bei 23 °C Außentemperatur). [29]

Vergehen bis zur Inbetriebnahme jedoch mehrere Tage, wird der Speicher zunehmend wirkungslos bzw. muss mit einer Bypass-Leitung versehen sein, um das Aufheizverhalten durch die zusätzliche Kühlmittelmenge nicht negativ zu beeinflussen. Des Weiteren ist die Effizienz des Systems von der gespeicherten Kühlmittelmenge, aber auch von der gesamten Kühlmittelmenge bzw. der Motormasse, abhängig.

Chemischer Wärmespeicher

Die chemische Wärmespeicherung basiert auf einer reversiblen Reaktion, welche es ermöglicht, durch die Zuführung von Wärmeenergie zwei Reaktionspartner zu trennen. Diese können getrennt gespeichert werden und bei Bedarf lässt sich durch erneute Vereinigung der Stoffe ein Anteil der zuvor eingesetzten Energie zurückgewinnen, siehe Abbildung 2.8. Anders als im Enthalpiespeicher kann in einem chemischen Wärmespeicher nicht direkt das Kühlmittel als Speichermedium herangezogen werden. Daher ist ein separates System notwendig, welches über eine Wärmebrücke die Energie mit dem Kühlsystem austauschen kann.

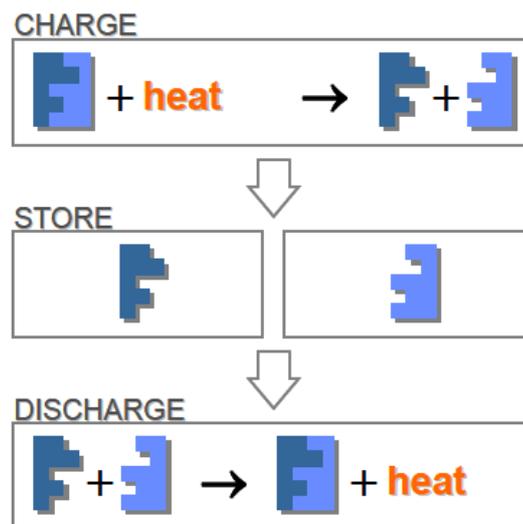


Abbildung 2.8: Vereinfachtes Schema der chemischen Wärmespeicherung [30]

Im Vorfeld wurde ein Prototyp eines chemischen Wärmespeichers entwickelt und erprobt. Ein Salz (Sorbens bzw. Absorber) nimmt dabei über den Vorgang der chemischen Absorption ein zweites Medium (Sorbit) auf. Die erreichten praktischen Energiedichten des reversiblen Prozesses lagen dabei jedoch unter 50 % des theoretischen Potenzials. Neben dem Sorbatwechsel von Wasser auf Methanol (Niedertemperaturbeständigkeit), wurden dafür folgende Gründe identifiziert: [2]

- Wärmeverluste
- Zersetzung / Zyklenbeständigkeit
- Reduzierte Sorbataufnahme

Die Ergebnisse der Untersuchungen des Prototyps dienen als Grundlage für weitere Entwicklungen. Für die weitere Forschungstätigkeit ist daher einerseits die Potenzialeinschätzung des Prototypen bzw. der theoretisch möglichen Speicherleistung von Interesse, andererseits ist eine Analyse und Verbesserung des Sorptionsprozesses für die Weiterentwicklung des Prototyps notwendig. Nachfolgend wird die absorptive Wärmespeicherung beschrieben.

2.2 Chemische Wärmespeicherung

Es erfolgt zunächst ein Überblick über die möglichen Wärmespeicherkonzepte.

2.2.1 Überblick Wärmespeicherung

Wie in Abbildung 2.9 ersichtlich, lassen sich Wärmespeicher je nach Speicherprinzip in sensible, latente und chemische Speicher klassifizieren. [31], [32]

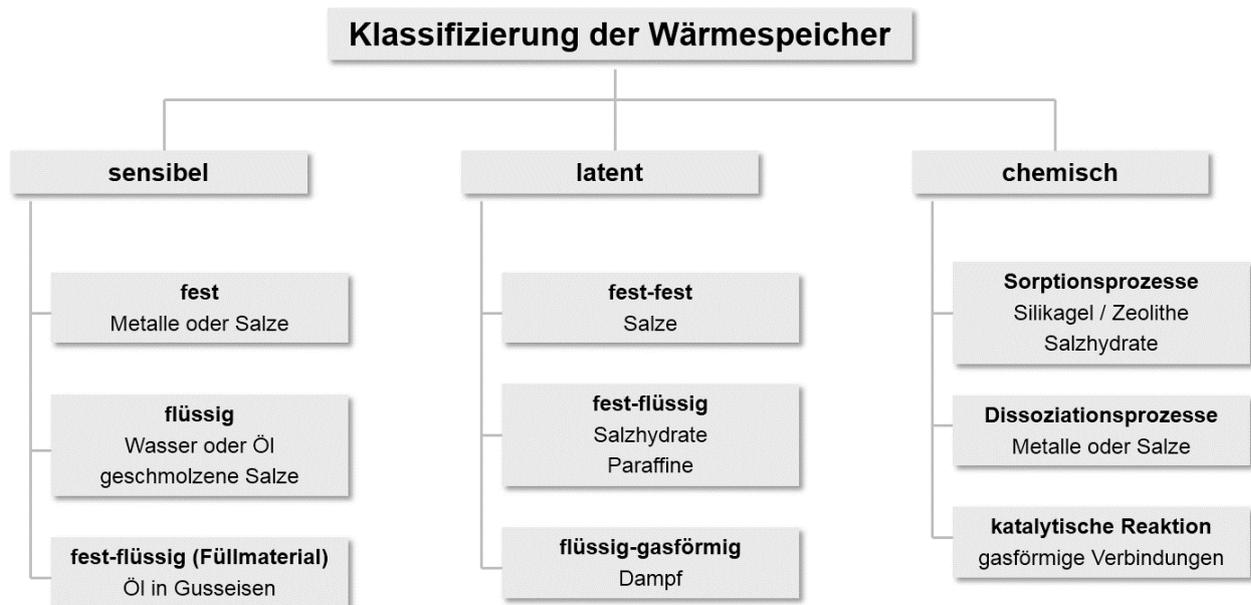


Abbildung 2.9: Einteilung Wärmespeicher [2]

Sensible Wärmespeicherung

Sensible Wärmespeicher nutzen die Fähigkeit zur Speicherung von Wärme über die innere Energie eines festen oder flüssigen Stoffes aus. Die Speicherkapazität ist daher von dessen Wärmekapazität c_p abhängig, siehe Formel 2.1.

$$\Delta Q_S = m \cdot c_p \cdot \Delta T \quad (2.1)$$

Die Temperaturdifferenz bezieht sich dabei auf die Temperatur des Speichermediums und die Umgebungstemperatur. Wasser ermöglicht bei einer Temperaturdifferenz von 50 K eine Energiespeicherung von ca. 208 kJ/kg, bei dem in der Fahrzeugtechnik verwendeten Kühlmittel (50 % Wasser, 50 % Glykol) liegt diese bei ca. 172 kJ/kg.

Da bei sensiblen Speichern Verluste durch Wärmeübertragung auftreten, muss bei der Speicherauslegung auch das Mehrgewicht der Speicherisolierung berücksichtigt werden. Eine Vakuumisolierung bietet zwar eine effiziente Möglichkeit Verluste zu vermeiden, dieses aufwändige und kostenintensive Prinzip erhöht jedoch auch die Gesamtmasse des Speichers erheblich.

Latentwärmespeicherung

Latentwärmespeicher nutzen zusätzlich zur sensiblen Wärme noch die Umwandlungsenergie eines Phasenübergangs zur Energiespeicherung aus. Die verwendbaren Stoffe werden auch PCMs (Phase Change Material) genannt und weisen im relevanten Temperaturbereich einen Wechsel des Aggregatzustandes auf, siehe Abbildung 2.10. [33]

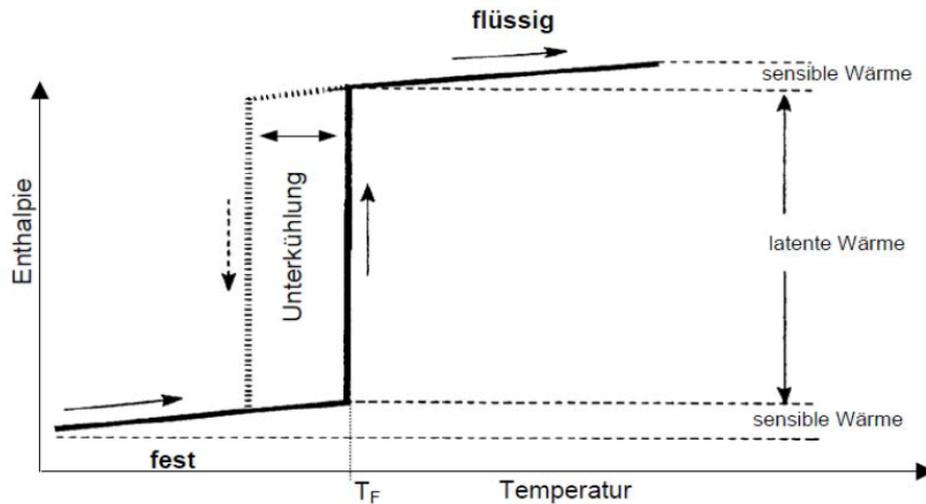


Abbildung 2.10: Enthalpieverlauf bei Unterkühlung eines PCM [34]

Die speicherbare Energiemenge wird zusätzlich zur sensiblen Wärme um die latente Wärme erhöht, welche der Schmelzenthalpie des Phasenüberganges entspricht, siehe Formel 2.2.

$$\Delta Q_l = m \cdot h_l \quad (2.2)$$

Es ergibt sich für die gesamte speicherbare Energiemenge, siehe Formel 2.3. [35]

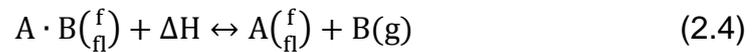
$$\Delta Q = m [c_{p,s}(T_l - T_u) + \Delta Q_l + c_{p,l}(T_s - T_l)] \quad (2.3)$$

Für latente Energiespeicher ist prinzipiell auch eine Isolierung vorzusehen, um Wärmeverluste zu minimieren. Unter bestimmten Bedingungen lassen sich diese jedoch auch im unterkühlten Zustand speichern. Hierbei wird die Umwandlungstemperatur unterschritten, mangels Aktivierungsenergie unterbleibt jedoch eine Phasenumwandlung. Die latente Wärme lässt sich so über einen längeren Zeitraum verlustfrei speichern. Geringe Verunreinigungen bzw. mechanische Belastungen können aber die Umwandlung auslösen.

Als PCMs kommen Salze, Salzhydrate und Paraffine zur Anwendung. Auch Wasser kann zur Latentwärmespeicherung herangezogen werden, es wird hierbei die Schmelzenthalpie ausgenutzt. Ein für die Fahrzeugtechnik entwickeltes System konnte eine Energiedichte von 164 kJ/kg erreichen. [36], [37], [38]

Chemische Wärmespeicherung

Die chemische Wärmespeicherung basiert auf der reversiblen Reaktion zweier Stoffe. Durch die Zuführung der Reaktionsenthalpie kann das feste oder flüssige Edukt in ein Produkt A und ein Produkt B getrennt werden. Der gasförmige Teil B kann nun separat gespeichert werden, siehe Formel 2.4. [39]



Da es sich um eine exotherme Reaktion handelt, ist nach erneuter Zusammenführung, die Reaktionsenthalpie als Wärmemenge verfügbar. Abbildung 2.11 zeigt eine Einteilung der für die chemische Wärmespeicherung geeigneten Stoffe. Diese können in Sorptionsprozesse, Dissoziationsprozesse und katalytische Reaktionen unterteilt werden. [40]

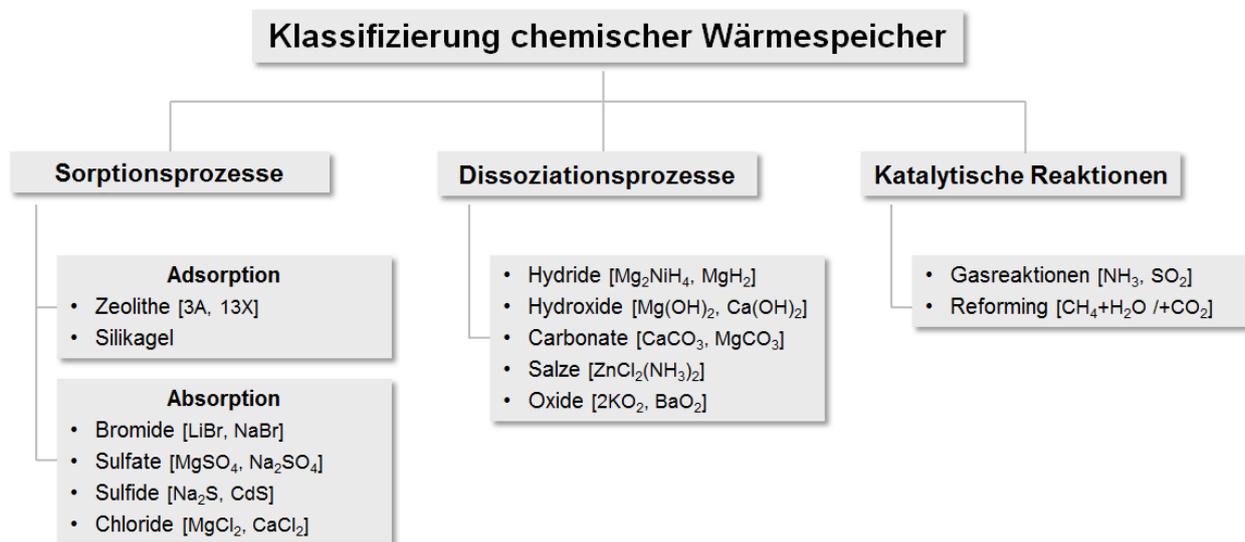


Abbildung 2.11: Einteilung chemische Wärmespeicher

Sorption bezeichnet die Anlagerung an die Oberfläche (Adsorption) oder in die innere Struktur (Absorption) eines hygroskopischen Basismaterials (Sorbens). Für die Adsorption kommen mikroporöse Stoffe mit einer hohen spezifischen inneren Oberfläche, wie etwa Zeolithe oder Silikagel, zur Anwendung. Der Absorptionsprozess lässt sich auf Basis der unterschiedlichen Hydratstufen bestimmter Salze realisieren. [41]

Bei Dissoziationsprozessen wird durch die Aufbringung einer Reaktionsenergie eine gasförmige Phase (H_2 , CO_2 , NH_3 , H_2O , etc.) von einem Feststoff getrennt. Umgekehrt kann diese Reaktionsenergie wieder gewonnen werden. Es bieten sich verschiedene Salze und Metallverbindungen an. [42]

Katalytische Reaktionen benötigen ein Katalysatormaterial zur Reaktionsauslösung. Diese Gas-Gas-Reaktionen finden jedoch auf einem hohen Druck und Temperaturniveau statt und kommen somit für die weitere Betrachtung nicht in Frage.

Für die Auswahl eines geeigneten Speichermaterials für die Fahrzeugtechnik werden folgende Kriterien herangezogen: [36]

- Prozesstemperatur
- Spezifische Speicherkapazität
- Reaktionsdynamik
- Zyklenstabilität / Altersbeständigkeit / Servicefreiheit
- Toxizität / Umweltverträglichkeit / Sicherheit
- Verfügbarkeit / Preis

Abbildung 2.12 zeigt ausgewählte Speichermaterialien bzw. deren Reaktionstemperatur und Speicherdichte, im für die Fahrzeugtechnik relevanten Temperaturbereich.

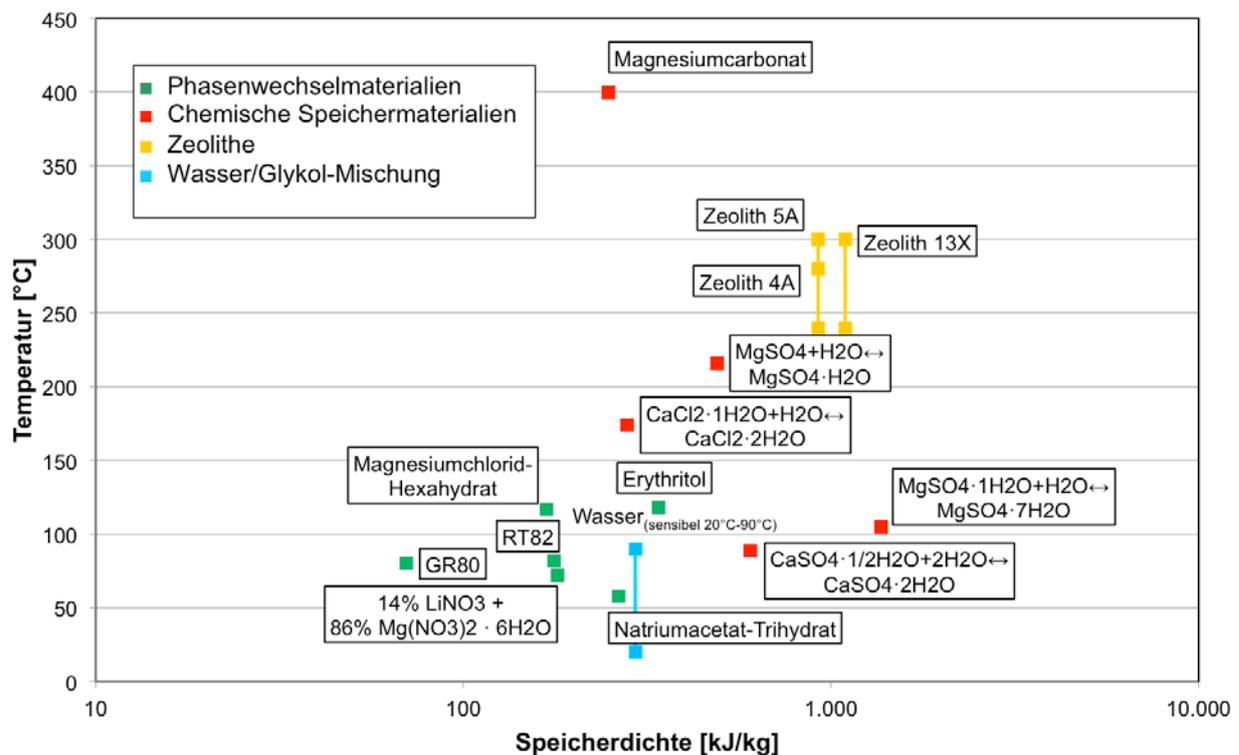


Abbildung 2.12: Speicherdichte und Reaktionstemperatur ausgewählter Materialien [36]

Um den Speicher im Verbund mit dem Kühlkreislauf betreiben zu können, muss der Speicher jedoch auf dem Temperaturniveau des Kühlmittels von etwa 95 °C beladen werden. Zeolithspeicher können demnach ausgeschlossen werden. PCMs liegen in einem Leistungsbereich in der Nähe sensibler Speicherkonzepte. Der Vorteil der höheren Speicherdichte wird jedoch von den hohen technischen Anforderungen des Speichersystems wieder aufgewogen.

In den näheren Fokus rücken chemische Speicherprinzipie. Im Speziellen Sorptionsprozesse auf Basis von Salzhydraten, deren Reaktionstemperatur durch die Verwendung eines geschlossenen Speicherprinzips unter Vakuum noch weiter reduziert werden kann. Für die weitere Betrachtung und den Aufbau des Prototyps werden daher die Salze CaCl₂ und Na₂S als Speichermedium ausgewählt. Im Nachfolgenden wird der angewandte Sorptionsprozess näher beschrieben.

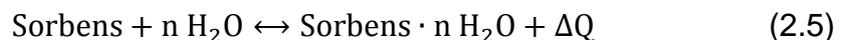
2.2.2 Sorption von Salzhydraten

Das Absorptionsprinzip bei Salzhydraten basiert auf der Einlagerung von Wassermolekülen in die Zwischenräume des Ionengitters einer Salzstruktur. Die Einlagerung erfolgt dabei nach einem festgelegten Schema, welches durch die Anzahl der Moleküle und der energetischen Ausrichtung der Ion-Dipol-Bindungen bestimmt ist. Jedes Salz hat somit eine festgelegte Anzahl stabiler Hydratstufen, die sich durch Hydratbildung bzw. Hydratation des Salzes einstellen. In weiterer Folge werden beide Begriffe für den Einlagerungsprozess verwendet. [43]

Der Vorgang der Absorption im Rahmen der Hydratbildung ist nicht mit der Hydratation bzw. Solvatation zu verwechseln. Bei Letzterem kommt es zu einer Lösungsbildung und damit zu einer Auflösung der Gitterstruktur des Salzes. Hierbei muss jedoch einerseits die Gitterenergie des Salzes und andererseits die Bindungsenergie der Wassermoleküle überwunden werden. Bei der Absorption bleibt die Gitterstruktur erhalten und liegt das Sorbat in der gasförmigen Phase vor, muss bei der Hydratbildung weder die Gitterenergie noch die Bindungsenergie überwunden werden. Die Hydratbildungsenergie liegt demnach energetisch über der Hydratationsenergie.

Chemisches Gleichgewicht / Deliqueszenzfeuchte

Formel 2.5 beschreibt den Reaktionsvorgang bei der Hydratation eines Anhydrats.



Der Prozess der Absorption verläuft jedoch über mehrere Zwischenschritte und ist von den thermodynamischen Umfeldbedingungen abhängig. In einem offenen System unter Standardbedingungen (25 °C, 1 bar) bildet sich in einem ersten Schritt in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchtigkeit eine Randschicht aus adsorbierten Wassermolekülen, welche sich an der Oberfläche der Salzkristalle anlagern. Diese physikalische Sorption führt zwar zu einer Energiefreisetzung, ist jedoch von der Hydratbildung zu unterscheiden. Erst in einem zweiten Schritt kommt es zur chemischen Absorption der Wassermoleküle aus der Randschicht in die Kristallstruktur des Sorbens. Während dieses Vorgangs können im Sorbens unterschiedliche Hydratstufen gleichzeitig vorkommen, der reale Wassergehalt ist somit eine statistische Größe und kann auch Werte zwischen den theoretisch möglichen Stufen annehmen. [43]

Liegt die relative Luftfeuchte unter der Deliqueszenzfeuchte des Hydrats, ist der Vorgang abgeschlossen, sobald sich ein Gleichgewicht der Wasserpartialdrücke eingestellt hat.

Entspricht die relative Luftfeuchte jedoch der Deliqueszenzfeuchte, startet der Deliqueszenzprozess und in der Randschicht kommt es zur Lösungsbildung. Wird die relative Luftfeuchte weiter erhöht, vergrößert sich die Randschicht aus gesättigter Lösung bis der Salzkristall vollständig aufgelöst ist, siehe Abbildung 2.13.

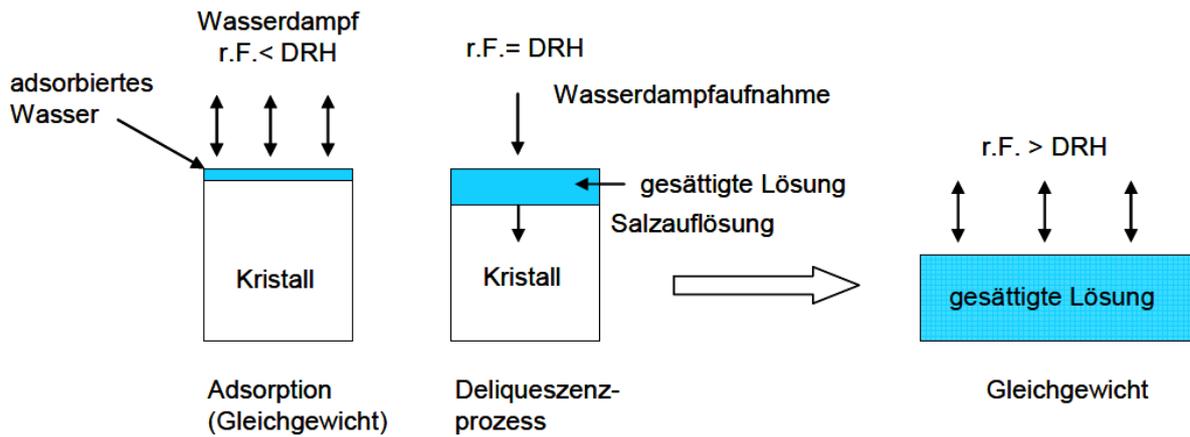


Abbildung 2.13: Prozess der Deliquescenz [43]

Um die Absorption erfolgreich abschließen zu können und eine Lösungsbildung zu vermeiden, sollte die relative Luftfeuchte, welche von Temperatur und Hydratstufe abhängig ist, stets unter der Deliqueszenzfeuchte liegen.

Funktionsprinzip

Da die Absorption in einem offenen System einerseits vom möglichen Dampfpartialdruck und andererseits von der Deliqueszenzfeuchte begrenzt ist, bietet sich bei der Umsetzung eines Speichersystems die Verwendung eines geschlossenen Systems unter Vakuum an. Durch Drücke von 10-100 mbar lässt sich das Prinzip der Heterogenverdampfung schon bei niedrigen Temperaturen anwenden, wodurch das Sorbat direkt aus der festen in die gasförmige Phase übergeht. [44]

Abbildung 2.14 zeigt die Prozessführung in einem Druck-Temperaturdiagramm. Zur Speicherbeladung wird die Abwärme der Verbrennungskraftmaschine verwendet um das Sorbat vom Absorber zu trennen. In einem durch ein Ventil verbundenen zweiten Behälter wird das Sorbat kondensiert und kann so getrennt vom Absorber gelagert werden. Die Kondensationsenthalpie wird an die Umgebung abgegeben.

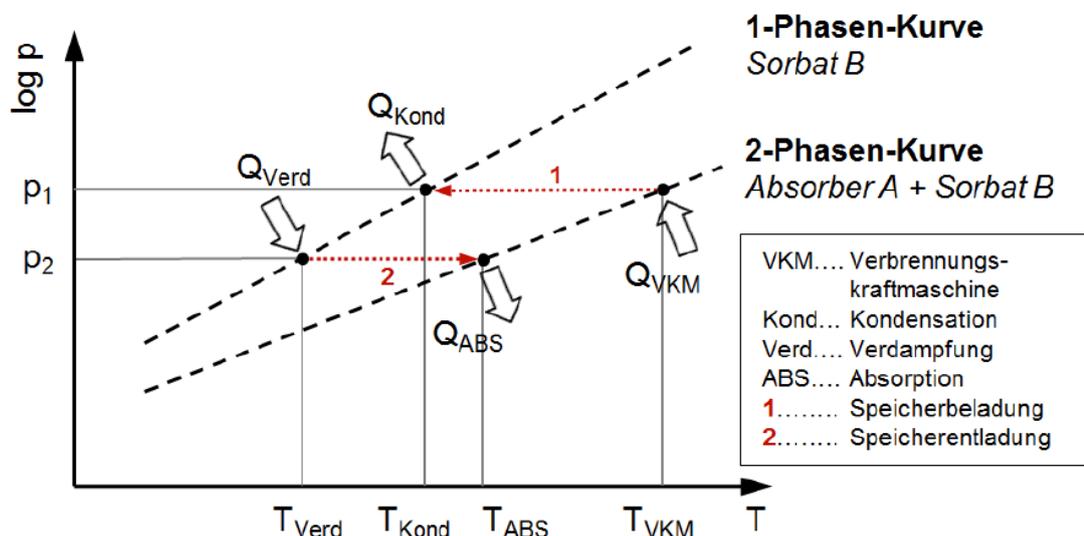


Abbildung 2.14: Druck-Temperatur-Diagramm einer chemischen Wärmespeicherreaktion [2]

Bei der Entladung des Speichers wird das Ventil wieder geöffnet. Der Druckunterschied welcher sich nach Abkühlung des Speichers zwischen den beiden Behältern einstellt, wird nun wieder ausgeglichen und das Sorbat verdampft erneut. Trifft der Dampf nun auf den Absorber, wird der exotherme Hydratbildungsprozess ausgelöst. Die Verdampfungsenthalpie wird im optimalen Fall der Umgebung entnommen. In Abbildung 2.15 ist ein möglicher Versuchsaufbau eines geschlossenen Speichersystems dargestellt. Der Reaktor, welcher das Absorbermaterial enthält, ist mit dem Kühlkreislauf eines Motors verbunden, und der Sorbatbehälter kann über einen Kondensator gekühlt bzw. einen Heizstab beheizt werden.

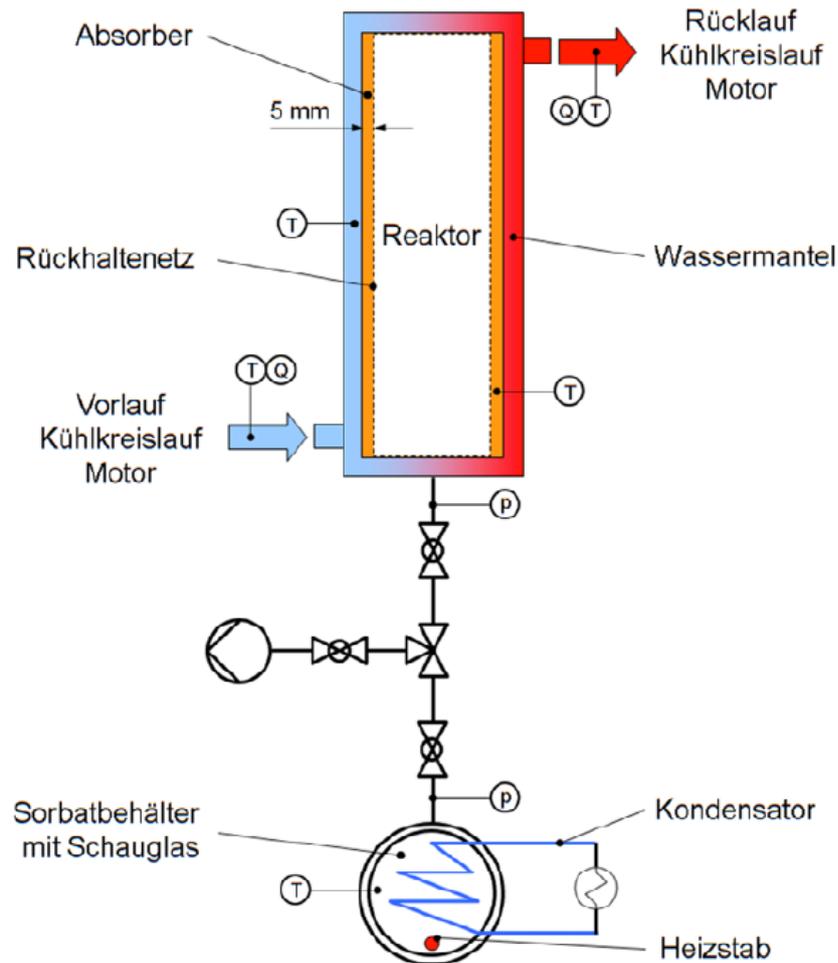


Abbildung 2.15: Schematischer Aufbau des Speichers

Bei der Auswahl der Materialien muss einerseits das Reaktionsverhalten im entsprechenden Temperaturbereich ($<100\text{ °C}$) berücksichtigt werden und andererseits die Stabilität unter den zu erwartenden Betriebsbedingungen. Die Verwendung von Wasser als Sorbat scheidet somit auf Grund dessen hohen Gefrierpunktes aus. Als Alternativen wurden verschiedene Alkohole in Betracht gezogen. Im Zuge der Voruntersuchung hat sich Methanol als brauchbarer Reaktionspartner erwiesen. Im Nachfolgenden werden die Salze Calciumchlorid und Natriumsulfid und deren Reaktionsverhalten genauer betrachtet. [45], [46]

2.2.3 System Calciumchlorid

Calciumchlorid (CaCl_2) ist ein Chlorid des Erdalkalimetalls Calcium. Tabelle 2-1 zeigt die stabilen Hydratstufen von CaCl_2 und deren physikalische Eigenschaften.

Tabelle 2-1: Physikalische Eigenschaften von Calciumchlorid

Hydratstufe	Summenformel	Molare Masse [g/mol]	Schmelzpunkt [°C]	Dichte [g/cm ³]
Anhydrat	CaCl_2	110,98	772	2,16
Monohydrat	$\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	128,99	260	2,07
Dihydrat	$\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	147,02	176	1,85
Tetrahydrat	$\text{CaCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	183,04	45,5	1,83
Hexahydrat	$\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	219,08	30	1,71

Das Temperaturniveau und die Reaktionsenthalpien verschiedener Hydratbildungsstufen sind in Tabelle 2-2 angeführt.

Tabelle 2-2: Reaktionsenthalpien der Hydratbildungsstufen Calciumchlorids [47]

Reaktionsgleichung	TR [°C]	ΔHR [kJ/mol]
$\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	200	70
$\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	175	49
$\text{CaCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}_2\text{O}$	45	118
$\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}_2\text{O}$	29	110

In den Vorfelduntersuchungen konnte Calciumchlorid erfolgreich als Speichermedium in einem Einzelreaktor mit einer Füllmenge von 180 g CaCl_2 und später im Wärmespeicher-Prototyp (966 g CaCl_2) eingesetzt werden. Es wurde die Funktion bei unterschiedlichen Ausgangstemperaturen getestet und sowohl Wasser, als auch Methanol als Sorbat verwendet. Die Leistungsdichte des Prototyp blieb jedoch hinter den theoretischen Werten zurück, was unter anderem auf die reduzierte Sorbataufnahme von lediglich 0,6 Teilen H_2O pro Teil CaCl_2 zurückzuführen ist. [2], [48]

2.2.4 System Natriumsulfid

Natriumsulfid (Na_2S) ist ein Salz des Schwefelwasserstoffs H_2S , die Materialeigenschaften sind in Tabelle 2-3 ersichtlich. [49]

Tabelle 2-3: Physikalische Eigenschaften von Natriumsulfid

Hydratstufe	Summenformel	Molare Masse [g/mol]	Schmelzpunkt [°C]	Dichte [g/cm ³]
Anhydrat	Na_2S	78,04	1176	1,86
Monohydrat	$\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$	96,06	50-90	1,58
Pentahydrat	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	168,12	100	1,42
Nonahydrat	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	240,18	59	1,43

Im Gegensatz zu Calciumchlorid, welches unabhängig von der Hydratstufe farblos ist, ändert sich das Erscheinungsbild von Natriumsulfid in Abhängigkeit der absorbierten Wassermenge. Während das Nonahydrat eine glasig-weiße Struktur besitzt, nehmen niedrigere Hydratstufen erst eine gelbe, dann eine rötliche Färbung an. Die Reaktionsenthalpien sind in Tabelle 2-4 enthalten.

Tabelle 2-4: Reaktionsenthalpien der Hydratbildungsstufen Natriumsulfids [50]

Reaktionsgleichung	TR [°C]	Δ HR [kJ/mol]
$\text{Na}_2\text{S} \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{S} + 2 \text{H}_2\text{O}$ (theoretisch)	-	148 ± 10
$\text{Na}_2\text{S} \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{S} \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O} + 1 1/2 \text{H}_2\text{O}$	$82 \pm 0,5$	94 ± 8
$\text{Na}_2\text{S} \cdot 5 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{S} \cdot 2 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{H}_2\text{O}$	72 ± 1	189 ± 8
$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{S} \cdot 5 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{H}_2\text{O}$	$32,5 \pm 1,5$	222 ± 2

Das als Nonahydrat vorliegende Natriumsulfid wurde im Versuchsreaktor in einem ersten Vorgang calciniert, wobei das Salz erhitzt wird, um eine Dehydrierung hervorzurufen. Durch den hohen Wassergehalt des Ausgangsmaterials erklärt sich die geringe Füllmenge von 83 g. Erst danach erfolgte die Absorption mit Methanol als Sorbat. Im Prototyp mit einer Füllmenge von 708 g und einem Hydratgehalt von 2,3 Teilen H_2O , konnten im Zuge der Versuche 2,2 Teile Methanol absorbiert werden. [2]

Da die Absorption über einen Zeitraum von 2000 s betrachtet wurde, ist die Auswirkung auf das reale Fahrzeugsystem, in welchem die zusätzliche Wärmemenge möglichst schnell bereitstehen sollte, ungewiss. Daher wurde eine Bewertung der aufgenommenen Leistungskurven durch eine Gesamtfahrzeugsimulation vorgesehen.

2.3 Stand der Technik

Zur Abgrenzung der Forschungsarbeit erfolgt zunächst ein Überblick über die bisherigen Entwicklungen auf dem Gebiet der Wärmespeicherung bzw. deren Einsatz in der Fahrzeugtechnik.

2.3.1 Wärmespeicherung im Kraftfahrzeug

Für die Kühlmittelerwärmung wurden schon mehrere Systeme auf Basis von sensiblen und latenten Wärmespeichermedien entwickelt und auch in Fahrzeugen verbaut. Schon im Rahmen des FVV-Projektes „Abgaswärmespeicher“ wurde ein entsprechender sensibler Wärmespeicher mit einer Vakuumsuperisolierung aufgebaut. Die Speicherung erfolgt über einen Druckbehälter, welcher Wasser mit einer Temperatur bis zu 200 °C aufnehmen kann [51]. Mit dem Ziel einen vergleichbaren Speicher ohne komplexe Isolierungsmaßnahmen zu entwickeln, entstand bei der Firma Behr der bereits erwähnte Enthalpiespeicher [29]. Dieser befindet sich bereits in der Serienreife und vergleichbare Systeme sind in aktuelle Fahrzeugkonzepte integriert [52]. Bezüglich der Speicherung von latenter Wärme wurde bereits von BMW ein Speicher bis zur Serienreife entwickelt und in Fahrzeugen der Mittelklasse eingesetzt. Das System wurde jedoch nur zur Unterstützung der Kabinenbeheizung bzw. der Scheibenentfrostung eingesetzt. [53], [54]

2.3.2 Chemische Wärmespeicherung

Chemische Wärmespeicher wurden bisher hauptsächlich in der Klimatechnik eingesetzt. So bestehen bereits Systeme, welche durch physikalische Adsorption einen Klimakreislauf betreiben. Es finden Silikagel [55] als auch verschiedene Zeolithe Verwendung [56]. Ein Teil der Forschungsarbeit auf dem Gebiet der chemischen Absorptionsprozesse konzentriert sich auf Lithiumbromid als Absorbermaterial, welches einerseits zum Betrieb eines entsprechenden Klimaprozesses, aber auch direkt zur Kabinenaufheizung eingesetzt werden kann [57], [58]. Ein Speichersystem auf Basis von Natriumsulfid wurde im Rahmen einer Wärmepumpe von De Beijer aufgebaut [59]. Das Prinzip wurde von De Boer weiterentwickelt. In Abbildung 2.16 ist ein Speichermodul dargestellt [60]. Die Anwendung beschränkt sich jedoch auf den Aufbau einer Wärmepumpe zur Kühlung.

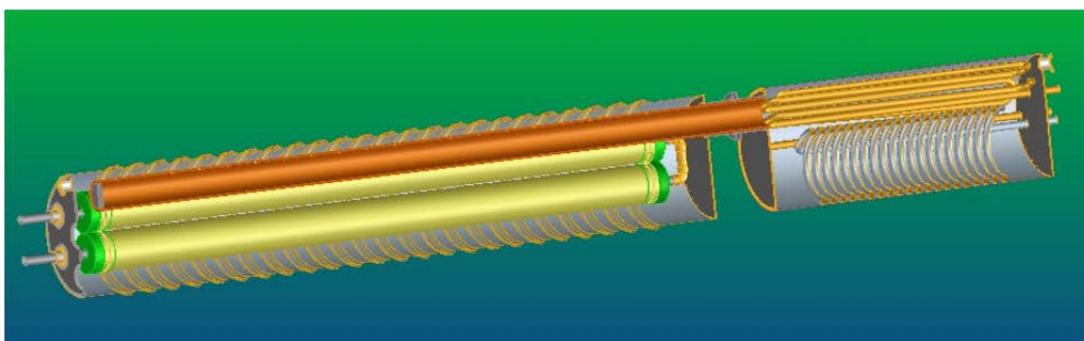


Abbildung 2.16: Schnittansicht eines Speicher-Moduls [60]

Neben Salzhydraten werden auch Metallhydroxide für die Fahrzeuganwendung erforscht [61]. Das Temperaturniveau zur Beladung des Speichersystems liegt jedoch über 200 °C, daher ist eine Beladung über den Kühlmittelkreislauf ausgeschlossen. Eine weitere Anwendungsmöglichkeit von Metallhydroxiden neben der Wärmespeicherung, ist deren Fähigkeit zur Speicherung von Wasserstoff [62].

Die vorliegende Arbeit konzentriert sich im Gegensatz zu den erwähnten Entwicklungen auf die Be- und Entladung des Speichers über den Kühlmittelkreislauf. Ausgangslage ist der am Institut für Fahrzeugantriebe und Automobiltechnik aufgebaute Wärmespeicherprototyp, welcher in Abbildung 2.17 dargestellt ist. Es kommen dabei die Salzhydrate der Salze Natriumsulfid und Calciumchlorid zur Anwendung. [2]

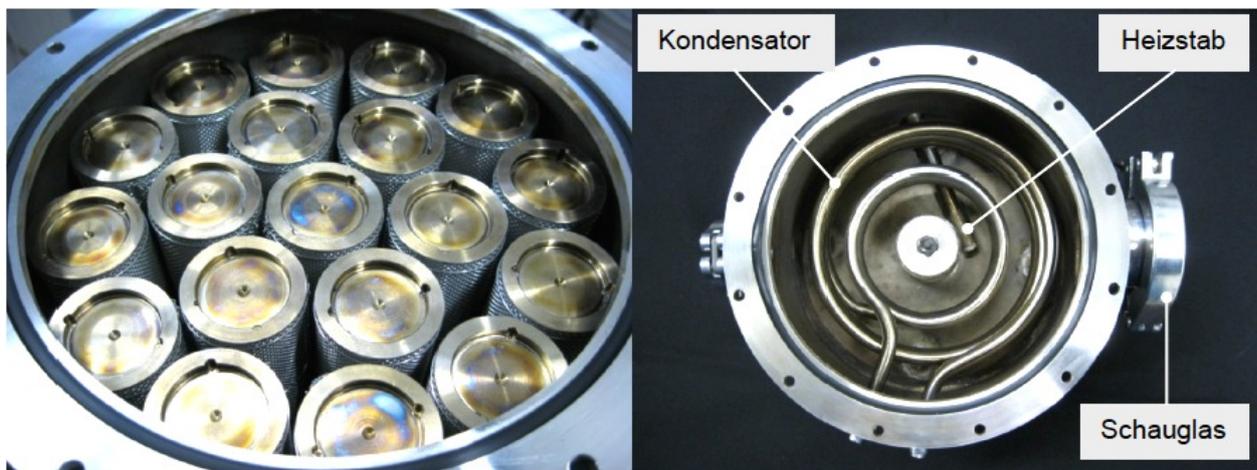


Abbildung 2.17: Behälter mit Einzelreaktoren (links) und Sorbatbehälter (rechts) des Sorptionsspeicher-Prototyps [2]

3 Simulativer Vergleich verschiedener Thermomanagement-Maßnahmen

Um die Ergebnisse des Prototyps im Vergleich mit anderen Thermomanagement-Maßnahmen zu beurteilen, wird ein Simulationsmodell basierend auf einem Fahrzeug der Kompaktwagenklasse aufgebaut. Tabelle 3-1 zeigt die ausgewählten Maßnahmen und deren Varianten.

Tabelle 3-1: Thermomanagement-Maßnahmen

PTC-Zuheizer	luftseitig	400 W
		1000 W
	wasserseitig	400 W
		1000 W
Thermoelektrischer Generator		
Variation	reduziert auf 10 %	
Kühlmittel-Volumenstrom	reduziert auf 50 %	
	stillstehend	
Abgas-Wärmetauscher		
Enthalpiespeicher (2,5 l)		
Chemischer Speicher	Prototyp (aktuell)	
	Grenzpotenzial H ₂ O	
	Grenzpotenzial CH ₃ OH	

3.1 Simulationsgrundlagen

Als Simulationsumgebung kommt das Softwarepaket GT-Suite von Gamma Technologies zum Einsatz.

3.1.1 Simulationsumgebung

GT-Suite ist eine plattformübergreifende Simulationssoftware, welche speziell für die Anforderungen der Fahrzeugindustrie entwickelt wurde und die meisten automobilen Anwendungsgebiete abdeckt. Neben der Simulation des Antriebsstranges können auch thermodynamische, strömungsmechanische und einfache chemische Aufgabenstellungen, wie etwa die Abgasnachbehandlung, berechnet werden. Das Kernstück bildet dabei die umfangreiche Motorsimulationssoftware GT-Power, welche die Prozessrechnung in unterschiedlichen Detaillierungsgraden ermöglicht.

3.1.2 Simulationsmodell

Bei dem verwendeten Simulationsmodell handelt es sich um ein Gesamtfahrzeugmodell für die transiente Längsdynamiksimulation, in welches ein kennfeldbasiertes Motormodell integriert ist. Abbildung 3.1 zeigt die einzelnen Teilsysteme des Simulationsmodells und ihre Schnittstellen.

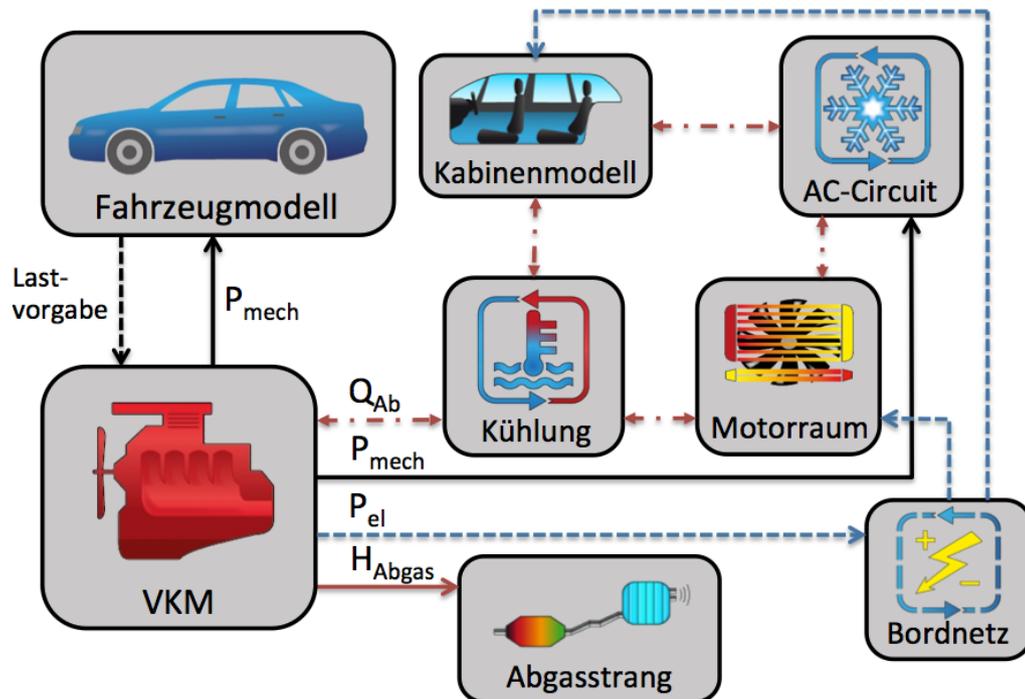


Abbildung 3.1: Teilsysteme des Simulationsmodells

Der Antriebsstrang besteht dabei aus dem Fahrzeugmodell und der Modellierung der Verbrennungskraftmaschine. Letztere erhält vom Fahrzeugmodell eine Lastvorgabe in Form der Gaspedalstellung und gibt die mechanische Leistung an dieses zurück. Die Nebenaggregate werden durch die mechanische Leistung des Klimakompressors und die elektrische Leistung, welche der Generator zu Verfügung stellen muss, dargestellt. Die Antriebsleistung des Fahrzeuges und die der Nebenaggregate ergeben den Lastpunkt des Motors, welcher wiederum die Motorabwärme und die Abgasenthalpie bestimmt. Die Modellierung des Kühlsystems, der Fahrzeugkabine und des Abgasstrangs vervollständigen das Gesamtfahrzeugmodell und ermöglichen die Einbindung der einzelnen Thermomanagement-Maßnahmen. Zur korrekten Simulation müssen auch die Strömungsverhältnisse im Motorraum und der Klimakreislauf berücksichtigt werden. Ein Modell des Bordnetzes ist für die Aufsummierung der einzelnen elektrischen Verbraucher notwendig.

Um die Temperaturverhältnisse im Betrieb und die verschiedenen Wärmeströme in der Simulation korrekt abbilden zu können, ist ein entsprechender Aufbau des Antriebsstranges, die thermische Modellierung und die anschließende Validierung des Gesamtfahrzeugmodelles von großer Bedeutung.

Antriebsstrang

Der Antriebsstrang ist unterteilt in das Motormodell und das Fahrzeugmodell. In letzterem sind alle mechanischen Komponenten (Kupplung, Getriebe, Differenzial, Karosserie und Radaufhängung bzw. deren Verbindung mit der Umwelt) abgebildet. Hier sind sämtliche Fahrzeugdaten hinterlegt, um während der Simulation den Fahrwiderstand des Fahrzeuges berechnen zu können. Der Antriebsstrang des verwendeten Fahrzeugmodells basiert auf einem Fahrzeug der Kompaktklasse mit den in Tabelle 3-2 ersichtlichen Daten.

Tabelle 3-2: Fahrzeugdaten

Fahrzeuggewicht	1220 kg	Getriebe	5-Gang, Handsch.
Motorbauform	R4 DOHC	Volumen	1364 cm ³
Leistung	66 kW / 5600 min ⁻¹	Drehmoment	125 Nm / 4000 min ⁻¹
Verbrauch NEDC	6,2 l / 100 km	Höchstgeschw.	178 km/h
Beschl. 0-100 km/h	13,7 s	-	-

Im Fahrzeugmodell ist auch die Simulierung des Fahrzeuglenkers enthalten. Es handelt sich dabei um einen Regler, welcher die gewünschte mit der aktuellen Geschwindigkeit vergleicht und die entsprechenden Regelgrößen anpasst. An das Motormodell, welches auf Messdaten aus der Motorindizierung zurückgreift, wird die Gaspedalstellung weitergegeben. Zur Ermittlung der Lastparameter und der Verlustleistungen sind im Template der Verbrennungsmaschine folgende Kennfelder hinterlegt:

- Reibmitteldruck $p_r(n, p_e)$
- Kraftstoffverbrauch $m_B(n, p_i)$
- Abgasenthalpie $H_{Abgas}(n, p_i)$
- Abzuführende Wärme $Q(n, p_i)$

Die Verknüpfung der Kennfelder ist in Abbildung 3.2 dargestellt.

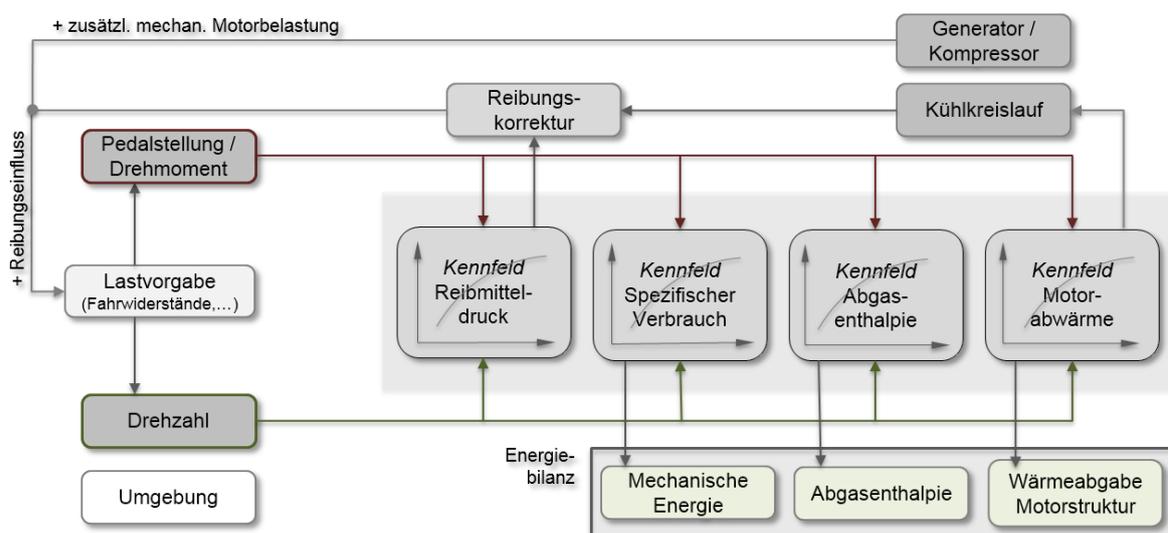


Abbildung 3.2: Aufbau der Motormodellierung

Das Motormodell ist über die Kurbelwelle mit dem restlichen Antriebsstrang verbunden, die Drehzahl ist somit vom aktuellen Fahrzustand vorgegeben. Um den effektiven Mitteldruck, welcher proportional zum Drehmoment ist, für den aktuellen Lastpunkt bestimmen zu können, wird die Leistung an der Antriebswelle mit der Leistung der Nebenaggregate kombiniert. Der indizierte Mitteldruck ergibt sich durch die Beaufschlagung des effektiven Mitteldrucks mit dem Reibmitteldruck über das entsprechende Kennfeld.

Zur Berücksichtigung der erhöhten internen Verluste bei niedrigen Temperaturen ist das Motormodell mit einer Modellierung des Kühlkreislaufes gekoppelt. So erfolgt eine Korrektur des Reibmitteldruckes um einen temperatur- und drehzahlabhängigen absoluten Wert, siehe Abbildung 3.3.

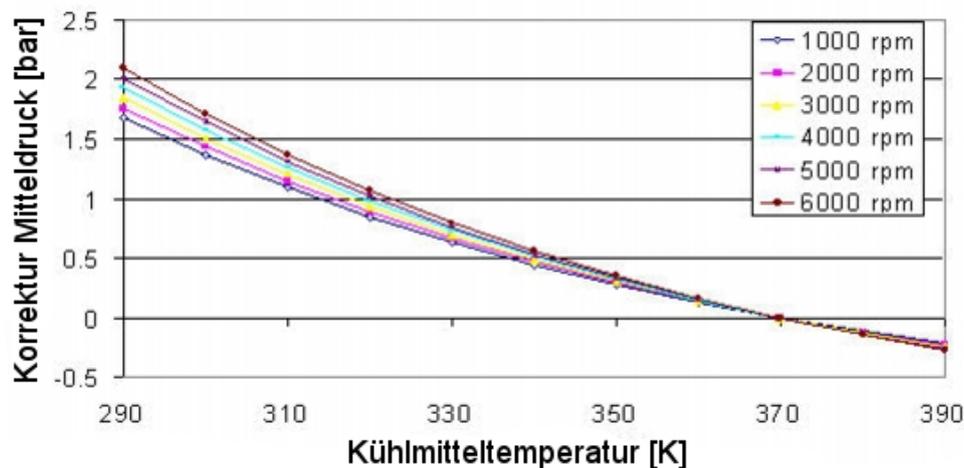


Abbildung 3.3: GT-Suite Reibungskorrektur

Zur Anpassung an die Messwerte und zur Berücksichtigung von temperaturabhängigen Applikationsmaßnahmen, welche in der Modellierung nicht abgebildet sind, wird die hinterlegte Charakteristik über einen kalibrierten Faktor erweitert. Die Verbrauchsdifferenz zwischen einem Warm- und einem Kaltstart stimmt somit in der Simulation noch genauer mit den realen Werten überein.

Des Weiteren sind im Motormodell die Kennfelder für den spezifischen Verbrauch, die Abgasenthalpie und die Motorabwärme hinterlegt. Es lässt sich somit eine Energiebilanz erstellen, welche für die thermische Modellierung der Komponenten benötigt wird.

Thermische Modellierung

Grundlage für die thermische Modellierung des Fahrzeuges ist die Motorstruktur und der angeschlossene Kühlkreislauf. Hier wird die Motorabwärme des Verbrennungsprozesses eingebracht. Der Kühlkreislauf ist entsprechend dem realen System abgebildet und beinhaltet neben einer motordrehzahlabhängigen Pumpe auch den Heizungswärmetauscher und den Fahrzeugkühler. Ebenfalls wurde der Ölkreislauf integriert, welcher jedoch für die nachfolgenden Untersuchungen von geringerer Bedeutung ist.

Die Einbringung der Motorabwärme erfolgt im Simulationsmodell über ein spezielles 5-Massen-Motor-Modell, welches die thermische Modellierung der Motorstruktur mit einer ausreichenden Genauigkeit ermöglicht. Es wird sowohl der Wärmeübergang zwischen den Fluiden (Kühlmittel und Motoröl) und der Motorstruktur, als auch der Wärmeaustausch mit der Umgebung berücksichtigt. Die Wärmeenergie aus der Motorprozesssimulation wird auf den Öl- und Kühlkreislauf aufgeteilt und in der entsprechenden inneren thermischen Masse eingebracht. Diese stellt alle Motorkomponenten dar, welche in direktem Kontakt mit dem Brennraum stehen und der größten thermischen Belastung ausgesetzt sind. Von dort erfolgt der Wärmeübergang zu den Fluidströmen und in weiterer Folge zu den äußeren Massen. Diese stellen alle Teile der Motorstruktur dar, welche in erster Linie mit der Umgebung und den Betriebsflüssigkeiten in Kontakt stehen. Es ist zu beachten, dass die Anordnung und die Verteilung der Motorgesamtmasse auf die einzelnen Komponenten der Modellierung nicht der Realität entspricht, sondern darauf abgestimmt ist, das Aufheizverhalten der Motorstruktur und der Fluidströme ohne den Einsatz von rechenintensiven dreidimensionalen Simulationswerkzeugen an gemessene Werte anzupassen.

Um auch die Komfortbedingungen im Fahrzeug abbilden zu können, wird ein Modell für die Fahrerkabine in die Fahrzeugsimulation integriert. In Abhängigkeit von der eingestellten Umgebungstemperatur kann die Kabine über den Heizungswärmetauscher geheizt oder über den Klimakreislauf gekühlt werden. Letzterer ist als thermodynamischer Kreisprozess abgebildet und kann je nach Bedarf über die Einkupplung des Klimakompressors gesteuert werden. Um den Wärmeübergang zwischen dem Kondensator und dem Fahrzeugkühler bestimmen zu können, werden ebenfalls die Strömungsverhältnisse im Motorraum simuliert.

Die einzelnen Leistungen der elektrischen Verbraucher werden in der Modellierung des Bordnetzes zusammengeführt, um sie anschließend – unter Berücksichtigung des Wirkungsgradkennfeldes des Generators – an den Verbrennungsmotor weiterzugeben.

Validierung

Die Validierung des Fahrzeugmodells erfolgt anhand auf dem Motorenprüfstand gemessener Werte. Einerseits wird das Aufheizverhalten der Kühlmittel- und der Öltemperatur an die aufgenommenen Verläufe angepasst. Andererseits wird der Kraftstoffverbrauch in verschiedenen Fahrzyklen mit den Messwerten verglichen. Abbildung 3.4 zeigt den Temperaturverlauf des Kühlmittels in der Messung und in der Simulation.

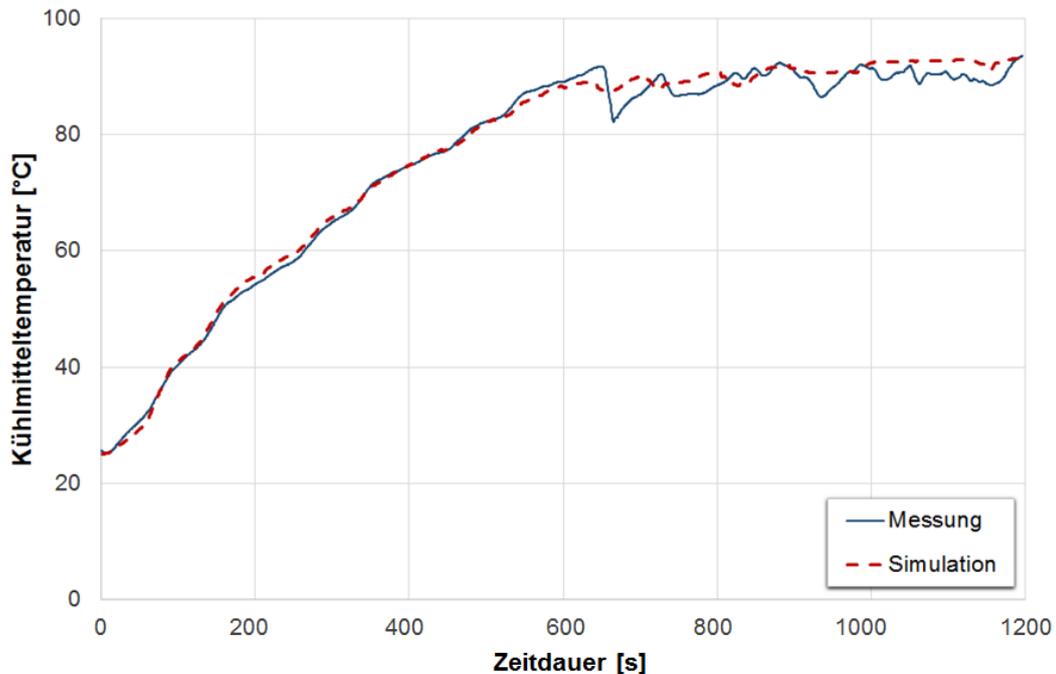


Abbildung 3.4: Validierung des Aufheizverhaltens im NEDC

Auf dem Motorprüfstand wurde ein Verbrauchsunterschied im NEDC zwischen dem betriebswarmen Motor und dem kalten Motor bei einer Starttemperatur von 28 °C von 5,38 % gemessen. In der Simulation ergaben die gleichen Ausgangswerte eine Differenz von 5,22 %. Damit konnte eine hinreichende Genauigkeit des Modells für die Durchführung der weiteren Simulationen bestätigt werden.

3.2 Simulationsdurchführung

Zur Durchführung der Vergleichssimulationen erfolgt zunächst eine Integration der entsprechenden Thermomanagement-Maßnahmen.

3.2.1 Integration der Maßnahmen

Im nachfolgenden Kapitel wird die Integration der einzelnen Thermomanagement-Technologien in das Gesamtfahrzeugmodell beschrieben. Alle Maßnahmen wurden so modelliert, dass sie ohne Veränderung der Modelldatei einzeln aktiviert und teilweise auch kombiniert werden können.

PTC-Elemente

Im Fall der PTC-Elemente ergeben sich zwei Einbauvarianten. In Variante 1 dient das Heizelement zur Erwärmung des Kühlmittels und befindet sich im Kühlmittelkreislauf zwischen Kabinenwärmetauscher und Verbrennungsmotor. In der zweiten Variante wird direkt die Kabinenluft erwärmt, eine Beeinflussung des Kühlmittelkreislaufes findet hierbei nicht statt, siehe Abbildung 3.5.

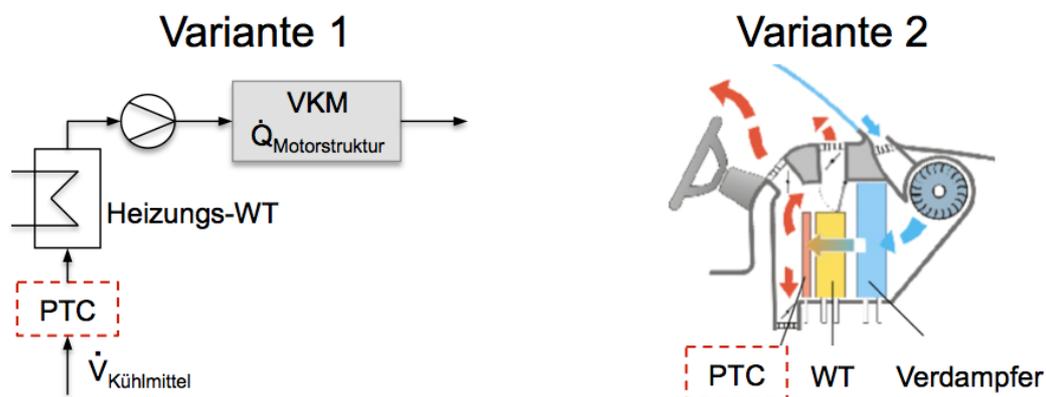


Abbildung 3.5: Einbauvarianten PTC

Der Aufbau der Modellierung ist in beiden Anwendungsvarianten ident. Über eine thermische Masse, welche nominell der Masse und den Werkstoffeigenschaften des Bauteils entspricht, erfolgt eine eindimensionale Berechnung der Wechselwirkung zwischen dem Heizelement und dem Fluid (Kühlmittel bzw. Kabinenluft). Zur Bestimmung des Wärmeübergangs und der Konvektion ist die thermische Masse mit einem Rohrsystem verbunden und ersetzt die Berechnung der Wärmeübertragung mit der Umgebung.

Grundlage für die eingebrachte Wärmemenge ist die Nennleistung und eine Kennlinie. Mit steigender Temperatur wird die Leistung reduziert, was der realen Charakteristik eines PTC-Elements entspricht. Die Steuerung erfolgt mit Hilfe einer Hysterese, welche das Heizelement ab dem Erreichen einer bestimmten Temperatur (z.B. Kühlmitteltemperatur von 90 °C) deaktiviert. Zusätzlich wird die Nominalleistung unter Berücksichtigung eines Wirkungsgrades an die Berechnung des Leistungsbedarfes des Bordgenerators weitergeleitet.

Abbildung 3.6 zeigt das Funktionsprinzip der Modellierung.

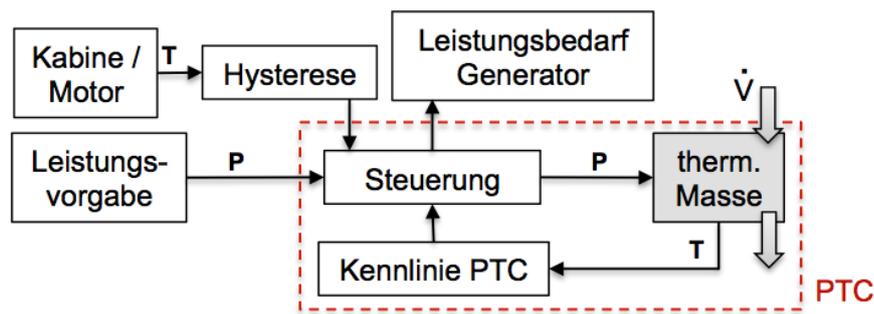


Abbildung 3.6: Funktionsprinzip PTC-Heizsystem

Für die Simulation sind Leistungsstufen von 400 W und 1000 W vorgesehen. Es können beide Varianten kombiniert werden, jedoch ist dabei die Leistungsgrenze des Bordgenerators für ein Fahrzeug dieser Klasse zu berücksichtigen.

Thermoelektrischer Generator

Die Modellierung des thermoelektrischen Generators (TEG) verbindet den Kühlkreislauf mit dem Abgasstrang. Dabei sind entsprechende Elemente für den Wärmeübergang in beiden Teilsystemen integriert. Im Kühlmittelkreislauf sitzt dieses Element noch vor dem Thermostat. So ist einerseits eine positive Beeinflussung des Aufheizverhaltens, andererseits eine anschließende Kühlung möglich. Im Abgasstrang befindet sich der TEG nach dem Katalysator. In beiden Fällen ist eine Überbrückung – und damit eine Deaktivierung des TEG – möglich, siehe Abbildung 3.7.

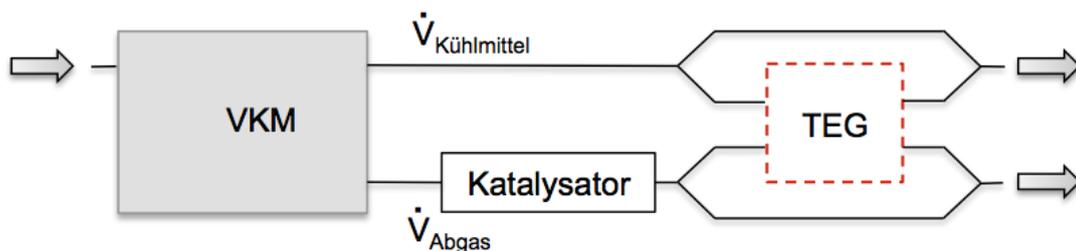


Abbildung 3.7: Einbaulage TEG

Abbildung 3.8 zeigt die Verbindung des Abgasstromes mit der heißen, und die des Kühlmittelstromes mit der kalten Seite des Generators. Über die Temperaturdifferenz wird die Seebeck-Spannung bzw. der thermische und der elektrische Widerstand berechnet. In weiterer Folge ergibt sich der Wärmestrom zwischen beiden Seiten und die gewonnene elektrische Leistung. Letztere wird in das Bordnetz eingespeist und reduziert somit die Leistungsanforderung an die Lichtmaschine.

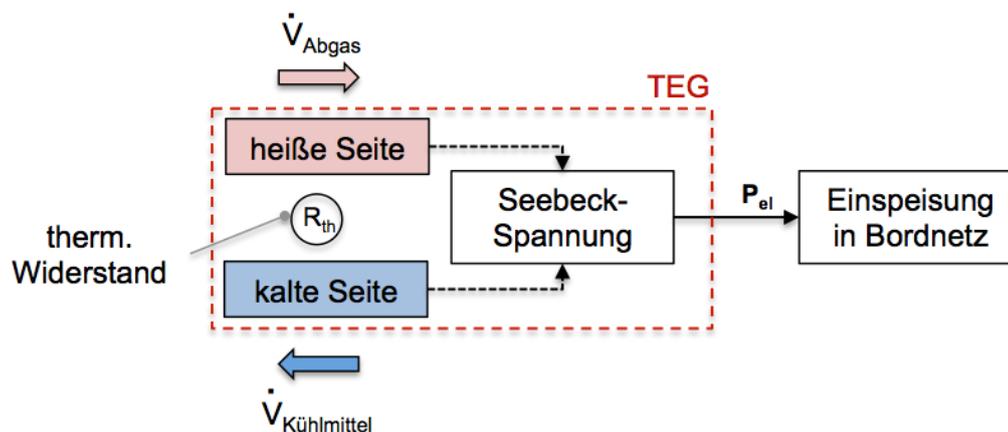


Abbildung 3.8: Funktionsprinzip TEG

Der Betrieb des thermoelektrischen Generators über einen eigenen Kühlkreislauf wurde als zusätzliche Funktionsvariante integriert. Dabei wird von einer konstanten Temperatur der kalten Seite des thermoelektrischen Elements ausgegangen und eine Beeinflussung der Motorkühlung somit vermieden.

Regulierung des Kühlmittel-Volumenstromes

Um den Kühlmittelstrom in der Simulation zu reduzieren, wird die Drehzahl der Kühlmittelpumpe angepasst. Die Reduktion erfolgt über einen prozentualen Wert. In der Berechnung sind Stufen mit 50 % und 10 % des ursprünglichen Massenstromes vorgesehen. Die Deaktivierung dieser Maßnahme erfolgt ab Erreichen einer einstellbaren Kühlmitteltemperatur. Für die Berechnung wurde diese mit 60 °C und 90 °C angenommen.

Der komplette Stillstand des Kühlmittelstromes wird als zusätzliche Variante zur Bestimmung des Grenzpotenzials der Reduktion integriert. Bei Aktivierung wird lediglich die im Verbrennungsmotor enthaltene Kühlmittelmenge von 1,6 l erwärmt. Eine Deaktivierungsstrategie mit schrittweiser Anhebung der Pumpendrehzahl verhindert die Abkühlung des Motorblockes durch das ausgekühlte Wasser im Kühlkreislauf.

Bei der Integration der Kühlmittelstromreduktion wurde auch die Abnahme der mechanischen Pumpenleistung berücksichtigt. So ist ein Vergleich zu Systemen mit elektrischer Kühlmittelpumpe möglich.

Abgaswärmetauscher

Die Nutzung der Abgasenergie zur Erwärmung des Kühlmittels erfolgt durch einen Wärmetauscher, welcher Abgas- und Kühlmittelstrom verbindet. Im Abgassystem befindet sich dieser hinter dem Katalysator, im Kühlsystem parallel zum Fahrzeugkühler. Somit ist es möglich – in Abhängigkeit von der Temperatur – das Kühlmittel zu erwärmen, zu kühlen oder beide Maßnahmen zu überbrücken. Abbildung 3.9 zeigt das Funktionsprinzip der Abgaswärmenutzung.

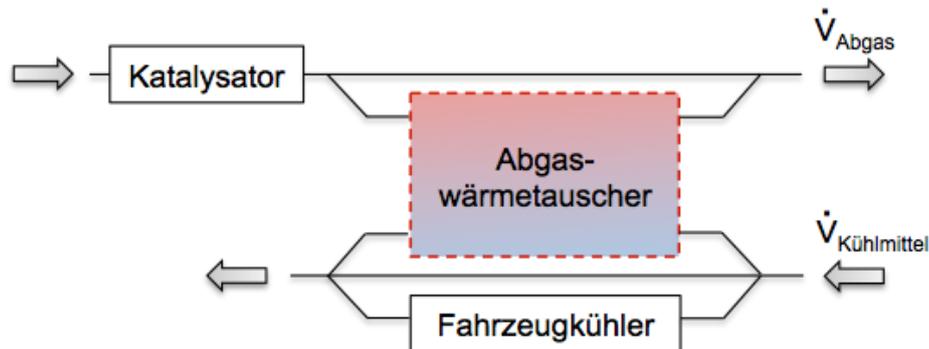


Abbildung 3.9: Einbausituation Abgaswärmetauscher

Sensibler Speicher

Wie in der Realität wird im Enthalpiespeicher auch in der Simulation die Energie über die Wärmekapazität des Kühlmittels gespeichert. Dabei wird der Speicher über ein Rohrsystem mit einem Fassungsvermögen von 2.5 l modelliert. Das System wurde parallel zum restlichen Kühlkreislauf vor der Verbrennungskraftmaschine integriert und wird bei Bedarf aktiviert, siehe Abbildung 3.10.

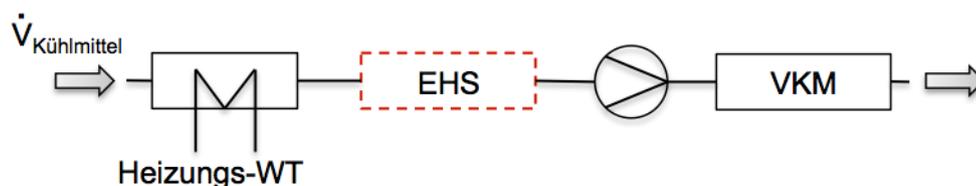


Abbildung 3.10: Einbaulage EHS

Dem System wird ein Temperaturniveau von 85 °C zu Beginn der Simulation vorgegeben. Innerhalb des Speichers findet hierbei kein Wärmeübergang mit der Umgebung statt. Bei Aktivierung nach dem Start des Fahrzeuges fließt der Kühlmittelstrom für einen vorgegebenen Zeitraum (bis zur Entleerung) durch den Wärmespeicher, dabei wird der Speicher komplett entladen. Die Beladung erfolgt erst ab Erreichen einer bestimmten Kühlmitteltemperatur und nach Ablauf einer Zeitspanne, welche abgewartet wird, damit das gesamte Kühlsystem die Betriebstemperatur erreichen kann. Da sich im Speicher noch kaltes Kühlmittel vom Aktivierungsvorgang befindet, wird das System schrittweise beladen, siehe Abbildung 3.11.

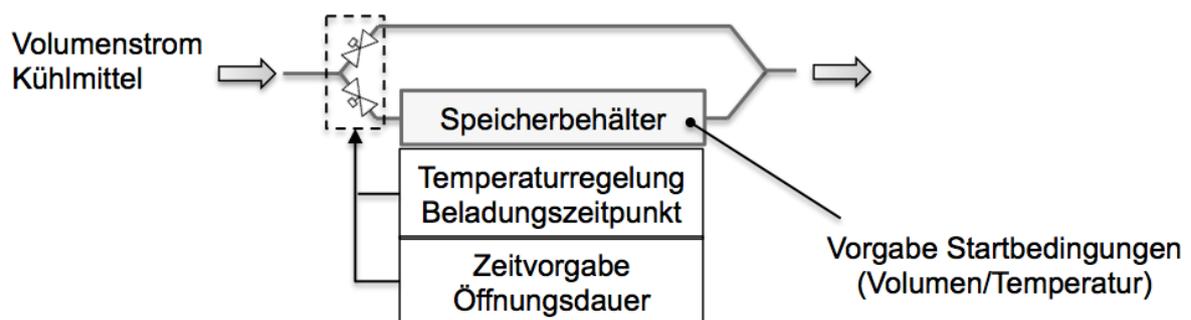


Abbildung 3.11: Steuerung Speicherbehälter

Chemischer Speicher

Der chemische Wärmespeicher befindet sich an der gleichen Position wie der Enthalpiespeicher – im Kühlmittelkreislauf vor dem Verbrennungsmotor. Der Wärmeintrag erfolgt jedoch anhand eines transienten Entladeprofils, welches der Freisetzung der Wärmeenergie durch die chemischen Reaktionen entspricht. Es kommt die Entladecharakteristik des Speicher-Prototyp zur Anwendung, diese ist in Abbildung 3.12 dargestellt und stellt reale Messwerte dar.

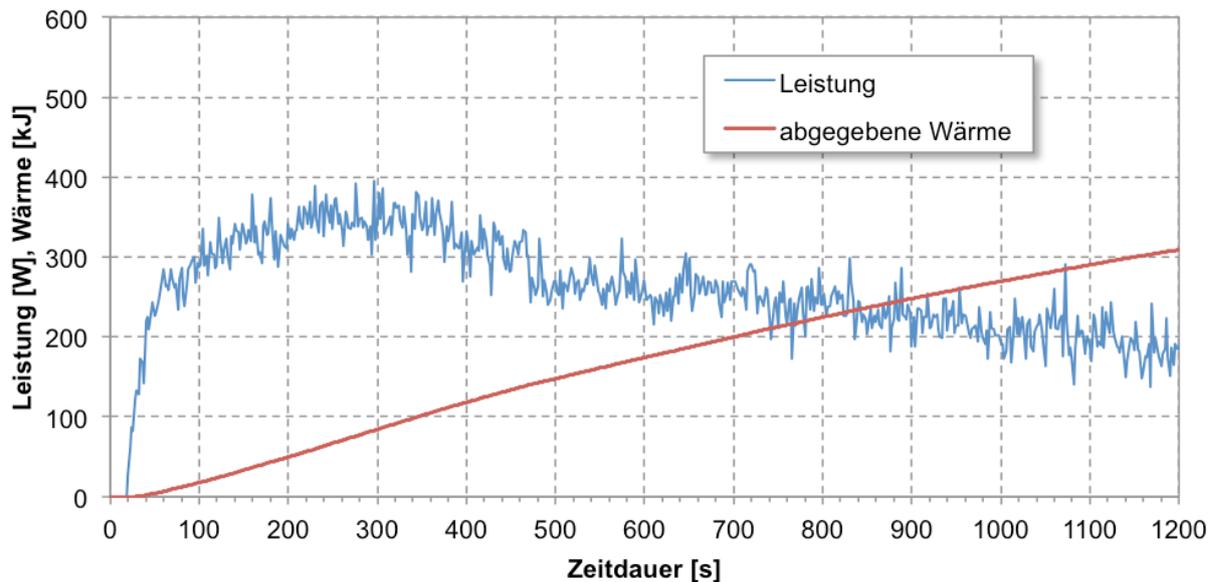


Abbildung 3.12: Entladecharakteristik des Speicherprototyp [2]

Zusätzlich wurde das Grenzpotenzial des Speichers berechnet, es ergibt sich aus der theoretischen Reaktionsenthalpie der Hydratation. Dabei wird von einer Hydratation von 2 auf 5 Teile ausgegangen, bei Wasser als Sorbat ergibt sich somit eine Reaktionsenthalpie von 176 ± 12 kJ/mol und bei Methanol ~ 150 kJ/mol. Die Absorbermasse im Speicher beträgt dabei 1 kg. Es wird von einer kompletten Entladung über die Dauer von 1200 s ausgegangen, was in etwa der Dauer des NEDC entspricht. Angelehnt an den Verlauf der Messungen wurden zwei Entladeprofile erstellt, welche in Abbildung 3.13 dargestellt sind.

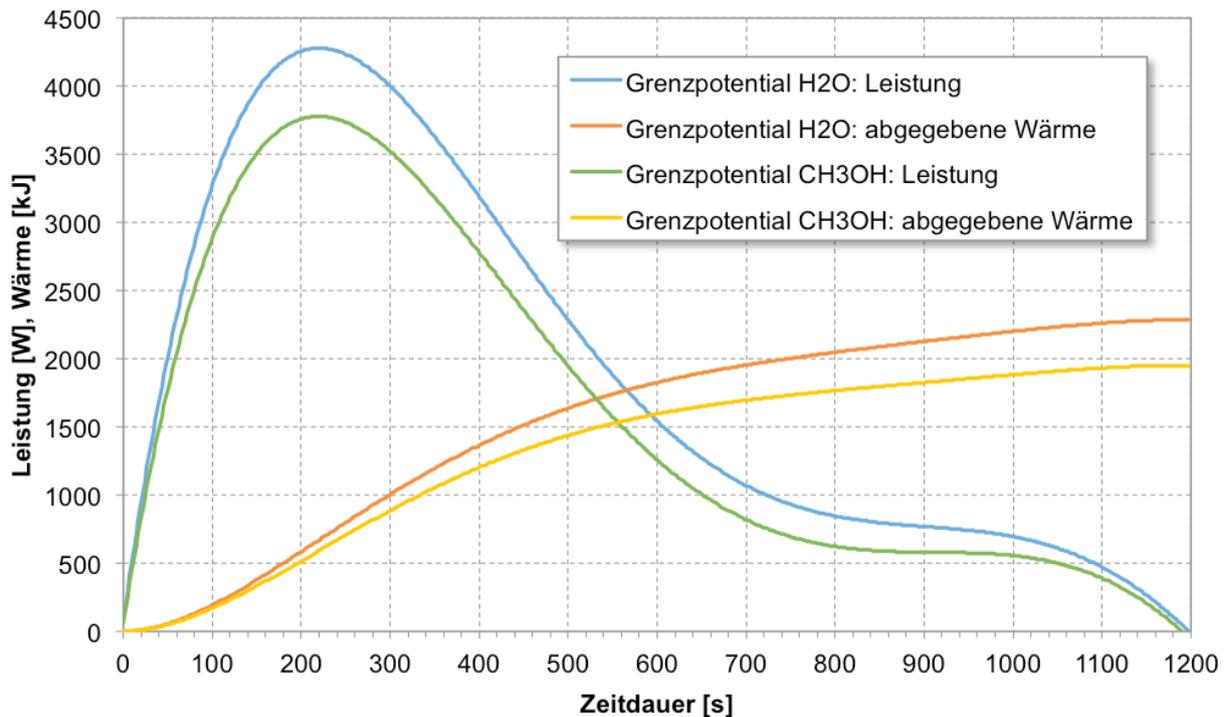


Abbildung 3.13: Entladecharakteristik des Grenzpotentials des Wärmespeichers mit 1 kg Na₂S

Es ergibt sich eine Speicherenergie von ca. 635 Wh bzw. 2286 kJ bei Wasser als Sorbat und ca. 542 Wh bzw. 1951 kJ bei Methanol. Es ist anzumerken, dass die angenommene Entladeleistung hierbei eine entsprechende Vereinfachung darstellt, welche veränderliche Randbedingungen – wie etwa die Kühlmitteltemperatur – nicht berücksichtigt.

In der Simulation erfolgt die Energiefreisetzung über eine thermische Masse, welche die Struktur des Wärmespeichers darstellt. Die Wärmeenergie wird im Inneren dieser Masse eingebracht und über einen entsprechenden Wärmeübergang an das Kühlmittel abgegeben. Die Entladung erfolgt so lange, bis die Energiefreisetzung abgeschlossen ist, danach wird der Speicher vom Kühlkreislauf getrennt.

In weiterer Folge ist es möglich, das Wärmespeichermodell über eine Beladecharakteristik - welche abhängig von der Kühlmitteltemperatur eine Umsetzrate vorgibt – wieder zu beladen. Der Speicher wird so lange beladen, bis die ursprüngliche Ausgangsleistung – abzüglich einer Wirkungsgradkorrektur – erreicht wurde.

3.2.2 Ablauf der Vergleichssimulation

Die Thermomanagement-Maßnahmen werden auf der Basis eines Fahrzyklus verglichen. Dafür werden die Fahrzyklen NEDC und WLTC herangezogen. [1]

Der NEDC (New European Driving Cycle) oder auch NEFZ (Neuer Europäischer Fahrzyklus) ist seit 1970 die Grundlage für gesetzliche Emissionsbestimmungen im Rahmen der EU. Der in Abbildung 3.14 dargestellte Fahrzyklus besteht aus vier gleichen Stadtphasen und einer Überlandphase mit einer maximalen Geschwindigkeit von 120 km/h. Die Gesamtdauer beträgt 1180 s und es werden ca. 11 km zurückgelegt.

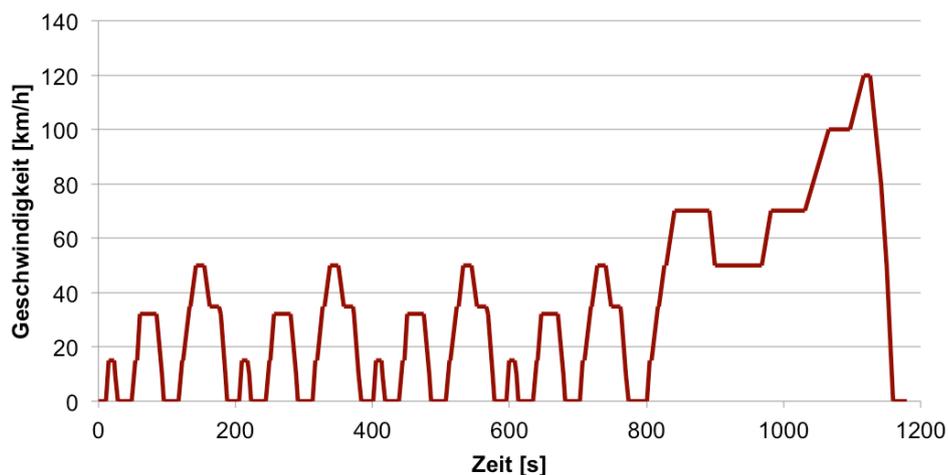


Abbildung 3.14: NEDC

Der WLTC (Worldwide harmonized Light Vehicles Test Cycle) soll in Zukunft den NEDC als Grundlage ablösen. Er wurde in Anlehnung an reale Fahrprofile erstellt und besteht aus vier unterschiedlichen Phasen, welche jeweils einen anderen Geschwindigkeitsbereich abdecken. In Abhängigkeit von dem getesteten Fahrzeug und dessen Einsatzzweck wird nur ein Teil oder der komplette Fahrzyklus durchlaufen. Der für europäische Standard-PKW verwendete WLTC(class 3) deckt den kompletten Zyklus ab und dauert 1800 s. Es wird eine Strecke von 23,262 km zurückgelegt und eine maximale Geschwindigkeit von 131,3 km/h erreicht, siehe Abbildung 3.15.

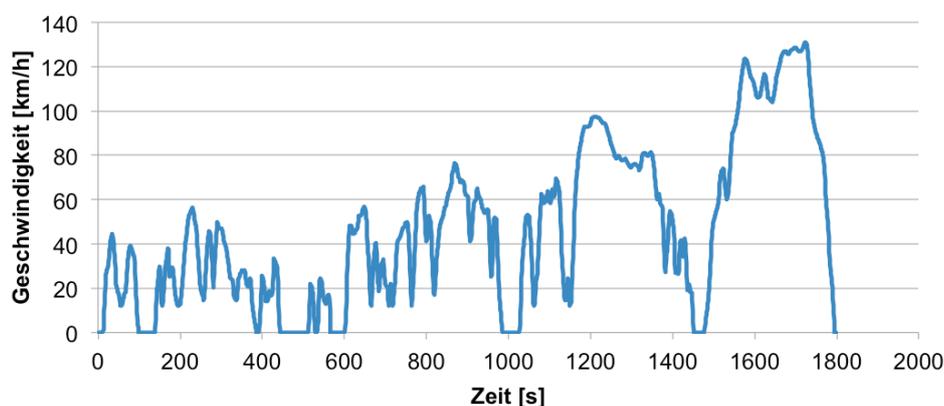


Abbildung 3.15: WLTC(class 3)

Da für die Bestimmung des Normverbrauches Umgebungstemperaturen zwischen 20 °C und 30 °C vorgesehen sind, wird für die Simulation eine Außentemperatur von 28 °C festgelegt. Das Heizen und Kühlen der Fahrzeugkabine wird hierbei nicht berücksichtigt.

Um die Wirksamkeit der einzelnen Maßnahmen unter heißen und kalten Außentemperaturen und deren Auswirkung auf die Fahrzeugklimatisierung und damit den Kabinenkomfort beurteilen zu können, werden beide Fahrzyklen auch bei -7 °C und 35 °C Außentemperatur simuliert. Zusätzlich wird zur Komfortbewertung die Standardaufheizung nach VDA 220 herangezogen. [63]

Die Standardaufheizung nach VDA 220 geht von einer konstanten Geschwindigkeit von 50 km/h bei einer Außentemperatur von -20 °C aus. Für 1800 s wird das Aufheizverhalten des Fahrzeuges untersucht und für weitere 900 s der Abkühlvorgang bei Fahrzeugstillstand. Während bei den Fahrzyklen neben dem Kabinenkomfort auch der Kraftstoffverbrauch beurteilt wird, ist bei Standardaufheizung nur die Kabinentemperatur bzw. die Dauer bis zum Erreichen der gewünschten Temperatur ausschlaggebend. Daher werden nur die für den Komfort relevanten Thermomanagement-Maßnahmen simuliert.

In Tabelle 3-3 ist eine Übersicht über die durchgeführten Simulationsrechnungen dargestellt.

Tabelle 3-3: Übersicht - Varianten der durchgeführten Simulationsrechnungen

			Neuer Europäischer Fahrzyklus			Worldwide Harmonized Light Vehicles Test Cycle, Class 3			Standard-Aufheizung
			28 °C	-7 °C	35 °C	28 °C	-7 °C	35 °C	-20 °C
Basis			x	x	x	x	x	x	
PTC-Zuheizer	luftseitig	400 W	-	x	-	-	x	-	x
		1000 W	-	x	-	-	x	-	x
	wasserseitig	400 W	-	x	-	-	x	-	x
		1000 W	-	x	-	-	x	-	x
Thermoelektrischer Generator			x	-	-	x	-	-	
Variation Kühlmittel-Volumenstrom	reduziert auf 10 %		x	-	-	x	-	-	-
	reduziert auf 50 %		x	-	-	x	-	-	-
	stillstehend		x	-	-	x	-	-	-
Abgas-Wärmetauscher			x	x	-	x	x	-	x
Enthalpiespeicher (2,5 l)			x	x	-	x	x	-	x
Chemischer Speicher	Prototyp (aktuell)		x	x	x	x	x	x	x
	Grenzpotenzial H ₂ O		x	x	x	x	x	x	x
	Grenzpotenzial CH ₃ OH		x	x	x	x	x	x	x

3.2.3 Ergebnis

Im Nachfolgenden werden die Simulationsergebnisse der einzelnen Rechnungen gezeigt und analysiert. Die genauen Werte sind Tabelle 3-4, Tabelle 3-5 und Tabelle 3-6 hinterlegt.

Tabelle 3-4: Simulationsergebnisse – NEDC

			Neuer Europäischer Fahrzyklus				
			28 °C	- 7 °C (Heizen)		35 °C (Kühlen)	
			kumulierter Verbrauch [kg]	kumulierter Verbrauch [kg]	Aufheizdauer Kabine ¹ [s]	kumulierter Verbrauch [kg]	Abkühldauer Kabine ² [s]
Basis			0,5255	0,6122	808	0,6177	460
PTC-Zuheizer	luftseitig	400 W	-	0,6267	650	-	-
		1000 W	-	0,6483	513	-	-
	wasserseitig	400 W	-	0,6315	714	-	-
		1000 W	-	0,6676	642	-	-
Thermoelektrischer Generator			0,5204 ³ / 0,5168 ⁴	-	-	-	-
Variation Kühlmittel-Volumenstrom	reduziert auf 10 %		0,5236 ⁵ / 0,5184 ⁶	-	-	-	-
	reduziert auf 50 %		0,5244 ⁵ / 0,5212 ⁶	-	-	-	-
	stillstehend		0,5225 ⁵ / 0,5145 ⁶	-	-	-	-
Abgas-Wärmetauscher			0,5224	0,5954	656	-	-
Enthalpiespeicher (2,5 l)			0,5209	0,5997	732	-	-
Chemischer Speicher	Prototyp (aktuell)		0,5242 ⁷ / 0,5249 ⁸	0,6082 ⁷ / 0,6107 ⁸	750 ⁷ / 808 ⁸	0,6178 ⁷ / 0,6176 ⁸	460 ⁷ / 461 ⁸
	Grenzpotenzial H ₂ O		0,5144	0,5722	551	0,6128	460
	Grenzpotenzial CH ₃ OH		0,5152	0,5770	603	0,6125	461

¹ bis Erreichen einer gemittelten Kabinentemperatur von 20 °C

² bis Erreichen einer gemittelten Kabinentemperatur von 22 °C

³ kalte Seite = Kühlkreislauf des Fahrzeugs

⁴ kalte Seite = externer Kühlkreislauf, konstant 25 °C

⁵ reguläre Pumpendrehzahl ab Kühlmitteltemperatur 60 °C

⁶ reguläre Pumpendrehzahl ab Kühlmitteltemperatur 90 °C

⁷ System Na₂S-CH₃OH, Füllmenge 508 g

⁸ System CaCl₂-CH₃OH, Füllmenge 966 g

Tabelle 3-5: Simulationsergebnisse – WLTC

			Worldwide Harmonized Light Vehicles Test Cycle, Class 3				
			28 °C	- 7 °C (Heizen)		35 °C (Kühlen)	
			kumulierter Verbrauch [kg]	kumulierter Verbrauch [kg]	Aufheizdauer Kabine ¹ [s]	kumulierter Verbrauch [kg]	Abkühldauer Kabine ² [s]
Basis			1,0326	1,1141	799	1,1376	433
PTC-Zuheizer	luftseitig	400 W	-	1,1317	674	-	-
		1000 W	-	1,1549	522	-	-
	wasserseitig	400 W	-	1,1362	732	-	-
		1000 W	-	1,1732	627	-	-
Thermoelektrischer Generator			1,0245 ³ / 1,0102 ⁴	-	-	-	-
Variation Kühlmittel-Volumenstrom	reduziert auf 10 %		1,0303 ⁵ / 1,0246 ⁶	-	-	-	-
	reduziert auf 50 %		1,0317 ⁵ / 1,0276 ⁶	-	-	-	-
	stillstehend		1,0287 ⁵ / 1,0210 ⁶	-	-	-	-
Abgas-Wärmetauscher			1,0288	1,097	675	-	-
Enthalpiespeicher (2,5 l)			1,0294	1,1031	773	-	-
Chemischer Speicher	Prototyp (aktuell)		1,0325 ⁷ / 1,0328 ⁸	1,1104 ⁷ / 1,1128 ⁸	787 ⁷ / 795 ⁸	1,1351 ⁷ / 1,1339 ⁸	433 ⁷ / 431 ⁸
	Grenzpotenzial H ₂ O		1,0221	1,0774	611	1,1320	433
	Grenzpotenzial CH ₃ OH		1,0245	1,0821	628	1,1306	434

¹ bis Erreichen einer gemittelten Kabinentemperatur von 20 °C

² bis Erreichen einer gemittelten Kabinentemperatur von 22 °C

³ kalte Seite = Kühlkreislauf des Fahrzeugs

⁴ kalte Seite = externer Kühlkreislauf, konstant 25 °C

⁵ reguläre Pumpendrehzahl ab Kühlmitteltemperatur 60 °C

⁶ reguläre Pumpendrehzahl ab Kühlmitteltemperatur 90 °C

⁷ System Na₂S-CH₃OH, Füllmenge 508 g

⁸ System CaCl₂-CH₃OH, Füllmenge 966 g

Tabelle 3-6: Simulationsergebnisse - Standardaufheizung

			Standard- Aufheizung
			-20 °C
			Aufheizdauer Kabine ¹ [s]
Basis			879
PTC-Zuheizer	luftseitig	400 W	814
		1000 W	748
	wasserseitig	400 W	819
		1000 W	740
Abgas-Wärmetauscher			730
Enthalpiespeicher			841
Chemischer Wärmespeicher	Prototyp (aktuell)		862 ⁴ / 875 ⁵
	Prototyp (SD-optimiert)		860
	Grenzpotenzial H ₂ O		708
	Grenzpotenzial CH ₃ OH		730

¹ bis Erreichen einer gemittelten Kabinentemperatur von 20 °C

² Temperatur nach 1800 s

⁴ System Na₂S-CH₃OH, Füllmenge 508 g

⁵ System CaCl₂-CH₃OH, Füllmenge 966 g

Kraftstoffverbrauch im Fahrzyklus

Für den direkten Vergleich des chemischen Speicherprototyps mit den herkömmlichen Thermomanagement-Maßnahmen ist in erster Linie die mögliche Kraftstoffeinsparung relevant. Abbildung 3.16 zeigt den Verbrauchsvorteil der einzelnen Technologien im NEDC bei einem Kaltstart und 28 °C Außentemperatur.

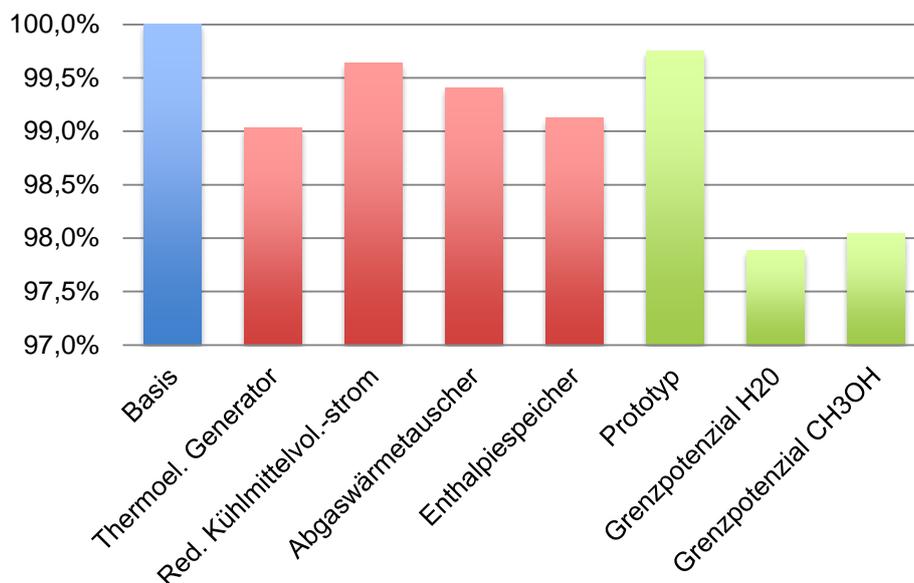


Abbildung 3.16: Simulationsergebnisse - Auswirkungen der Thermomanagement-Maßnahmen auf den Kraftstoffverbrauch im NEDC (28 °C)

Es ist ersichtlich, dass durch den Einsatz der implementierten Maßnahmen ein Verbrauchsvorteil von bis zu einem Prozent zu erwarten ist. Die geringste Einsparung (0,35 %) ist mit der Reduktion des Kühlmittelmassenstromes erzielbar. Es wurde hierbei schon die effektivste der simulierten Ansteuerungsstrategien ausgewählt. Das Ergebnis ist nachvollziehbar, denn im Gegenzug zu den anderen Technologien kommt es hier zu keinem zusätzlichen Wärmeeintrag in das Kühlsystem. Der thermoelektrische Generator ermöglicht die größte Einsparung, er ist jedoch die einzige Maßnahme, welche nicht das Aufheizverhalten beeinflusst, sondern über die gesamte Dauer der Simulation den Leistungsbedarf der Lichtmaschine senkt.

Die gemessenen Werte des Prototyps (System Na₂S) ergeben in der Simulation einen Verbrauchsvorteil von 0,25 %, womit dieser nicht mit den anderen Maßnahmen konkurrieren kann. Eine mögliche Schichtdickenoptimierung des Absorbermaterials könnte diesen Wert auf 0,5 % erhöhen. Das Grenzpotenzial der Speichertechnologie lässt jedoch eine Einsparung von über 2,1 % mit Wasser als Sorbat, bzw. 2 % mit Methanol erwarten.

Die Simulation der Technologien über den WLTC zeigt ein ähnliches Bild. Auf Grund der längeren Dauer des Fahrzyklus, fällt der relative Verbrauchsvorteil jedoch geringer aus. Das Ergebnis ist in Abbildung 3.17 ersichtlich.

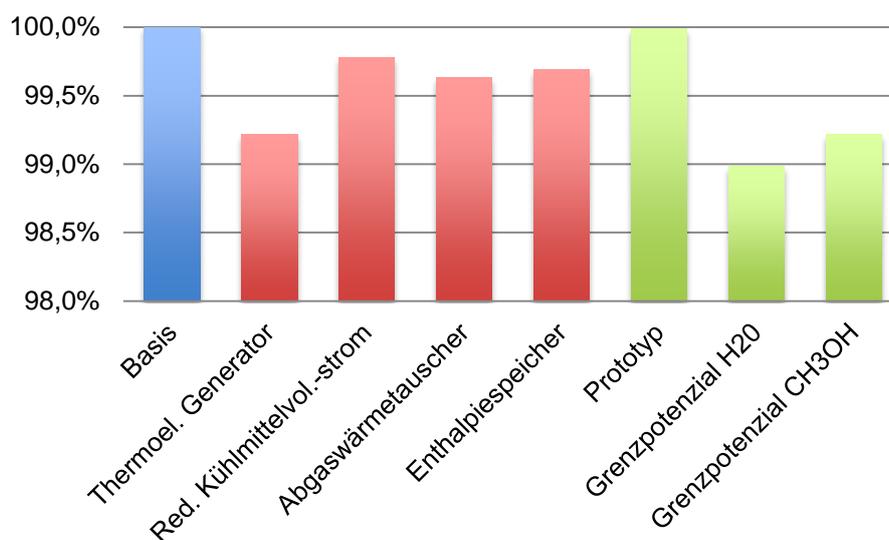


Abbildung 3.17: Simulationsergebnisse - Auswirkungen der Thermomanagement-Maßnahmen auf den Kraftstoffverbrauch im WLTC (28 °C)

Es zeigt sich, dass nur der thermoelektrische Generator einen ähnlich relativen Verbrauchsvorteil im Vergleich zum NEDC erreichen kann. Bei den anderen Thermomanagement-Maßnahmen verschiebt sich die Reihung leicht zu Gunsten des Abgaswärmetauschers. Dies ist auf die unterschiedliche Charakteristik des Fahrzyklus zurückzuführen.

Während im NEDC noch eine leichte Verbrauchseinsparung durch den Prototyp erreicht wurde, ist diese im WLTC verschwindend gering. Erst das Grenzpotenzial des Speicherprinzips lässt auf eine Einsparung von etwa einem Prozent schließen.

Komfortbewertung

Neben der Verbrauchseinsparung ist auch die Auswirkung der einzelnen Maßnahmen auf die Kabinenheizung bzw. Kabinenklimatisierung und damit auf den Kabinenkomfort relevant. Als Kriterium wurde die Dauer bis zum Erreichen des gewünschten Kabinentemperaturbereiches (21 ± 1 °C) herangezogen.

Bei einer Außentemperatur von 35 °C ist in der Simulation kein Unterschied in der Abkühldauer der Fahrzeugkabine festzustellen. Im NEDC erreicht die Innentemperatur nach etwa 460 Sekunden den erforderlichen Wert, im WLTC nach 433 Sekunden. Da die Thermomanagement-Maßnahmen keinen direkten Einfluss auf die Kabinenklimatisierung haben, war dies auch so zu erwarten.

Im Gegensatz dazu zeigt sich bei einer Außentemperatur von -7 °C ein deutlicher Einfluss der einzelnen Technologien. Abbildung 3.18 zeigt neben der Dauer bis zum Erreichen der erforderlichen Kabinentemperatur von 20 °C auch den Kraftstoffverbrauch der Maßnahmen.

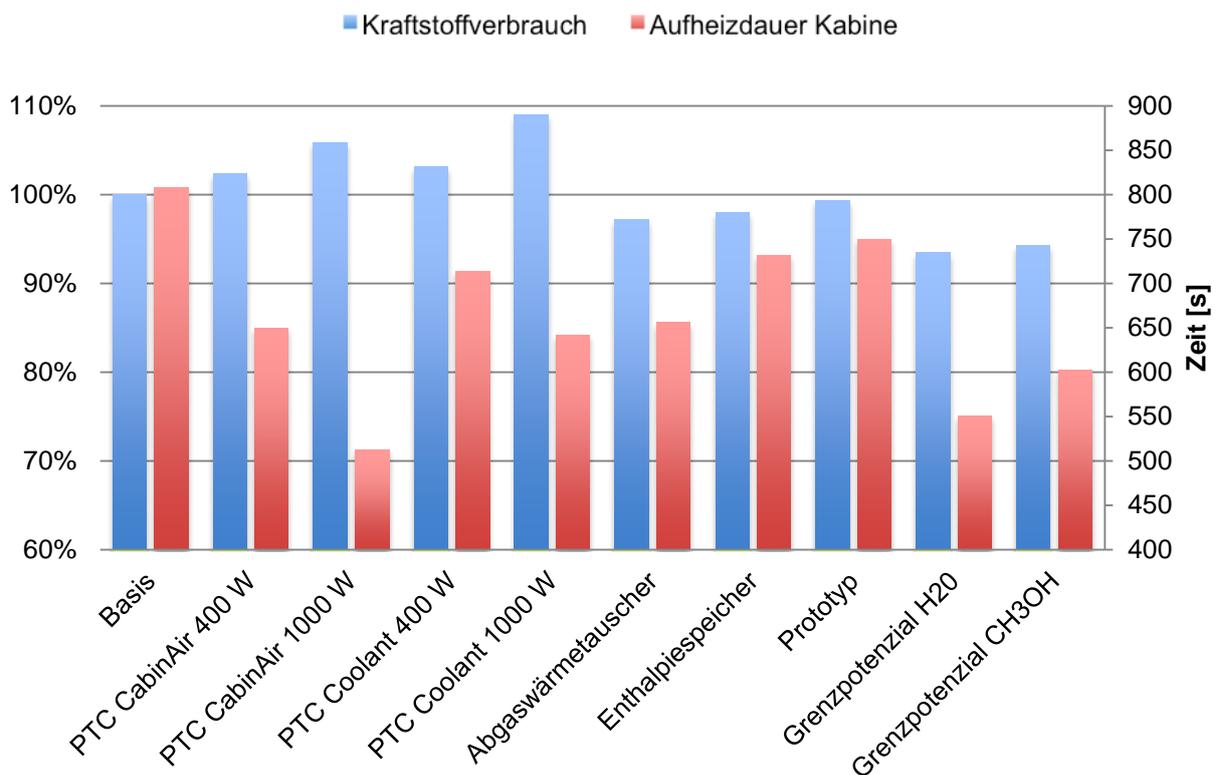


Abbildung 3.18: Simulationsergebnisse - Auswirkungen der Thermomanagement-Maßnahmen im NEDC (-7 °C)

Neben den Unterschieden in der Aufheizdauer, fallen auch die Differenzen im Kraftstoffverbrauch bei niedrigen Temperaturen höher aus. Wird die Kabinenluft direkt mit einem 1000 W PTC-Element beheizt, verringert sich die Aufheizdauer um mehr als 35 %, der Kraftstoffverbrauch steigt aber auch um 5,9 %. Es zeigt sich jedoch, dass dies effektiver ist, als das PTC-Element im Kühlmittelkreislauf einzusetzen. Bei den Maßnahmen, welche auf eine Verbrauchsreduktion durch die schnellere Erwärmung des Kühlmittels abzielen, ist diese auch mit einer schnelleren Erwärmung der Kabine verbunden. Der Abgaswärmetauscher stellt hier die effektivste Technologie dar und ermöglicht einen um 3,6 % verringerten Verbrauch und eine um 20 % schnellere Kabinenaufheizung. Dies wird nur von dem Grenzpotenzial des chemischen Wärmespeichers übertroffen. Er ermöglicht eine Verbrauchsreduktion von 6,5 % und eine Reduktion der Aufheizdauer von über 30 % bzw. ca. 250 s.

Im WLTC kann das Ergebnis bestätigt werden. Es ist jedoch erkennbar, dass die Kraftstoffeinsparungen deutlich geringer ausfallen, siehe Abbildung 3.19.

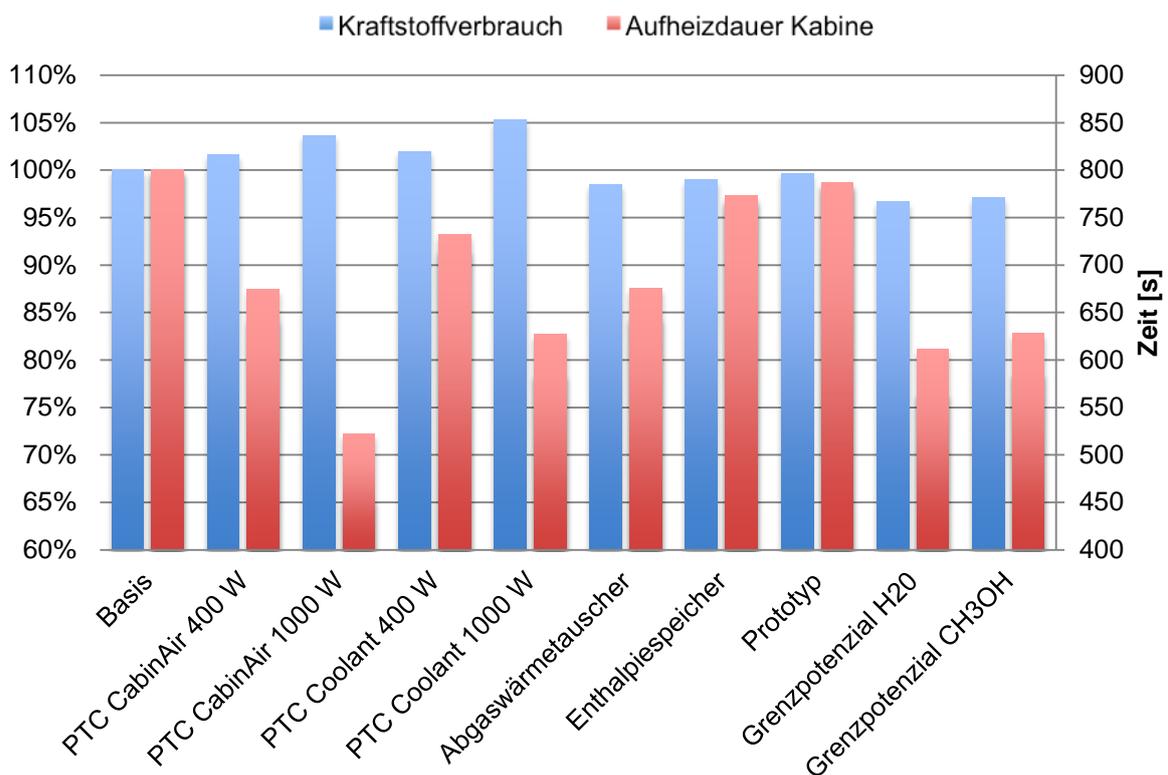


Abbildung 3.19: Simulationsergebnisse - Auswirkungen der Thermomanagement-Maßnahmen im WLTC (-7 °C)

Abbildung 3.20 zeigt die Unterschiede bei der Kabinenaufheizdauer bei der Standardaufheizung nach VDA 220. Hier ist der Einfluss der PTC-Elemente geringer als im NEDC oder WLTC. Die kürzeste Aufheizdauer erzielt – abgesehen von dem theoretischen Grenzpotenzial des thermochemischen Speichers – der Abgaswärmetauscher, mit einer Reduktion von 17 % bzw. ca. 150 s im Vergleich zur Basis.

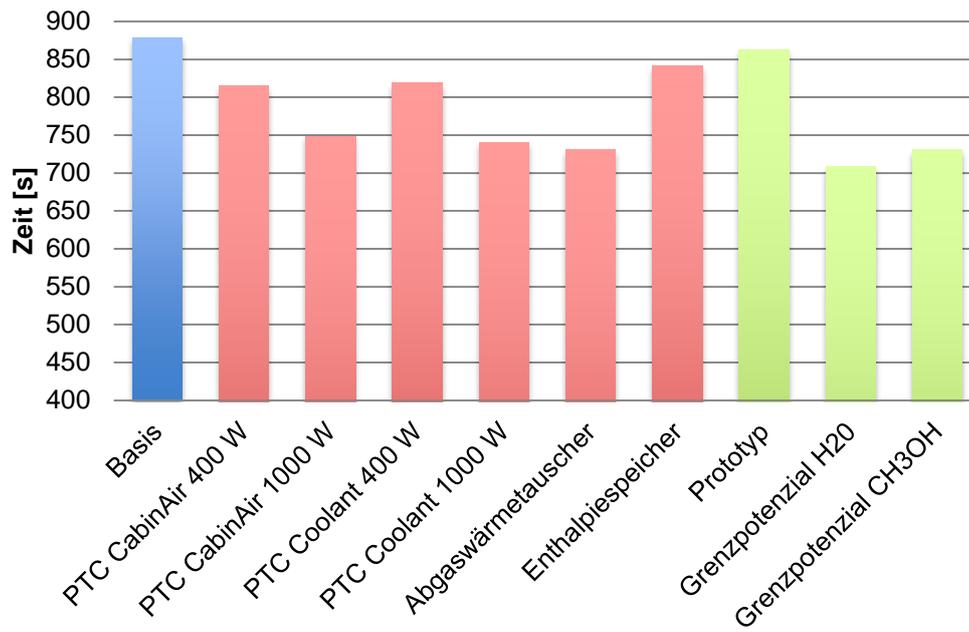


Abbildung 3.20: Simulationsergebnisse - Auswirkungen der Thermomanagement-Maßnahmen auf die Aufheizdauer bei der Standardaufheizung nach VDA 220

3.3 Zusammenfassung Simulation

Durch die umfangreiche Simulation verschiedener Thermomanagement-Maßnahmen und der Ergebnisse aus der Prototypentwicklung eines chemischen Wärmespeichers konnten die Technologien im direkten Vergleich bewertet werden. Dafür wurde ein entsprechendes Fahrzeugmodell aufgebaut und validiert und diente als Grundlage für die Implementierung der einzelnen Maßnahmen. Es handelt sich dabei um ein Fahrzeug der Kompaktklasse mit einem Gewicht von 1220 kg und einem 1,4 Liter 4-Zylinder Otto-Motor mit einer Nennleistung von 66 kW. Der für die Bewertung relevante Verbrauchsunterschied zwischen einem Warm- und einem Kaltstart beträgt für das betrachtete Fahrzeug im NEDC 7 %. Neben dem NEDC wurde auch der WLTC simuliert, um auch zukünftigen gesetzlichen Entwicklungen Rechnung zu tragen. Zur Beurteilung der Auswirkungen auf den Fahrzeugkomfort wurde zusätzlich die Standardaufheizung nach VDA 220 simuliert.

Durch den Einsatz herkömmlicher Thermomanagement-Maßnahmen konnte der Verbrauch um 0,5 - 1 % reduziert werden. Der Prototyp des chemischen Wärmespeichers in seiner derzeitigen Form erreichte eine Verbrauchseinsparung von 0,25 % und stellt damit noch keine adäquate Alternative zu den anderen Technologien dar. Im WLTC fallen die Unterschiede durch die längere Dauer des Fahrzyklus entsprechend geringer aus. Das errechnete theoretische Grenzpotenzial des chemischen Speichersystems erzielt jedoch im NEDC eine Einsparung von 2 %. Bei tiefen Temperaturen vergrößert sich die Effektivität weiter und ermöglicht bei -7 °C sogar einen um über 7 % reduzierten Verbrauch. Zusätzlich dazu wirkt sich das System positiv auf den Komfort aus und reduziert die Aufheizdauer der Fahrzeugkabine um über 20 %. Vergleichbare Werte werden sonst nur mit elektrischen Heizsystemen bei einem deutlichen Mehrverbrauch erzielt.

Es zeigt sich, dass im Prinzip der chemischen Wärmespeicherung ein deutliches Potenzial zur Wirkungsgradsteigerung eines Fahrzeugantriebssystems liegt. Durch den Prototyp konnte die Funktion der Technologie bereits erfolgreich umgesetzt werden, die Leistungswerte liegen jedoch noch hinter den Anforderungen für einen erfolgreichen Serieneinsatz. Wird durch eine Weiterentwicklung des Prototyp der Leistungsabstand zum theoretischen Grenzpotenzial weiter reduziert, stellt der chemische Wärmespeicher eine sinnvolle Alternative zu den bisher verwendeten Thermomanagement-Maßnahmen dar.

4 Optimierung des chemischen Wärmespeichers

Das in der Simulation bewertete thermochemische Speicherprinzip hat gezeigt, dass es eine konkurrenzfähige Thermomanagement-Maßnahme darstellen kann, jedoch der Speicherprozess noch einer Verbesserung bedarf.

4.1 Ausgangslage

Grundlage für die Weiterentwicklung stellen die Ergebnisse aus den Untersuchungen des Prototyps dar. Die Messungen an einem entsprechenden Prüfstand haben die Funktion des Speichersystems bestätigt. Es hat sich aber gezeigt, dass die in der Theorie zu erwartenden Leistungswerte durch den Prototypenspeicher nicht erreicht wurden.

Zur Veranschaulichung der Leistungsverluste wird das System Natriumsulfid herangezogen. Bei einer Kühlmitteltemperatur von 95 °C ist eine Absorption von drei auf fünf Teile H₂O theoretisch möglich und ergibt eine Leistungsdichte von 2282 kJ/kg. Bei dem Prototyp konnte jedoch lediglich eine Energiedichte von 847 kJ/kg gemessen werden. Die Ursachen für die Diskrepanz lassen sich anhand der Stoffwerte und den Messwerten aus der Untersuchung bestimmen und sind in Abbildung 4.1 dargestellt.

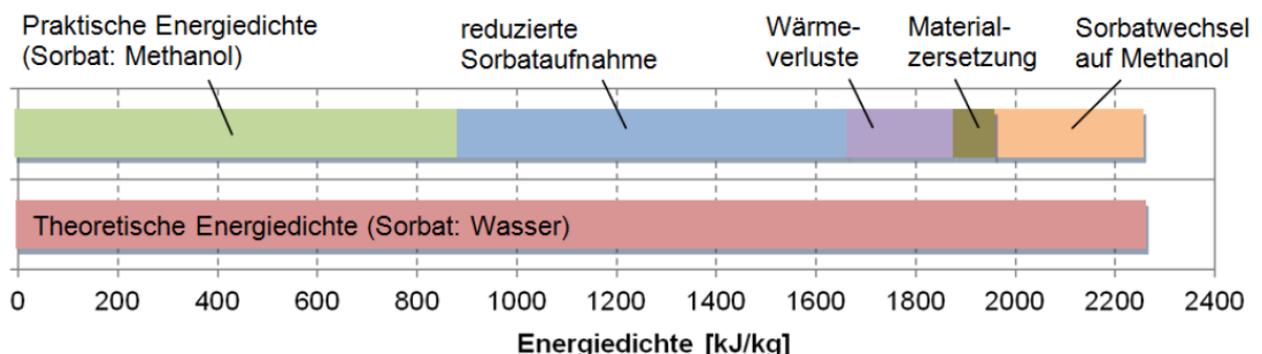


Abbildung 4.1: Theoretische und praktische Energiedichte des Prototyps

Ein Großteil des Leistungsunterschieds ist auf die reduzierte Sorbataufnahme im Speicher zurückzuführen. Statt der erwarteten drei Teile Wasser konnte das Sorbens nur 2,2 Teile aufnehmen. Ein weiterer Teil geht auf Grund der Wärmeverluste der Versuchsanordnung verloren. Die restliche Energiedifferenz geht auf den Sorbatwechsel von Wasser auf Methanol und die Zersetzung des Natriumsulfids zurück. Da die Substitution von Wasser als Sorbat für die Tieftemperaturbeständigkeit notwendig ist und die Wärmeverluste in erster Linie vom Versuchsaufbau abhängig sind, konzentrieren sich die weiteren Untersuchungen auf die Erhöhung der Sorbataufnahme und die Verbesserung der Reaktionsdynamik. Je früher der Speicher die Energie freisetzen kann, umso effektiver kann dieser im Fahrzeug eingesetzt werden. Ein weiterer Aspekt ist es, die Zersetzung der Salzstruktur bei zyklischer Belastung zu verhindern.

Wird die Prozessführung des Speichers betrachtet, kann diese in die Dampfführung des gasförmigen Sorbats vom separaten Behälter zum Absorbiermaterial, die anschließende Diffusion und Einlagerung des Sorbats in die Kristallstruktur des Salzes und den Wär-

meabtransport unterteilt werden. Alle drei Teilgebiete sind bei der Auswahl möglicher Verbesserungsmaßnahmen zu berücksichtigen. Es ergeben sich daher mehrere Ansätze:

Vorkonditionierung – Im Prototypspeicher konnte keine komplette Entwässerung des Absorbermaterials erreicht werden, da das Temperaturniveau im Kühlkreislauf dafür nicht ausreicht. Dies schränkt die mögliche Hydratbildung im Speicherbetrieb ein. Im Speziellen bei der anschließenden Verwendung von Alkoholen als Sorbat, wirkt sich ein Restanteil Wasser negativ auf die Aufnahmefähigkeit des Salzes aus. Eine entsprechende Calcination des Speichermaterials vor der Verwendung im Speicher und bei höheren Temperaturen, kann daher die Leistungsfähigkeit des Systems erhöhen.

Strukturoptimierung – Es konnte festgestellt werden, dass die Diffusionsfähigkeit und Reaktionsdynamik von der Struktur des Speichermaterials abhängig ist. Um weitere Potenziale erschließen zu können, sind Untersuchungen zur Schichtdicke und der Körnung der Salzstruktur sinnvoll.

Wärmeleitung – Die Wärmeleitfähigkeit der Salzhydrate ist im Vergleich zu Metallen sehr gering. Für eine dynamische Speicherentladung, sollte die Wärmeenergie, welche durch die exotherme Reaktion erzeugt wird, jedoch möglichst schnell an das Kühlmittel abgegeben werden. Neben der Integration verschiedener Wärmeleitstrukturen wie Leitbleche oder Metallgitter, kann auch die Vermengung mit einem Füllmaterial wie Aluminiumoxid die Wärmeleitung verbessern. [47], [59]

Auf Grund der Verbesserungsansätze und der Hinweise in der Literatur, rückt der Einsatz von Trägerstoffen und Füllmaterialien in den Fokus der weiteren Entwicklungen. Die Vermengung oder Imprägnierung einer Struktur mit dem Absorber hat dabei mehrere Vorteile. Zum einen können die Speicherreaktionen von der erhöhten Wärmeleitfähigkeit der Trägersubstanz profitieren, zum anderen wird durch die poröse Struktur eine verbesserte Dampfführung und Diffusion ermöglicht. Zusätzlich bieten Trägermaterialien den Salzkristallen Stabilität und verhindern somit Materialzersetzungen. [64], [65], [66], [67]

Zur Verbesserung des Sorptionsprozesses wird daher eine Auswahl möglicher Trägerstoffe für die Speichersysteme auf Basis von Calciumchlorid und Natriumsulfid getroffen. Des Weiteren ist ein Verfahren für die Herstellung des entsprechenden Kompositmaterials zu entwickeln. Der Aufbau und die Inbetriebnahme eines Gasphasenprüfstandes zur Bewertung der Stoffe und die anschließende Analyse der Messergebnisse beenden die Untersuchungen und stellen die Grundlage für die Materialauswahl zur Weiterentwicklung des Prototyps dar.

4.2 Auswahl von Trägermaterialien

Die im nachfolgenden beschriebenen Untersuchungen umfassen die Materialauswahl entsprechender Trägermaterialien, die Vorkonditionierung und Herstellung eines Kompositmaterials. Die anschließenden Untersuchungen erfolgen dabei an einem offenen System unter Umgebungsbedingungen (Gasphasenprüfstand) und einem geschlossenen System im Vakuum (Versuchsreaktor). Abschließend werden die Ergebnisse zusammengefasst und bewertet.

Das wesentliche Kriterium für die Auswahl eines geeigneten Trägerstoffes ist die chemische Beständigkeit gegenüber dem Absorbermaterial. Es darf weder in Kontakt mit dem Salz noch mit der Lösung eine chemischen Reaktion innerhalb des Komposits stattfinden, da diese den Hydratbildungsprozess beeinträchtigt und somit die Speicherleistung kontinuierlich verschlechtert. Zusätzlich muss das Material im relevanten Temperatur- und Druckbereich stabil sein. Grundsätzlich bieten sich die unterschiedlichsten Werkstoffe für die Verwendung als Trägermaterial an. Metalle, anorganische aber auch organische Werkstoffe können in die nähere Betrachtung gezogen werden, siehe Tabelle 4-1. [68], [69]

Tabelle 4-1: Materialbeständigkeit ausgewählter Werkstoffe

	Metalle					Anorganische Verbindungen					Org. Verb.	
	Messing	Kupfer	Aluminium	V2A (1.4301)	V4A (1.4404)	Silikagel	SiO	AlO	Cordierit	Zeolithe	Cellulose	PP
CaCl₂	-	+	+	-	o	+	+	+	+	+	+	+
Na₂S	o	-	-	+	+	-	-	-	-	-	+	+

- + ... beständig
- o ... bedingt beständig
- ... unbeständig

Der Einsatz von Kunststoffen ist auf Grund der geringen Temperaturbeständigkeit und der schlechten Wärmeleitfähigkeit sehr beschränkt, als Dichtungsmaterial finden diese jedoch Verwendung. Durch die hohe Entwässerungstemperatur von Zeolithen, sind diese im relevanten Temperaturbereich ungeeignet. Es verbleiben verschiedene Metalle und Keramik- bzw. Glasmischungen in der Auswahl.

Neben der chemischen Beständigkeit ist auch die Struktur des Trägermaterials von Bedeutung. Porosität und Oberfläche haben nicht nur einen Einfluss auf Prozessparameter wie die Dampfführung und die Einlagerung des Salzes, sondern können auch die Deliqueszenzfeuchte beeinflussen. [43]

Zusätzlich ist für das Ergebnis die Wärmeleitfähigkeit und auch die Dichte des Materials ausschlaggebend, da für die Berechnung der Leistungsdichte das Gesamtgewicht des Komposits herangezogen wird. Unter Berücksichtigung der Materialeigenschaften und der Verfügbarkeit werden unterschiedliche Materialien für die Herstellung eines Komposits ausgewählt, siehe Tabelle 4-2.

Tabelle 4-2: Übersicht der Trägerstoffe für die Imprägnierung mit Salzhydraten

	CaCl₂	Na₂S
Glasfilter	✓	-
Glasfaser	✓	-
Silikagel	✓	-
Cordierit	✓	-
Alu-Chrom Substrat	✓	-
Metallschaum	✓	✓
Kunststoff-schaum	✓	✓
Cellulose	-	✓

Neben verschiedenen Glasstrukturen auf Basis von Siliziumoxiden – darunter feste Filterplatten unterschiedlicher Porosität, aber auch lose Glasfasern und verwebte Glasfasern – wird auch Silikagel (Siliziumdioxid) als Trägermaterial ausgewählt. Zusätzlich kommt der Werkstoff Cordierit, welcher aus unterschiedlichen Metalloxiden besteht und als Trägerstruktur in Fahrzeugkatalysatoren verwendet wird, zur Anwendung. Ebenfalls aus der Katalysatortechnik stammt ein Gewebe aus einem Alu-Chrom-Substrat. Ein Metall- und ein Kunststoffschaum finden sich zudem in der Auswahl. Des Weiteren wurde Cellulose als organisches Material in Betracht gezogen. Es ist ersichtlich, dass auf Grund der unzureichenden chemischen Beständigkeit nicht alle Trägerstoffe mit den ausgewählten Salzhydraten kompatibel sind.

Abbildung 4.2 zeigt die schematische Darstellung der Struktur eines Kompositmaterials. Bei der Kompositbildung ist es das Ziel, eine homogene Anlagerung des Aktivstoffes an das offenporige Trägermaterial zu erreichen, ohne dabei die Poren vollständig zu verschließen.

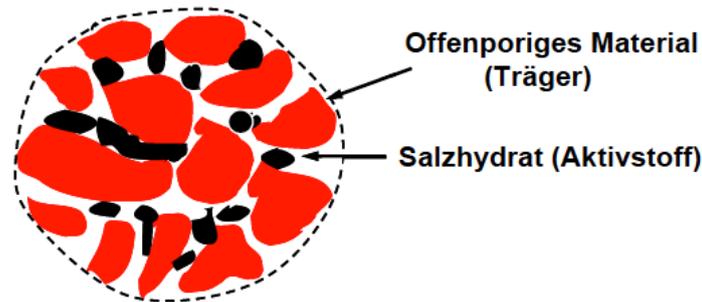


Abbildung 4.2: Kompositmaterial aus Träger und Salzhydrat

Teilweise sind die Trägerstoffe selbst zu einer physikalischen Adsorption von Wasser fähig. Aber nicht bei allen ausgewählten Materialien ist eine poröse Struktur vorhanden, die Anlagerung erfolgt hierbei nur an der äußeren Oberfläche. Somit muss bei der Herstellung der Komposite auf die spezielle Struktur der unterschiedlichen Trägermaterialien eingegangen werden.

4.3 Herstellung der Komposite

Zur Herstellung der Komposite bedarf es einerseits eines geeigneten Verfahrens zur Imprägnierung des Trägerstoffes mit dem entsprechenden Salzhydrat und andererseits einer Methode zur Entwässerung bzw. Calcination.

4.3.1 Vorkonditionierung

Die vorhandene Ausgangsbasis für die Untersuchungen ist die handelsübliche Zusammensetzung der Salzhydrate. Calciumchlorid steht als Dihydrat mit zwei Teilen H_2O zur Verfügung, Natriumsulfid als Nonahydrat mit neun Teilen. Voraussetzung für einen Materialvergleich an einem entsprechenden Prüfstand ist eine konstante und möglichst niedrige Hydratstufe des Referenzmaterials und der Komposite. Ziel der vorhergehenden Calcination ist daher, möglichst viel im Salz kristallin gebundenes Wasser auszutreiben.

Es wird eine entsprechende Apparatur aufgebaut, die mit Hilfe eines Trockenofens ermöglicht, die Materialien zu erhitzen. Um die Luftfeuchtigkeit im Ofen zu reduzieren, wird mit einer Hubkolbenpumpe die Luft durch eine Kühlfalle zirkuliert. Abbildung 4.3 zeigt die Anordnung.



Abbildung 4.3: Trockenofen und Kühlfalle

Bei einer kontinuierlichen Erwärmung des Ofens auf 180 °C werden aus dem Calciumchlorid-Dihydrat nahezu alle Wasseranteile ausgetrieben. Die Restfeuchtigkeit beträgt weniger als 0,1 Teile H₂O und das Produkt kann annäherungsweise als Anhydrat bezeichnet werden. Abbildung 4.4 zeigt den Calcinationsverlauf des Salzhydrates anhand des Massenverlustes bei unterschiedlichen Temperaturen, nach jeweils 60 min Calcination pro Temperaturschritt.

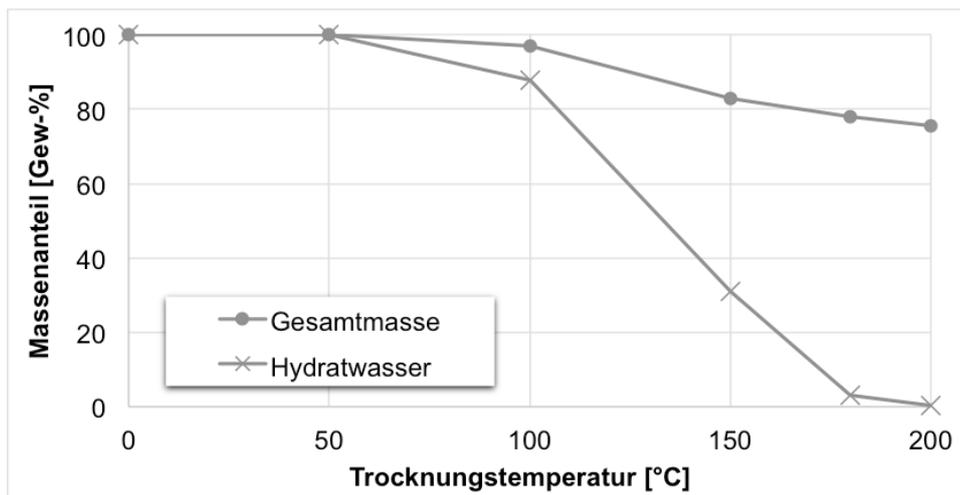


Abbildung 4.4: Calcination von CaCl₂ in Abhängigkeit der Temperatur

Beim Natriumsulfid-Nonahydrat wird lediglich eine unzureichende Calcination erreicht, da schon ab einer Temperatur von 50 °C die Lösungsbildung eintritt und die Kristallstruktur des Salzes zerstört wird. Die Entwässerung der Lösung kann zwar fortgeführt werden, jedoch ist die erstarrte Lösung für die anschließende Hydratation unbrauchbar. Die Calcination des Natriumsulfids wird daher im geschlossenen System, unter Vaku-

um, durchgeführt. Dazu kommt der im nächsten Kapitel vorgestellte Versuchsreaktor zum Einsatz. Auf Grund des eingeschränkten Temperaturniveaus und des schlechten Wärmeübergangs zu den Salzkristallen kann lediglich aber nur eine Dehydrierung zum Natriumsulfid-Dihydrat erreicht werden.

4.3.2 Imprägnierung und Calcination

Ziel der Imprägnierung ist die vollständige Bedeckung des Trägermaterials mit dem Salzhydrat. Um die Dampfführung nicht zu beeinträchtigen, ist jedoch die Verstopfung der Poren zu vermeiden. Es wird ein mehrstufiges Verfahren entwickelt, um die Anforderungen zu berücksichtigen. Dieses basiert auf der Vakuumfiltration über einen Büchnertrichter und einer Saugflasche.

Zuerst wird eine gesättigte Lösung mit dem entsprechenden Salzhydrat und Wasser hergestellt. Dann erfolgt die Tränkung des trockenen Lösungsmaterials im Büchnertrichter, siehe Abbildung 4.5. Im Fall von CaCl_2 besteht das Lösungsprodukt aus einer Mischung aus 50 % Calciumchlorid-Dihydrat und 50 % Wasser.



Abbildung 4.5: Tränkung von Silikagel mit einer CaCl_2 -Lösung

Anschließend wird die Lösung mit einer Vakuumpumpe abgesaugt um die überschüssigen Anteile zu entfernen und die Poren freizulegen. Das so imprägnierte Komposit wird danach erneut in der Trockenvorrichtung entwässert. Um eine gleichmäßige Dehydrierung und Kristallbildung zu ermöglichen, ist im Speziellen auf eine schonende Erwärmung bei einer kontinuierlichen Heizrate zu achten.

4.4 Prüfstands Aufbau

Für die Untersuchungen der Kompositmaterialien auf deren Reaktivität werden zwei unterschiedliche Prüfstands aufbauten eingesetzt. Zum einen erfolgt ein erster Vergleich am Gasphasenprüfstand, welcher ein offenes System darstellt. Die vielversprechenden Ergebnisse werden anschließend im Versuchsspeicher – einem geschlossenen System – verifiziert.

4.4.1 Gasphasenprüfstand

Es wird ein vorhandener Gasphasenprüfstand für die Messungen adaptiert und an die Bedürfnisse des Versuchsaufbaus angepasst. Am Prüfstand ist es möglich, einen Reaktor mit feuchter Luft zu durchströmen. Massenstrom, Temperatur und Luftfeuchtigkeit sind dabei beliebig anpassbar. [70], [71]

Abbildung 4.6 zeigt den Gasphasenprüfstand. Die verwendete Luft wird einer Druckluftleitung entnommen und ist bereits getrocknet. Diese kann wahlweise durch einen Befeuchter oder direkt in den Reaktor geführt werden. Über die Temperatur der Einrichtung lässt sich die gewünschte Luftfeuchtigkeit regulieren. Vor dem Reaktor wird sie durch einen Durchlauferhitzer auf die gewünschte Temperatur gebracht. Eine entsprechende Isolierung und eine Begleitheizung verhindern das Auskondensieren der feuchten Luft in den Leitungen. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, die Luft, welche den Reaktor verlässt, durch die dahintergelegenen Kondensatoren zu entfeuchten. Somit ist sowohl eine Hydrierung als auch eine Dehydrierung des im Reaktor befindlichen Stoffes möglich.

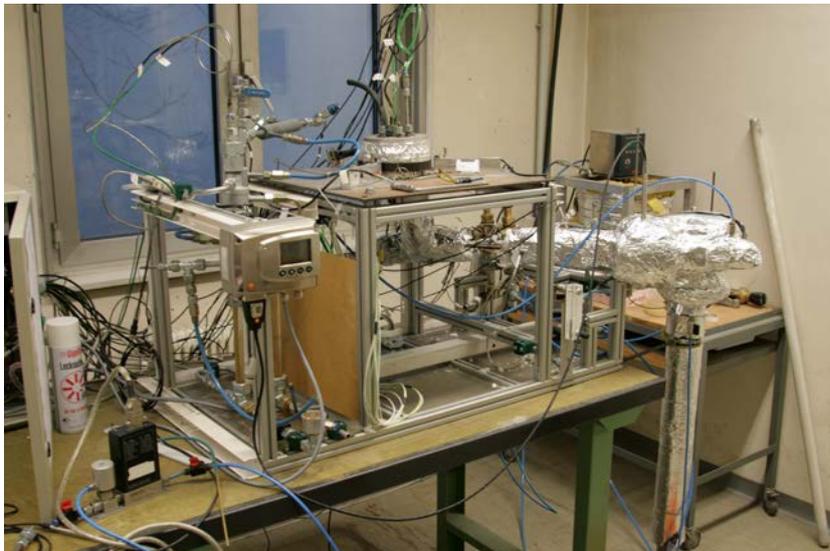


Abbildung 4.6: Gasphasenprüfstand

Die Messung des entnommenen Wassergehaltes und die Gewichtsmessung des Reaktors ist am Prüfstand zwar möglich, wird aber auf Grund der unzureichenden Genauigkeit nicht weiter betrachtet. Die genaue Prozessführung ist in Abbildung 4.7 dargestellt.

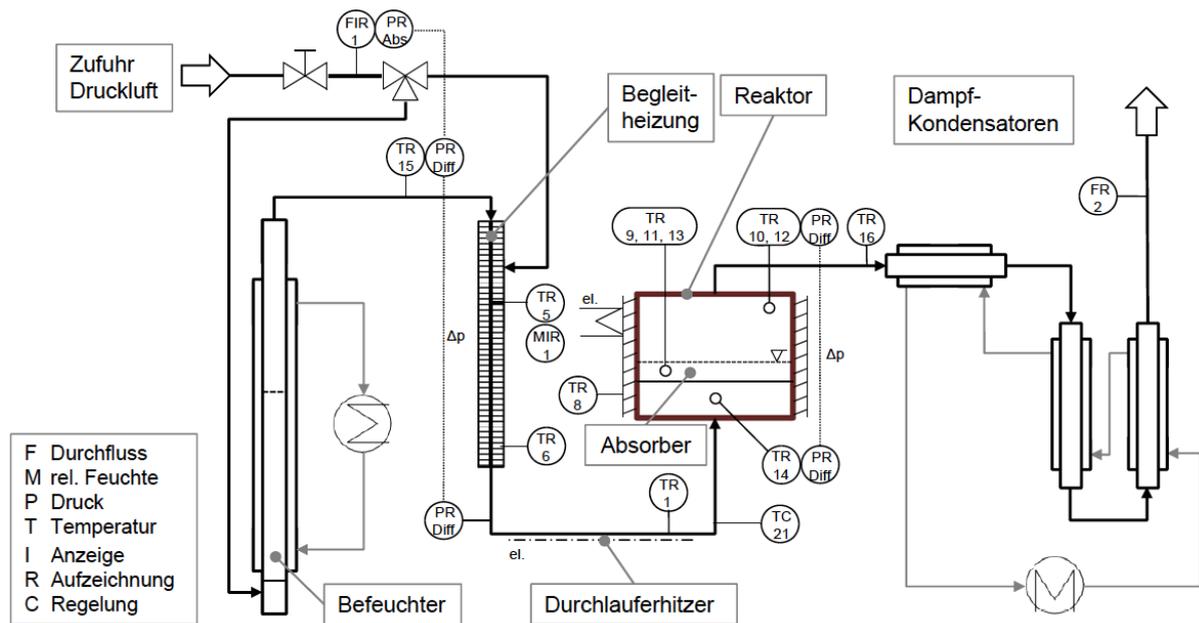


Abbildung 4.7: Prozessführung Gasphasenprüfstand

Es sind an allen relevanten Stellen Messsensoren verbaut. Somit ist es möglich, Temperatur und Druck vor, im und nach dem Reaktor zu messen. Die Temperatur während des Ablaufes der Reaktion wird von drei Sensoren (TR 9,11,13) direkt im Absorbermaterial gemessen. Zwei weitere Sensoren messen die Temperatur über der Probe (TR 10,12). Die Messwerte werden über die Prüfstandelektrik- und elektronik aufgenommen und an einem entsprechenden Messrechner ausgewertet und gespeichert. Von diesem Rechner werden auch die Ventile und Heizelemente über eine entsprechende Softwareoberfläche angesteuert.



Abbildung 4.8: Reaktor (links), Reaktorbett (mitte) und Einsatz (rechts)

Zur Aufnahme der Versuchsprobe kann in den Reaktor ein entsprechendes Reaktorbett eingelegt werden. Eine darin verschraubte Glasfilterplatte begrenzt das Reaktorbett nach unten hin. Die feuchte Luft wird von unten in den Reaktor geleitet, durchdringt die Filterplatte – mit dem Ziel einer homogenen Durchströmung – und gelangt so zum Absorbermaterial. Um die Verstopfung der Glasfilterplatte zu vermeiden, wird für den Fall der Lösungsbildung, das Salz bzw. das Salzkomposit in einem Reaktoreinsatz aus Drahtgeflecht mit einer semipermeablen Membran in das Reaktorbett eingelegt.

Vor der Durchführung einer Messung muss der gesamte Versuchsaufbau auf das entsprechende Temperaturniveau gebracht werden. Dies geschieht einerseits, um idente Randbedingungen für jede Messung zu gewährleisten und andererseits um ungewollte Kondensation oder unerwünschte Wärmeströmungen, welche das Messergebnis beeinträchtigen, zu unterbinden. Ebenfalls muss die Wassersäule im Befeuchter aufgefüllt und erwärmt werden. Um keine vorzeitige Hydratation der Versuchsprobe auszulösen, wird der Luftstrom durch die Wassersäule für die Beladung des Reaktors überbrückt. Bevor der Drahteinsatz in das Reaktorbett gelegt wird, wird dieser mit dem zu überprüfenden Absorbermaterial gefüllt und abgewogen. Nun wird die Anlage wieder auf die Ausgangstemperatur erhitzt. Hat der Reaktor und der Absorber ein stabiles Temperaturniveau erreicht, kann der Luftstrom wieder durch die Befeuchtungseinrichtung geführt werden und die Hydratation der Probe beginnt.

4.4.2 Versuchsspeicher

Der Versuchsspeicher ist eine Vorrichtung in der, im Gegensatz zum Prototyp, nur ein einzelnes Speicherelement eingesetzt werden kann. Abbildung 4.9 zeigt den Versuchsspeicher von außen und ein leeres Speicherelement.



Abbildung 4.9: Versuchsspeicher und Speicherelement

Es handelt sich um ein geschlossenes System, welches durch eine Vakuumpumpe evakuiert wird. Durch den Unterdruck lässt sich die Dampfdruckkurve des Sorbats auch bei niedrigen Temperaturen erreichen und somit kann das Prinzip der Heterogenverdampfung angewandt werden [44]. Der Systemaufbau ist in Abbildung 4.10 dargestellt.

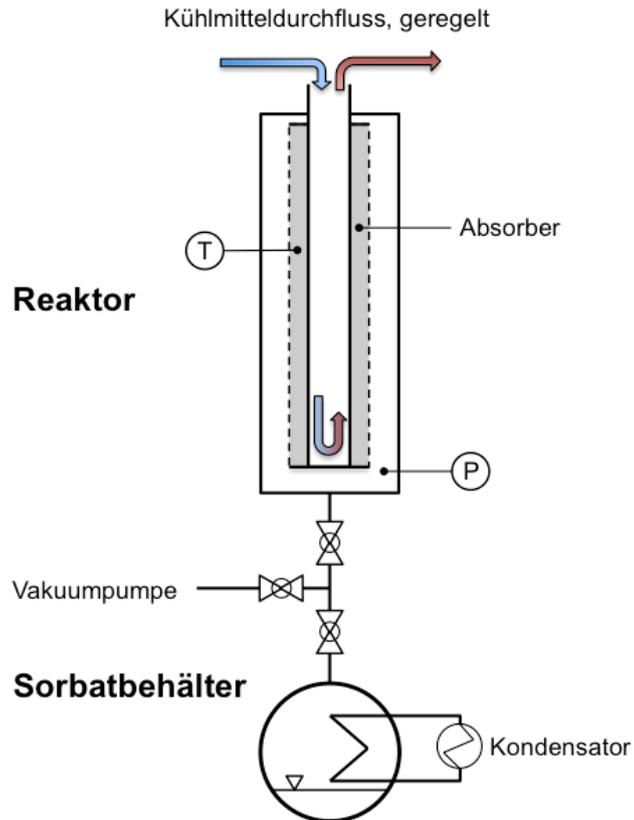


Abbildung 4.10: Systemaufbau Versuchsspeicher

Im Versuchsspeicher kann sowohl die Speicher Be- als auch die Entladung durchgeführt werden. Zur Speicherentladung wird der Sammelbehälter mit der entsprechenden Sorbatmenge gefüllt und evakuiert. Der Sorbatbehälter, mit einem Druck knapp oberhalb der Dampfdruckkurve wird nun durch ein Ventil vom restlichen System getrennt. In einem nächsten Schritt wird das Speicherelement mit dem dehydrierten Absorber gefüllt und in den Versuchsspeicher eingesetzt. Der obere Teil der Vorrichtung kann nun ebenfalls evakuiert werden. Dabei stellt sich ein Gefälle des Druckniveaus vom Sorbatbehälter zum Reaktor ein. Wird das Ventil nun geöffnet, verdampft das Sorbat, strömt in den Reaktor und der Absorptionsprozess wird eingeleitet. Die Reaktionsabwärme kann nun über den Kühlmittelstrom, welcher durch das Speicherelement fließt, abgeführt werden.

Für die Beladung des Speichers wird das erwärmte Kühlmittel durch den Reaktor geführt. Somit wird auch das Salzhydrat erhitzt und der entsprechende Wasseranteil ausgetrieben. Aufgrund des niedrigen Systemdrucks verdampft dieser sofort und wird im Sorbatbehälter kondensiert. Ist die Beladung abgeschlossen, kann das Ventil zwischen Reaktor und Sorbatbehälter geschlossen werden.

4.5 Komposite mit Calciumchlorid

Calciumchlorid stellt das erste Salzhydrat dar, welches auf eine Verbesserung der Hydratbildung durch die Verwendung von Trägermaterialien untersucht wird. Als Referenz für die Vergleichsmessungen wird reines Calciumchlorid-Anhydrat herangezogen, welches zuvor im Trockenofen bei 180 °C dehydriert wurde. Abbildung 4.11 zeigt Farbe und Struktur des Referenzmaterials.



Abbildung 4.11: CaCl_2 -Referenzmaterial

Das reine Calciumchlorid wird im Gasphasenprüfstand bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 22 %, einer Ausgangstemperatur von 70 °C und mit einem Luftstrom von 2 l/min hydriert. Diese Rahmenbedingungen stellen die Ausgangsbasis für alle Messungen mit CaCl_2 -Kompositen dar und werden gewählt, um eine Lösungsbildung auf Grund des Überschreitens der Deliqueszenzfeuchte zu vermeiden. Übersteigt die Luftfeuchtigkeit die Deliqueszenzfeuchte, würde dies eine Lösungsbildung bzw. Solvataion auslösen, was wiederum zu einer, für den Anwendungsfall unerwünschten, Auflösung der Kristallstruktur führt. Bei der Referenzmessung können, bezogen auf das Gesamtgewicht von 30 g CaCl_2 -Anhydrat, ca. 0,66 Teile H_2O aufgenommen werden.

4.5.1 Silikagel

Silikagel - oder auch Kieselgel - ist eine aus Siliciumdioxid bestehende, feste anorganische Substanz. Auf Grund der hohen inneren Oberfläche ist Silikagel zu einer physikalischen Adsorption fähig und wird daher als Trocknungsmittel eingesetzt. Auch eine Verwendung als Wärmespeicher ist möglich, die Energiedichte ist jedoch entsprechend gering. Die Wärmeleitfähigkeit beträgt 0,14 – 0,2 W/mK und die Dichte ca. 2 g/cm³. [41], [72]

Abbildung 4.12 zeigt trockenes Silikagel, zur Abschätzung des Wassergehaltes ist dem sonst farblosen Material ein Farbindikator beigemischt (z.B. Eisensulfat für eine orangefarbene Färbung). Die Korngröße beträgt 0,2 bis 1 mm.



Abbildung 4.12: Silikagel

Das Silikagel wird entsprechend der Vorgehensweise aus Kapitel 4.3 imprägniert. Es kann dabei ein Gehalt von 26,1 Gewichtsprozent CaCl_2 in Bezug auf die Gesamtmasse erreicht werden. Neben dem Komposit wird auch reines Silikagel im Gasphasenprüfstand untersucht, um den Einfluss der Adsorption bewerten zu können. Abbildung 4.13 zeigt das Ergebnis der Messungen.

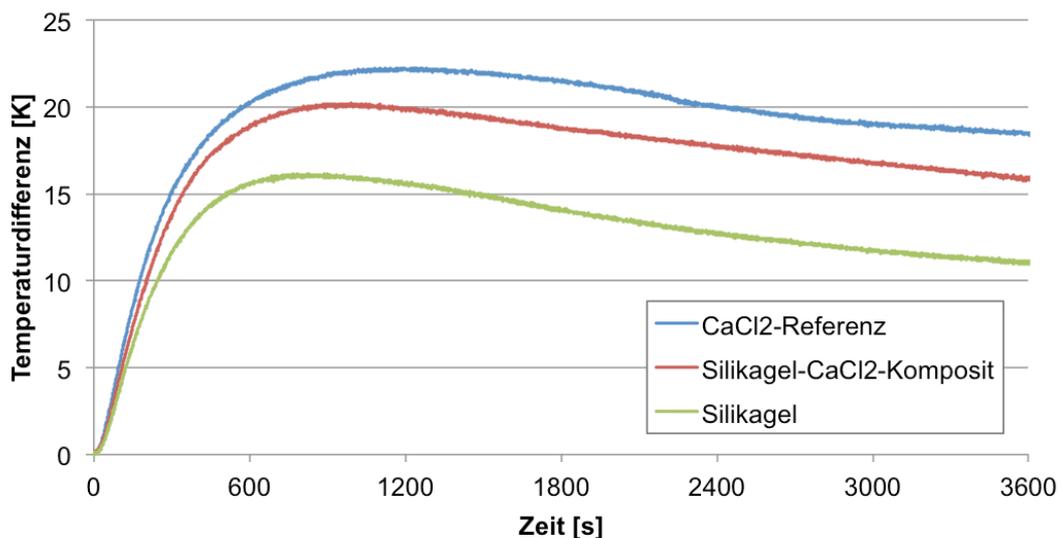


Abbildung 4.13: Absorption am Gasphasenprüfstand - Messungen mit Silikagel

Die Abbildung zeigt jeweils die Temperaturdifferenz zur Ausgangstemperatur, gemittelt über die drei Temperatursensoren, welche im Absorbermaterial positioniert sind. Es zeigt sich, dass schon das reine Silikagel eine deutliche Reaktion hervorruft. Das Komposit kann den Temperaturanstieg zwar übertreffen, jedoch nicht die Temperatur des CaCl_2 -Referenzmaterials erreichen. Es hat, bezogen auf das eingelagerte CaCl_2 , fast 2 Teile bzw. 3,2 g H_2O aufgenommen. Die gleiche Menge Silikagel kann über einen Zeitraum von 4000 s lediglich etwa 1,3 g Wasser aufnehmen, siehe auch Tabelle 4-6 in Kapitel 4.7 Zusammenfassung der Ergebnisse.

4.5.2 Glasfilter

Es handelt sich hierbei um Glasfilterplatten nach ISO 4793 [73]. Sie bestehen aus einer Glasmischung mit dem Hauptbestandteil Siliziumoxid und werden durch Sinterung hergestellt. Um den Einfluss der Porengröße bewerten zu können, werden Filter mit vier unterschiedlichen Porositäten untersucht. Die Platten - mit einem Durchmesser von 90 mm und einer Dicke von ca. 7 mm - werden zerteilt und mit einem Rüttelsieb in Stücke mit einem Durchmesser von 2,5 bis 4 mm sortiert. Anschließend erfolgt die Imprägnierung.

Tabelle 4-3: Porositätsklassen der verwendeten Glasfiltermaterialien

Porositäts- klasse	Porengröße	Gew.-% CaCl ₂
P1	100 - 160 µm	6,2
P2	40 - 100 µm	11,8
P3	16 - 40 µm	18,7
P4	10 - 16 µm	18,9

Tabelle 4-3 zeigt die untersuchten Porositätsklassen, deren Porengröße und die eingelagerte Menge an Calciumchlorid. Es ist ersichtlich, dass bei den höheren Porositätsklassen mit kleiner Porengrößen eine größere Menge an CaCl₂ eingelagert werden kann. Abbildung 4.14 zeigt beispielhaft das imprägnierte und getrocknete Komposit aus Calciumchlorid und dem Glasfiltermaterial der Porositätsklasse P4.



Abbildung 4.14: CaCl₂-P4-Komposit

In Folge werden Komposite aller vier Porositätsklassen im Gasphasenprüfstand untersucht. Neben der Temperaturdifferenz, welche durch die Absorptionsreaktion des eingelagerten Salzes hervorgerufen wird, ist auch die Menge des eingelagerten Wassers, und damit die erreichbare Hydratbildungsstufe, von Interesse. Abbildung 4.15 zeigt den Temperaturverlauf der Messungen.

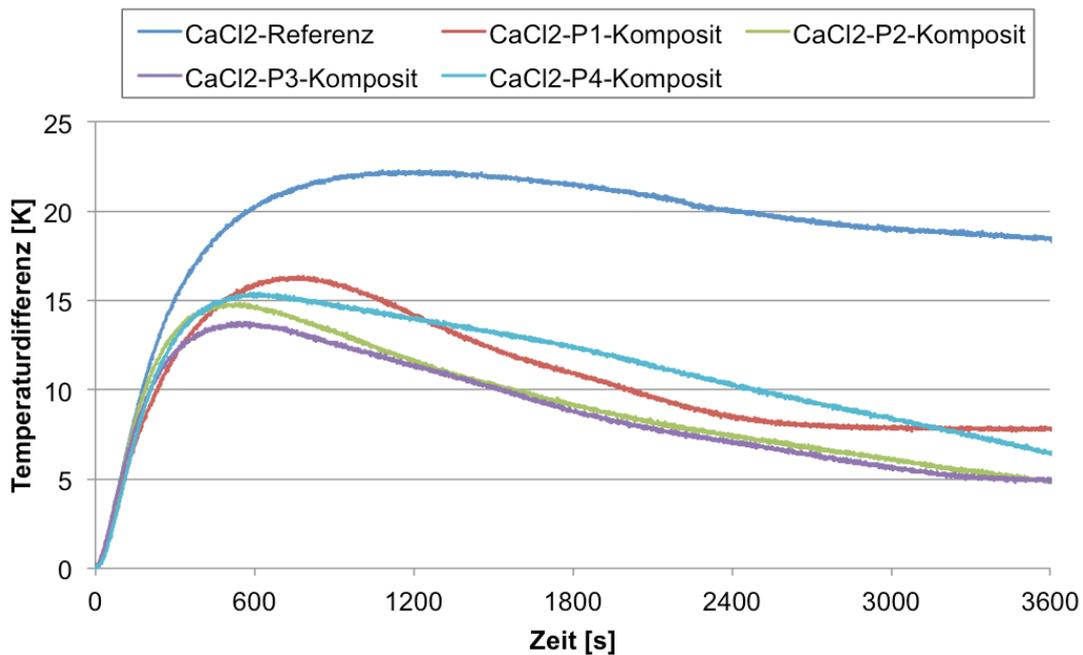


Abbildung 4.15: Absorption am Gasphasenprüfstand – Messungen mit Glasfilterplatten

Im Vergleich zur Referenzmessung mit reinem Calciumchlorid fällt die Temperaturdifferenz im Komposit bei allen Messungen geringer aus, das Maximum liegt im Bereich von 15 K. Ein signifikanter Unterschied im Reaktionsverlauf der Komposite unterschiedlicher Porositätsklassen ist nicht erkennbar. In Tabelle 4-4 sind die Massen der Komposite vor und nach der Hydratbildung und die erreichte Hydratstufe in Bezug auf die Masse des eingelagerten Salzes aufgeführt. Eine inhomogene bzw. unvollständige Imprägnierung des Trägermaterials begünstigt eine zusätzliche physikalische Adsorption in den Poren der Glasfilterplatten. Im Fall der imprägnierten P1 Glasfilterplatte führt dies zu einer zusätzlichen Wasseraufnahme, welche einer Hydratation auf drei Teile Wasser entspricht.

Tabelle 4-4: Hydratbildung CaCl₂-Glasfilter-Komposit

	Masse Komposit	Masse CaCl ₂	H ₂ O aufgenommen	Hydratstufe
Referenz	-	30 g	3,2 g	~0 → 0,7
Glasfilter P1	42,9 g	2,7 g	1,3 g	~0 → 3 ¹
Glasfilter P2	34,1 g	4,0 g	1,1 g	~0 → 1,8
Glasfilter P3	39,0 g	7,1 g	1,5 g	~0 → 1,4
Glasfilter P4	37,3 g	7,1 g	1,6 g	~0 → 1,5

1: Überschreitung des Dihydrats durch physikalische Adsorption

Obwohl die Reaktionsdynamik schwächer als beim reinen Calciumchlorid ausfällt, wurden höhere Hydratstufen als beim Referenzmaterial erreicht. Dies liegt einerseits an der geringen Menge an eingelagertem CaCl₂, andererseits an der porösen Struktur der Glasfilterplatten, welche die Wasseraufnahme begünstigen. Auch wenn die Komposite auf Basis von Filterplatten mit einer kleineren Porengröße die geringere Hydratstufe erreicht haben, sind diese vorzuziehen, da eine höhere Wasseraufnahme und eine höhere Menge an eingelagertem Salz, einer höheren Speicherenergie entspricht.

4.5.3 Glasfaser

Ein weiterer anorganischer Werkstoff für die Herstellung eines Kompositmaterials ist die reine Glasfaser auf Basis von Siliziumoxid. Es handelt sich dabei zwar um keine poröse Struktur, in welche eine Einlagerung des Absorbersalzes erfolgt, jedoch stabilisieren die Fasern die Salzkristalle und begünstigen die Dampfführung. Zusätzlich unterstützen die Glasfasern den Abtransport der Reaktionswärme.

Es werden zwei unterschiedliche Glasfaserstrukturen untersucht, zum einen lose Glaswolle, zum anderen eine gewebte Struktur. Abbildung 4.16 zeigt das gewebte Glasfasermaterial

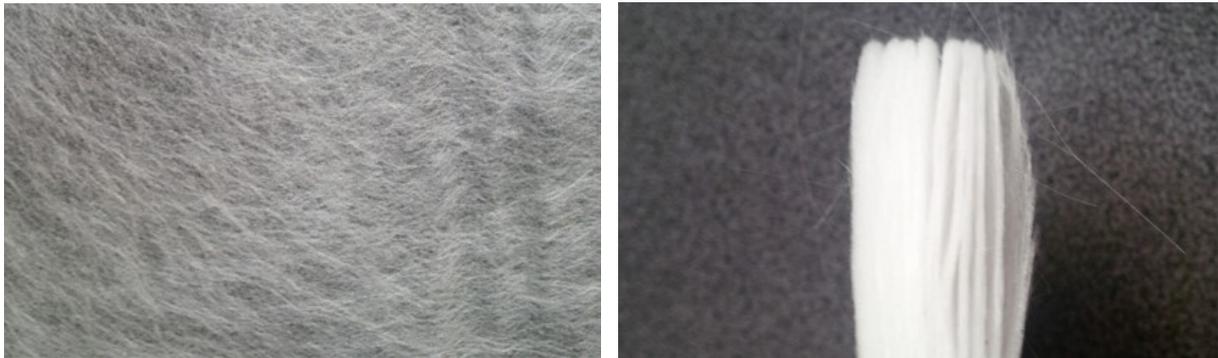


Abbildung 4.16: Gewebte Glasfaser

Die Herstellung des Kompositmaterials erfolgt nach dem bereits vorgestellten Imprägnierverfahren. Dabei wird der Imprägniertrichter mit einer entsprechenden Menge des Glasfasermaterials gefüllt. Abbildung 4.17 zeigt die Imprägnierung von losen Glasfasern mit CaCl_2 . Es ist das Rohmaterial (li.), die mit der Salzlösung getränkten Glasfasern (mi.) und das dehydrierte Komposit (re.) zu sehen.



Abbildung 4.17: Imprägnierung der losen Glasfasern

Bei der Imprägnierung der Glasfasern kann ein Salzgehalt von 43 Gewichtsprozent und bei dem Glasgewebe ein Salzgehalt von über 53 Gewichtsprozent erreicht werden.

Anschließend wird die Hydratbildung der Komposite im Gasphasenprüfstand betrachtet. Der Temperaturverlauf im Absorbermaterial ist in Abbildung 4.18 ersichtlich.

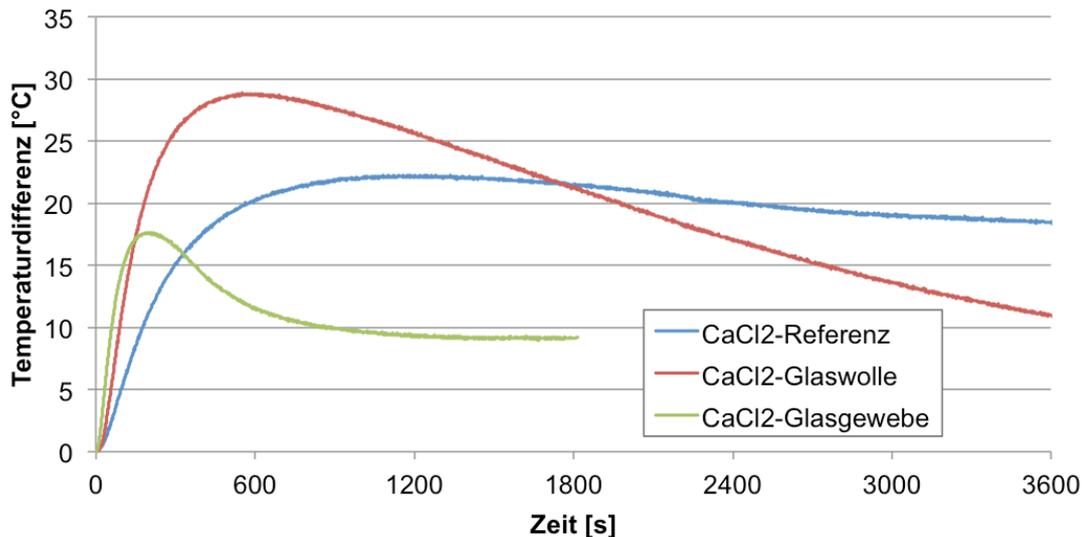


Abbildung 4.18: Absorption am Gasphasenprüfstand - Messungen mit Glasfasern

Es zeigt sich, dass der Gradient des Temperaturverlaufes und damit die Reaktionsdynamik bei den Glasfaser-Kompositen größer ist als beim unbehandelten Calciumchlorid. Im Fall der losen Glasfasern wird der maximale Temperaturhub der Referenzmessung sogar deutlich überschritten. In Tabelle 4-5 sind die erreichten Hydratstufen dargestellt.

Tabelle 4-5: Hydratbildung Glasfaserkomposite

	Masse Komposit	Masse CaCl ₂	H ₂ O aufgenommen	Hydratstufe
Referenz	-	30,0 g	3,2 g	~0 → 0,7
lose Glasfaser	16,7 g	7,2 g	2,4 g	~0 → 2,1 ¹
Glasgewebe	9,4 g	5,0 g	1,3 g	~0 → 1,6

¹: Ungewollte Wasseranlagerung durch Kapillarwirkung

Bei beiden Kompositen kann die Hydratstufe der Referenz überschritten werden, es wird auch, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komposite, mehr H₂O aufgenommen. Das CaCl₂-Glasfaser-Komposit überschreitet die gewünschte Hydratation von null auf zwei Teile Wasser pro Teil Calciumchlorid sogar. Dies ist auf eine ungewollte Wasseranlagerung auf Grund der Kapillarwirkung an nicht vollständig imprägnierten Glasfasern zurückzuführen.

Auf Grund der guten Ergebnisse und um die Eignung von Glasfasern als Trägermaterial auch im geschlossenen System zu überprüfen, wird der Versuchsreaktor für weitere Untersuchungen herangezogen. Für die dafür notwendige Füllung eines Reaktorelements mit dem Komposit, werden lose Glasfasern als Grundstruktur ausgewählt. Einerseits konnte ein höherer Salzgehalt und eine höhere Wasseraufnahme als bei dem Glasgewebe festgestellt werden, andererseits ermöglicht die flexiblere Struktur der losen Glasfasern eine bessere Anpassung an die Leitbleche des Speicherelements.

Für die Imprägnierung wird das Reaktorelement in einen teilbaren Edelstahlzylinder eingelegt. Dieser wird zunächst mit den Glasfasern und dann mit der Calciumchlorid-Lösung gefüllt. Die überschüssigen Lösungsanteile werden nun über den Zylinderboden abgesaugt. Anschließend wird der gesamte Zylinder bis zur Kristallisation des Salzes getrocknet, danach geteilt und das Reaktorelement entnommen. Abbildung 4.19 zeigt den halbierten Zylinder und das dehydrierte Reaktorelement.



Abbildung 4.19: Edelstahlzylinder und Reaktorelement

Nach einer weiteren Trocknung bei 180 °C verbleiben 53,4 g CaCl_2 -Anhydrat am Speicherelement. Bezogen auf 40 g Glasfaser entspricht dies einem Salzgehalt von 57 Gew.-%.

Zu Vergleichszwecken wird neben dem CaCl_2 -Glasfaser-Komposit auch die Hydratation von reinem Calciumchlorid im Versuchsspeicher untersucht. Ein Speicherelement fasst dabei eine Menge von 115 g CaCl_2 -Anhydrat. Abbildung 4.20 zeigt ein Speicherelement, gefüllt mit CaCl_2 .



Abbildung 4.20: Speicherelement mit CaCl_2

Es erfolgt eine Überprüfung des Entladevorgangs beider Speicherelemente im Versuchsreaktor. Über eine Dauer von 1800 s wird die Hydratbildung im geschlossenen System untersucht und die Temperatur im Sorbat, aber auch die Temperaturdifferenz des Kühlmittelstromes gemessen. Über den Temperaturverlauf im Absorber lässt sich auf die Dynamik der Absorptionsreaktion schließen, diese ist in Abbildung 4.21 dargestellt.

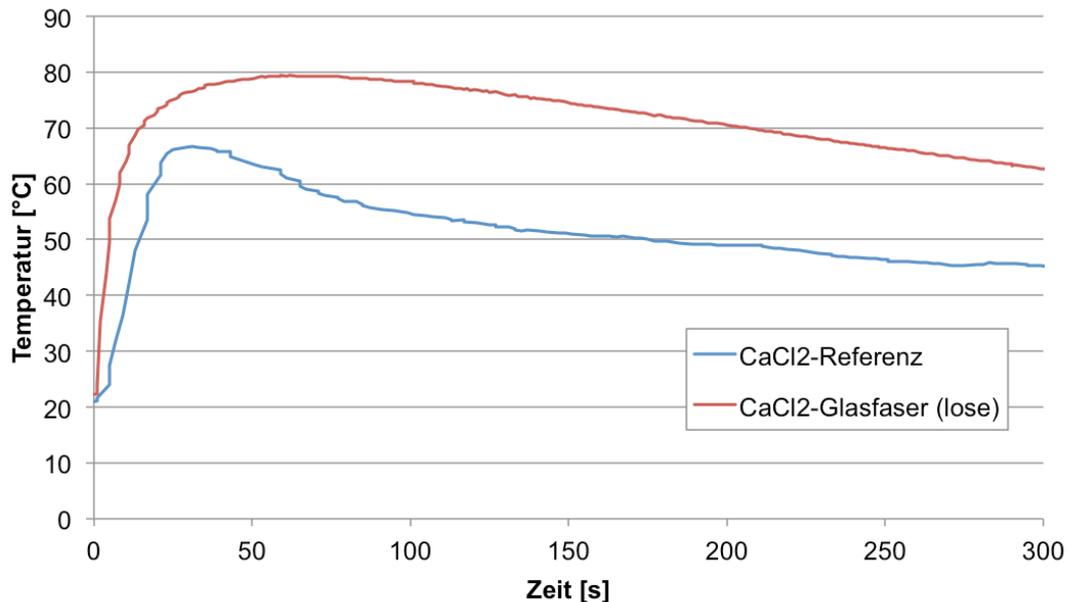


Abbildung 4.21: Absorption im Versuchsspeicher – lose Glasfasern

Wie schon am Gasphasenprüfstand übertrifft das CaCl_2 -Komposit das reine Calciumchlorid in Bezug auf den Gradienten des Temperaturanstiegs und der maximalen Temperaturdifferenz zur Ausgangstemperatur. Eine anschließende Gewichtsmessung hat gezeigt, dass das reine Calciumchlorid 27,5 g H_2O aufgenommen hat. Dies entspricht einer Hydratation von 0 auf 1,6 Anteile. Das CaCl_2 -Glasfaser-Komposit kann über den Versuchszeitraum 21,7 g Wasser aufnehmen, was einer theoretischen Hydratation auf 2,6 Teile Wasser entspricht. Da eine Überschreitung des Dihydrats ausgeschlossen wird, ist dies auf eine verstärkte Wasseraufnahme in den unvollständig imprägnierten Bereichen des Trägermaterials zurückzuführen. Für weitere Untersuchungen mit Glasfasern als Trägermaterials ist daher eine Verbesserung des Imprägnierverfahrens vorzusehen.

4.5.4 Cordierit-Substrat

Das verwendete Cordierit-Substrat stammt aus der Katalysatortechnik. Das anorganische Material besteht aus einer Mischung verschiedener Metalloxide und besitzt die Summenformel $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$. Neben seiner porösen Struktur zeichnet es sich durch eine Wärmeleitfähigkeit von 1,5 – 2,0 W/mK nachteilig aus. Das vorhandene Rohmaterial (Abbildung 4.22) besitzt eine Wabenstruktur mit 400 cpsi und wird für den Einsatz am Gasphasenprüfstand auf eine Länge von 40 mm gekürzt.



Abbildung 4.22: Cordierit-400

Bei der Imprägnierung nach der in Kapitel 4.3 beschriebenen Methode wird darauf geachtet, die Waben nicht zu verschließen, um die Dampfführung nicht zu beeinträchtigen. Die gleichmäßige Materialstruktur ermöglicht eine homogene Imprägnierung mit Calciumchlorid, siehe Abbildung 4.23.

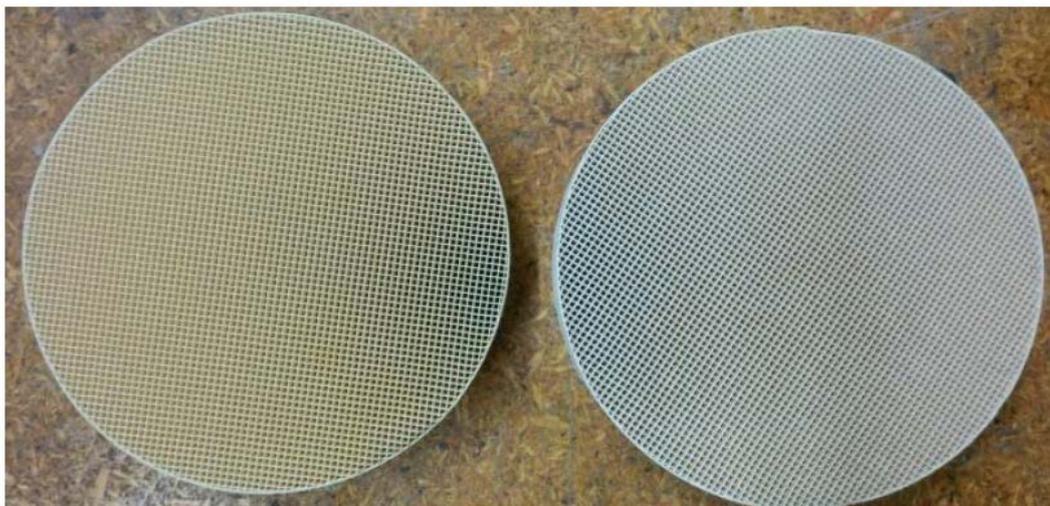


Abbildung 4.23: Cordieritblock vor (li.) und nach (re.) der Imprägnierung

In das Cordierit-Substrat mit einer Masse von 62,7 g kann 20,8 g Calciumchlorid-Anhydrat eingelagert werden. Dies entspricht einem Salzgehalt von ca. 25 %.

Bei dem Versuch im Gasphasenprüfstand kann der in Abbildung 4.24 gezeigte Temperaturverlauf gemessen werden.

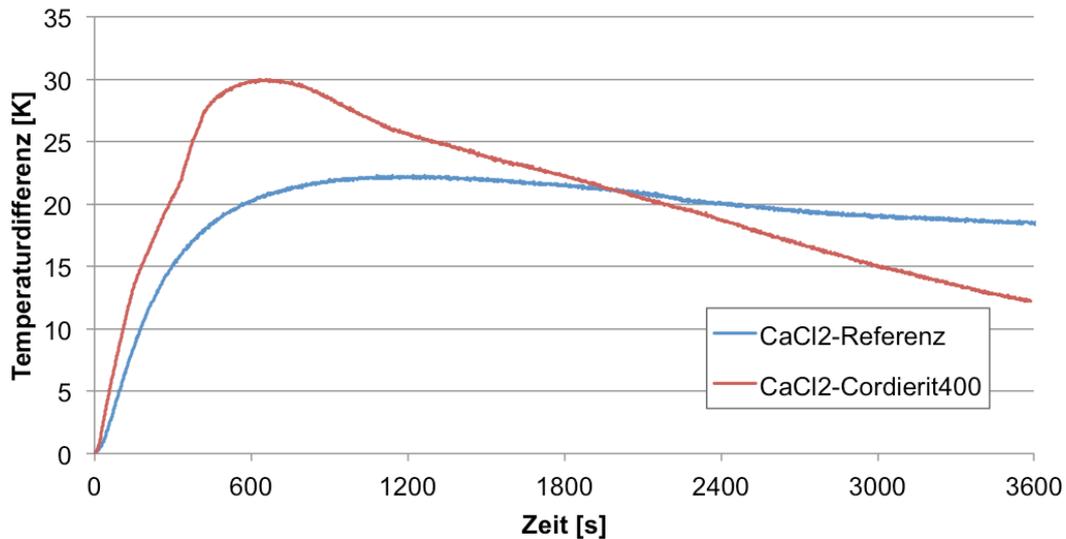


Abbildung 4.24: Absorption am Gasphasenprüfstand - Messung Cordierit

Es ist eine bessere Reaktionsdynamik als beim Referenzmaterial ersichtlich. Der schnelle Temperaturanstieg auf eine maximale Temperaturdifferenz von 30 °C und der anschließende kontinuierliche Temperaturabfall, lassen auf einen schnelleren Reaktionsablauf schließen. Das Komposit konnte 5,2 g Wasser aufnehmen, was einer Hydratation von null auf 1,6 Teile H₂O pro Teil CaCl₂ entspricht. Nach der Absorption ist eine inhomogene Wasserverteilung im Cordierit-Block erkennbar. Grund dafür ist die durch die parallele Anordnung der Waben, ungleichmäßige Anströmung aller Kanäle.

4.5.5 Metallschaum

Bei dem zweiten ausgewählten Material aus Metall, handelt es sich um einen Metallschaum aus Edelstahl (Werkstoffnummer: 1.4404), welcher chemisch inert gegenüber den Chloridionen ist. Neben einer unregelmäßigen Struktur mit einer Dichte von $0,6 \text{ kg/dm}^3$, weist das Material auch eine bessere Beständigkeit gegen chloridhaltige Medien als das Aluchrom-Substrat auf. Die Wärmeleitfähigkeit beträgt 15 W/mK . Abbildung 4.25 zeigt den Metallschaum in einer für den Gasphasenprüfstand passenden Größe von $50 \times 50 \text{ mm}$, die Materialdicke beträgt 10 mm .

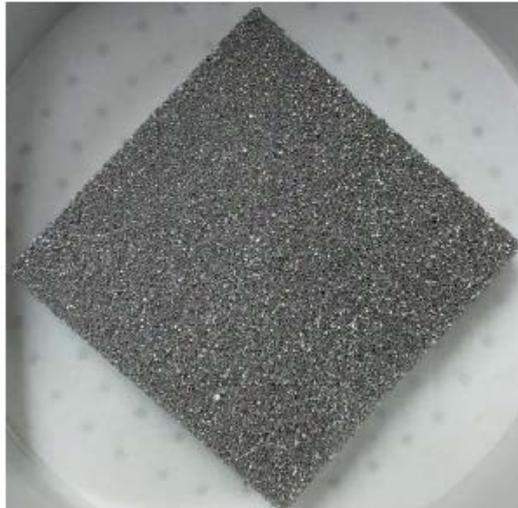


Abbildung 4.25: Edelstahlschaum

Die Imprägnierung erfolgt zunächst nach dem bekannten Verfahren. Es konnte dabei eine Salzgehalt von $13,6 \%$ erreicht werden. Hier wird die schlechte Benetzbarkeit von Metalloberflächen deutlich [74]. Zusätzlich wurde die Imprägnierung ohne Absaugung der überschüssigen Calciumchlorid-Lösung durchgeführt. Die Dauer der anschließenden Trocknung wurde auf 14 h verlängert, um eine gleichmäßige Dehydrierung ohne Austritt des Salzhydrates zu gewährleisten.



Abbildung 4.26: Metallschaum nach Imprägnierung mit CaCl_2

Abbildung 4.26 zeigt den Querschnitt des imprägnierten Materials, einmal nach dem herkömmlichen Verfahren (oben) und einmal ohne Absaugung der Salzlösung (unten). Bei letzterem kann ein Salzgehalt von 47% erreicht werden.

Die zweite Variante wurde im Gasphasenprüfstand hydriert. Der Temperaturverlauf der Messung ist in Abbildung 4.27 dargestellt.

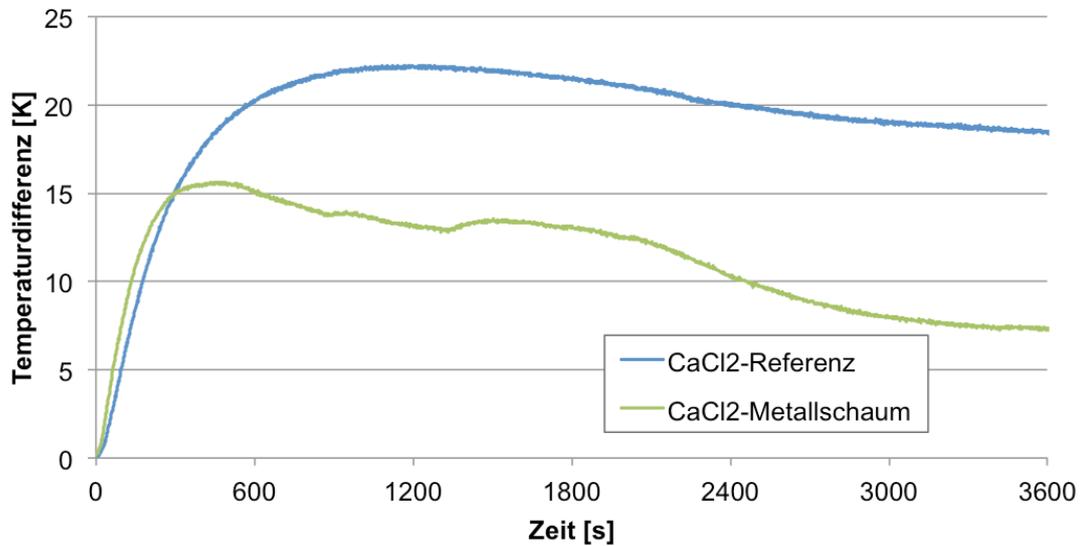


Abbildung 4.27: Absorption am Gasphasenprüfstand - Messung Metallschaum

Obwohl die Dampfführung durch die verstopften Poren schwer beeinträchtigt ist, erreicht das Metallschaum-Komposit eine ähnliche Reaktionsdynamik wie das Referenzmaterial. Der maximale Temperatureusschlag fällt jedoch geringer aus. Es wurden 0,9 g H₂O aufgenommen, was einer Hydratation auf lediglich 0,5 Teile Wasser entspricht.

Um eine bessere Anlagerung der Salzkristalle ohne Verstopfung der Poren zu ermöglichen, wird die Oberfläche der Metallschaumprobe durch einen Ätzprozess angeraut. Zur Ätzung wird eine 1:2:3 – Mischung aus Fluorwasserstoff (HF), Salpetersäure (HNO₃) und Wasser verwendet und der Metallschaum einmal 5 Minuten und einmal 10 Minuten behandelt. Abbildung 4.28 zeigt das Kompositmaterial nach dem Ätzvorgang und einer anschließenden Imprägnierung mit Calciumchlorid.

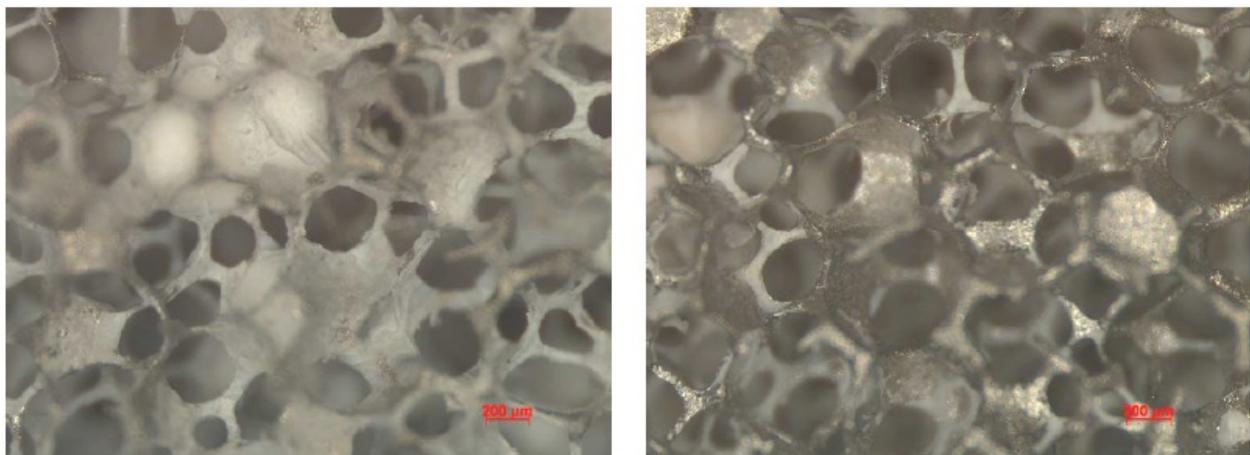


Abbildung 4.28: Imprägnierter Metallschaum - 5-min-Ätzung (li.) und 10-min-Ätzung (re.)

Trotz optischer Unterschiede in der Betrachtung unter dem Mikroskop, kann keine signifikante Differenz im Salzgehalt bei der nachfolgenden Imprägnierung festgestellt werden. Bei der 5-Minuten-Variante können 26,4 % und bei der 10-Minuten-Variante 28,7 % Calciumchlorid in Bezug auf die Gesamtmasse eingelagert werden.

Der durch eine Ätzung optimierte Trägerstoff wird direkt im Versuchsspeicher untersucht. Zur Befestigung der Metallschaumteile werden diese an die Form eines Reaktorelements angepasst und mit Draht fixiert. Abbildung 4.29 zeigt das Element vor der Imprägnierung mit CaCl_2 .



Abbildung 4.29: Speicherelement mit Metallschaum

Die Elemente werden einzeln imprägniert und wieder am Speicherelement befestigt. Der vorbereitete Trägerstoff hat ein Gesamtgewicht von 71,4 g vor und 95,2 g nach der Imprägnierung, was einem Salzgehalt von 24,8 Gewichtsprozent entspricht. Abbildung 4.30 zeigt die Temperatur im Absorber während der Speicherentladung im Versuchsspeicher.

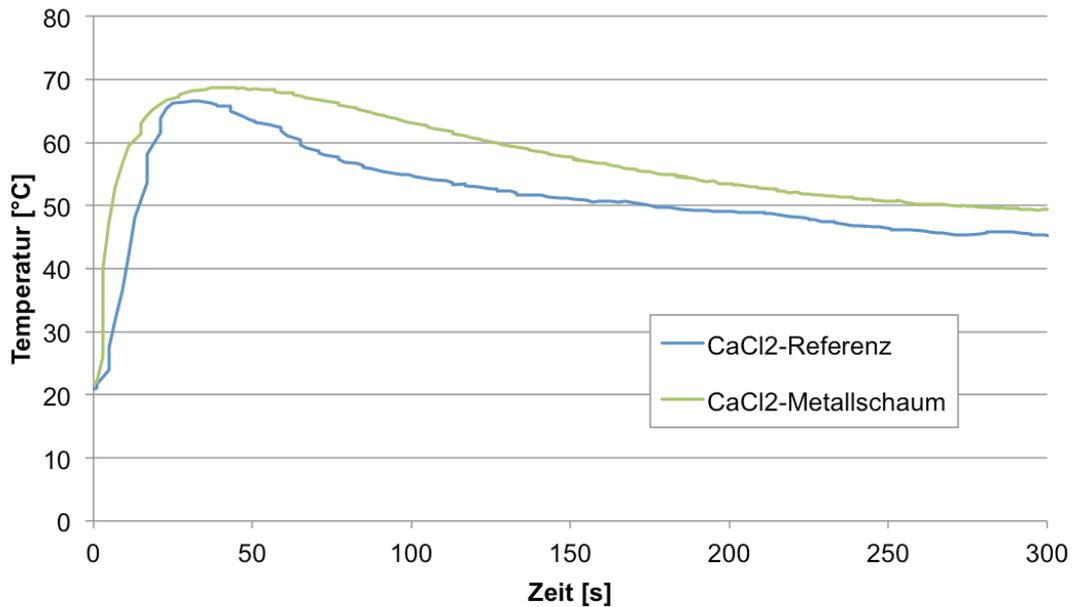


Abbildung 4.30: Absorption im Versuchsspeicher – Edelstahlschaum

Die Einlagerung von Salz in die Schaumstruktur kann somit die Reaktionsdynamik positiv beeinflussen. Über einen Zeitraum von 1800 s können 11,2 g Sorbat aufgenommen werden, was einer Hydratation von 0,1 auf 2 Teile H₂O entspricht. Trotz der vergleichsweise hohen Wärmeleitfähigkeit des Trägermaterials kann kein zufriedenstellender Wärmeübergang vom Komposit zum Kühlmittel erreicht werden. Zusätzlich kann bei einer anschließenden Dehydrierung im Versuchsspeicher durch Kühlwasser mit einer Temperatur von 95 °C ein Austritt des Salzes aus dem Metallschaum festgestellt werden, siehe Abbildung 4.31.



Abbildung 4.31: Austritt von Salz aus der Struktur des Edelstahlschaumes nach Dehydrierung im Versuchsspeicher

Es zeigt sich, dass selbst durch die Vorbehandlung des Metallschaumes mittels einer Ätzung keine ausreichende Bindung des Salzhydrates an das Trägermaterial erreicht werden kann.

4.5.6 Aluchrom-Substrat

Auch aus der Katalysatortechnik stammt das untersuchte Aluchrom-Substrat. Die Matrix besteht aus der Stahllegierung CrAl 20 5 (Werkstoffnummer: 1.4767) und hat eine Zelldichte von 1000 cpsi. Der Mantel besteht aus einem nichtrostenden, ferritischen Chrom-Stahl (Werkstoffnummer: 1.4509).

Nach der Imprägnierung und der Dehydrierung im Ofen konnte ein Restgehalt von 7,7 g CaCl_2 -Anhydrat gemessen werden, was einem Salzgehalt von lediglich 5,6 % entspricht. Dies ist auf die schlechte Benetzbarkeit des Materials zurückzuführen. Eine gleichmäßige Imprägnierung in den einzelnen Kanälen, ohne diese nicht zu verschließen, konnte nicht realisiert werden. Um eine gleichmäßige Anlagerung des Salzes zu begünstigen, erfolgt ein Aufrauhen der Oberfläche durch einen Ätzung. Es kommt das gleiche Verfahren wie beim Metallschaum zur Anwendung, welches mit einem Materialverlust von 4,2 g verbunden war. Bei der neuerlichen Imprägnierung konnte keine Verbesserung festgestellt werden, der Salzgehalt fiel unter 5 %. Abbildung 4.32 zeigt das Aluchrom-Substrat vor und nach der Imprägnierung.



Abbildung 4.32: Aluchrom-Substrat vor (li.) und nach (re.) der Imprägnierung

Es ist die unregelmäßige Salzbeladung ebenso erkennbar, wie leichte Verfärbungen, welche auf anfängliche Zersetzungsreaktionen des Trägermaterials durch die Chlorionen zurückzuführen sind. Die chemische Beständigkeit des Substrates bei Raumtemperatur, kann bei höheren Temperaturen nicht aufrechterhalten werden. Auf Grund des hohen Eigengewichtes und der ungenügenden Salzaufnahme wird das Aluchrom-Substrat, trotz dessen guter Wärmeleitfähigkeit, nicht für weitere Untersuchungen in Betracht gezogen.

4.5.7 Kunststoffschaum

Als letztes Trägermaterial für die Einlagerung von Natriumsulfid und Calciumchlorid wird ein Kunststoffschaum aus Polypropylen (PP) in Betracht gezogen. Dieser zeichnet sich vor allem auf Grund seiner geringen Dichte von $0,02 \text{ g/cm}^3$ für den Einsatz als Trägerstoff aus, die Wärmeleitfähigkeit ist dagegen mit $0,23 \text{ W/mK}$ eher gering. Abbildung 4.33 zeigt den Querschnitt des Kunststoffschaumes mit einer Dicke von 6 mm.



Abbildung 4.33: Querschnitt Kunststoffschaum

Die Imprägnierung verläuft zunächst wie erwünscht, der Kunststoffschaum eignet sich gut für die Aufnahme der Salzlösung. Bei der anschließenden Calcination kann jedoch keine homogene Salzanlagerung erzielt werden, siehe Abbildung 4.34.

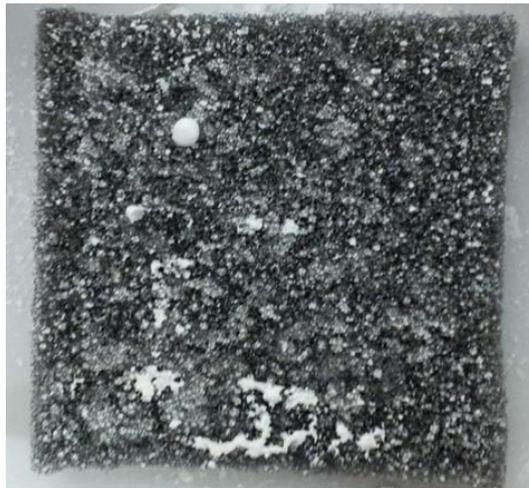


Abbildung 4.34: Imprägnierter Kunststoffschaum

Weitere Untersuchungen mit dem Kunststoffschaum werden daher ausgeschlossen.

4.6 Komposite mit Natriumsulfid

Das zweite zu untersuchende System basiert auf Natriumsulfid als Salzhydrat. Auf Grund der schlechten chemischen Beständigkeit der meisten Werkstoffe gegenüber Sulfiden, kommen als Trägerstoff nur wenige Materialien in Frage.

Für die Überprüfung der Materialkomposite im Gasphasenprüfstand und im Versuchsspeicher werden zu Referenzzwecken entsprechende Messungen mit reinem Na_2S durchgeführt. Das Ausgangsmaterial Natriumsulfid-Nonahydrat wird dafür im geschlossenen System (Versuchsspeicher) getrocknet. Die dadurch erreichte Hydratstufe kann näherungsweise als Dihydrat bezeichnet werden.

Für die Messungen im Reaktor des Gasphasenprüfstandes wird bei einem Luftstrom von 2 l/min eine relative Luftfeuchte von 60-70 % eingestellt. Die Masse der Versuchssprobe beträgt 20 g Natriumsulfid-Dihydrat. Abbildung 4.35 zeigt den gefüllten Reaktoreinsatz vor und nach der Hydratation.



Abbildung 4.35: Natriumsulfid vor (li.) und nach (re.) der Hydratation

Die farblichen Unterschiede im Salzhydrat weisen auf eine inhomogene Verteilung der Wasserbeladung hin. Nach 3600 s kann eine Wasseraufnahme von 2,2 g gemessen werden. Dies entspricht einer Hydratation von 2 auf 2,7 Teile H_2O .

Für die Untersuchungen im Versuchsspeicher wird ebenfalls eine Referenzmessung mit reinem Natriumsulfid durchgeführt. Dafür wird ein Reaktorelement mit Nonahydrat gefüllt und zuerst dehydriert. Es können fast sieben Teile Wasser ausgetrieben werden, die verbleibenden 61,9 g beinhalten 2,1 Teile H_2O pro Teil Na_2S . Bei der Hydratbildung kann nach 1800 s eine Masse von 77,2 g festgestellt werden, was einer Hydratation auf 3,7 Teile Wasser entspricht.

4.6.1 Metallschaum

Der Metallschaum aus Edelstahl wird auch für die Imprägnierung mit Natriumsulfid in Betracht gezogen. Auf Grund der positiven Ergebnisse bei der Absorption mit Calciumchlorid, wird der Edelstahlschaum direkt im Versuchsspeicher überprüft.

Die Imprägnierung der einzelnen Elemente erfolgt nach dem gleichen Prinzip wie bei den Untersuchungen mit Calciumchlorid, jedoch erschwert die schlechtere Löslichkeit von Natriumsulfid in Wasser den Dehydrierungsprozess. Durch eine entsprechend lange und gleichmäßige Calcination kann dennoch ein Salzgehalt von 32,2 Gewichtsprozent erreicht werden. Die Gesamtmasse des Komposits beträgt demnach 105,2 g. Abbildung 4.36 zeigt den Temperaturverlauf bei der Hydratbildung im Versuchsspeicher im Vergleich mit der Referenzmessung.

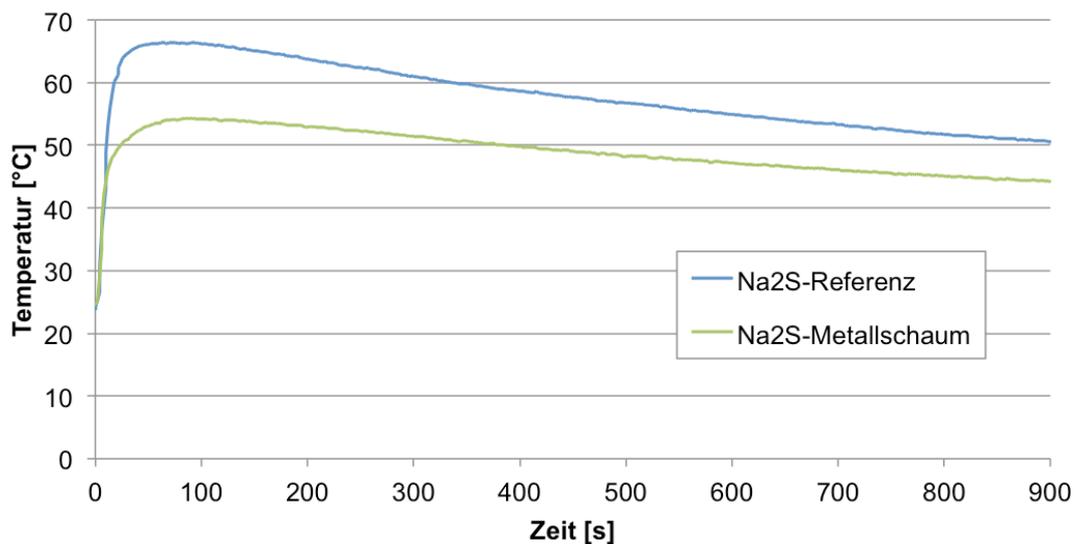


Abbildung 4.36: Absorption im Versuchsspeicher - Na₂S-Edelstahlschaum-Komposit

Im Versuchsspeicher kann die Probe 7 g Wasser aufnehmen, was bei einem Salzgehalt von 33,8 g einer Hydratation von 2 auf 3,3 Teile Wasser entspricht. Der Reaktionsverlauf kann die Erwartungen nicht erfüllen, auch die Zyklenstabilität ist fragwürdig, da schon nach einem Speicherzyklus (Entladung und anschließende Beladung) dunkle Verfärbungen der Salzstruktur erkennbar sind, welche auf eine Zersetzung des Natriumsulfids deuten, siehe Abbildung 4.37. Ein Austritt des Salzhydrates - wie bei den Versuchen mit Calciumchlorid - kann nicht festgestellt werden.

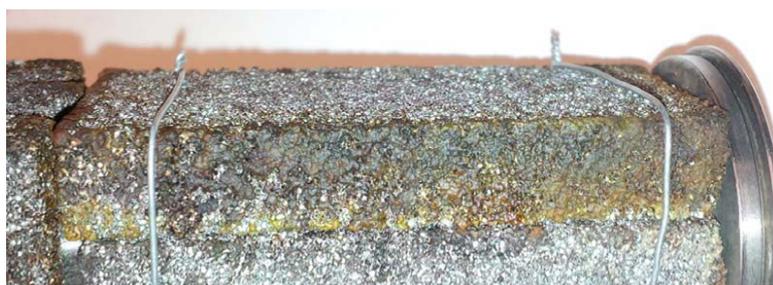


Abbildung 4.37: Metallschaum nach einem Speicherzyklus

4.6.2 Cellulosebeimengung

Um zusätzliche Untersuchungen zur Verbesserung der Reaktionsdynamik für das System Natriumsulfid durchführen zu können, werden weitere Werkstoffe, welche zur Erstellung eines Kompositmaterials geeignet sind, gesucht. Cellulose als organisches Material kommt wegen seiner Säurebeständigkeit in die nähere Auswahl [59]. Die Summenformel beträgt $C_{12}H_{20}O_{10}$. Bei dem Polysaccharid handelt es sich um kein Trägermaterial, sondern um ein loses Pulver, welches mit dem Salzhydrat vermengt wird. Es ist zu untersuchen, ob durch die Materialmischung die Dampfführung unterstützt bzw. die Lösungsbildung unterbunden wird. Abbildung 4.38 zeigt das Cellulosepulver in seiner unbehandelten Form.



Abbildung 4.38: Cellulose (pulverförmig)

Für die Messung im Gasphasenprüfstand wird das Cellulosepulver mit dem Natriumsulfid-Dihydrat vermengt. Das Mischungsverhältnis beträgt 1:2, die Probe besteht somit aus 10 g Cellulose und 20 g Na_2S . Die Temperaturdifferenz im Absorber in Bezug auf die Ausgangstemperatur von 50 °C ist in Abbildung 4.39 dargestellt.

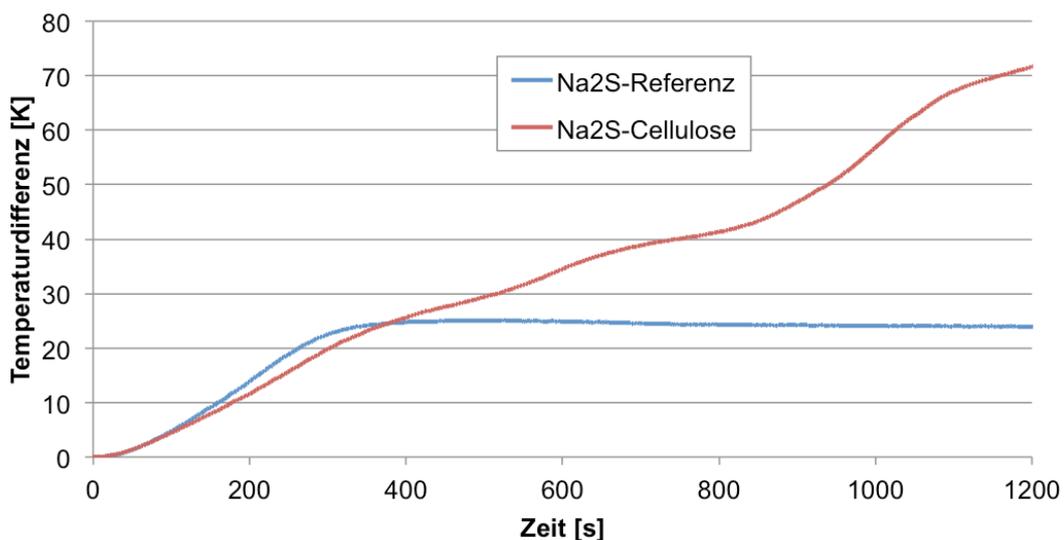


Abbildung 4.39: Absorption am Gasphasenprüfstand - Na2S-Cellulose-Komposit

Es ist ersichtlich, dass die Temperaturdifferenz anfänglich bei der Referenzmessung größer ist als beim Cellulose-Natriumsulfid-Komposit. Im Laufe der Messung kommt es jedoch zu einer vermehrten Wärmeentwicklung. Nach 1600 s muss der Versuch abge-

brochen werden, da im Reaktorbett eine Selbstentzündung des Absorbermaterials festgestellt werden konnte, siehe Abbildung 4.40.



Abbildung 4.40: Na₂S – Spontane Selbstentzündung

Die Farbe des Natriumsulfids lässt noch auf eine sehr niedrige Hydratstufe schließen. Es ist nicht ersichtlich, welche Erwärmung der Hydratbildung und welche der Verbrennung zuzuordnen ist. Um eine Entzündung durch eine Sauerstoffzufuhr zu unterbinden, wird das Komposit zusätzlich im Versuchsspeicher untersucht. Hierbei wird eine Mischung von 56,85 g Natriumsulfid-Dihydrat und 16 g Cellulosepulver verwendet. Der Temperaturverlauf im Absorber ist in Abbildung 4.41 dargestellt.

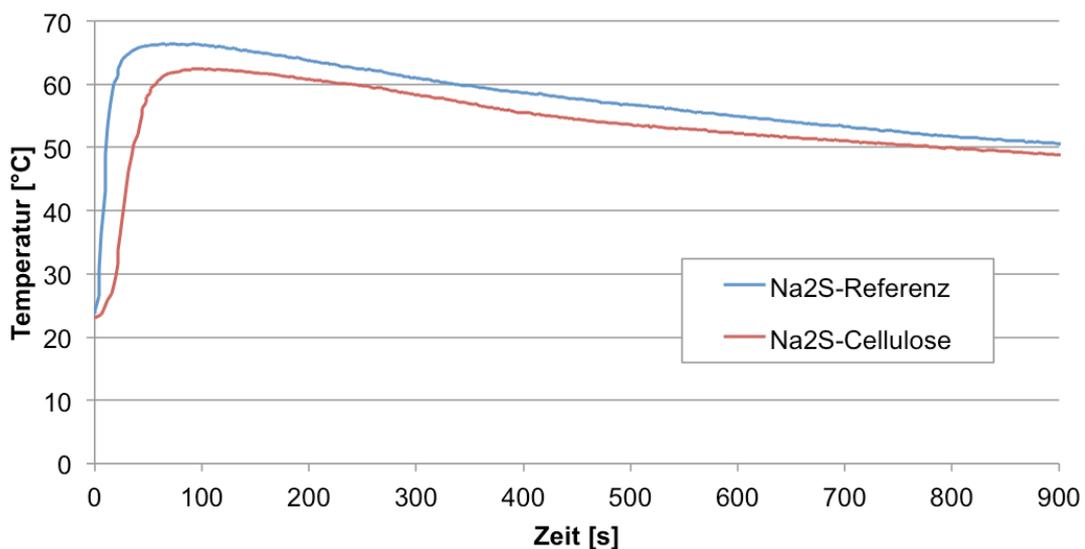


Abbildung 4.41: Absorption im Versuchsspeicher - Na₂S-Cellulose-Komposit

Bei der Hydratation im geschlossenen System kann das Komposit über einen Zeitraum von 1800 s eine Masse von 12 g Wasser aufnehmen. Dies entspricht einer Hydratation von 2 auf 3,3 Teile H₂O. Im Vergleich zur Referenzmessung kann somit durch Verwendung des Cellulosepulvers keine Verbesserung der Reaktionsdynamik erzielt werden.

4.7 Zusammenfassung der Ergebnisse

Ausschlaggebend für die Bewertung der einzelnen Materialkomposite ist eine Verbesserung der Reaktionsdynamik, mit dem Ziel, den Hydratbildungsprozess, und damit die Wärmeentwicklung, zu beschleunigen. Abbildung 4.42 zeigt daher den Temperaturverlauf im Absorber für die relevanten Messungen am Gasphasenprüfstand. Die Messungen der Trägermaterialien mit einer schlechteren Dynamik als die der Materialreferenz – wie etwa die Komposite auf Basis der Glasfilterplatten – sind nicht dargestellt.

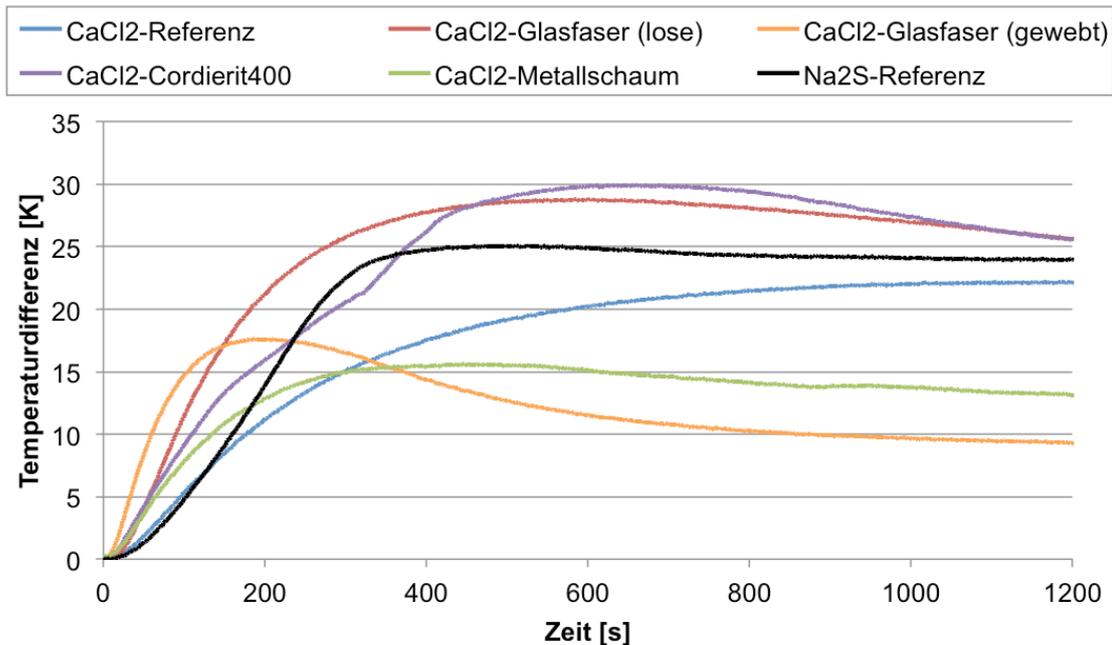


Abbildung 4.42: Messungen Gasphasenprüfstand

Alle dargestellten Trägerstoffe verzeichnen nicht nur eine größere Reaktionsdynamik zu Beginn der Hydratation, sondern weisen auch ein früheres Erreichen des Temperaturmaximums auf. Im Speziellen die Komposite auf Glasfaserbasis ermöglichten einen raschen Temperaturanstieg. Die größte Temperaturdifferenz erreicht mit 30 K das Cordierit400-Komposit, und auch mit der Einlagerung von Calciumchlorid in die Struktur des Edelmetallschaumes konnte eine Verbesserung erzielt werden. Die Glasfilter unterschiedlicher Porosität und das Silikagel konnten zwar eine stabile Einlagerung des CaCl_2 gewährleisten, im Vergleich zur Referenzmessung wurde die Hydratbildung jedoch gehemmt. Auf Grund seiner schlechten Benetzbarkeit und der ungenügenden Beständigkeit gegenüber dem Salzhydrat wurde das Aluminium-Chrom-Substrat als Trägerstoff ausgeschlossen und auch der Kunststoffschäum schied für eine weitere Betrachtung im Versuchsspeicher aus.

Die Trägerstoffe für die Imprägnierung mit Natriumsulfid erwiesen sich – zumindest für die Untersuchungen am Gasphasenprüfstand – als ungeeignet. Der Versuch mit Cellulose als Reaktionsbeschleuniger bestätigte nur die Instabilität und leichte Entzündbarkeit des Natriumsulfids. [75]

Bei den Messungen am Gasphasenprüfstand wurden die unterschiedlichen Salzmassen, welche - abhängig von dem Trägerstoff - von 2,7 g bis über 20 g reichen, nicht berücksichtigt. Die anschließenden Untersuchungen im geschlossenen System konnten die Ergebnisse des Gasphasenprüfstandes aber verifizieren. In Abbildung 4.43 sind ausgewählte Messungen, welche am Versuchsspeicher durchgeführt wurden, dargestellt.

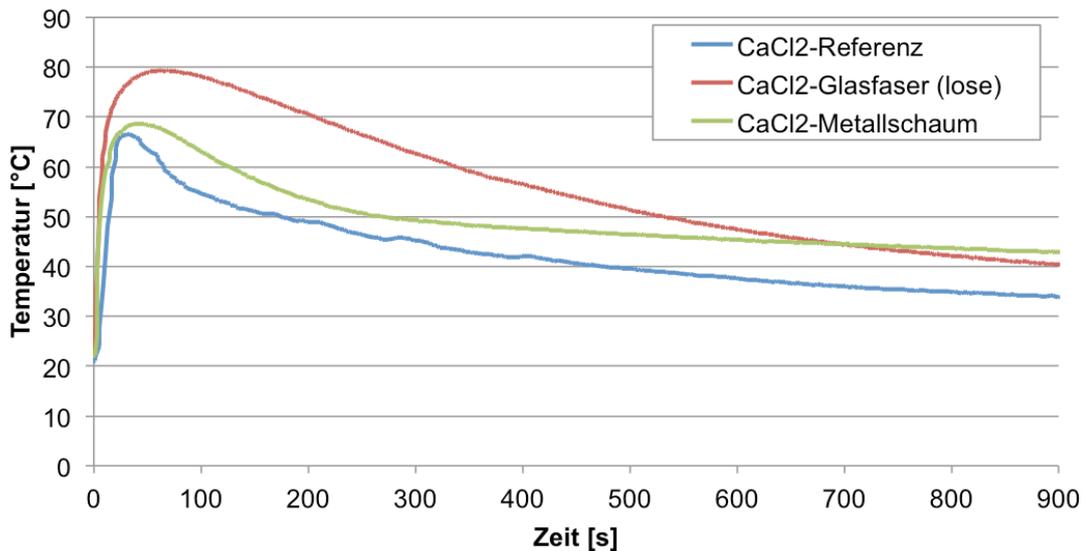


Abbildung 4.43: Messungen Versuchsspeicher

Auch im geschlossenen System kann CaCl₂-Glasfaser-Komposit mit einer guten Reaktionsdynamik überzeugen. Der Temperaturanstieg erfolgt schneller als bei den übrigen Messungen und es wird eine maximale Temperatur von annähernd 80 °C erreicht. Die Messung mit dem Edelmetallschaum als Trägerstoff konnte ebenfalls einen dynamischeren Temperaturverlauf als die Referenzmessung erzielen. Im Gegensatz dazu, konnten die Komposite mit Natriumsulfid, die nicht eingezeichnet sind, den Temperaturverlauf der Referenzmessung nicht erreichen.

Der Temperaturverlauf der Messungen im Gasphasenprüfstand und im Versuchsspeicher kann zwar als Grundlage für eine Einschätzung der Reaktionsdynamik dienen, alleine damit lässt sich aber noch keine konkrete Aussage über die Eignung der Trägerstoffe für den Einsatz in einem chemischen Speichersystem treffen. Neben einer raschen Speicherentladung ist auch die Energiedichte und somit die Masse des eingelagerten Salzes bzw. die Gesamtmasse des Speichers relevant. Ermöglicht das Komposit die Bildung einer höheren Hydratstufe als die Referenz, wird die Leistungsdichte des Systems zusätzlich positiv beeinflusst. Da die Ausgangs-Hydratstufe bei allen Messungen ident ist (Anhydrat bei CaCl₂ und Dihydrat bei Na₂S), kann die aufgenommene H₂O-Masse als Vergleichswert herangezogen werden. In Tabelle 4-6 sind die Massen sowie Hydratstufen der Messungen mit Calciumchlorid dargestellt. Das Massenverhältnis stellt dabei die aufgenommene Wassermasse mit der Gesamtmasse des Komposits in Relation und ist damit ein Indikator für die erreichbare Energiedichte. Je höher das Massenverhältnis, desto mehr Sorbat wurde in Bezug auf die Gesamtmasse aufgenommen.

Tabelle 4-6: Zusammengefasste Ergebnisse der Hydrationsuntersuchungen mit CaCl_2

	Masse Komposit	Masse CaCl_2	Salz-Gehalt	H_2O -Aufnahme	Hydratations-Stufe	Ver-hältnis	max. Temp.-Differenz
Gasphasenprüfstand							
Referenz	-	30,0 g	-	3,2 g	$\sim 0 \rightarrow 0,7$	0,107	20,0 K
Silikagel	40,7 g	10,6 g	26,0 %	3,2 g	$\sim 0 \rightarrow 1,9$	0,079	22,0 K
Glasfilter P1	42,9 g	2,7 g	6,3 %	1,3 g	$\sim 0 \rightarrow 3^1$	0,030	16,5 K
Glasfilter P2	34,1 g	4,0 g	11,7 %	1,1 g	$\sim 0 \rightarrow 1,8$	0,032	14,5 K
Glasfilter P3	39,0 g	7,1 g	18,2 %	1,5 g	$\sim 0 \rightarrow 1,4$	0,038	13,5 K
Glasfilter P4	37,3 g	7,1 g	19,0 %	1,6 g	$\sim 0 \rightarrow 1,5$	0,043	15,5 K
lose Glasfaser	16,7 g	7,2 g	43,1 %	2,4 g	$\sim 0 \rightarrow 2,1^2$	0,141	28,5 K
Glasgewebe	9,4 g	5,0 g	53,2 %	1,3 g	$\sim 0 \rightarrow 1,6$	0,138	17,5 K
Cordierit400	83,5 g	20,8 g	24,9 %	5,2 g	$\sim 0 \rightarrow 1,6$	0,062	30 K
Metallschaum	27,6 g	13,0 g	47,1 %	0,9 g	$\sim 0 \rightarrow 0,5$	0,033	15,5 K
Versuchsspeicher							
Referenz	-	115,0 g	-	27,5 g	$\sim 0 \rightarrow 1,6$	0,239	46 K
lose Glasfaser	93,4 g	53,4 g	57,2 %	21,7 g	$\sim 0 \rightarrow 2,6^2$	0,232	58 K
Metallschaum	95,0 g	23,6 g	24,8 %	11,2 g	$\sim 0 \rightarrow 2$	0,118	48 K

1: Überschreitung des Dihydrats durch physikalische Adsorption

2: Ungewollte Wasseranlagerung durch Kapillarwirkung

Es ist ersichtlich, dass Silikagel als Trägerstoff zwar eine schlechtere Reaktionsdynamik aufweist, jedoch eine stabile Hydratation auf annähernd CaCl_2 -Dihydrat ermöglicht. Komposite auf Basis von Glasfasern weisen die höchste Wasseraufnahmefähigkeit im Verhältnis zu dem Eigengewicht des Trägerstoffes auf. Im Gegensatz dazu weist das Metallschaum-Komposit die niedrigste Hydratstufe und damit auch ein ungünstiges Massenverhältnis auf. Im geschlossenen System bietet das CaCl_2 -Glasfaser-Komposit eine erhebliche Verbesserung der Reaktionsdynamik, bei annähernd gleichem Massenverhältnis im Vergleich zur Referenz. Es ist anzumerken, dass die angegebene Hydratstufe auch eine unerwünschte Wasseranlagerung an das Trägermaterial beinhaltet und die Werte der reinen Absorption durch das Salz übertreffen kann. Tabelle 4-7 zeigt die Zusammenfassung der entsprechenden Messwerte für das System Natriumsulfid.

Tabelle 4-7: Zusammengefasste Ergebnisse der Hydrationsuntersuchungen mit Na_2S

	Masse Komposit	Masse Na_2S	Salz-Gehalt	H_2O -Aufnahme	Hydratations-Stufe	Ver-hältnis	max. Temp.-Differenz
Gasphasenprüfstand							
Referenz	-	20,0 g	-	2,2 g	$\sim 2 \rightarrow 2,7$	0,110	25 K
Versuchsspeicher							
Referenz	-	61,9 g	-	15,3 g	$\sim 2 \rightarrow 3,7$	0,247	43 K
Metallschaum	105,2 g	33,8 g	32,1%	7,0 g	$\sim 2 \rightarrow 3,3$	0,067	31 K
Cellulose	72,9 g	16,0 g	22,0%	12,0 g	$\sim 2 \rightarrow 3,3$	0,165	39 K

Es ist ersichtlich, dass kein Trägermaterial die Aufnahmefähigkeit des reinen Natriumsulfids übertreffen konnte.

4.8 Fazit und Bedeutung für die Speicheroptimierung

Die Messungen zur Optimierung des chemischen Wärmespeichers durch den Einsatz von Trägermaterialien wurden auf zwei Prüfständen, im offenen und im geschlossenen System, verifiziert. In einem nächsten Schritt können weitere Untersuchungen zur Langzeitstabilität und zum Verhalten unter Extrembedingungen – z.B. Temperaturen unter 0 °C – zur Bewertung der Komposite beitragen.

Im System Calciumchlorid haben sich anorganische Trägerstoffe zur Herstellung von Materialkompositen bewährt. Silikagel und Cordierit ermöglichen eine stabile Einlagerung des Salzhydrates, wenn auch die Leistungswerte hinter denen des reinen Calciumchlorids liegen. Die besten Ergebnisse konnten auf Basis von Glasfasern – im Speziellen loser Glasfasern – erzielt werden, jedoch erfolgte hierbei nur eine Anlagerung der Salzkristalle, die Zyklenstabilität nach mehrmaliger Speicher Be- und Entladung ist daher kritisch zu betrachten und wird in der Projektfolge überprüft. Schwachpunkt der anorganischen Werkstoffe stellt deren geringe Wärmeleitfähigkeit dar. Ebenfalls ein gewisses Potenzial bietet die Einlagerung von Calciumchlorid in poröse Metallstrukturen, besonders in Hinblick auf die guten Wärmeübertragungseigenschaften von Metallen. Hierbei ist jedoch die Langzeitstabilität und auch die chemische Beständigkeit des Werkstoffes gegenüber dem Salzhydrat bei höheren Temperaturen fragwürdig. Zusätzlich begünstigen die hohe Wärmeleitfähigkeit und die schlechte Oberflächenhaftung die Lösung des Absorbers von der Metallstruktur.

Auf Grund der unzureichenden Beständigkeit der untersuchten anorganischen Werkstoffe gegenüber Sulfiden, konnten diese nicht zur Imprägnierung mit Na₂S herangezogen werden. Erste Untersuchungen mit einem Natriumsulfid-Cellulose-Gemisch brachten keine positiven Ergebnisse, das Potenzial des organischen Werkstoffes ist jedoch infolge der Vielzahl von Parametern (Mischungsverhältnis, Cellulose-Struktur, etc.) noch ungewiss. Der Edelstahlschaum kam noch am ehesten für eine Salzhydrateinlagerung infrage, aber auch hier gelten die gleichen Bedenken wie beim System Calciumchlorid. Die Versuche mit Natriumsulfid haben gezeigt, dass dessen Materialeigenschaften eine Kompositbildung und auch die sichere Handhabung des Salzes erschweren. Dem gegenüber steht eine weitaus höhere Energiedichte als im System Calciumchlorid.

Für eine Optimierung oder Weiterentwicklung des chemischen Speichersystems und des Prototyps sollte die Verwendung von Trägermaterialien – vor allem im System Calciumchlorid – in Betracht gezogen werden. Es bieten sich mehrere anorganische Werkstoffe - in erster Linie die Strukturen auf Glasfaserbasis - an. Silikagel verspricht ebenfalls gute Ergebnisse, die Erschließung weiterer Potenziale ist hier jedoch beschränkt. Im Gegensatz dazu kann durch eine Optimierung der Cordieritstruktur dessen Effektivität noch weiter gesteigert werden.

Natriumsulfid hat sich für die Bildung von Materialkompositen zunächst als ungeeignet erwiesen. Vor einem Einsatz im Wärmespeicher empfehlen sich noch weitere Grundlagenuntersuchungen, um die Beherrschbarkeit des Salzhydrates zu verbessern.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Hinblick auf eine Reduzierung des CO₂-Ausstoßes von Kraftfahrzeugen ist eine Wirkungsgradsteigerung der Verbrennungskraftmaschine ein ständiges Entwicklungsziel. Auf Grund der hohen thermischen Verluste und der genau einzuhaltenden Betriebstemperaturbereiche der einzelnen Komponenten kommt dem Thermomanagement eine steigende Bedeutung in der Fahrzeugentwicklung zu. Dabei kann die überschüssige Wärmeenergie unter anderem zur Beladung eines Wärmespeichers verwendet werden. Bei einem Kaltstart ist es somit möglich, den Motor, die mechanischen Komponenten oder den Katalysator schneller zu erwärmen. Neben sensiblen und latenten Wärmespeichern bieten sich chemische Speichersysteme an. Letztere besitzen das größte Potenzial bezüglich der Energiedichte.

Im Vorfeld wurde ein Speichersystem auf Basis der Absorptionsreaktion von Salzhydraten entwickelt und auf einem Prüfstand erprobt. Zum Einsatz kamen die Salze Calciumchlorid und Natriumsulfid. Die Be- und Entladung erfolgte über das Kühlmittel, welches den Energiespeicher durchfließt. Für eine Beurteilung der Speicherleistung in der Kraftfahrzeuganwendung erfolgte die Einbindung der Messergebnisse in ein entsprechendes Simulationsmodell. Der chemische Energiespeicher wurde in ein Fahrzeugmodell integriert und mit anderen Thermomanagement-Maßnahmen verglichen. Neben dem Kraftstoffverbrauch in ausgewählten Fahrzyklen, war auch die Auswirkung auf den Innenraumkomfort von Bedeutung.

Es hat sich gezeigt, dass der chemische Wärmespeicher - im derzeitigen Entwicklungsstand, siehe [2] - noch keine brauchbare Alternative zu den anderen Technologien darstellt. Jedoch besteht noch eine große Diskrepanz zwischen den am Prüfstand gemessenen Werten und dem Grenzpotenzial des Speichersystems. Kann dieses Potenzial annähernd erschlossen werden, ermöglicht der chemische Wärmespeicher eine deutliche Verbrauchseinsparung. Besonders bei der gleichzeitigen Beheizung der Fahrerkabine bei niedrigen Außentemperaturen.

Um das Speichersystem zu verbessern, wurden weitere Untersuchungen zur Prozessoptimierung durchgeführt. Der Fokus lag dabei auf der Verbesserung der Dynamik bei der Speicherentladung und einer Erhöhung der Energiedichte durch Einlagerung des Salzhydrates in eine entsprechende Trägerstruktur. Dabei wurden Metalle, aber auch weitere anorganische und organische Werkstoffe für die Herstellung eines geeigneten Materialkomposits herangezogen. Erste Abschätzungen bezüglich einer Reaktionsverbesserung wurden in einem offenen System, durch die Hydratbildung des Speichermaterials über einen Volumenstrom feuchter Luft, durchgeführt. Für Messungen im geschlossenen System stand ein spezieller Versuchsspeichers zur Verfügung.

Ein hohes Eigengewicht, schlechte Wärmeleitfähigkeit und die mangelnde Beständigkeit gegenüber den Salzhydraten, schließen die meisten untersuchten Trägermaterialien für eine Verwendung in der Energiespeicherung aus. Für Natriumsulfid als Absorber konnte daher kein geeignetes Trägermaterial ermittelt werden. Die besten Ergebnisse konnten mit Calciumchlorid und anorganischen Werkstoffen wie Cordierit – welches

auch in der Katalysatortechnik zum Einsatz kommt – Silikagel oder Glasfasern erzielt werden. Die hergestellten Materialkomposite ermöglichen eine schnellere Hydratbildung des Absorbers ohne signifikante Einbuße bei der Energiedichte.

Für die weiteren Untersuchungen ist eine Einbindung der entsprechenden Materialkomposite auf Calciumchlorid-Basis in einen Prototyp sinnvoll. Im funktionsfähigen Speichersystem können zuverlässige Aussagen über die Langzeitstabilität und die erreichbaren Energie- und Leistungsdichten gemacht werden. Auch können die Erkenntnisse in die Entwicklung einer speziellen Trägerstruktur für die Einlagerung von Salzhydraten einfließen. Unter Berücksichtigung der Anforderungen des Absorptionsprozesses, bietet im speziellen Cordierit und ähnliche anorganische Werkstoffe ein hohes Potenzial. Auf Grund der hohen Reaktionsenthalpie ist weiterhin eine Verwendung von Natriumsulfid als Absorber von Interesse. Diese sollte sich jedoch auf weitere Grundlagenuntersuchung oder der Optimierung von reinem Natriumsulfid – ohne der Verwendung von Materialkompositen – im Speichersystem konzentrieren.

Literaturverzeichnis

- [1] Europäisches Parlament und Rat der Europäischen Union, *Verordnung (EU) Nr. 333/2014 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 11. März 2014 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 443/2009 hinsichtlich der Festlegung der Modalitäten für das Erreichen des Ziels für 2020 zur Verringerung der CO₂-Emissionen neuer Personenkraftwagen*. 2014.
- [2] P. Hofmann und M. Jakobi, "Restwärmenutzung durch intelligente Speicher- und Verteilungssysteme," Forschungsvereinigung für Verbrennungskraftmaschinen (FVV), Frankfurt a.M., Abschlussbericht, Heft 963-2012.
- [3] R. Pischinger, M. Klell, und T. Sams, *Thermodynamik der Verbrennungskraftmaschine*, 3. Auflage. Wien: Springer, ISBN: 978-3211992760, 2009.
- [4] N. Deußen, "Einfluss der Starttemperatur auf den Kraftstoffverbrauch," in *Wärme- und Kälte-Management des Kraftfahrzeugs V*, P. Steinberg, Ed. Renningen: expert verlag, 2006.
- [5] Europäisches Parlament und Rat der Europäischen Union, *Verordnung (EG) Nr. 715/2007 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20. Juni 2007 über die Typgenehmigung von Kraftfahrzeugen hinsichtlich der Emissionen von leichten Personenkraftwagen und Nutzfahrzeugen (Euro 5 und Euro 6) und über den Zugang zu Reparatur- und Wartungsinformationen für Fahrzeuge*. 2007.
- [6] Rat der Europäischen Union, *Richtlinie 70/220/EWG des Rates vom 20. März 1970 zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über Maßnahmen gegen die Verunreinigung der Luft durch Abgase von Kraftfahrzeugmotoren mit Fremdzündung*. 1970.
- [7] H.-J. Neußer, J. Kahrstedt, H. Jelden, H.-J. Engler, R. Dorenkamp, S. Jauns-Seyfried, und A. Krause, "Die neue modulare TDI®-Generation von Volkswagen," presented at the 33. Internationales Wiener Motorensymposium 2012, Wien, Band 1, pp. 85–110.
- [8] G. P. Merker und C. Schwarz, *Grundlagen Verbrennungsmotoren*, 4. Auflage. Wiesbaden: Vieweg+Teubner, ISBN: 978-3834819871, 2011.
- [9] T. Schneider, M. Ellinger, S. Paulke, S. Wagner, und H. Pastohr, "Modernes Thermomanagement am Beispiel der Innenraumklimatisierung," *ATZ - Automobil-technische Zeitschrift*, vol. 109, pp. 1–12, Feb-2007.
- [10] H. Großmann, *Pkw-Klimatisierung*. Berlin: Springer, ISBN: 978-3642054945, 2010.
- [11] Deutsches Institut für Normung e.V., *DIN 1946-3 Raumluftechnik - Teil 3: Klimatisierung von Personenkraftwagen und Lastkraftwagen*. Berlin, 2006.

- [12] N. C. Strupp und N. Lemke, "Klimatische Daten und Pkw-Nutzung," Forschungsvereinigung Automobiltechnik e.V., Schriftenreihe 224, Frankfurt a.M., 2009.
- [13] G. Prokop und P. Lewerenz, "Thermomanagement - Lösungen für neue und alte Herausforderungen," *ATZ - Automobiltechnische Zeitschrift*, vol. 113, no. 11, pp. 812–817, Nov-2011.
- [14] R. Beykirch, J. Knauf, J. Lehmann, und J. Beulshausen, "Optimale Auslegung Des Motor-Thermomanagements," *MTZ - Motortechnische Zeitschrift*, vol. 74, no. 5, pp. 400–405, May-2013.
- [15] T. Heiduk, R. Dornhöfer, A. Eiser, M. Grigo, A. Pelzer, und R. Wurms, "Die neue Motorengeneration des R4 TFSI von Audi," presented at the 32. Internationales Wiener Motorensymposium 2011, Wien, Band 1, pp. 73–98.
- [16] G. Hepke, "Direkte Nutzung von Abgasenthalpie zur Effizienzsteigerung von Kraftfahrzeugen," Dissertation, Technische Universität München, München, 2010.
- [17] S. Adachi und H. Hagihara, "Die erneuerte 4-Zylindermotorengruppe für das Toyota Hybridsystem," presented at the 33. Internationales Wiener Motorensymposium 2012, Wien, Band 2, pp. 1–24.
- [18] G. Schultheiß, M. Banzhaf, und S. Edwards, "Visco-Wasserpumpe Bedarfsabhängige Regelung der Fördermenge," *MTZ - Motortechnische Zeitschrift*, vol. 73, no. 3, pp. 226–231, Mar-2012.
- [19] M. Lunanova, *Optimierung von Nebenaggregaten*. Wiesbaden: Vieweg+Teubner, ISBN: 978-3834807304, 2009.
- [20] M. Hiller, "Schaltbare Wasserpumpen als Beitrag zu effizienterem Energiemanagement von PKW-Verbrennungsmotoren," in *Wärmemanagement des Kraftfahrzeugs VI*, P. Steinberg, Ed. Renningen: expert verlag, 2008.
- [21] H.-H. Braess und U. Seiffert, Eds., "Fahrzeugphysik," in *Handbuch Kraftfahrzeugtechnik*, Wiesbaden: Vieweg, ISBN: 978-3663117575, 2013.
- [22] K. Beetz, U. Kohke, und G. Eperspach, "Beheizungskonzepte für Fahrzeuge mit alternativen Antrieben," *ATZ - Automobiltechnische Zeitschrift*, vol. 112, pp. 246–249, Apr-2010.
- [23] M. Ranalli, M. Addinger, D. Kossakovski, und M. Womann, "Thermoelektrische Generatoren Von der Luft- und Raumfahrt ins Automobil," *ATZ - Automobiltechnische Zeitschrift*, vol. 115, no. 9, pp. 714–719, Sep-2013.
- [24] B. Wicksteed, D. Brennan, und R. Gilchrist, "Thermoelectric Generators for Automotive Waste Heat Recovery," presented at the 21st Aachen Colloquium Automobile und Engine Technology, 2012, pp. 617–630.
- [25] S. Risse und H. Zellbeck, "Motornahe Abgasenergieerückgewinnung bei einem Ottomotor," *MTZ - Motortechnische Zeitschrift*, vol. 74, no. 1, pp. 77–85, Jan-2013.

- [26] J. Liebl, S. Neugebauer, A. Eder, M. Linde, B. Mazar, und W. Stütz, "Der thermoelektrische Generator von BMW macht Abwärme nutzbar," *MTZ - Motortechnische Zeitschrift*, vol. 70, no. 4, Apr-2009.
- [27] W. Wenzel, I. G. Tabares, und M. Becker, "Optimierung des Kaltstarts mittels Abgaswärmenutzung," *MTZ - Motortechnische Zeitschrift*, vol. 75, no. 5, pp. 48–53, May-2014.
- [28] D. Heinle, G. Feuerrecker, T. Strauß, und M. Schmidt, "Zuheizsysteme PTC-Zuheizer, Abgaswärmeübertrager, CO₂-Wärmepumpen," *ATZ - Automobiltechnische Zeitschrift*, vol. 105, no. 9, pp. 846–851, Sep-2003.
- [29] A. Eilemann, R. Kölblin, R. Müller, und T. Strauss, "Enthalpiespeicherkonzept zur CO₂-Reduzierung," *MTZ - Motortechnische Zeitschrift*, vol. 74, no. 1, pp. 24–30, Jan-2013.
- [30] V. M. Essen, M. Bakker, und W. G. . Van Helden, "Materials for Thermochemical Storage: Characterization of Salt Hydrates," presented at the Kick-off Meeting Task 42/Annex 42, Bad Tölz, 2009.
- [31] R. Tamme, T. Bauer, und E. Hahne, "Heat Storage Media," *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2009.
- [32] D. Oertel, "Energiespeicher - Stand und Perspektiven," Büro für Technikfolgen-Abschätzung beim Deutschen Bundestag, Arbeitsbericht Nr. 123, Berlin, 2008.
- [33] B. Zalba, J. M. Marín, L. F. Cabeza, und H. Mehling, "Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications," *Applied Thermal Engineering*, vol. 23, pp. 251–283, Feb-2003.
- [34] C. Rudolph, "Entwicklung einer Methode zur Suche nach Kristallisationsinitiatoren für Salzhydratschmelzen mittels High-Throughput-Screening," Dissertation, Fakultät für Chemie und Physik, Technische Universität Bergakademie Freiberg, 2002.
- [35] A. Hauer, S. Hiebler, und M. Reuß, *Wärmespeicher*, 5. ed. Fraunhofer IRB, ISBN: 978-3816783664, 2013.
- [36] B. Hackl und P. Hofmann, "Restwärmenutzung durch intelligente Speicher- und Verteilungssysteme (Literaturstudie)," Forschungsvereinigung für Verbrennungskraftmaschinen (FVV), Frankfurt a.M., Abschlussbericht, Heft 962-2012.
- [37] A. Heinz und W. Streicher, *Application of Phase Change Materials and PCM-Slurries for Thermal Energy Storage*. Graz: Institute of Thermal Engineering, Graz University of Technology, Ecostock Conference, Pomona - USA, 2006.
- [38] C. Käppner, M. Henn, H. Löscheter, J. Drückhammer, C. Appelt, und J. Hampe, "Exhaust Energy Recovery by PCM Heat Storage," presented at the 21st Aachen Colloquium Automobile and Engine Technology, 2012, pp. 603–616.

- [39] A. H. Abedin und M. A. Rosen, "A Critical Review of Thermochemical Energy Storage Systems," *The Open Renewable energy Journal*, vol. 4. pp. 42–46, 2011.
- [40] J. Cot-Gores, A. Castell, und L. F. Cabeza, "Thermochemical energy storage and conversion: A state-of-the-art review of the experimental research under practical conditions," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16. pp. 5207–5224, 2012.
- [41] A. Hauer, "Beurteilung fester Adsorbentien in offenen Sorptionssystemen für energetische Anwendungen," Dissertation, Technische Universität Berlin, Berlin, 2002.
- [42] H. Buchner, *Energiespeicherung in Metallhydriden*. Wien: Springer, ISBN: ISBN 978-3709186718, 1982.
- [43] K. Posern, "Untersuchungen von Magnesiumsulfat-Hydraten und Sulfat/Chlorid-Mischungen für die Eignung als Aktivstoff in Kompositmaterialien für die thermochemische Wärmespeicherung," Bauhaus-Universität Weimar, Weimar, 2012.
- [44] K. Iammak, W. Wongsuwan, und T. Kiatsiriroj, "Investigation of Modular Chemical Energy Storage Performance," presented at the The Joint International Conference on Sustainable energy and Environment, Hua Hin, Thailand, 2004, pp. 504–507.
- [45] S. B. Riffat, "A Combined chemical storage and vapour-compression heat pump using CH₃OH/CaCl₂ and R12 refrigerant," *Journal of the Institute of Energy*, vol. 64. pp. 77–81, Jun-1991.
- [46] R. W. Carling, A. T. Wondolowski, und D. C. Macmillan, "Enthalpy of formation of CaCl₂·2CH₃OH and CaCl₂·2C₂H₅OH by solution calorimetry," *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 14. pp. 125–131, Feb-1982.
- [47] Z. Iyimen-Schwarz, und M. D. Lechner, "Energiespeicherung durch chemische Reaktionen," *Thermochimica Acta*, vol. 68. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, pp. 349–361, 1983.
- [48] V. M. van Essen, J. Cot Gores, L. P. J. Bleijendaal, H. A. Zondag, R. Schuitema, M. Bakker, und Helden W. van, "Characterization of salt hydrates for compact seasonal thermochemical storage," presented at the Proceedings of the 3rd ASME International Conference on Energy Sustainability, San Francisco, USA, 2009, pp. 825–830.
- [49] D. Bedlivy und A. Preisinger, "Die Struktur von Na₂S·9H₂O und Na₂Se·9H₂O," *Zeitschrift für Kristallographie*, vol. 121, pp. 114–130, 1965.
- [50] R. De Boer, H. Haije, und J. B. J. Veldhuis, "Determination of structural, thermodynamic and phase properties in the Na₂S-H₂O system for application in a Literaturverzeichnis 115 chemical heat pump," *Thermochimica Acta*, vol. 395. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, pp. 3–19, 2002.

- [51] D. Steiner, "Theoretische und technische Eignung von Verfahren und Trägermedien zur Abgaswärmespeicherung von Verbrennungsmotoren," Forschungsvereinigung für Verbrennungskraftmaschinen (FVV), Frankfurt a.M., Abschlussbericht, Band 416, 1988.
- [52] Y. Kuze, H. Kobayashi, H. Ichinose, und T. Otsuka, "Development of New Generation Hybrid System (THS II) - Development of Toyota Coolant Heat Storage System," SAE Technical Paper 2004-01-0643, 2004.
- [53] E. Heck, P. Müller, und W. Sebbecke, "Latentwärmespeicher zur Verkürzung des Motorwarmlaufs," *MTZ - Motortechnische Zeitschrift*, vol. 55, no. 6, Jun-1994.
- [54] P. Blüher, "Latentwärmespeicher erhöht den Fahrkomfort und die Fahrsicherheit," *ATZ - Automobiltechnische Zeitschrift*, vol. 93, pp. 620–625, 1991.
- [55] R. De Boer, S. F. Smeding, und S. Mola, "Silicagel-water adsorption cooling prototype system for mobile air conditioning," presented at the Heat Powered Cycles Conference '09, 2009.
- [56] A. Hauer, "Offene Adsorptionsspeicher mit Zeolith," in *Gleisdorf Solar 2000*, 2000.
- [57] M. A. Marston, S. Armstrong, und I. N. Miaoulis, "A Novel Automobile Preheating System for Cold Starts," SAE Technical Paper 941995, 1994.
- [58] L. Richter, "Der Betrieb von H₂O-LiBr-Absorptionskälteanlagen als Wärmetransformator," *KI Kälte Luft Klimatechnik*, no. Januar-Februar/2009, pp. 28–32.
- [59] H. A. de Beijer und J. W. Klein Horsman, "S.W.E.A.T. Thermochemical Heat Pump Storage System," SAE Technical Paper 931158, 1993.
- [60] R. De Boer, W. G. Haije, J. B. J. Veldhuis, und F. S. Smeding, "Solid-Sorption Cooling with integrated Thermal Storage - the SWEAT Prototype," presented at the Heat Powered Cycles, Larnaca, Cyprus, 2004.
- [61] Y. Kato, T. Sekiguchi, und J. Ryu, "Study on medium-temperature chemical heat storage using mixed hydroxides," *International Journal of Refrigeration*, vol. 32. Elsevier Science Publishers B.V., pp. 661–666, 2009.
- [62] D. Wenger, "Metallhydridspeicher zur Wasserstoffversorgung und Kühlung von Brennstoffzellenfahrzeugen" Dissertation, Technische Universität München, München, ISBN: 978-3183699124, 2009.
- [63] Verband der Automobilindustrie e.V., *VDA 220 - Standardaufheizung für PKW mit 1 bis 2 Sitzreihen*. Frankfurt, 2005.
- [64] J. Jänchen, D. Ackermann, E. Weiler, H. Stach, und W. Brösicke, "Thermochemical storage of low temperature heat by zeolites, SAPO's and impregnated active carbon," in *Seventh Workshop of IEA/ECES Annex October*, Beijing, 2004.

- [65] A. Ristic, D. Maucec, S. K. Henninger, und V. Kaucic, "New two-component water sorbent CaCl₂-FeKIL₂ for solar thermal energy storage," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 164, pp. 266–272, 2012.
- [66] S. Hongois, F. Kuznik, P. Stevens, und J.-J. Roux, "Development and characterisation of a new MgSO₄-zeolite composite for long-term thermal energy storage," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 95, pp. 1831–1837, 2011.
- [67] G. Whiting, D. Grondin, S. Bennici, und A. Auroux, "Heats of water sorption studies on zeolite-MgSO₄ composites as potential thermochemical heat storage materials," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 112, pp. 112–119, 2013.
- [68] A. Solé, L. Miró, C. Barreneche, I. Martorell, und L. F. Cabeza, "Corrosion test of salt hydrates and vessel metals for thermochemical energy storage," presented at the SHC 2013, International Conference on Solar Heating and Cooling for Buildings and Industry, Freiburg, Germany, 2013.
- [69] T. Demmer, J. Heyse, und D. Müller, "Potenzial von Adsorbens-beschichtetem Aluminiumschwamm als Wärme- und Kaltespeicher," presented at the DKV-Tagung, Würzburg, 2012.
- [70] G. L. Matas, "Experimental analysis of chemical heat storage technology" Institut für Energietechnik und Thermodynamik, Technische Universität Wien, Wien, 2012.
- [71] K. Friedrich, "Thermochemische Energiespeicher," Institut für Energietechnik, Technische Universität Dresden, Dresden, 2013.
- [72] W. Kast, *Adsorption aus der Gasphase: Ingenieurwissenschaftliche Grundlagen und technische Verfahren*. Weinheim: VCH-Verl.-Ges., 1988.
- [73] ISO Internationale Organisation für Normung, Ed., *ISO 4793 - Laboratoriumsfilter, gesintert (gefrittet); Gradation nach Porosität, Klassifikation und Bezeichnung*. 1980.
- [74] P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, und D. Quéré, *Capillarity and Wetting Phenomena*. New York: Springer, ISBN: 978-0387216560, 2004.
- [75] Sigma Aldrich, Ed., "Sicherheitsdatenblatt Natriumsulfid Nonahydrat, CAS-Nr.: 1313-84-4." .