

Evaluierung eines Direktkontaktlatentwärmespeichersystems mit biologisch abbaubaren Estern als Phasenwechselmaterialien

Verfasser: Daniel Birrer
Matrikel-Nr. 15-465-248

Betreuer: Prof. Dr. Jörg Worlitschek
Dr. Anastasia Stamatiou
Oliver Fellmann
Rebecca Ravotti
Stefan Krimmel

Experte: Dr. Kai Lieball

Abgabedatum: 7. Januar 2019

Vorwort

Ich möchte mich bei Herr Prof. Dr. Jörg Worlitschek für die Leitung meiner Bachelor bedanken. Ebenfalls grosser Dank geht an Rebecca Ravotti, Oliver Fellmann und Stefan Krimmel, welche eine unverzichtbare Betreuung während der Bachelorarbeit und bei den Laborarbeiten übernahmen. Jederzeit konnte ich Frau Ravotti, Herrn Fellmann oder Herrn Krimmel um Rat fragen und bekam stets wertvolle Hilfe und Informationen bezüglich der Arbeit. Weiter gilt ein Dankeschön an Peter Brun, welcher mich im Thermolabor unterstützte.

Horw, 7. Januar 2019

Daniel Birrer

Abstract

The topic of this thesis is the use of a biodegradable ester in a direct contact latent heat storage system. In the ongoing energy transition, the demand for sustainable resources and their use in process-optimizing applications is also increasing. These also include storage systems, which enable reversible heat storage. The method of heat storage differs not only between sensitive and latent heat storage, but also in the heat transfer method between the heat transfer medium and the storage material. The direct contact latent heat storage investigated here belongs to the group of latent heat storages in which the heat transfer takes place on large surfaces within the storage. This is achieved by the storage medium within the storage medium having direct contact with the heat transfer medium and thus undergoing a heat transfer. The challenge in implementing a direct contact heat storage is the selection of suitable medium. These must have a relative density difference, no solubility in the other medium and different phase change temperatures. In order to investigate these conditions and the behaviour of the material pairing, a concept of a direct contact latent heat storage system on a laboratory scale is to be developed. The conceptualized system shall allow a fast characterization of the thermal processes as well as optical data acquisition of the separation and mixing processes within the storage. Further, the biodegradable ester methyl palmitate is characterized and tested as a storage material. In addition to the storage material, a suitable heat transfer medium is selected in order to provide a suitable material pair for future experimental investigations.

Zusammenfassung

Das Thema dieser Arbeit handelt von der Verwendung eines biologisch abbaubaren Ester in einem Direktkontakt-latentwärmespeichersystem. In der laufenden Energiewende steigt auch die Nachfrage nach nachhaltigen Ressourcen und deren Verwendung in prozessoptimierenden Applikationen. Zu diesen gehören auch die Speichersysteme, welche eine reversible Wärmespeicherung ermöglichen. Diese Art der Wärmespeicherung unterscheidet sich nicht nur zwischen der sensiblen und latenten Wärmespeicherung, sondern auch in der Wärmeübertragungsart zwischen dem Wärmeträgermedium und dem Speichermaterial. Der hier untersuchte Direktkontaktlatentwärmespeicher gehört zu den latenten Wärmespeichern, bei denen die Wärmeübertragung an grossen Oberflächen innerhalb des Speichers erfolgt. Umgesetzt wird dies, indem das Speichermedium innerhalb des Speichers in direktem Kontakt zum Wärmeträgermedium steht und so eine Wärmeübertragung ermöglicht. Die Herausforderung in der Umsetzung eines Direktkontaktlatentwärmespeicher ist die Auswahl der geeigneten Medien. Diese müssen eine relative Dichtedifferenz, keine Löslichkeit im anderen Medium sowie unterschiedliche Phasenwechseltemperaturen aufweisen. Um diese Bedingungen und das Verhalten der Materialpaarung zu untersuchen, soll ein Konzept eines Direktkontaktlatentwärmespeichersystem im Labormasssstab erstellt werden. Das konzeptionierte System soll eine schnelle Charakterisierung der thermischen Prozesse sowie eine optische Datenfassung der Trenn- und Mischprozesse innerhalb des Speichers ermöglichen. Zusätzlich erfolgt eine Charakterisierung des biologisch abbaubaren Ester Methyl Palmitat und die Prüfung dessen Verwendbarkeit als Speichermaterial. Neben dem Speichermaterial wird ein geeignetes Wärmeträgermedium gewählt, damit bei der Realisierung des Konzeptes, ein passendes Materialpaar, für angehende experimentelle Untersuchungen, zur Verfügung steht.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort und Selbständigkeitserklärung	i
Abstract	i
Abkürzungsverzeichnis	iv
Abbildungsverzeichnis	vi
Tabellenverzeichnis	vii
1. Einleitung	1
1.1. Aufgabestellung	1
1.2. Ziel	1
1.3. Vorgehen	1
2. Thermische Energiespeicherung - Stand der Technik	2
2.1. Thermische Energiespeicherung	2
2.2. Phasenwechselmaterial	5
2.3. Direktkontaktlatentwärmespeicher - Einteilung und Funktionsweise	7
3. Aufbau Direktkontaktlatentwärmespeichersystem	12
3.1. Motivation zum Versuchsaufbau	12
3.2. Konzepte und Fliessbild	12
3.3. Pflichtenheft des Versuchsaufbaus	13
3.4. Umsetzung und Auslegung	15
4. Herstellung von Ester im Labor	20
4.1. Syntheseverfahren	20
4.2. Methodik der Charakterisierung des Esters	21
4.3. Auswertung und Vergleich der Messdaten zum kommerzielles Methyl Palmitat	24
5. Fazit und Ausblick	30
5.1. Konzept eines Direktkontaktlatentwärmesystem	30
5.2. Einschätzung der Verwendbarkeit des Esters	30
5.3. Ausblick	30
Anhang A. Anhang	33

Abkürzungsverzeichnis

lateinische Buchstaben

a_S	Anteil geschmolzen	—
A	Fläche eines Wärmeübertragers	m^2
c_p	spezifische Wärmekapazität	$J/(kg \cdot K)$
c_{mp}	mittlere spezifische Wärmekapazität zwischen T_1 und T_2	$J/(kg \cdot K)$
c_{1S}	mittlere spezifische Wärmekapazität zwischen T_1 und T_S	$J/(kg \cdot K)$
c_{S2}	mittlere spezifische Wärmekapazität zwischen T_S und T_2	$J/(kg \cdot K)$
h_S	spezifischer Schmelzenthalpie	J/kg
k	Wärmedurchgangswert	$W/(m^2 \cdot K)$
m	Masse	kg
$\dot{m}$	Massenstrom	kg/s
Q	Wärmemenge	J
$\dot{Q}$	Wärmestrom	W
$\dot{q}$	spezifische Wärmestrom	W/kg
T	absolute Temperatur	K
T_1	Anfangstemperatur	K
T_2	Endtemperatur	K
T_S	Schmelztemperatur	K
t	Zeit	h
V	Volumen	m^3
$\dot{V}$	Volumenstrom	m^3/s
v	spezifisches Volumen	m^3/kg
W	Wägewert	kg

griechische Buchstaben

Δ	Differenz	—
ρ	Dichte	kg/m^3

Indizes

F	Flüssigkeit
j	Jacket, Umhüllung
L	Luft
r	Reaktor
S	Schmelz

Abkürzungen

B	Breite
bzw.	beziehungsweise
DKLWS	Direktkontaktlatentwärmespeicher
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
GC	Gaschromatographie
H	Höhe
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
k.E.	keine Eingrenzung
MS	Massenspektrometrie
MSD	Massenspektrometrie Detektor
max.	maximal
PCM	Phasenwechselmaterial
PE-HD	Polyethylen - "high density"
PTFE	Polytetrafluorethylen
SG	Systemgrenze
T	Tiefe
TGA	Thermogravimetrische Analyse
vgl. Abb.	vergleiche Abbildung
WTM	Wärmeträgermedium
WÜ	Wärmeübertrager
z.B.	zum Beispiel

Abbildungsverzeichnis

2.1. Verfügbare Methoden der reversiblen Wärme- und Kältespeicherung	2
2.2. Wärmespeicherung als latente Wärme im Fall eines fest-flüssig Phasenwechsels	3
2.3. Drei Übertragungsarten der latenten Wärmespeicherung	4
2.4. Bauarten einer Wärmeübertragung über grosse Flächen innerhalb eines Speichers	4
2.5. Übersicht der verschiedenen Klassen der Phasenwechselmaterialien	6
2.6. Allgemeine Esterbildung	7
2.7. Prinzipielle Funktionsweise des geplanten DKLWS mit eingezeichneten Systemgrenzen	9
2.8. Schematik eines DKLWS-Systems	11
3.1. Fließbild des Versuchsaufbaus	12
3.2. Konzeptskizze Aufbau	15
3.3. Positionsmöglichkeiten der Eingangsdüse	17
3.4. Schaubild Speichereingang	17
3.5. Konzeptskizze Temperatursensoren und Düse	18
4.1. Reaktionsmechanismus einer Fischer-Speier-Veresterung	21
4.2. Versuchsaufbau der Löslichkeitsbestimmung des PCM und WTM	23
4.3. Temperaturverlauf des Zyklenversuch im EasyMax	24
4.4. Massenverlust des selbsthergestellten Methyl Palmitat bei steigender Temperatur	26
4.5. Massenverlust des Methyl Palmitat von Sigma-Aldrich bei steigender Temperatur	26
4.6. FTIR-Spektrum: Vergleich Methyl Palmitat	27
4.7. Boxplot der errechneten Dichten aus Versuch	28
4.8. EasyMax, 29 Zyklen Temperaturverlauf	29
A.1. Messwerte Massenspektrometrie: Selbsthergestelltes Methyl Palmitat	33
A.2. Messwerte Massenspektrometrie: Sigma-Aldrich Methyl Palmitat	34
A.3. DSC-Messung 1 K/min: Selbsthergestelltes Methyl Palmitat	35
A.4. DSC-Messung 2 K/min: Selbsthergestelltes Methyl Palmitat	35
A.5. DSC-Messung 5 K/min: Selbsthergestelltes Methyl Palmitat	36
A.6. DSC-Messung 10 K/min: Selbsthergestelltes Methyl Palmitat	36
A.7. DSC-Messung 1 K/min: Sigma-Aldrich Methyl Palmitat	37
A.8. DSC-Messung 2 K/min: Sigma-Aldrich Methyl Palmitat	37
A.9. DSC-Messung 5 K/min: Sigma-Aldrich Methyl Palmitat	38
A.10.DSC-Messung 10 K/min: Sigma-Aldrich Methyl Palmitat	38
A.11.Messergebnisse: Löslichkeit im WTM	39
A.12.Messergebnisse: Bestimmung Dichte	40

Tabellenverzeichnis

2.1. Einteilung DKLWS nach Dichte, Mischungseigenschaft und Phasenwechsel	7
3.1. Anforderungsliste: Geometrie	13
3.2. Anforderungsliste: Ergonomie	13
3.3. Anforderungsliste: Betrieb	14
3.4. Anforderungsliste: Datenerfassung	14
3.5. Anforderungsliste: Diverses	14
4.1. DSC-Messergebnisse der jeweiligen Messmethoden	25

1. Einleitung

Biologisch abbaubare Phasenwechselmaterialien (PCM) und deren Verwendung in Wärmeenergiespeichersysteme sind eine der massgebenden Technologien für eine mögliche Verringerung der Treibhausgasemissionen. Wenn die Phasenwechselmaterialien aus erneuerbaren Ressourcen hergestellt werden, können sie eine gute Alternative sein, um den Energieverbrauch in Wärmesystemen zu reduzieren. Damit die Energiespeicherungseffizienz zu fast 100% ausgenützt werden kann, muss die Energie zuerst ins Phasenwechselmaterial übertragen werden. Für dieses Verfahren gibt es die verschiedenste Umsetzungen vom üblichen Rohrbündelwärmeübertrager bis zum, in dieser Arbeit untersuchten, Direktkontaktwärmeübertrager.

1.1. Aufgabestellung

Der Zweck dieser Arbeit ist die Untersuchung der Verwendung eines Esters als PCM in einem Direktkontaktlatentwärmespeichersystem. Basierend auf einer Literaturrecherche mit anschliessender Einarbeitung in die Thematik sollen die Systemanforderungen an das Direktkontaktlatentwärmespeichersystem klar definiert werden. Darauf aufbauend wird ein geeignetes Wärmeträgermedium (WTM) für das gewählte PCM bestimmt. Danach wird ein Konzept eines voll funktionsfähigen Direktkontaktlatentwärmespeichersystem im Labormasstab, mit einem Volumen in der Grössenordnung von 1 L für eine PCM-Arbeitstemperatur von 25-30°C erstellt.

1.2. Ziel

Das Ziel dieser Bachelorarbeit ist die Erstellung eines Konzepts für einen Direktkontaktlatentwärmespeichersystems im Labormasstab für die Untersuchung eines bestimmten PCM in Kombination mit einem passenden Wärmeträgermedium. Die daraus erhobenen Daten können für die Einordnung der Verwendbarkeit der gewählten Materialien und Bewertung der Systemleistung verwendet werden.

1.3. Vorgehen

Aufgrund der Resultate aus der Literaturrecherche wird ein PCM ausgewählt, welches die geforderten Eigenschaften erfüllt. Ausserdem wird aufgrund der gesammelten Literaturergebnissen ein passendes WTM für die weiteren Tests bestimmt. Für die exakte Bestimmung der Zusammensetzung und der Eigenschaften des gewählten PCM soll dieses unter Laborbedingungen selbst hergestellt und mittels den üblichen Messmethoden untersucht werden. Aus den erhaltenen Messwerten kann die Eignung des PCM in einem Direktkontaktlatentspeicherwärmesystem bestimmt werden. Um dieses Ergebnis überprüfen zu können, wird ein Konzept eines Direktkontaktlatentspeicherwärmesystem erstellt, welcher für künftige experimentelle Untersuchungen verwendet werden kann.

2. Thermische Energiespeicherung - Stand der Technik

2.1. Thermische Energiespeicherung

Die thermische Energiespeicherung erlaubt die Speicherung von Kälte und Wärme für einen späteren Gebrauch. Die Speicherung muss die geforderten Leistungen, Kapazitäten und Speicherzeiten gewährleisten. Dabei hängt die Leistung von der Energiespeicherungsweise und der Kapazität des Speichermaterials sowie dessen Volumen ab. Die folgende Abbildung zeigt mögliche Methoden, welche in chemische und physische Prozesse unterteilt werden können.

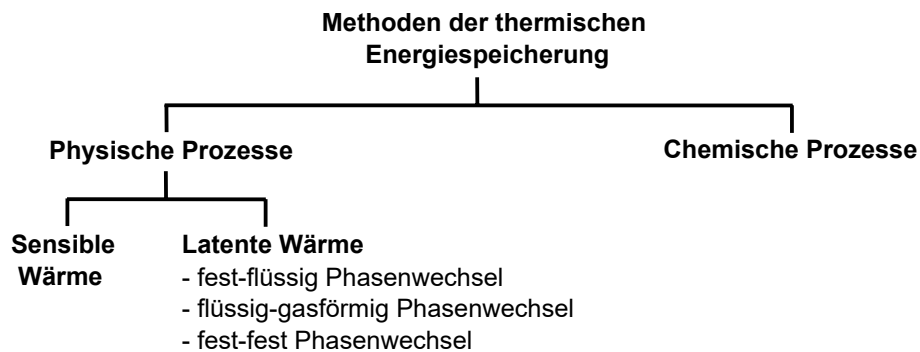


Abbildung 2.1.: Mögliche Methoden der reversiblen Wärme- und Kältespeicherung (Bearbeitet) [1]

Sensible Wärmespeicherung

Die weitverbreitetste Weise der thermischen Energiespeicherung ist die sensible Wärmespeicherung. Thermische Energie wird gespeichert, indem die Temperatur eines Feststoffes oder einer Flüssigkeit angehoben wird. Diese Speicherart nutzt die Wärmekapazität und die Temperaturänderung des Stoffes während dem Lade- und Entlade-prozess. Die Menge an gespeicherter Energie Q , ist gemäss Gleichung 2.1 abhängig von der spezifischen Wärmekapazität des Materials c_{mp} , der Temperaturänderung $(T_2 - T_1)$ und der Menge des Speichermaterials m . [2]

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} mc_p dT = mc_{mp}(T_2 - T_1) \quad [Wh], [J] \quad (2.1)$$

Anwendung findet die sensible Wärmespeicherung z.B. in Heisswasser-, Dampf- und Erdsondenwärmespeichern. Das meistgebrauchte Speichermaterial ist das Wasser, welches unter anderem aufgrund der hohen Wärmekapazität sehr gute Eigenschaft aufweist.

Latente Wärmespeicherung

Während dem Phasenwechsel eines Stoffes wird für den Phasenübergang Energie frei/benötigt. Der Phasenwechsel kann als isothermer Prozess bezeichnet werden, da die Temperatur des Speichermediums, trotz Zunahme der Wärmeenergie, konstant im Bereich der Schmelztemperatur bzw. Phasenwechseltemperatur bleibt (vgl. Abb. 2.2). Die zugeführte Wärmeenergiemenge, welche dabei im Speichermedium gespeichert wird, wird als latente Wärme bezeichnet. Diese Art von Wärmeenergiespeicherung profitiert von der spezifischen Phasenwechselenthalpie, welche um ein vielfaches höher, als die spezifische Wärmekapazität des Speichermediums, ist.

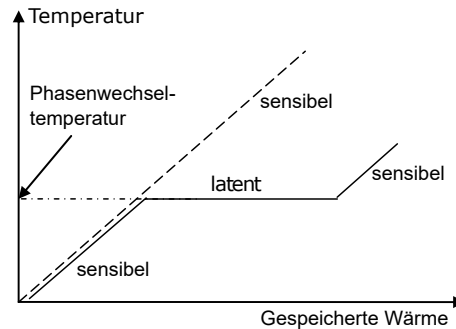


Abbildung 2.2.: Wärmespeicherung als latente Wärme im Fall eines fest-flüssig Phasenwechsels: Verlauf der Temperatur zur gespeicherten Wärmeenergie, welche beim Phasenwechsel des Speichermaterials, trotz steigender Energie, konstant bleibt. (Bearbeitet) [1]

Nach abgeschlossenem Phasenwechsel verhält sich eine latente Wärmespeicherung identisch zur sensiblen Wärmespeicherung. Gemäss nach Gleichung 2.2 und 2.3 ist die gespeicherte Wärmeenergie Q bei einem fest-flüssig Phasenwechsel, abhängig von der Wärmekapazität im flüssigen/festen Zustand $c_{p,1S}, c_{p,S2}$, der Temperaturdifferenz zur Phasenwechseltemperatur $(T_S - T_1), (T_2 - T_S)$, der Speichermaterialmenge m , dem Schmelzanteil a sowie der spezifischen Phasenwechselenthalpie Δh_S . [2]

$$Q = \int_{T_1}^{T_S} mc_p dT + ma_S \Delta h_S + \int_{T_S}^{T_2} mc_p dT \quad (2.2)$$

$$= m(c_{p,1S}(T_S - T_1) + a_S \Delta h_S + c_{p,S2}(T_2 - T_S)) \quad (2.3)$$

Bauarten der latenten Wärmespeicherung

Latente Wärmespeicher basieren auf drei verschiedene Wärmeübertragungsarten (vgl. Abb. 2.3) [1].

1. Wärmeübertragung an der Oberfläche des Speichers (vgl. Abb. 2.3(a))
2. Wärmeübertragung durch Übertragung des Speichermediums (vgl. Abb. 2.3(b))
3. Wärmeübertragung an einer grossen Oberfläche innerhalb des Speichers (vgl. Abb. 2.3(c))

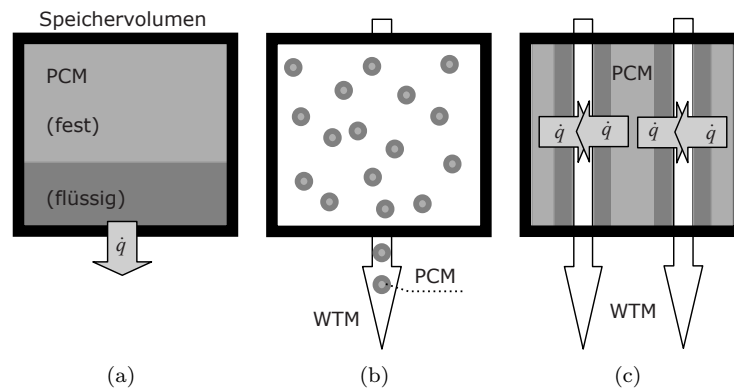


Abbildung 2.3.: Drei Übertragungsarten der latenten Wärmespeicherung; (a) zeigt die Wärmeübertragung an der Oberfläche des Speichers, hier fließt kein Medium durch das Speichervolumen. (b) zeigt die Wärmeübertragung durch Übertragung des Speichermediums, hier fließt das Speichermedium durch das Speichervolumen. (c) zeigt die Wärmeübertragung an eine grosse Oberfläche innerhalb des Speichers, hier fließt ein WTM durch das Speichervolumen. (Bearbeitet) [1]

- 1.) Bei einer Wärmeübertragung an der Oberfläche des Speichers (vgl. Abb. 2.3(a)) wird das Speichermedium in einem Speichervolumen eingeschlossen. Dieses kann sich innerhalb des Speichers nur infolge freier oder erzwungener Konvektion, Kondensation oder Verdampfung bewegen. Der Wärmeübergang erfolgt über die Speicherwand und ist abhängig von der Wärmeleitfähigkeit des Speicheraufbaus. Diese Art findet ihre Anwendung in regenerierbaren Handwärmern.
- 2.) Bei einer Wärmeübertragung durch Übertragung des Speichermediums (vgl. Abb. 2.3(b)), ist das PCM mit dem WTM als Speichermedium vermischt. Dafür muss das PCM in einem zirkulierbaren Zustand sein (z.B. eine Mikroverkapselung). Als Speichermedium können dazu unter anderem Slurries sowie Emulsionen verwendet werden. Eine Anwendung findet diese Wärmeübertragungsweise in kleineren Applikationen bei denen die Speicherdichte maximiert werden soll.
- 3.) Das Hauptinteresse dieser Arbeit liegt bei der Wärmeübertragung an einer grossen Oberfläche innerhalb des Speichers (vgl. Abb. 2.3(c)). Innerhalb dieser Wärmeübertragungsweise gibt es weitere Unterschiede bezüglich der Bauart des Speichers. Diese können in folgende Typen unterteilt werden (vgl. Abb. 2.4):

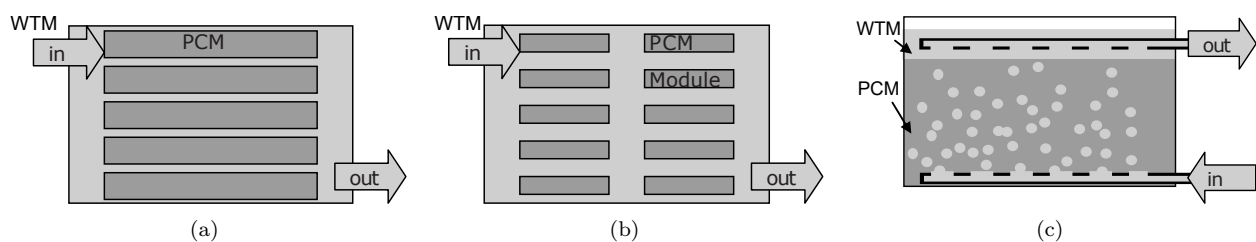


Abbildung 2.4.: Bauarten einer Wärmeübertragung über grosse Flächen innerhalb eines Speichers: (a) zeigt das Flussbild eines Wärmeübertragertyps, indem die Wärmeübertragung über einen Wärmeübertrager (z.B. Rohrbündel) erfolgt. (b) zeigt das Flussbild eines Modultyps, indem die Wärmeübertragung über ein drittes Material erfolgt, wobei das PCM innerhalb des Speichers in einem Modul eingeschlossen ist. (c) zeigt das Flussbild eines Direktkontakttyps, indem die Wärmeübertragung direkt über die Oberfläche der Medien erfolgt. (Bearbeitet) [1]

- a. Wärmeübertragertyp (vgl. Abb. 2.4(a))
- b. Modultyp (vgl. Abb. 2.4(b))
- c. Direktkontakttyp (vgl. Abb. 2.4(c))

1.) Der Wärmeübertragertyp (vgl. Abb. 2.4(a)) hat eine hohe Speicherdichte, da ca. 95% des Speichervolumens aus PCM besteht. Des Weiteren hat dieser Typ eine hohe Startleistung, weil die Kanäle des Wärmeübertragers bereits mit WTM gefüllt sind, welches von Beginn an entladen wird. Nach dem Startprozess ändert sich die Leistung auf einen Mittelwert, welcher abhängig vom Wärmeübertrager ist.

2.) In Hinsicht auf der Wärmeübertragung verhält sich der Modultyp (vgl. Abb. 2.4(b)) analog zum Wärmeübertragertyp. Hier wird das PCM in Modulen eingeschlossen und mit dem WTM umflossen. Diese Art einer Wärmeübertragung hat den Nachteil, dass die Speicherdichte im Vergleich zu den Alternativen, nur einen maximalen Wert von 74 vol.% erreicht. Aufgrund dieser Eigenschaft ist die Leistung des Speichers tiefer, als des Wärmeübertragertyps.

3.) Der Direktkontakttyp (vgl. Abb. 2.4(c)) bzw. Direktkontaktlatentwärmespeicher (DKLSW), wie in der Abbildung erkennbar, verzichtet auf ein Wärmeübertragungsmaterial. Deswegen profitiert er von einer hohen Wärmeübertragung zwischen dem WTM und dem Speichermaterial. Die Übertragung wird verstärkt durch erzwungene Konvektionsströme. Die Speicherdichte ist nur minimal kleiner als beim Wärmeübertragertyp, da das PCM bis zu 90% des Speichervolumens belegt. Nachteilig ist, dass ein zweiter Kreislauf erforderlich ist. Dieser benötigt eine zusätzliche Pumpe sowie einen Wärmeübertrager für das zirkulierende WTM, welches im direkten Kontakt zum PCM steht und dadurch kontaminiert ist. Doch der hohe Wärmeübertragungskoeffizient des Direktkontaktes macht die Anwendung attraktiv. [1]

2.2. Phasenwechselmaterial

Der Begriff Phase wird nach Wellig [3] in der Thermodynamik, als ein physikalisch gleichartiger homogener Bereich eines Systems, der durch die Phasengrenzfläche begrenzt ist, beschrieben. Dieser Begriff ist auch als Aggregatzustand eines Stoffes wie fest, flüssig und fest bekannt. Anhand dieser Definition lässt sich das PCM charakterisieren, als Materie, welche je nach Phase ihren Zustand ändern kann. Dieser Wechsel ist im Interesse des Anwenders, denn neben der sensiblen Wärmespeicherung kann, aufgrund der Wärmekapazität, auch latente Wärmeenergie, die beim Übergang gespeichert bzw. freigegeben wird, für Speicherprozesse verwendet werden. Diese latente Wärmeenergie, auch als Schmelz-/Kristallisationsenthalpie bekannt, ist im Vergleich zur sensiblen Wärmekapazität um ein Vielfaches höher. Das PCM durchläuft diese Prozesse bei der Phasenwechseltemperatur. In diesem Punkt schmilzt das PCM bei einer konstanter Temperatur, bis es vollkommen geschmolzen ist. Danach steigt die Temperatur, in Abhängigkeit der sensiblen Wärmekapazität des PCM, bei weiterer Energiezufuhr an. Der Phasenübergang verhält sich bei sämtlichen Aggregatswechsel gleich, so auch bei flüssig/gasförmig. [4]

Als potentielle PCM werden die verschiedensten Materialklassen wie Salzhydrate, Paraffinwachse, Fettsäuren, Eutektische Mischungen aus organischen und anorganischen Komponenten und Polymeren betrachtet. Die verschiedenen PCM können in drei Hauptgruppen [5] unterteilt werden, basierend auf dem Temperaturbereich, bei welchem das PCM einen Phasenwechsel durchläuft:

- (i) Niedrigtemperatur PCM - Phasenwechsel unter 15°C
- (ii) Mitteltemperatur PCM - Phasenwechsel zwischen 15 - 90°C
- (iii) Hochtemperatur PCM - Phasenwechsel über 90°C

Die Gruppe der Niedrigtemperatur PCM (i) wird hauptsächlich für Klimaanlage und in der Nahrungsmittelindustrie verwendet. Hingegen findet die Gruppe der Mitteltemperatur PCM (ii) die meisten Verwendungen, z.B. in der Solar-, Medizin-, Textil- und Elektronikindustrie sowie in energieeinsparenden Applikationen im Gebäudebau. Die letzte Gruppe der Hochtemperatur PCM (iii) findet ihre Verwendung hauptsächlich in Industrie- und Luftfahrtapplikationen.

Eine weitere Unterteilung der PCM erfolgt aufgrund des Phasenwechsels. Diese können insbesondere als gas-flüssig, fest-gas, fest-flüssig und fest-fest Phasenwechsel vorkommen. Infolge der kleinen Volumenänderung von 10% und weniger, ist der Phasenwechsel fest-flüssig aus ökonomischen und praktischen Gründen in der Anwendung in thermischen Energiespeichern am Attraktivsten. [2]

Die verschiedenen Arten von PCM, mit einem fest/flüssig-Phasenwechsel, können in folgende Klassen unterteilt werden:

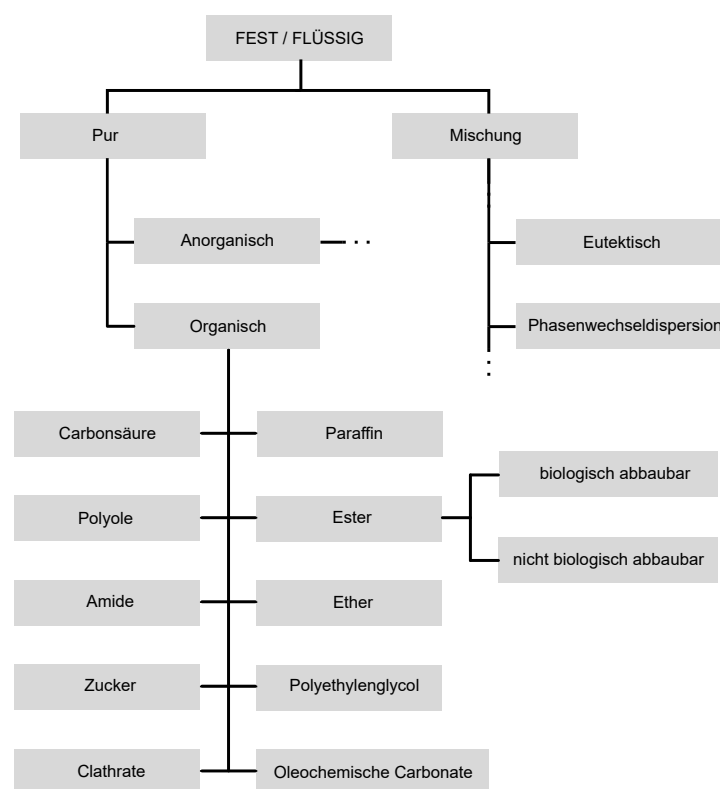


Abbildung 2.5.: Übersicht der verschiedenen Klassen der Phasenwechselmaterialien in Anlehnung an Gubler et al. [4]

Ester

Durch eine chemische Reaktionen (vgl. Abb. 2.6) von Alkoholen mit Säuren lassen sich neue Stoffe synthetisieren.[6] Diese Stoffe, auch als Ester bekannt, gehören zu den rein organischen Phasenwechselmaterialien (vgl. Abb. 2.5). Bei der Esterbildung entsteht, zusätzlich zum erhaltenen Ester, auch Wasser. Diese Reaktion wird als eine unvollständig ablaufende Kondensationsreaktion bezeichnet.[6] Dabei vereinigen sich eine Alkohol- und ein Carbonsäuremolekül unter Abspaltung eines kleineren Moleküls (meistens Wasser, H_2O). Die Reaktion ist umkehrbar, das heisst das abgespaltene Wasser reagiert wieder mit dem gebildeten Ester zu einem Alkohol und einer Carbonsäure. Diese Vorgänge laufen solange ab, bis sich ein chemisches Gleichgewicht gebildet hat.

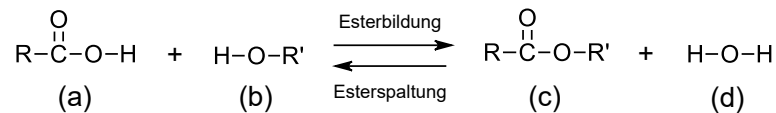


Abbildung 2.6.: Allgemeine Esterbildung: Ein Carbonsäuremolekül (a) reagiert mit einem Alkohol (b) und bildet ein Ester (c) mit Wasser (d) als Nebenprodukt. Diese Reaktion verläuft beidseitig bis ein Gleichgewicht herrscht. (Bearbeitet) [6]

Der Begriff “biologisch abbaubar”, wie in Abbildung 2.5 aufgeführt, beschreibt eine Eigenschaft des PCM. Die biologische Abbaubarkeit eines Materials bezeichnet einen durch Enzyme verursachten Zerfall, welcher vorallem in Mikroorganismen und Organen von höheren Pflanzen und Tieren vorkommt. Durch den Abbau verschlechtern sich die mechanischen Eigenschaften des Stoffs. Eine Zersetzung kann aber auch aufgrund mechanischer und thermischer Belastungen, wie z.B. Temperaturen von bis zu 90 - 100°C, Licht, atmosphärischer Luft und Wasser sowie anderer Faktoren erfolgen. [7]

2.3. Direktkontaktlatentwärmespeicher - Einteilung und Funktionsweise

Der Direktkontaktlatentwärmespeicher ist, wie in Kapitel 2.1 bereits beschrieben, ein thermischer Speicher bei dem, im Unterschied zu den üblichen Latentwärmespeichern, die Wärmeübertragung durch den direkten Kontakt der Medien erfolgt. Dies bedeutet, dass das Speichermedium, bzw. das Phasenwechselmaterial, im direkten Kontakt zum Wärmeträgermedium ist. Da das PCM nur um das durchfließende WTM herum kristallisiert und sich dadurch im Speicher verschiebt, wird damit die resultierende Wärmedämmung aufgrund des kristallisierten PCM umgangen werden. Zudem sinkt durch den Verzicht auf Wärmeübertragungswände der thermische Widerstand und steigert die Wärmeübertragungseffizienz. Um eine Auflösung oder Vermischung des einen Mediums im anderen zu verhindern, müssen aber gewisse Eigenschaften erfüllt sein. Aufgrund dieser Anforderung ist eine Einteilung möglich. In Tabelle 2.1 werden mögliche Klassifizierungen eines DKLWS aufgelistet. Hierbei werden die DKLWS nach dem Dichteunterschied des PCM zum WTM, den Mischeigenschaften des WTM und PCM sowie aufgrund des Phasenwechsels des WTM und PCM eingeteilt.

Dichte	Mischungseigenschaften	Phasenwechsel
Dichte PCM > Dichte WTM	hydrophiles PCM und hydrophobes WTM	nur PCM
Dichte PCM < Dichte WTM	hydrophobes PCM und hydrophiles WTM	PCM und WTM

Tabelle 2.1.: Einteilung DKLWS nach Dichte, Mischungseigenschaft und Phasenwechsel [8]

Einteilung nach Dichteunterschied

Ist die Dichte des Wärmetransportmediums kleiner als Dichte des Speichermaterials, fließt das WTM, entgegen der Schwerkraft, nach oben. Der Betrieb dieses DKLWS beginnt mit der Injektion des WTM am Speicherboden. Das Fluid durchströmt das Speichermedium und sammelt sich oberhalb des Speichermediums (vgl. Abb. 2.4(c)). Aus dieser Schicht wird das WTM aus dem Speicher hinaus, zu einem Sekundärkreislauf geleitet. Wenn die Dichte des WTM grösser als die Dichte des Speichermaterials ist, wird das WTM von oben in den Speicher injiziert und sinkt mittels der Schwerkraft nach unten und bildet dort eine zweite konstante Phase aus.

Einteilung nach Mischungseigenschaften

Bei einem direkten Kontakt der Fluide besteht die Gefahr der Löslichkeit des einen Mediums im anderen. Dies soll so gut als möglich vermieden werden, indem das Speichermaterial lipophob bzw. hydrophob und das WTM lipophil bzw. hydrophil oder umgekehrt ist. [8]

Einteilung nach der Anzahl gleichzeitiger Phasenwechsel

Wie in Kaptiel 2.2, beschrieben können, verschiedenste Medien Phasenwechselmaterialien sein. Deshalb kann auch das WTM, je nach Temperatur, einen Phasenwechsel durchlaufen. Dies kann ausgenutzt werden, indem das Speichermaterial einen Phasenwechsel zwischen fest/flüssig und das WTM einen Phasenwechsel zwischen flüssig/gasförmig durchlaufen. So kann beim Kristallisationsprozess des PCM das WTM in das System injiziert werden, worauf das WTM durch die Wärmeaufnahme verdampft und nach oben strömt. Bei einem Schmelzprozess wiederum, wird das gasförmige WTM in das System injiziert und kondensiert im Kontakt mit dem PCM. Das flüssige WTM bzw. das Kondensat fließt, entsprechend der Dichte, nach oben oder nach unten und wird von dort dem System entnommen.[8] Dieses Prinzip wird in einem Galisoltyp umgesetzt und bietet einen hohen Wärmeübertragungskoeffizient, wobei die Umsetzung aufgrund der geringen Anzahl an geeigneten Medien erschwert ist.

Erste Phasenwechsel im Direktkontaktlatentwärmespeicher

Während des Durchflussvorgangs des WTM wird an der Kontaktfläche zwischen WTM und Speichermedium (PCM) Wärmeenergie abgegeben oder aufgenommen. Gibt das WTM Energie ab, bewirkt dieser Energiefluss einen Phasenwechsel des Speichermediums und dies führt zu einem Schmelzprozess. Das Phasenwechselmaterial nimmt vor der Phasengrenze idealerweise dieselbe Temperatur an, wie das einfließende WTM. Das an der Kontaktfläche der WTM-Strömung geschmolzene PCM sammelt sich unterhalb des noch festen PCM, als eine kontinuierliche Schicht innerhalb des Speichers.

Wenn das WTM mit einer tieferen Temperatur in das System einströmt, wird dem PCM Energie entzogen. Dieser Prozessablauf, als Kristallisationsprozesse bezeichnet, beschreibt den Phasenwechsel des PCM von der flüssigen zur festen Phase. Das umströmte WTM entzieht an der Strömungsoberfläche dem PCM die Wärmeenergie und nimmt idealerweise gegen Ende der Strömung die gleiche Temperatur wie das PCM an. Abhängig vom Dichteunterschied zwischen dem flüssigen und festen PCM entstehen zwei PCM-Zonen im Speicher. Hat das PCM im festen Zustand eine höhere Dichte als im flüssigen Zustand, sinkt es zu Boden und bildet eine schwammige bis fest reichende Zone. Hat das PCM im festen Zustand jedoch eine geringere Dichte als im flüssigen Zustand (z.B. Wasser), so schwimmen die erstarrten Partikel oben auf und bilden da eine schwammige bis blockartige Zone. Hat das WTM eine Dichte im Bereich zwischen der festen und flüssigen Phase des PCM, kann sich eine WTM-Zone dazwischen ausbilden und das flüssige, bzw. feste PCM schwimmt oben auf.

Energiebilanz Direktkontaktlatentwärmespeicher

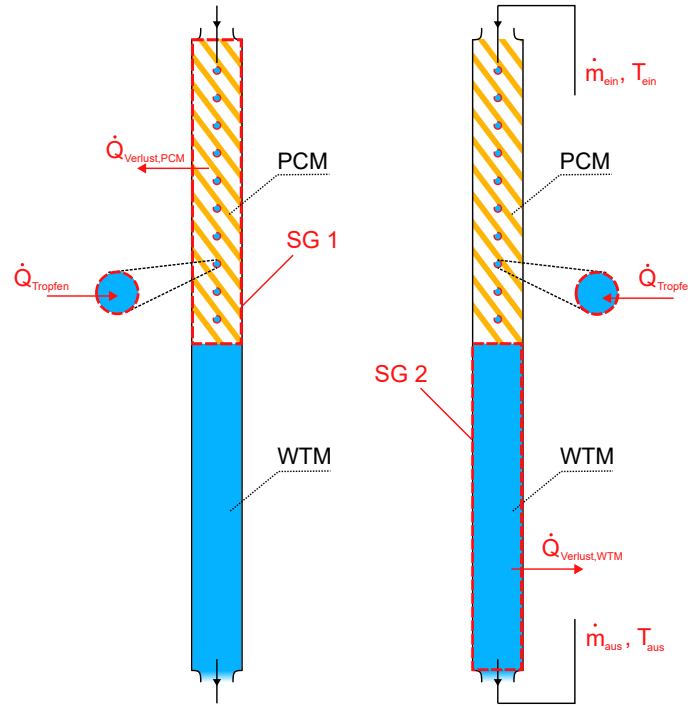


Abbildung 2.7.: Prinzipielle Funktionsweise des geplanten DKLWS mit eingezeichneten Systemgrenzen; Zustand in flüssiger Phase des PCM und Temperatur höher als Schmelzpunkt

In Abbildung 2.7 wird das Konzept dargestellt, bei dem die Dichte des PCM geringer ist, als die des WTM. Dabei wird das WTM oben in den Speicher injiziert. Infolge der Schwerkraft durchfließt das WTM nun das PCM. Das durchfließende WTM sammelt sich in einer kontinuierlichen Phase und wird am Ausgang abgesaugt. Mit folgender Energiebilanz kann die theoretisch spezifische Energiespeicherkapazität berechnet werden. Die Energiespeicherkapazität ist, wie in Martin et al. [9] beschrieben, gegeben durch:

$$\Delta Q_{PCM} = \rho_{PCM} * (\Delta h_{PCM} + c_{p,PCM} * \Delta T_{Speicher}) \quad \left[\frac{kJ}{m^3_{PCM}} \right] \quad (2.4)$$

$$\Delta Q_{WTM} = \rho_{WTM} * c_{p,WTM} * \Delta T_{Speicher} \quad \left[\frac{kJ^3}{m_{WTM}} \right] \quad (2.5)$$

$$\Delta Q_{Speicher} = \frac{V_{PCM}}{V_{Speicher}} * \Delta Q_{PCM} + \left(1 - \frac{V_{PCM}}{V_{Speicher}}\right) * \Delta Q_{WTM} \quad \left[\frac{kJ^3}{m_{Speicher}} \right] \quad (2.6)$$

Die Speicherkapazität $\Delta Q_{Storage}$ ist abhängig von der Dichte, der spezifischen Wärmekapazität, Schmelzenthalpie des PCM und der Temperaturdifferenz über die Speicherhöhe.

Systemgrenze 1

Die Systemgrenze 1 (vgl. Abb. 2.7) wird als instationäres, geschlossenes System angenommen und die Volumenänderungsarbeit wird hier vernachlässigt. Somit gilt für die Systemgrenze:

$$\Delta\dot{Q}_{SG1} = \sum \dot{Q} + \sum \dot{W} \quad (2.7)$$

$$= -\dot{Q}_{Verlust,PCM} - \dot{Q}_{Tropfen,ges} \quad (2.8)$$

Systemgrenze 2

Die Systemgrenze 2 beinhaltet das WTM des Speichers. Da es sich um ein fließendes Medium handelt, wird dieses instationäre System als ein offenes betrachtet. Die Leistungsbilanz hat die allgemeine Formel:

$$\Delta\dot{Q}_{SG2} = \sum \dot{Q} + \sum \dot{W} + \sum_{ein} \dot{m}_{ein} \left(h + \frac{c^2}{2} + gz_{ein} \right) - \sum_{aus} \dot{m}_{aus} \left(h + \frac{c^2}{2} + gz_{aus} \right) \quad (2.9)$$

Da sich der Massenstrom des WTM stationär verhält, wird $\dot{m}_{ein} = \dot{m}_{aus}$ angenommen. Aus dieser Annahme und auch daraus, dass die kin., pot. Energie vernachlässigt werden kann sowie dass das WTM inkompressibel ist, ergibt sich folgende Bilanz:

$$\Delta\dot{Q}_{SG2} = \sum \dot{Q} + \dot{m}_{WTM} * \Delta h \quad (2.10)$$

$$= \sum \dot{Q} + \dot{m}_{WTM} * c_{p,WTM} * \Delta T \quad (2.11)$$

$$= \dot{Q}_{Tropfen,ges} - \dot{Q}_{Verlust,WTM} + \dot{m}_{WTM} * c_{p,WTM} * \Delta T \quad (2.12)$$

Direktkontaktwärmeübertragung zwischen zwei Medien

Die Berechnung der Wärmeübertragung in einem Direktkontaktlatentwärmespeicher hängt von mehreren Parametern ab. Ausschlaggebend ist die Viskosität und Dichte des PCM und WTM, in Abhängigkeit der Temperatur sowie die Fließrate und Tropfengröße des WTM. Zusätzlich ist die Tropfengröße abhängig von der Oberflächenenergie, eine Variabel welche je nach PCM/WTM-Kombination unterschiedlich ist. Die daraus resultierende Vielzahl von Parameter und deren Komplexität erschweren die mathematische Beschreibung dieser Parameter wie auch der Wärmeübertragung. Seit der Veröffentlichung von Mehling [1] konnte keine neuerschienene Literatur, ein simples mathematisches Modell für die Berechnung der Wärmeübertragung im DKLWS beschreiben.

Funktionsweise eines Direktkontaktlatentwärmespeichersystems

Da es sich beim Direktkontaktlatentwärmespeicher um eine Systemkomponente handelt, sind für die Umsetzung eines funktionsfähigen Systems weitere Komponenten notwendig. In vereinfachter Schematik beinhaltet ein Direktkontaktlatentwärmespeichersystem neben dem DKLWS auch eine Pumpe sowie einen Wärmeübertrager. In Abbildung 2.8 ist schematisch ein DKLWS-System dargestellt, bei dem das PCM eine höhere Dichte als das WTM aufweist. Hierbei wird von der Pumpe angetriebenes WTM im Wärmeübertrager temperiert. Anschliessend erfolgt im DKLWS die Energieübergabe zwischen dem WTM und dem PCM.

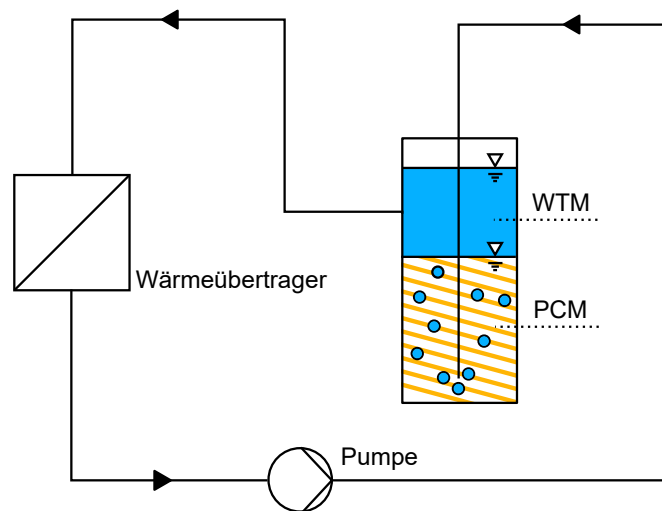


Abbildung 2.8.: Schematik eines DKLWS-Systems, in Anlehnung an [10]

3. Aufbau Direktkontaktlatentwärmespeichersystem

3.1. Motivation zum Versuchsaufbau

Innerhalb eines Laborumfeldes wird ein Versuchsaufbau verwendet, um in kleinem Massstab, das bedeutet das Speichermaterial bzw. PCM verfügt über ein Speichervolumen von einem Liter, die unten aufgeführten Punkte zu untersuchen.

- Schnelle Charakterisierung der thermischen Prozesse und des Trenn-/Mischprozesses
- Untersuchung verschiedener Dichteverhältnisse
- Untersuchung verschiedener PCM-Klassen

3.2. Konzepte und Fließbild

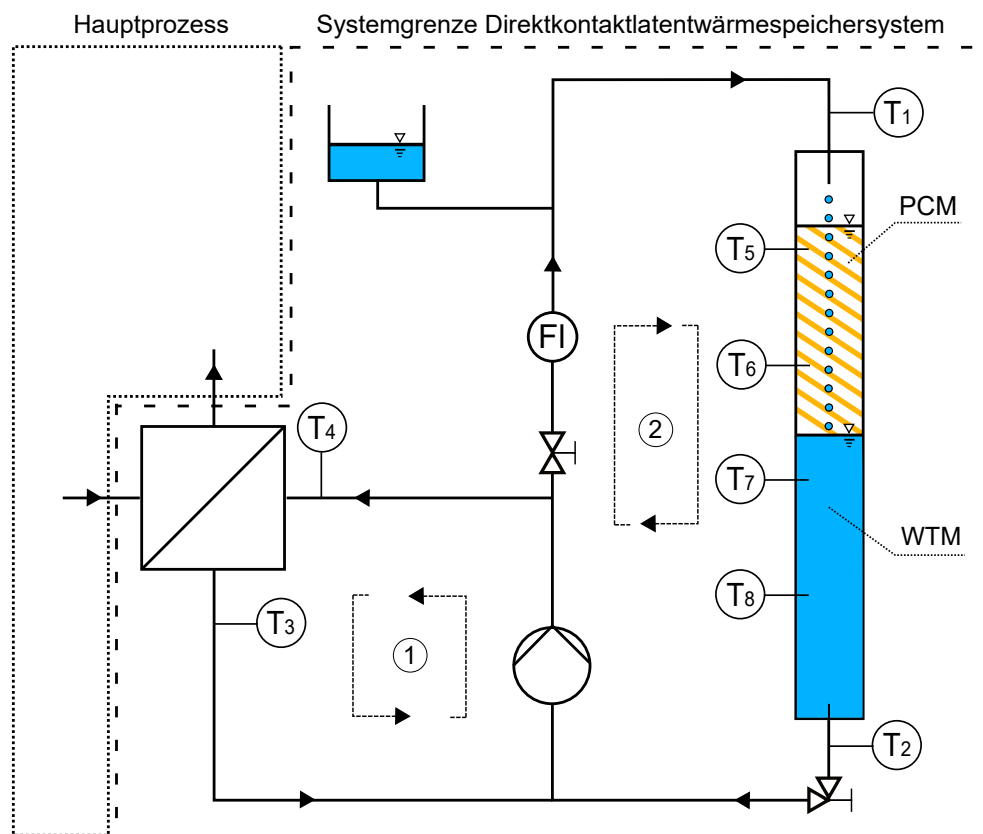


Abbildung 3.1.: Fließbild des Versuchsaufbaus; Schematische Aufzeichnung des Prüfstandes für Laboruntersuchungen des Esters in einem Direktkontaktlatentwärmespeichersystem dessen Systemgrenze aus zwei Kreisläufen besteht und folgende verbaute Komponenten enthält: Pumpe, Wärmeübertrager, DKLWS, Expansionsbehälter, acht Temperatursensoren T_i , zwei Ventile sowie Durchflusssensor Fl . Das System erhält im Wärmeübertrager, aus einem im Hauptprozess fließenden Medium, Wärmeenergie bzw. gibt diese ab.

Das Konzept berücksichtigt folgende für die Motivation relevanten Punkte. Für die schnelle Charakterisierung ist ein einfacher und schneller Medienwechsel erforderlich. Umgesetzt wird dies mit einem dementsprechend konzipierten Speichereingang bzw. -ausgang. Diese werden später im Kapitel beschrieben. Die einfache Zugänglichkeit zum

Speicherbehälter, umgesetzt durch Distanzierung des Speichers von den Restkomponenten des Systems, ermöglicht die Erfassung der Trenn- / Mischeigenschaften im Speicher und deren Charakterisierung. Der freistehende Speicher ist somit für die optische Datenerfassung ideal angelegt und ermöglicht unbeeinträchtigte Bildaufnahmen des Speicherinnern.

Wie in Abbildung 3.1 erkennbar, besteht das Konzept aus zwei Systemgrenzen. Die Systemgrenze des Direktkontaktlatentwärmespeichersystem setzt sich aus einem Wärmeübertrager, einer Pumpe, einem Expansionsbehälter und aus einem DKLWS zusammen. Die Messsensorik beinhaltet acht integrierte Temperatursensoren und ein Durchflusssensor. Ein manuell verstellbares Ventil regelt den Durchfluss des WTM in den Speicher. Für zukünftige Modifikationen am System, ist ein zweites Ventil am Speicherausgang angebracht, um ein zeitaufwändiges Entleeren des Speichers zu vermeiden.

Im Betrieb fließt das WTM, von der Pumpe angetrieben, durch den Wärmeübertrager und gelangt, nach dem Pumpvorgang, über eine T-Verbindung entweder wieder in den Wärmeübertrager oder in den Speicher. Im Wärmeübertrager wird das WTM mit dem aus einem Hauptprozess fließendem Medium temperiert. Über eine Düse wird das WTM mit einer geregelten Durchflussmenge in den Speicher injiziert. Das WTM durchströmt anschließend das PCM in Richtung der Schwerkraft und sammelt sich im unteren Bereich als zweite kontinuierliche Phase. Aufgrund des angeschlossenen Unterdrucks und unter Berücksichtigung der Kontinuität von $\dot{m}_{ein} = \dot{m}_{aus}$, strömt das WTM zurück in den Pumpzyklus. Bei auftretendem Überdruck innerhalb des DKLWS, dient der Expansionsbehälter zum Druckausgleich.

3.3. Pflichtenheft des Versuchsaufbaus

Der Versuchsaufbau des DKLWS-Systems muss unterschiedliche Voraussetzungen erfüllen. Erstens soll damit die Verwendung eines PCM bei einer Arbeitstemperatur von 25-30°C untersucht werden können. Zweitens muss der Versuchsaufbau so konzipiert sein, dass er für nachträgliche Untersuchungen ohne weiteres wiederverwendet werden kann.

Nr.	Bezeichnung	Anforderung	Wert
1	Geometrie		
1.1	Dimension	Keine Einschränkung bezüglich der Dimensionierung, Dimension an Betrieb angepasst	k.E.
1.2	Masse	Keine Einschränkung bezüglich des Gewichts	k.E.

Tabelle 3.1.: Anforderungsliste: Geometrie

Die Anforderungen an die Ergonomie des Aufbaus beschränken sich nur auf die Mobilität des Versuchsaufbaus. Zudem soll der Versuchsaufbau gut präsentierbar sein. Um diese Voraussetzung zu erfüllen, soll der Transport auf einer Ebene, von einer Person durchgeführt werden können.

Nr.	Bezeichnung	Anforderung	Wert
2	Ergonomie		
2.1	Design	Verwendbarkeit in Präsentationen	k.E.
2.2	Transport	System kann mit einfachen Mitteln (z.B. Räder, Tragen) transportiert werden	k.E.

Tabelle 3.2.: Anforderungsliste: Ergonomie

Wichtigste Anforderung an die Verwendung des Versuchsaufbaus ist, dass die Tests bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt und unterschiedliche Stoffe verwendet werden können. In einem Temperaturbereich von 5-80°C sollen verschiedene Stoffe, wie Thermoöle, Ester, Wasser sowie verschiedene PCM verwendbar sein. Die Systemparameter, WTM-Temperatur und WTM-Durchfluss müssen problemlos vom Nutzer geregelt werden können, um bestimmte Betriebspunkte anzusteuern und zu untersuchen. Ausserdem sollen im Konzept für den Benutzer Erleichterungen bei der Ausführung des Entleerungs-, Reinigungs- und Befüllungsprozesses umgesetzt werden. Als Sicherheitsvorgabe gelten die in einer Laborumgebung bestehenden Anweisungen, welche dem Nutzer eine sichere Bedienung möglich machen.

Nr.	Bezeichnung	Anforderung	Wert
3	Betrieb		
3.1	Temperaturbereich	Im gegebenen Temperaturbereich soll das System funktionstüchtig sein	+5°C - +80°C
3.2	Stoffe	Das System soll für folgende Medien ausgelegt sein	Thermoöle, Ester, versch. PCM
3.3	Entleerung	System verfügt über eine Entleerungsvorrichtung	-
3.4	Befüllung	System verfügt über eine Befüllungsvorrichtung	-
3.5	Reinigung	System kann gereinigt werden	-
3.6	Anleitung	Für folgende Anforderungen verständliche Anleitung für Benutzung des Systems	3.3/3.4/3.5
3.7	Sicherheit	Das System kann in einer Laborumgebung sicher bedient werden	-
3.8	Regelbarkeit	Nutzer kann folgende Parametern regeln	WTM-Temp., WTM-Durchfluss

Tabelle 3.3.: Anforderungsliste: Betrieb

Für die Datenerfassung werden die Messkomponenten von "National Instruments" verwendet. Die verwendeten Sensoren messen die Temperatur des Speichereingangs und -ausgangs. Zusätzliche Temperatursensoren, innerhalb des Speichers, geben Informationen über den Temperaturverlauf der verschiedenen entstehenden Phasen. Ein weiterer Temperatursensor, in der Umgebung des Wärmeübertragers, unterstützt den Nutzer bei der Temperierung des WTM und dient als Basis für dessen Regulierung. Für die Evaluierung des Direktkontaktlatentwärmespeichersystems muss der eingehende Durchfluss des WTM in den Speicher gemessen werden können.

Nr.	Bezeichnung	Anforderung	Wert
4	Datenerfassung		
4.1	Temperatur	Im System kann an verschiedenen Stellen die Temp. gemessen werden	Eingang Speicher, Ausgang Speicher, WÜ
4.2	Durchfluss	Der in den Speicher fliessende Durchfluss wird gemessen	Eingang Speicher
4.3	Ausgabe Daten	Daten werden mit gegebenem System ausgegeben	National Instruments
4.4	Bildaufnahme	Der DKLWS kann optisch untersucht werden	-

Tabelle 3.4.: Anforderungsliste: Datenerfassung

Zusätzliche Anforderungen sind die Einhaltung eines Budgets von maximal CHF 5'000.00 und, dass der Aufbau der Versuchsreihe bzw. die Messversuche in einem Labor erfolgen müssen.

Nr.	Bezeichnung	Anforderung	Wert
5	Allgemein		
5.1	Standort	Das System soll an gegebenem Standort sein	Labor
5.2	Budget	Für die Konstruktion des Systems gegebenes Budget	max. CHF 5'000.00

Tabelle 3.5.: Anforderungsliste: Diverses

3.4. Umsetzung und Auslegung

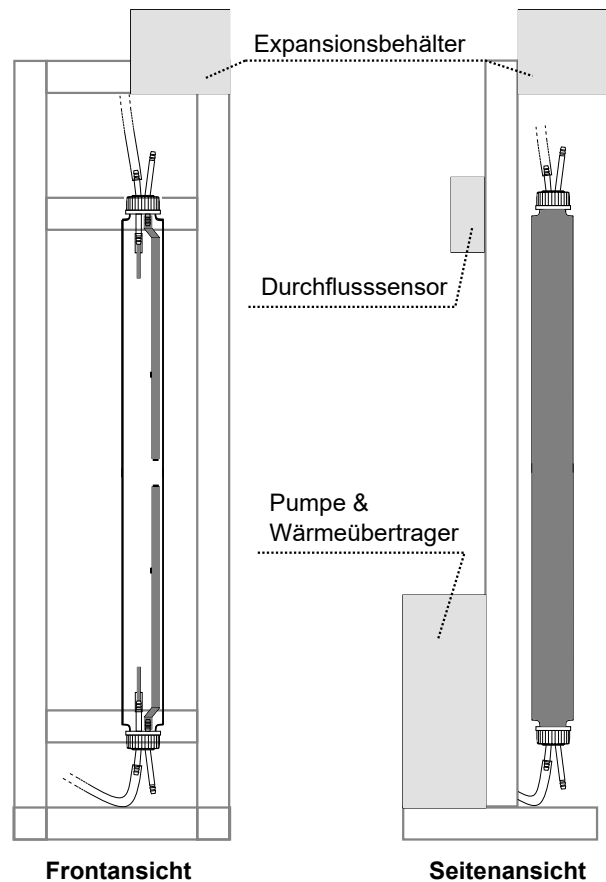


Abbildung 3.2.: Konzeptskizze Aufbau; Skizze des Aufbaus mit folgenden Hauptkomponenten: Direktkontaktlatentwärmespeicher, Pumpe, Wärmeübertrager, Durchflusssensor sowie Expansionsbehälter

Verbindungskomponenten und Halterung

Die Halterung wird gemäss Abbildung 3.2 erstellt. Diese wird aus Aluminiumprofilen mit einer Breite von 40 mm zusammengebaut. Damit wird die erforderliche Stabilität wie auch Flexibilität für die anfallenden Modifikationen sichergestellt.

Für die Schlauchverbindungen wird ein PTFE-Schlauch [11] verwendet. Das PTFE ist gut chemikalien- und temperaturbeständig von -220°C bis $+260^{\circ}\text{C}$. Aufgrund des geringen Reibungskoeffizienten ist der Schlauch antiadhäsiv und daher leicht zu reinigen. Mit einer Wandstärke von 1 mm und einem Innendurchmesser von 8 mm bietet der Schlauch einen passenden Querschnitt mit hoher Stabilität.

Als Dreiwegverzweigungen werden T-Verbindungsstücke aus Hart-Polyethylen (PE-HD) [12] eingesetzt. Die robusten Komponenten, mit säure- und chemikalienbeständigen Eigenschaften, können bis zur maximalen Betriebstemperatur verwendet werden.

Direktkontaktlatentwärmespeicherbehälter

Da der Speicher einen Ester als Speichermaterial enthält, muss seine chemische Beständigkeit gewährleistet sein. Um jegliche chemische Reaktionen zu vermeiden, wird ein Speicherbehälter aus Kristallglas gewählt. Wie in Abbildung 2.7 abgebildet wird dafür ein rechteckiges Glasprofil verwendet. Der Behälter hat eine äussere Dimensionierung von 54x54x1000 mm (BxTxH) und eine Wanddicke von 2 mm. Die Begründung für die Wahl eines rechteckigen Glasprofils wird in einem nachfolgenden Unterkapitel genauer erläutert. An beiden Enden des Behälters ist ein GL45-Gewinde angebracht, um kommerziell verfügbare Laborkomponenten anschliessen zu können.

Mit einem Volumen von 2.5 L bietet der Speicher Platz für das geforderte Speichermaterialvolumen von einem Liter. Das Restvolumen dient als WTM-Reservoir, womit wird die Verweildauer des WTM im Speicher erhöht und auch die Zeitdauer für die Entmischung der beiden Medien verlängert wird. Zudem wirkt das angesammelte WTM als sensibler Wärmespeicher. So kann die Wahrscheinlichkeit einer Kontamination des Pumpkreislaufs minimiert werden.

Pumpe

Die Pumpe muss mehrere Anforderungen erfüllen. Wichtig ist ein unbeeinträchtigter Betrieb im Temperaturbereich von 5-80°C sowie ein kontinuierliches Pumpverhalten. Es wird angenommen, dass die Pumpstösse im WTM Einwirkungen auf den DKLWS zur Folge haben. Da es sich um zwei Kreisläufen handelt, ist es irrelevant, welcher Volumenstrom das WTM innerhalb des Kreislaufs 1 (vgl. Abb. 3.1) hat, weil der in den Kreislauf 2 eingespiesene Volumenstrom geregelt wird.

Aus ökonomischen und zeitlichen Gründen, wird eine im Labor verfügbare Zahnradpumpe im Konzept eingesetzt. Bei dieser Pumpe handelt es sich um die UP3 24V mit Bronzeshnradern von MARCO S.p.A. [13] Die Pumpe erlaubt das Fördern von Wasser bei einer maximalen Fliessrate von 15 L/min. Unter maximalem Betriebsdruck von 2 bar, sinkt die Fliessrate linear auf etwa 9 L/min.

Wärmeübertrager

Da es sich um kleine Volumenströme handelt und diese mehrfach durch den Wärmeübertrager fliessen, wird ein kupfergelöteter Plattenwärmeübertrager mit 10 Platten verwendet. Dieser Plattenwärmeübertrager wird im Konzept verwendet, da er bereits im Labor zur Verfügung steht.

Speichereingang

Der Eingang erfolgt über ein Düse, welche mittels eines GL45 Verschlusses am Behälter befestigt wird. Beim Verschluss handelt es sich um einen DURAN® GL PBT Open Topped (Aperture) Cap [14]. Der hitze- und chemikalienbeständige Verschluss verfügt über eine Öffnung in der Verschlussfläche. Die Öffnung bietet die Option von schnellen Düsen- und Anschlusstypenwechseln.

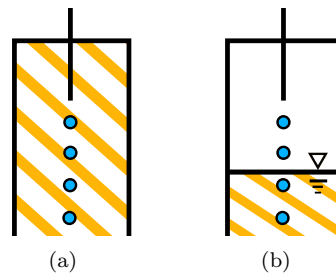


Abbildung 3.3.: Positionsmöglichkeiten der Eingangsdüse: Darstellung von einer Umsetzung (a) bei der die Eingangsdüse vom PCM umschlossen wird und einer Umsetzung (b) bei der die Eingangsdüse mit Luft umschlossen wird.

Wie in Abbildung 3.3 dargestellt, gibt es in diesem Konzept zwei verschiedene Möglichkeiten der Einspritzung des WTM in das PCM. In der Umsetzung in (a), umschließt das PCM die Düse. Bei Umsetzung (b) liegt die Oberfläche des PCM unterhalb der Düse. Dies führt dazu, dass das WTM über die Oberfläche ins PCM eindringt. In diesem Laboraufbau wird die Eingangsdüse gemäß Abbildung 3.3(b) angeschlossen. Wie sich dies auf die Wärmeübertragung auswirkt, muss noch untersucht werden. Je nach Ergebnis, kann zwischen den zwei Umsetzungen schnell gewechselt werden.

Als Düsenanschluss wird der DURAN® Stainless steel 2-port connector cap GL 45 [14] verwendet. Der eine Zugang dient für die Einspeisung des WTM und der zweite Eingang dient für die Kabel der Messsensoren (vgl. Abb. 3.4). Da die Düse mittels dem Verbindungsstück nicht fest mit der Verschraubung verbunden ist, kann der Deckel ohne Verschiebung bzw. Verdrehung der Zufuhrleitungen entfernt werden. Mit einer Auswahl von einem bis drei Verbindungsstücken kann das System nach Bedarf modifiziert werden. Aufgrund der Kabeldurchmesser ist die Anzahl Temperatursensoren limitiert.

Als Düse wird ein Chromstahlrundrohr mit einem Innendurchmesser von 5 mm mittels einem Verbindungsstück an den Anschluss angebracht (vgl. Abb. 3.5). Hier ist zu beachten, dass die Düsen mit unterschiedlichen Innendurchmessern mit wenigen Handgriffen ausgetauscht werden können.

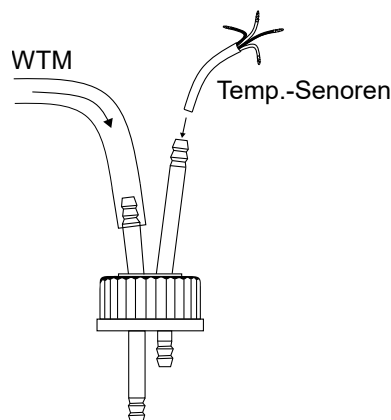


Abbildung 3.4.: Schaubild Speichereingang; DURAN® Stainless steel 2-port connector cap GL 45 in Kombination mit einem DURAN® GL PBT Open Topped (Aperture) Cap wird als Verbindungsstück verwendet. Die Eingangsverbindungsstücke dienen für das einflussende WTM und die Verbindung zu den Temperatursensoren.

Temperaturmessung innerhalb des Speichers

Die Anzahl Temperatursensoren ist, aufgrund des Zugangsdurchmessers des Eingangs, auf vier Sensoren limitiert. Demzufolge werden vier Verbindungskabel vom Eingang und vier Verbindungskabel vom Ausgang in den Speicher geführt. Zudem können nur zwei Leiter pro Sensor verwendet werden, um die gewünschte Anzahl von 4 Messsensoren zu erreichen. Diese Umsetzung hat einen Einfluss auf die Messgenauigkeit, da die Leitungswiderstandsveränderung nicht mitgemessen wird. Eine mögliche Umgehung dieser Einschränkung wäre eine Umsetzung mit dünneren Litzen. Dies müsste aber zuerst getestet werden.

Als Temperaturmesssensoren sind PT100 der Klasse A in Verwendung. Die höhere Messgenauigkeit der Sensoren soll die Ungenauigkeit infolge der Zweipol-Leiter, kompensieren. Die Positionierung und deren Halterung wird mittels eines 350 mm langem Chromstahlrundrohrs mit 6 mm Innendurchmesser und geschlossenem Ende umgesetzt (vgl. Abb. 3.5). Das Rohr wird an das Verbindungsstück angelötet. An vordefinierten Abständen, werden über Bohrungen die Sensoren mit den Leitern verbunden. Die Kabeldurchführungen sowie weitere unerwünschte Öffnungen können danach mittels Silikon verschlossen werden.

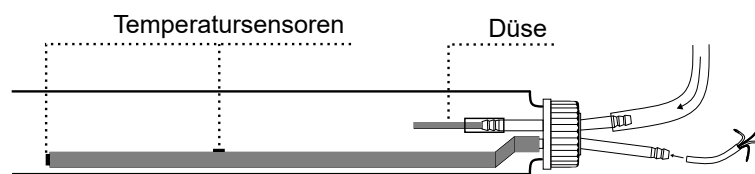


Abbildung 3.5.: Konzeptskizze Temperatursensoren und Düse; Am DURAN® Stainless steel 2-port connector cap GL 45 in Kombination mit einem DURAN® GL PBT Open Topped (Aperture) Cap wird die austauschbare Düse mit 5 mm Innendurchmesser sowie das 400 mm lange Chromstahl Rundrohr mit 8 mm Innendurchmesser angebracht. Die Temperatursensoren sind über Bohröffnungen am Rohr befestigt.

Optische Datenerfassung

Wie im Unterkapitel des Speicherbehälters angesprochen, handelt es sich beim Speicherbehälter um ein rechteckiges Profil aus Kristallglas. Aufgrund der Verwendung des Kristallglases, wird der Einblick in das Geschehen im Speicherinnern sichergestellt. Für eine optische Datenerfassung bzw. Bildaufnahme zur Charakterisierung der zu untersuchenden Vorgänge, sollen alle Beeinträchtigung ausgeschlossen werden. Deshalb wird ein rechteckiges Profil verwendet, denn dieses ermöglicht Bildaufnahmen mit kleineren Lichtbrechungen, als dies bei Rundprofilen zu beobachten ist. Die Aufnahmedaten können mittels einem neutralen Hintergrund und einer indirekten Hintergrundbeleuchtung des Speichers wirkungsvoll verbessert werden. So können die durch das Glas verursachten Reflektionen verhindert werden.

Systemregelung

Das System wird so konzipiert, dass der Nutzer Eingriffsmöglichkeiten auf diverse Parametern hat. Unter anderem kann der Durchfluss in den Speicher, wie im Fliessbild 3.1 angedeutet, mittels manuell einstellbarem Ventil angepasst werden. Der resultierende Durchfluss wird anschliessend mit dem Ultraschall Durchflusssensor flownetix 100series [15] ausgewertet, da er bereits im Labor zur Verfügung steht. Auf einen Coriolis-Massendurchflussmesser wird aufgrund hoher Anschaffungskosten verzichtet. Zudem wird angenommen, dass die Pumpvibrationen das Messergebnis verfälscht werden könnten. Je nach Anwendungsumgebung und nach Isolierung der Anlage, kann das Ventil alternativ mit einer elektronischen Steuerung versehen werden. Dies steigert die Benutzerfreundlichkeit des Systems.

Für die Justierung der Temperatur des WTM müssen mehrere Parameter eingestellt werden. Die Temperatursensoren T_3 und T_4 (vgl. Abb. 3.1) dienen für die Bestimmung der WTM-Temperatur. Mit diesen Daten kann die Temperatur des WTM entsprechend geregelt werden. Der angeschlossene Kreislauf auf der anderen Übertragerseite gehört nicht zum System. Dessen Temperatur kann deshalb mit einem Thermostat oder mit Leitungswasser (heiss/kalt) angepasst werden.

Vorgehen im Befüllungs- und Entleerungsprozess

Bei allen Arbeiten am System sind die im Labor üblichen Sicherheitsvorkehrungen, wie das Tragen von Handschuhen und einer Schutzbrille, vorgeschrieben.

Wie schon erwähnt, kann der Nutzer, ohne jegliche Verbindungskomponenten wie WTM-Leitungen oder Elektronik zu entfernen, die Schraubdeckel des Speichers abschrauben. Dies erleichtert die folgenden Schritte. Im Befüllungsprozess muss der Nutzer alle sich im System befindenden Ventile schliessen, um zu verhindern, dass unter anderem das PCM in den Pumpkreislauf gelangt. Vor der Einfüllung des PCM muss kontrolliert werden, dass sich WTM im Speicher befindet und falls notwendig muss dieses bis zur Speichermitte nachgefüllt werden. Anschliessend kann das PCM hinzugefügt werden. Für eine saubere Befüllung wird ein Fülltrichter empfohlen, da die Verschraubung, aufgrund der Temperatursensoren, nur leicht angehoben werden kann.

Beim Entleerungsvorgang müssen ebenfalls alle vorhandenen Ventile geschlossen werden. Der Ausgangsschraubdeckel kann, analog zum Eingang, abgeschraubt werden. Hier wird dem Nutzer empfohlen, ein Auffangbehälter unter dem Ausgang zu platzieren, um abfliessende Medien aufzufangen.

Sicherheitsumsetzungen

Die Schutzmassnahmen, welche den Nutzer und die Umwelt vor jeglichen Betriebsschwierigkeiten schützen sollen, beinhalten unter anderem den Expansionsbehälter, ein Auffangbecken und eine Plexiglasverkleidung. Der Expansionsbehälter (vgl. Abb. 3.1) verhindert den Aufbau eines Überdruckes innerhalb des Speichers und des daraus resultierenden Bersten des Glasbehälter. Zur Erhöhung der Sicherheit kann das System mit einer Plexiglasverkleidung versehen werden, um jegliches Entweichen von festen und flüssigen Medien zu verhindern. Ein zusätzlicher Auffangbehälter unterhalb des Systems schützt die Umwelt vor austretenden Medien.

4. Herstellung von Ester im Labor

Für eine funktionsfähige Umsetzung eines DKLWS müssen zuerst die passenden Medien bestimmt werden. Dafür wird das vordefinierte Ester Methyl Palmitat auf seine Charakteristik untersucht. Hierbei wird ebenfalls die Interaktion des Esters mit Wasser als WTM getestet, um einen einwandfreien Betrieb in einem Direktkontaktat-entwärmespeichersystem zu garantieren.

4.1. Syntheseverfahren

Die Synthese, basierend auf der Fischer-Speier-Veresterung (vgl. Abb. 4.1), beginnt mit der Vermischung der Reaktanden Methanol (IUPAC: Methanol) und Palmitinsäure (IUPAC: Hexadecansäure). Die zwei Reaktanden werden in einem 50 ml Zweihals-Rundkolben mittels Magnetrührer und mit einem Temperatursensor überwacht, gemischt. Der komplette Aufbau besteht aus einem Rundkolben, Magnetrührer, Temperatursensor, temperiertes Öl-Bad und einem Rückflusskondensator. In den Rundkolben werden 0.06 mol Palmitinsäure und 0.3 mol Methanol gefüllt (5:1 Alkohol:Säure-Verhältnis, um die Reaktion in Richtung Produkt zu steuern). Das Ziel ist, eine Masse von etwa 25 g Ester herzustellen. Unter ständigem Rühren wird die Mischung auf eine Gemischtemperatur von ca. 80°C erhitzt. Anschliessend werden 15 ml (0.28 mol) konzentrierter Schwefelsäure (IUPAC: Dihydrogensulfat) als Katalysator beigemischt. Ab diesem Zeitpunkt benötigt der Prozess eine Reaktionszeit von drei Stunden.

Nach anschliessendem Abkühlen des Rundkolben auf Raumtemperatur (~25°C), wird der Mischung Diethylether (Et₂O, IUPAC: Ethoxyethan) beigefügt. Der Diethylether bindet die Restbestände des Alkohols und der Säure, welches zu einer Reinigung des Esters führt. Mit deionisiertem Wasser wird die erhaltene Lösung dreifach gewaschen und im Anschluss via Scheidetrichter vom Wasser getrennt. Für eine komplette Entfernung des noch vorhandenen Wassers wird Natriumsulfat (wasserfrei, Na₂SO₄, IUPAC: Dinatriumsulfat) der organischen Phase beigemischt. Das Natriumsulfat bindet die Restbestände des Wassers. Dieses wird anschliessend in einem Filtrierungsverfahren entfernt. Zum Schluss werden die überschüssigen organischen Lösungsmittel in einem Rotationsverdampfer (Rotavapor Büchi RII), bei einer Wasserbadtemperatur von 40°C und unter einem absoluten Druck von 100 mbar, entfernt.

Durch dieses Verfahren erfährt der Sauerstoff der Carbonylgruppe, unter der Einwirkung des Katalysators, eine Protonierung. Damit wird der Kohlenstoff positiv geladen, und zieht nukleophile Alkohole an. Der im Alkohol vorhandene Wasserstoff reagiert nun mittels Protonentransfer mit der OH-Gruppe der Säure und bildet H₂O, welches abgetrennt wird. Mit der Ablösung des Wassermoleküls werden die Doppelbindungen wieder hergestellt und es bildet sich die Estergruppe. [16]

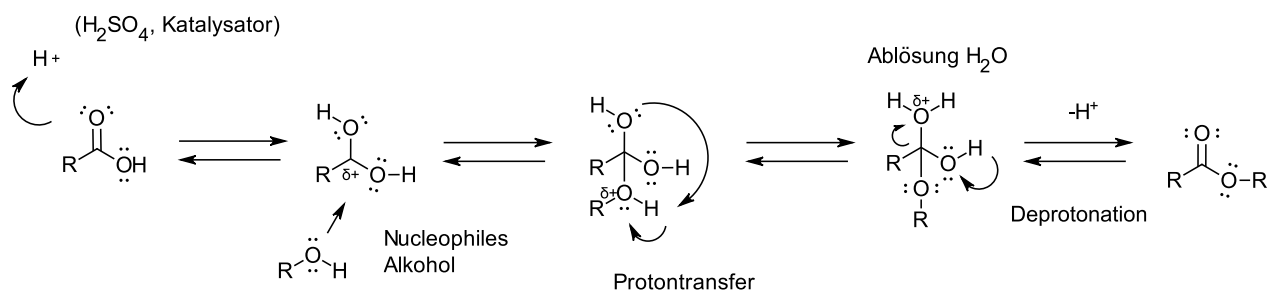


Abbildung 4.1.: Reaktionsmechanismus einer Fischer-Speier-Veresterung: Infolge Protonierung, durch Einwirkung des Katalysators, erhält der Kohlenstoff eine positive Ladung. Durch die geänderte Ladung werden enthaltene Wasserstoffe im nucleophilen Alkohol, mittels Protonentransfer mit der OH-Gruppe der Säure verbunden und als Wassermolekül abgeschieden. Das daraus resultierende Molekül gehört in die Gruppe Ester. [16]

4.2. Methodik der Charakterisierung des Esters

Für die Charakterisierung des im Labor hergestellten Esters werden unterschiedliche Messmethoden angewandt. Als Vergleichsmaterial wird ein gleichwertiges Produkt verwendet, welches kommerziell erhältlich ist. Die Untersuchungen und die daraus erhaltenen Daten ermöglichen es, ein fundiertes Wissen über die chemischen Gegebenheit des Esters als Phasenwechselmaterial sowie einen besseren Einblick in das Verhalten des Esters unter unterschiedlichen Umgebungseinflüssen zu erlangen.

Bestimmung der Enthalpiewerte und Phasenwechseltemperaturen

Die dynamische Differenzkalorimetrie (engl. Differential Scanning Calorimetry [DSC]) wird für die Bestimmung der thermischen Eigenschaften des Esters eingesetzt. So werden die spezifischen Schmelz- bzw. Kristallisationsenthalpien und deren Temperaturpunkte gemessen. Bei dem hier verwendeten Laborgerät handelt es sich um das DSC 3+ von METTLER TOLEDO. Die bei der DSC-Messung erhaltenen Daten werden durch die Software "STARe Software", Version 16.10 (Build 10612), ausgewertet. Für die Messung werden ca. 5 mg der Probe in einen Tiegel eingeschlossen und in das DSC eingelegt. Die vier Messdurchgänge starten jeweils bei 0°C und werden bei einer kontinuierlichen Heizrate von 1°C , 2°C , 5°C oder $10^\circ\text{C}/\text{min}$ bis zu einer Endtemperatur von 50°C erhitzt.

Bestimmung der thermischer Beständigkeit

Die Zustandsänderung des Esters unter erhöhten Temperaturen wird mittels thermogravimetrische Analyse (TGA) untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse des Gerätes TGA/DSC 2 von METTLER TOLEDO werden mit der Software "STARe Software", Version 16.10 (Build 10612), ausgewertet. Ziel der Methode ist, das physische Verhalten des Esters unter thermischen Einflüssen zu analysieren. Für die Messung werden ca. 15 mg der Probe in einen Tiegel abgewogen und in das TGA gelegt. Mit der Analyse wird die Massenänderung der Probe aufgezeichnet, währenddessen ein linearer Temperaturanstieg abläuft. Dabei wird die Temperatur kontinuierlich von 25 auf 600°C erhöht. Als Umgebungsgas ist Stickstoff im Einsatz, um eine mögliche Oxidation der Probe zu verhindern.

Reinheitsprüfung

Um einen Überblick über die Zusammensetzung des erhaltenen Produktes zu erhalten, wird eine Probe mittels Cary 630 FTIR Spektrometer von Agilent Technologies untersucht. Die Ergebnisse werden mittels Software “ResolutionsPro”, Version 5.2.0 (CD 861), ausgewertet. Das Gerät arbeitet mit Infrarotwellenlängen im Bereich von 600 bis 4000 cm^{-1} . Für die Messung wird eine Probe mit geringer Masse auf den Diamantkristall aufgetragen und anschliessend mit je 32 Abtastungen die Hintergrundwerte und Probenwerte gemessen. Die Messdaten geben einen Einblick in die Qualität des Produktes, das heisst ob und wie viel der nicht reagierten Reaktanden vorhanden sind.

Für die definitive Reinheitsbestimmung wird der Ester in einem Gaschromatographen mit einer Massenspektrometrie-Kopplung untersucht. Das GC Clarus 590 kombiniert mit dem MSD Clarus SQ86 von PerkinElmer ist mit der Kolonne Capillary Elite-5 (N9316076) ausgestattet. Die GC-Daten werden mit der Software “TurboMass”, Version 6.1.2.2024, und die MS-Ergebnisse mit der Software “NIST Mass Spectral Search Programm”, Version 2.2 (Build Jun 10 2014), ausgewertet. Das Ofentemperaturprogramm beginnt mit einer Starttemperatur von 100°C während einer Zeitdauer von 1 min. Anschliessend wird der Ofen, bei einer Rate von 10°C/min, auf 300°C erhitzt. Diese Temperatur wird für 4 min gehalten. Die Betriebstemperatur der MSD Transportleitung beträgt 250°C. Das Massenspektrum, welches mit der Elektronenstossionisation gemessen wird, hat eine Einstellung von 70 kV, 200°C Quelltemperatur, 5 kV Beschleunigungsspannung und einer Auflösung von 2500. Das Instrument misst zwischen m/z 100 und 600, bei einer Messrate von 2 s/Dekade im magnetischen Messmodus. Die Proben sind in Chloroform in einem Verhältnis von 0.1 mg/ml aufgelöst und werden mit einem Probevolumen von 1 μl injiziert.

Bestimmung der Dichte

Für die Bestimmung der Dichte des Methyl Palmitat von Sigma-Aldrich in flüssiger und fester Phase werden, in den jeweiligen Zuständen, Messungen durchgeführt. Für die Messung der Probendichte in flüssiger Form wird ein Volumen von 500 μl des flüssigen Ester bei 40°C mit einer Transferpipette abgemessen. Die erhaltene Probe wird mit einer Waage gewogen. Anhand der, aus den Messungen bestimmten Werten kann anhand der Formel

$$\rho_{PCM} = \frac{V_{PCM}}{m_{PCM}} \quad (4.1)$$

die Dichte der Probe errechnet werden. Für eine grössere Genauigkeit wird in diesem Versuch eine Versuchsgrösse von 10 Durchgängen gewählt. Der Median aus den errechneten Dichten wird als zutreffende Dichte des Materials angenommen.

Mit der Anwendung des archimetrischen Prinzips kann die Dichte der Probe in fester Phase bestimmt werden. Dieses Prinzip ist bei unregelmässigen Geometrien praktisch in der Umsetzung. Der Ester wird im festen Zustand in deionisiertes Wasser, mit einer Temperatur von 15°C, eingetaucht. Die Auftriebskraft bzw. der Anzeigewert in Gramm der Probe wird mittels Waage ermittelt. Für die Berechnung der Dichte der Probe dient folgende Formel: [17]

$$\rho_P = \frac{W_L}{W_L - W_F} * \rho_F \quad (4.2)$$

Mittels dem Massenwert der Probe W_L , dem Wägewert in der Flüssigkeit W_F und der Dichte der Flüssigkeit, kann der Dichtewert der Probe bestimmt werden. Für eine höhere Genauigkeit, wird bei beiden Methoden eine Versuchsgrösse von 10 Durchgängen gewählt. Der Median aus den errechneten Dichten wird als zutreffende Dichte des Materials angenommen.

Löslichkeit im Wärmeträgermedium

In festem Zustand, im Fall des Methyl Palmitat bei 20°C, wird eine Masse von ca. 25 g Methyl Palmitat von Sigma-Aldrich abgewogen. Mit einem Papierfilter unterlegt, wird die Probe in einen Büchner-Trichter aus Porzellan eingefüllt und in einen Auffangbehälter gestellt (vgl. Abb. 4.2). Ein vorbestimmtes Volumen von 200 ml des deionisierten Wassers (WTM) wird mit einer Temperatur von unter 25°C kontinuierlich in den Trichter eingefüllt, damit es den Ester durchspült. Das im Auffangbehälter gesammelte WTM wird anschliessend in einen Rundkolben umgefüllt und in einen Rotationsverdampfer (Rotavaport Büchi RII) eingehängt. Der Behälter wird in einem Wasserbad auf 50°C erhitzt und auf einen Druck von 130 mbar gebracht. Dadurch entweicht das Wasser aus dem Rundkolben und es verbleiben nur noch die enthaltenen Materialien im Kolben. Dieser Restbestand wird abgewogen und mit dem Anfangsmassenwert des Methyl Palmitat verglichen, um die Löslichkeit des Esters im WTM zu bestimmen.

Für die Bestimmung der Löslichkeit des Esters in flüssiger Phase, wird dasselbe Verfahren analog durchgeführt, abgesehen von einer Anpassung des Probengewichtes auf ca. 250 g. Hierbei muss die Zufuhr des WTM konstant bleiben, um ein Mitreissen des Esters zu verhindern. Zusätzlich wird in einem dritten Versuch die Löslichkeit in flüssiger Phase in einem alternativen Versuch gemessen. Eine Probe mit einer Gesamtmasse von etwa 30 g wird einem mit dem WTM gefüllten Behälter beigegeben. Das WTM wird vor der Vermischung mit dem Ester auf 50°C erhitzt. Durch leichtes Rühren entsteht eine Emulsion. Die anschliessende Abkühlung der Stoffmischung führt zur Kristallisation des enthaltenen Ester und das Kristallisat kann abgeschöpft werden. Die erhaltene Probe wird getrocknet und gewogen. Die Differenz der Anfangswerte und der Endwerte können als Verluste betrachtet werden.

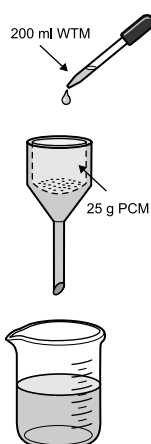
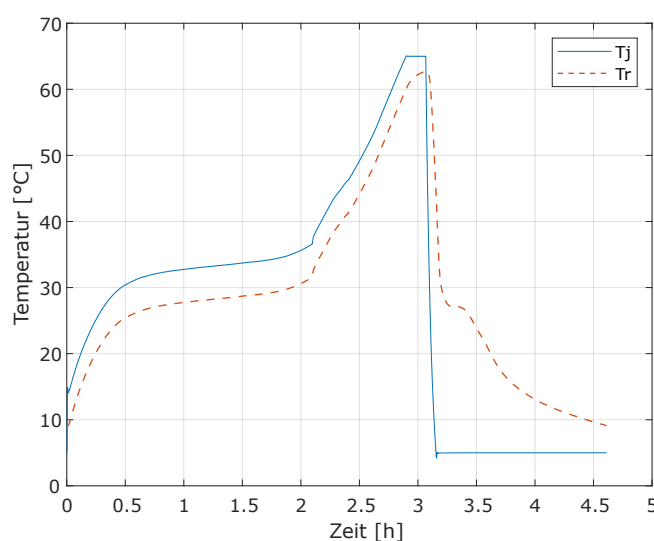


Abbildung 4.2.: Versuchsaufbau Löslichkeitsbestimmung des PCM und WTM: Mit einem Papierfilter unterlegt wird eine Probe (ca. 25 g Methyl Palmitat in fester oder flüssiger Phase) mit 200 ml deionisiertem Wasser durchspült. Ein Auffangbehälter, unterhalb des Porzellan-Büchner-Trichters, fängt das Wasser für die weitere Analyse auf.

Zyklenstabilität

Die Beständigkeit in einem dynamischen Prozess wird mit einem Zyklentest untersucht. Diese Untersuchung wird im EasyMax 102 von METTLER TOLEDO durchgeführt. Die Ergebnisse werden mittels Software "iControl", Version 6.0.53, ausgewertet. Die Umhüllung des Reaktors wechselt in Intervallen die Temperatur in beide Richtungen von 5°C zu 65°C (vgl. Abb. 4.3). Die Sequenz beginnt mit einer Erhitzung des Mantels auf maximal 65°C. Das System wartet dann ab, bis der Reaktor maximal 60°C und somit eine Temperaturdifferenz zum Mantel von 5°C aufweist. Daraufhin wird eine Abkühlung eingeleitet, welche den Mantel auf 5°C Minimalwert abkühlt. Dies geschieht bis der Reaktor eine Temperatur von unter 10°C und damit eine Differenz von 5°C zur Manteltemperatur aufweist. Dieser Ablauf wird 29 Mal wiederholt. Die Veränderung der Temperaturkurven dienen der Ermittlung der Beständigkeit des Esters.



Abbildungung 4.3.: Temperaturverlauf des Zyklusversuch im EasyMax: Die PCM-Probe wechselt in beide Richtungen die Temperatur in Intervallen von 10°C auf 60°C. Der Temperaturumschlag erfolgt bei Erreichen der geforderten Reaktortemperaturen von unter 10°C bzw. über 60°C und einer Differenz von 5°C zur Manteltemperatur.

4.3. Auswertung und Vergleich der Messdaten zum kommerzielles Methyl Palmitat

Auswertung DSC-Messdaten

Mit den aus den DSC-Analysen erhaltenen Messergebnissen (vgl. Anhang A.3 bis A.10) konnte die Tabelle 4.1 erstellt werden. Sie zeigt die gemessenen Kristallisationsenthalpien, -punkte (Peak, Onset), die Schmelzenthalpien, -punkte (Peak, Onset) sowie die resultierenden Unterkühlungen der jeweiligen Heizrate. Als Vergleichswerte dienen die Werte des, von Sigma-Aldrich kommerziell erhältliche, Methyl Palmitat.

Heizrate	1°C/min		2°C/min		5°C/min		10°C/min	
	Peak	Onset	Peak	Onset	Peak	Onset	Peak	Onset
Synthese								
Spez. Kristallisationsenthalpie [J/g]	188.39	-	188.17	-	189.85	-	190.56	-
Kristallisationspunkt [°C]	24.62	25.41	23.77	25.17	22.92	24.87	21.83	24.50
Spez. Schmelzenthalpie [J/g]	-190.52	-	-191.37	-	-191.54	-	-190.76	-
Schmelzpunkt [°C]	29.18	26.94	29.53	26.91	30.42	26.94	31.67	27.13
Unterkühlung [°C]	4.56	1.53	5.76	1.74	7.50	2.07	9.84	2.63
Sigma-Aldrich								
Spez. Kristallisationsenthalpie [J/g]	187.77	-	188.66	-	190.32	-	190.15	-
Kristallisationspunkt [°C]	26.07	27.18	25.30	27.04	24.08	26.63	22.33	26.22
Spez. Schmelzenthalpie [J/g]	-189.58	-	-192.97	-	-192.19	-	-198.74	-
Schmelzpunkt [°C]	30.32	28.37	30.80	28.28	32.08	28.24	35.00	30.69
Unterkühlung [°C]	4.25	1.19	5.50	1.24	8.00	1.61	12.67	4.47
Differenzbetrag								
Spez. Kristallisationsenthalpie [J/g]	0.62	-	0.49	-	0.47	-	0.41	-
Kristallisationspunkt [°C]	1.45	1.77	1.53	1.87	1.16	1.76	0.5	1.72
Spez. Schmelzenthalpie [J/g]	0.94	-	1.6	-	0.65	-	7.98	-
Schmelzpunkt [°C]	1.14	1.43	1.27	1.37	1.66	1.30	3.33	3.56
Unterkühlung [°C]	0.31	0.34	0.26	0.5	0.5	0.46	2.83	1.84

Tabelle 4.1.: DSC-Messergebnisse der jeweiligen Messmethoden: In der Tabelle sind die Kristallisationsenthalpien, -punkte (Peak, Onset), die Schmelzenthalpien, -punkte (Peak, Onset) sowie resultierenden Unterkühlungen bei den jeweiligen Heizraten aufgelistet. Als Vergleich zum selbsthergestellten Ester dient ein kommerziell verfügbares Ester des Herstellers Sigma-Aldrich

Das selbsthergestellte Methyl Palmitat weist einen spezifischen Kristallisationsenthalpiebetrag im Bereich von 188-189 J/g und einen spezifischen Schmelzenthalpiebetrag im Bereich von 190-191.5 J/g auf. Im Vergleich zum kommerziellen Produkt zeigt sich bei der Kristallisationsenthalpie eine Maximaldifferenz von 0.62 J/g. Mit diesen Werten ist die Kristallisationsenthalpie mit einer kleinen Toleranz genau bestimmt und das selbsthergestellte Ester weist die geforderten Eigenschaften auf. Hingegen zeigen sich bei der Schmelzenthalpie grössere Differenzwerte, bis zu einem Maximum von 7.98 J/g. Diese Abweichung kann mit den vorhandenen Daten nicht erklärt werden. Dazu wären weitere Messungen erforderlich.

Die Phasenwechseltemperaturen wurden jeweils als Peak- und Onset-Wert aufgelistet. Wie in der Tabelle ersichtlich, weist das selbsthergestellte Methyl Palmitat einen Schmelzpunkt (Onset) im Bereich von 26.91-27.13°C und einen Kristallisationspunkt (Onset) im Bereich von 24.5-25.41°C auf. Die errechnete Unterkühlung liegt in einem Bereich von 1.53-2.63°C und ist damit höher als beim Vergleichs Palmitat. Die Werte liegen im Durchschnitt ca. 1.6°C tiefer als beim Vergleichsprodukt.

Thermische Beständigkeit

Wie aus Abbildung 4.4 ersichtlich, erleidet die Probe des selbsthergestellten Methyl Palmitat eine Abnahme der Masse. Der Prozess beginnt in einem Temperaturbereich von 75-85°C und endet bei ca. 500°C. Im Verlauf bildet sich bei 300°C bis 400°C eine Terrasse. Die Begründung für diese Stagnation ist nicht bekannt. Da es sich um einen sehr kleinen prozentualen Anteil handelt, kann angenommen werden, dass der eigentliche Stoff schon bei 300°C entwichen ist und die Restbestandteile bei höherer Temperaturen folgen. Es wird somit angenommen, dass die Massenverluste durch Verdunstungs- und Siedeprozesse zu erklären sind. Dies führt dazu, dass nur eine obere thermische Einsatzgrenze des Esters in einem offenen Systems und nicht des Stoffes selbst, gesetzt werden kann.

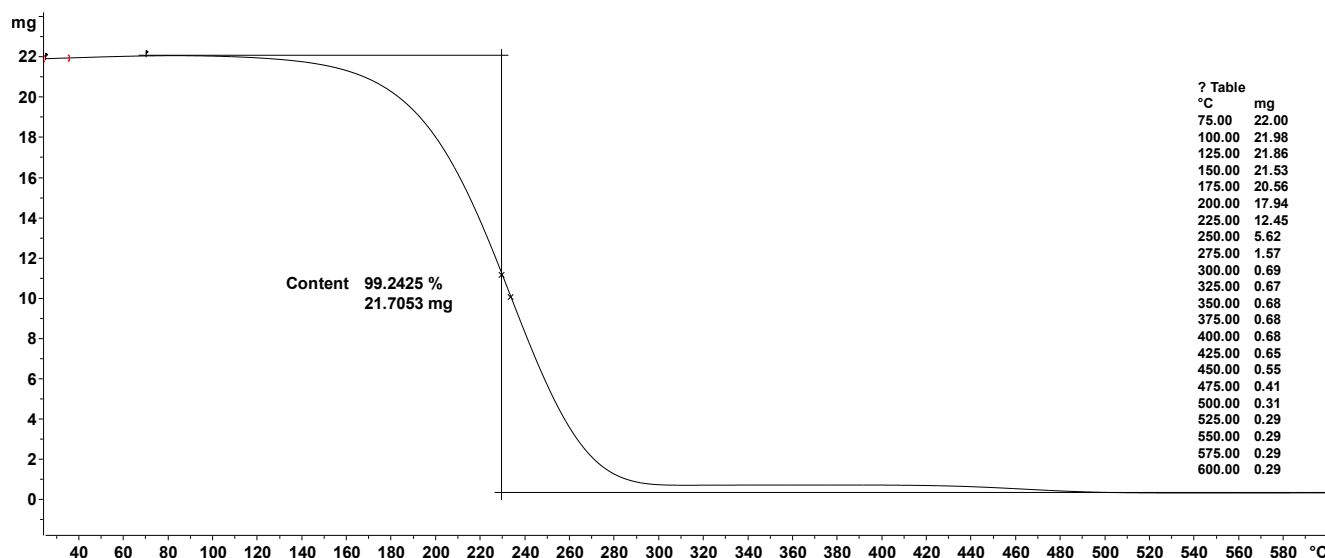


Abbildung 4.4.: Massenverlust des selbsthergestellten Methyl Palmitat bei steigender Temperatur; Die Graphik zeigt den Massenverlust einer Probe mit einer Masse von ca. 22 mg bei steigender Temperatur bis 600°C. Eine Massenabnahme der Probe beginnt in einem Temperaturbereich von 75-85°C und endet bei ca. 500°C.

In Abbildung 4.5 ist der Massenverlust, bei gleicher Methode, des Vergleichsprodukt von Sigma-Aldrich abgebildet. Die Massenabnahme der Probe beginnt in einem Temperaturbereich von 70-80°C und endet bei ca. 260°C. Diese Probe hat eine tieferliegende Temperaturbandbreite, bei der es einen Massenverlust verzeichnet. Weshalb dies geschieht, kann einerseits auf die Reinheit des Stoffes und andererseits auf die im Produkt vorhandenen Zusatzstoffe zurückgeführt werden. Hierbei handelt es sich um eine Annahme, da für den exakten Beweis weitere Materialuntersuchungen von Nöten sind.

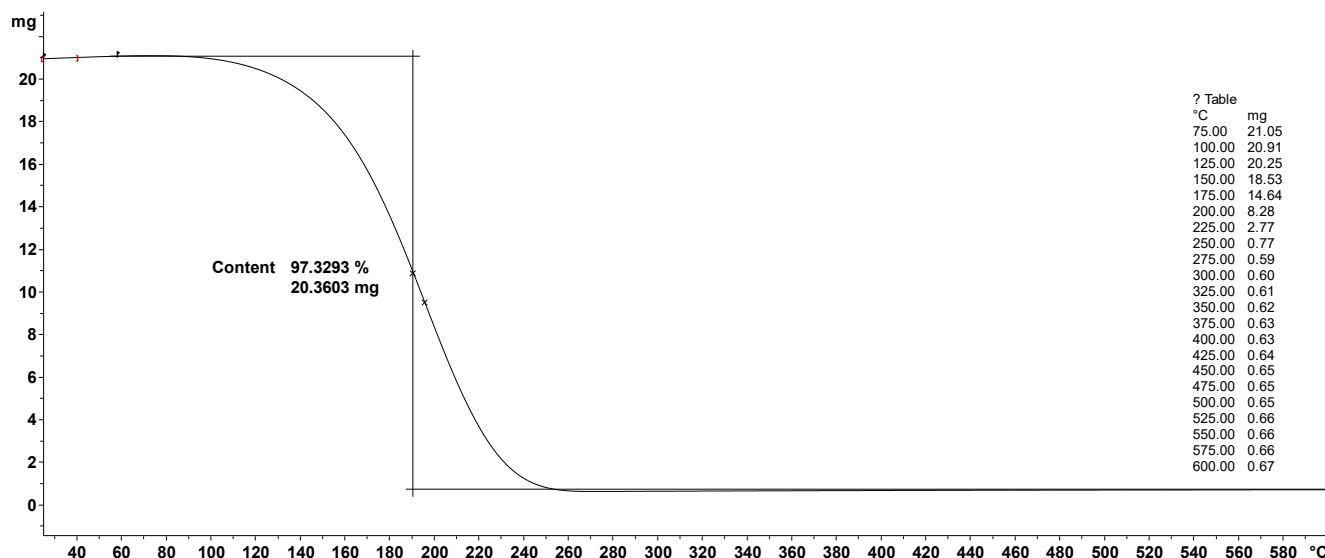


Abbildung 4.5.: Massenverlust des Methyl Palmitat von Sigma-Aldrich bei steigender Temperatur; Die Graphik zeigt den Massenverlust einer Probe mit einer Masse von ca. 21 mg bei steigender Temperatur bis 600°C. Eine Massenabnahme der Probe beginnt in einem Temperaturbereich von 70-80°C und endet bei ca. 260°C.

Reinheitsgrad

Die in der Abbildung 4.6 aufgezeigten Graphen zeigen das Vorkommen eines Stoffes, welcher bei einer gewissen Infrarotwellenlängen reagiert. Im Diagramm ist ein starker Ausschlag im Spektralbereich $1735\text{--}1750\text{cm}^{-1}$ erkennbar, welcher aufgrund des vorhandenen Esterbestandes entsteht. Zusätzliche Indizien für eine vollendete Esterifikation, sind die fehlenden Ausschläge im Spektralbereich $3100\text{--}3600\text{cm}^{-1}$, welche bei vorhandenen Restbeständen des Alkohol-Reaktanten entstehen würden. Ein Restbestand des Säure-Reaktanten hätte zudem einen weiteren Ausschlag im Spektralbereich $1710\text{--}1780\text{cm}^{-1}$ zur Folge. Wie im unteren Diagramm des vergrößerten Spektralbereich $1620\text{--}1830\text{cm}^{-1}$ deutlich zu sehen ist, ist nur der Ausschlag des Esters sichtbar. Es sind keine Anzeichen eines von der Säure resultierenden Ausschlages vorhanden. Damit und indem der Messwert auch mit der Vergleichsprobe übereinstimmt, kann das selbsthergestellte Ester für weitere Untersuchungen verwendet werden.

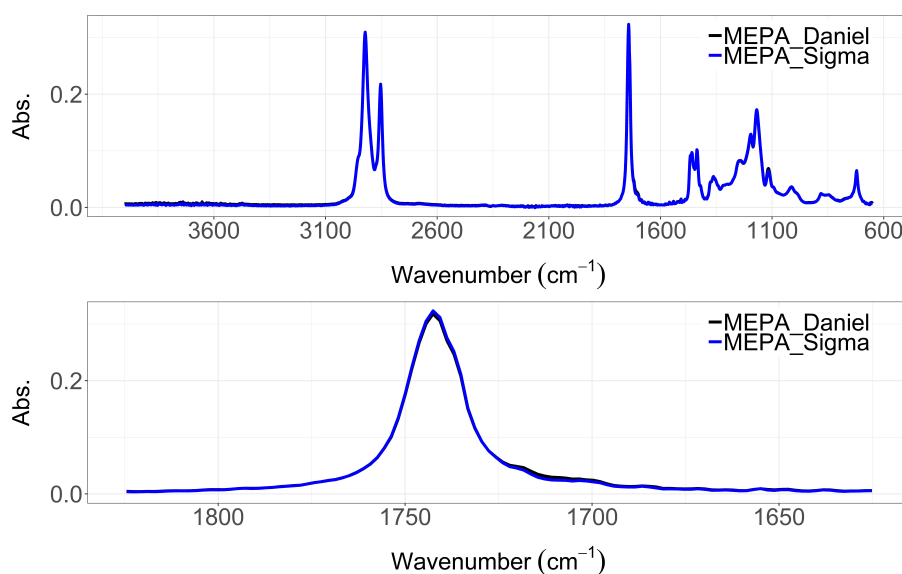


Abbildung 4.6.: FTIR-Spektrum: Vergleich Methyl Palmitat; Direkter Vergleich zwischen dem selbsthergestellten und dem kommerziellen Ester. Untere Grafik zeigt das Spektrum $1620\text{--}1830\text{cm}^{-1}$ vergrößert. Das erhaltene Ergebnis zeigt eine nahezu identische Übereinstimmung der beiden Ester. Ausschläge im Spektralbereich $1735\text{--}1750\text{cm}^{-1}$ weisen auf das Ester hin. Das zusätzliche Fehlen der Ausschläge im Spektralbereich $3100\text{--}3600\text{cm}^{-1}$ (Alkohol) und $1710\text{--}1780\text{cm}^{-1}$ (Säure) bestätigen eine vollendete Estersynthese.

Mit der Synthesekontrolle mittels dem FTIR und der Bestätigung des Esterbestandteils, kann nicht bestimmt werden, ob es sich um das Ester Methyl Palmitat handelt. Dafür sind Messungen im GC/MS durchgeführt worden. Die im Massenspektrometer gemessenen Daten des selbsthergestellten Esters (vgl. Abb. A.1) zeigen die zu erwartenden Peaks bei 74 m/z , 87 m/z und 270 m/z . Als Vergleich sind diese Werte ebenfalls beim kommerziellen Ester (vgl. Abb. A.2) vorhanden.

Dichte

Die bei der Bestimmung der Dichte erhaltenen Ergebnisse (vgl. Anhang A.12) sind in Abbildung 4.7 abgebildet. In der flüssigen Phase ergab das PCM einen Medianwert der Dichte von 0.94 kg/L bei 35°C. In der Literatur sind keine Vergleichswerte vorhanden. Abgesehen von 2 Ausreißern ist eine geringe Streuung der Werte vorhanden. Beide Quartale sind nahe des Medians, was auf eine relativ genaues Ergebnis hinweist. Für eine genauere Bestimmung der Dichte ist eine grössere Versuchgröße vonnöten.

Im festen Zustand zeigt sich eine grössere Streuung im Vergleich zur flüssigen Phase. Der Medianwert befindet sich bei einer Dichte von 0.882 kg/L bei 9.4°C. Als Vergleichswert dient eine von Sigma-Aldrich angegebene Dichte bei 25°C von 0.852 kg/L [18]. Die Differenz von 0.03 kg/L ist gering. Es kann sich hier um die Schüttdichte des Produktes handeln. Bei diesem Wert wäre die errechnete Dichte zu hoch, was auf Luft einschüsse in den erstellten Proben hinweisen kann. Um einen besseren Einblick in die Ergebnisse zu erhalten, müssten ebenfalls weitere Messungen durchgeführt werden. Es wäre eine grössere Versuchsreihe erforderlich.

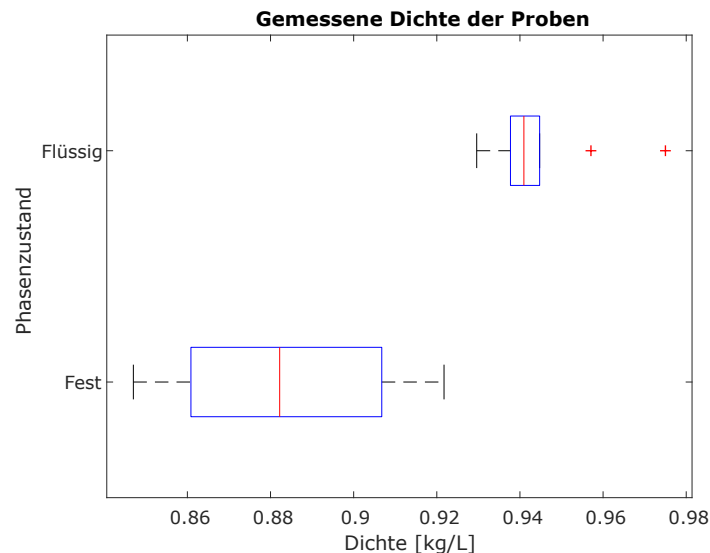


Abbildung 4.7.: Boxplot der errechneten Dichten aus Versuch; Aufzeichnung der berechneten Dichte der Proben. Die Untersuchung in der flüssigen Phase ergab einen Medianwert von 0.94 kg/L (35°C). Im festen Zustand ergab einen Medianwert von 0.882 kg/L (9.4°C).

Löslichkeit im Wärmeträgermedium

Der ermittelte Rückstand (vgl. Anhang A.11) aus dem Versuch der Löslichkeit in fester Phase beträgt 0.2577 g. Dies ist ein Anteil von 0.989% der Gesamtmasse von 26 g. Aus diesem Ergebnis kann geschlossen werden, dass ein kleiner Anteil des Esters im Wasser gebunden wird. In der flüssigen Phase ist der Anteil, welcher der Gesamtmasse von 242.5 g entweicht, kleiner. Er beträgt 0.063% (0.1527 g). Dieser Wert wird mit der letzten Versuchsmethode bestätigt. Das dem Wasser entnommene PCM aus hat einen Verlust von 0.0056 g erlitten. Dies entspricht einem Anteil von 0.02% der Gesamtmasse von 29.9 g.

Zyklenstabilität

Der Temperaturverlauf des Methyl Palmitat während 29 Zyklen ist in Abbildung 4.8 abgebildet. Im oberen Diagramm werden die Reaktortemperaturen $[T_r]$ und die Manteltemperaturen $[T_j]$ aufgezeichnet. Die Differenz der beiden Werte wird im unteren Diagramm dargestellt. Während dem Ablauf der 29 Zyklen zeigen sich nahezu keine Änderung des Temperaturverlaufs. Dies weist auf eine Stabilität des Esters hin. Bei einer Instabilität bzw. Verschlechterung der Enthalpieeigenschaft, würde sich der Temperaturverlauf bei der Phasenwechseltemperatur verschieben. Dies ist hier nicht der Fall. Dem zufolge verhält sich das Methyl Palmitat im Temperaturbereich von 10-60°C stabil.

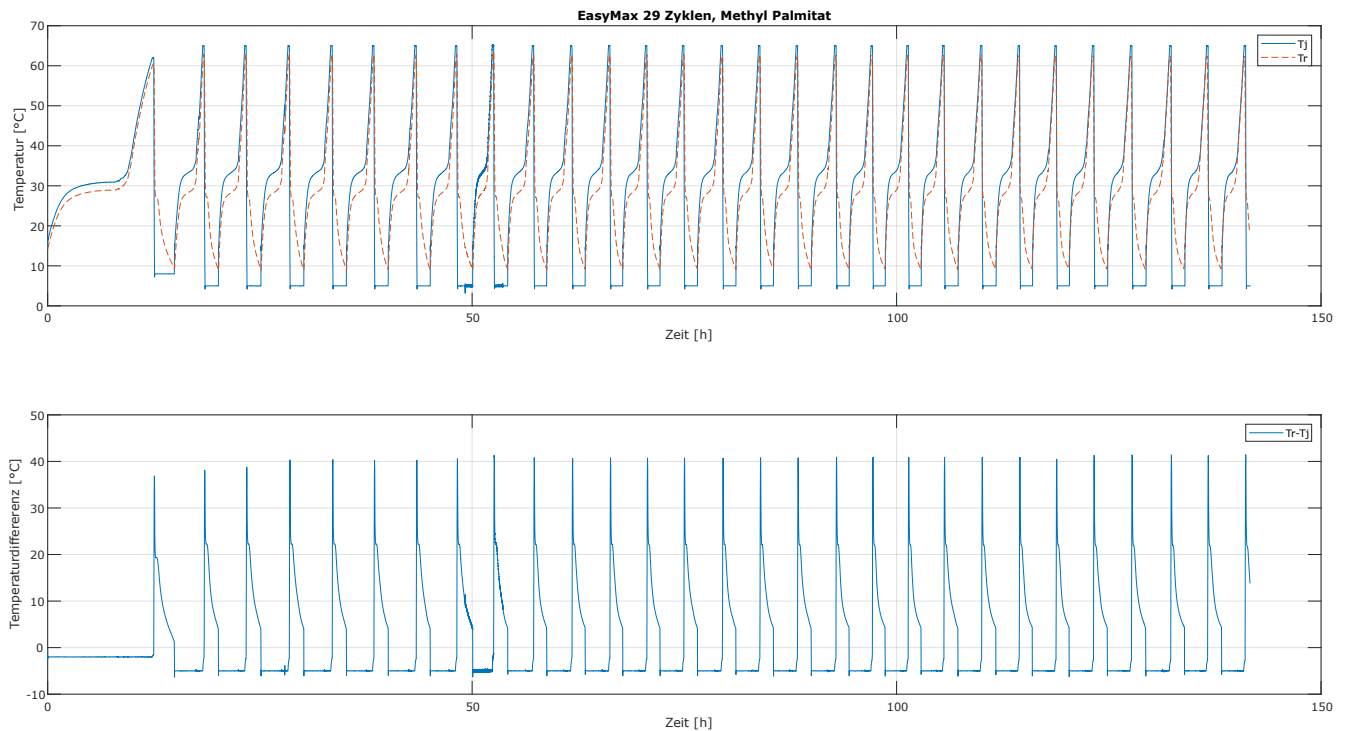


Abbildung 4.8.: EasyMax, 29 Zyklen Temperaturverlauf; Die Abbildung zeigt eine Aufzeichnung der Temperatur über 29 Zyklen. Da keine Änderung bzw. Verschiebung der Kurve bei der Phasenwechseltemperatur erkennbar ist, kann das Methyl Palmitat in diesem Temperaturbereich als Stabil betrachtet werden.

5. Fazit und Ausblick

5.1. Konzept eines Direktkontaktlatentwärmesystem

Der Direktkontaktlatentwärmespeicher zeichnet sich in erster Linie durch seine Fähigkeit aus, Wärme zu speichern. Um diese Fähigkeit nutzen zu können, ist ein funktionsfähiges Direktkontaktlatentwärmespeichersystem erforderlich. Für die Erstellung eines solchen Systems, ist neben Erfahrung im theoretischen Aufbau eines latenten Wärmespeichers, Wissen in der technischen Umsetzung mittels kommerziell verfügbaren Mitteln erforderlich. Zudem sind Kenntnisse über die chemischen Eigenschaften der verwendeten Mittel unabdingbar. Das Erlangen dieses notwendigen Wissens, stellte sich als eine zeitintensive aber auch spannende Arbeit heraus. Im Anschluss erfolgte die Erstellung eines Prototypens. Dadurch konnten praktische Erfahrungen gesammelt werden, welche über das theoretische Wissen hinausgehen. So wurde noch während dem Prototypenbau die Gefahr eines entstehenden Überdruckes innerhalb des DKLWS entdeckt. Dieses führte zu einer Integration eines Expansionsbehälter in das System, womit ein unkontrollierbarer Druckaufbau ausgeglichen werden kann. Infolge dieser Erkenntnis ergaben sich sicherheitstechnische Bedenken, welche zum Abbruch am Prototyp führten. Eine Fertigstellung des Aufbaus war aus zeitlichen Gründen nicht mehr möglich. Dadurch konnte nun die Machbarkeit eines funktionsfähigen Direktkontaktlatentwärmespeichersystems nicht mehr bewiesen werden. Aus Sicht des Verfassers dieser Arbeit, ist aber eine Umsetzung des Konzepts möglich.

5.2. Einschätzung der Verwendbarkeit des Esters

Aufgrund der während dieser Arbeit gesammelten Werte und deren Auswertung, war es möglich die Verwendbarkeit des Ester Methyl Palmitat in Kombination mit Wasser als WTM, in einem Direktkontaktlatentwärmespeichersystem, zu beurteilen. Der Ester bietet mit ca. 189 J/g einen, im Vergleich zu handelsüblichen PCM, leicht über dem Durchschnitt liegenden Schmelzenthalpiwert.[1] Die aus der Auswertung des Zyklusstabilitätstests entstandenen Messdaten zeigen, dass das Methyl Palmitat, während 29 Zyklen und einer Versuchsdauer von ca. 140 h, keine Veränderungen aufwies. Damit wird die Verwendbarkeit des Methyl Palmitats in einem Temperaturbereich von $5\text{-}60^\circ\text{C}$ belegt. Dieses Ergebnis wird durch die TGA-Messdaten, welche keine Massenänderungen in diesem Temperaturbereich aufwiesen, bestätigt. Neben der biologischen Abbaubarkeit des Methyl Palmitat [19], profitiert die Materialpaarung zudem von der Nutzung von Wasser als kostengünstiges und leicht einsetzbares sowie umweltschonendes WTM. Wie sich das Methyl Palmitat in einem DKLWS effektiv verhalten wird, muss mit zukünftigen Experimenten untersucht werden.

5.3. Ausblick

Nachdem das Konzept nun vorliegt, müsste nun deren Umsetzung in Angriff genommen werden. Erst durch eine Inbetriebnahme des Aufbaus kann die Funktionalität des Konzeptes bewiesen werden. Kritische Punkte, welche beachtet werden müssen, sind unter anderem die Einwirkung der Wärmeleitfähigkeit der Temperatursensorenhalterung im Speicher sowie das Verhalten der Materialtrennung innerhalb des Speichers. Denn es besteht die Gefahr, dass das Speichermaterial mit dem WTM mitgerissen wird und dieses sich innerhalb des Pumpkreislaufs ablagern könnte. Solche Ablagerungen würden vermutlich die Funktion und Lebensdauer der verwendeten Komponenten einschränken.

Literaturverzeichnis

- [1] Harald Mehling. *Heat and cold storage with PCM : an up to date introduction into basics and applications*. Heat and mass transfer. 2008. ISBN 9783540685562.
- [2] Atul Sharma, V.V. Tyagi, C.R. Chen, and D. Buddhi. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(2):318 – 345, 2009. ISSN 1364-0321. doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2007.10.005>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032107001402>.
- [3] Prof. Dr. Beat Wellig. *Thermo- & Fluidodynamik Grundlagen*. 2015.
- [4] L. Gubler, V. Härrä, A. Stamatiou, and J. Worlitschek. *Energy storage systems*. 2017.
- [5] Kinga Pielichowska and Krzysztof Pielichowski. Phase change materials for thermal energy storage. *Progress in Materials Science*, 65:67–123, 2014. ISSN 0079-6425.
- [6] Werner Eisner et al. *Elemente: Grundlage der Chemie für Schweizer Maturitätsschulen*. 2009. ISBN 978-3-264-83645-5.
- [7] M. Yu. Ustinov, S. E. Artemenko, G. P. Ovchinnikova, G. A. Vikhoreva, and A. N. Guzenko. Composition and properties of biodegradable materials. *Fibre Chemistry*, 36(3):189–192, May 2004. ISSN 1573-8493. doi: 10.1023/B:FICH.0000037982.57331.fc. URL <https://doi.org/10.1023/B:FICH.0000037982.57331.fc>.
- [8] Andreas Amman. Aufbau, Inbetriebnahme und Messungen an einem Latentwärmespeicher mit Direktkontakt-Wärmeübertragung.
- [9] Viktoria Martin, Bo He, and Fredrik Setterwall. Direct contact PCM: water cold storage. *Applied Energy*, 87(8):2652–2659, 2010. ISSN 0306-2619.
- [10] T. Kiatsiriroat, J. Tiansuwan, T. Suparos, and K. Na Thalang. Performance analysis of a direct-contact thermal energy storage-solidification. *Renewable Energy*, 20(2):195 – 206, 2000. ISSN 0960-1481. doi: [https://doi.org/10.1016/S0960-1481\(99\)00110-X](https://doi.org/10.1016/S0960-1481(99)00110-X). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096014819900110X>.
- [11] Semadeni, Plastics Group: Schlauch - PTFE. URL <https://eshop.semadeni.com/produkte/verbinden-flussigkeiten-und-gase-befordern/schlauche/schlauch-ptfe-rollen-25-m.html>. Zugriff: 2019.01.03.
- [12] Semadeni, Plastics Group: T-Stücke - Hart-Polyethylen (PE-HD). URL <https://eshop.semadeni.com/produkte/verbinden-flussigkeiten-und-gase-befordern/t-stuecke/t-stuecke-hart-polyethylen-pe-hd.html>. Zugriff: 2019.01.03.
- [13] MARCO S.p.A. Product description. URL https://items.marco.it/media//attach/booklet/UP3_00_ENG.PDF. Zugriff: 2019.01.03.
- [14] DURAN GROUP: Caps & accessories for laboratory glass bottles, . URL <http://www.duran-group.com/en/products-solutions/laboratory-glassware/products/caps-accessories-for-laboratory-glass-bottles.html>. Zugriff: 2018.12.29.
- [15] Flownetix: Flownetix 100 series - durchflusssensor, . URL <https://www.flownetix.com/products/100>. Zugriff: 2019.01.03.
- [16] Rebecca Ravotti, Oliver Fellmann, Nicolas Lardon, Ludger J. Fischer, Anastasia Stamatiou, and Jörg Worlitschek. Synthesis and investigation of thermal properties of highly pure carboxylic fatty esters to

be used as PCM. *Applied Sciences*, 8(7), 2018. ISSN 2076-3417. URL <https://doaj.org/article/66d41aabe6cd413a91afead047954ac1>.

- [17] Stephan Weyhe. *Wägetechnik im Labor : Technologie und Anwendung*. Die Bibliothek der Wissenschaft Bd. 4 4. 1997. ISBN 3478931606.
- [18] Sigma-Aldrich: Methyl palmitate W509531. URL <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/w509531?lang=de®ion=DE>. Zugriff: 2019.01.03.
- [19] Hazardous Substances Data Bank (HSDB). URL <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/r?dbshsdb:@term@rn@rel112-39-0>. Zugriff: 2018.12.29.

A. Anhang

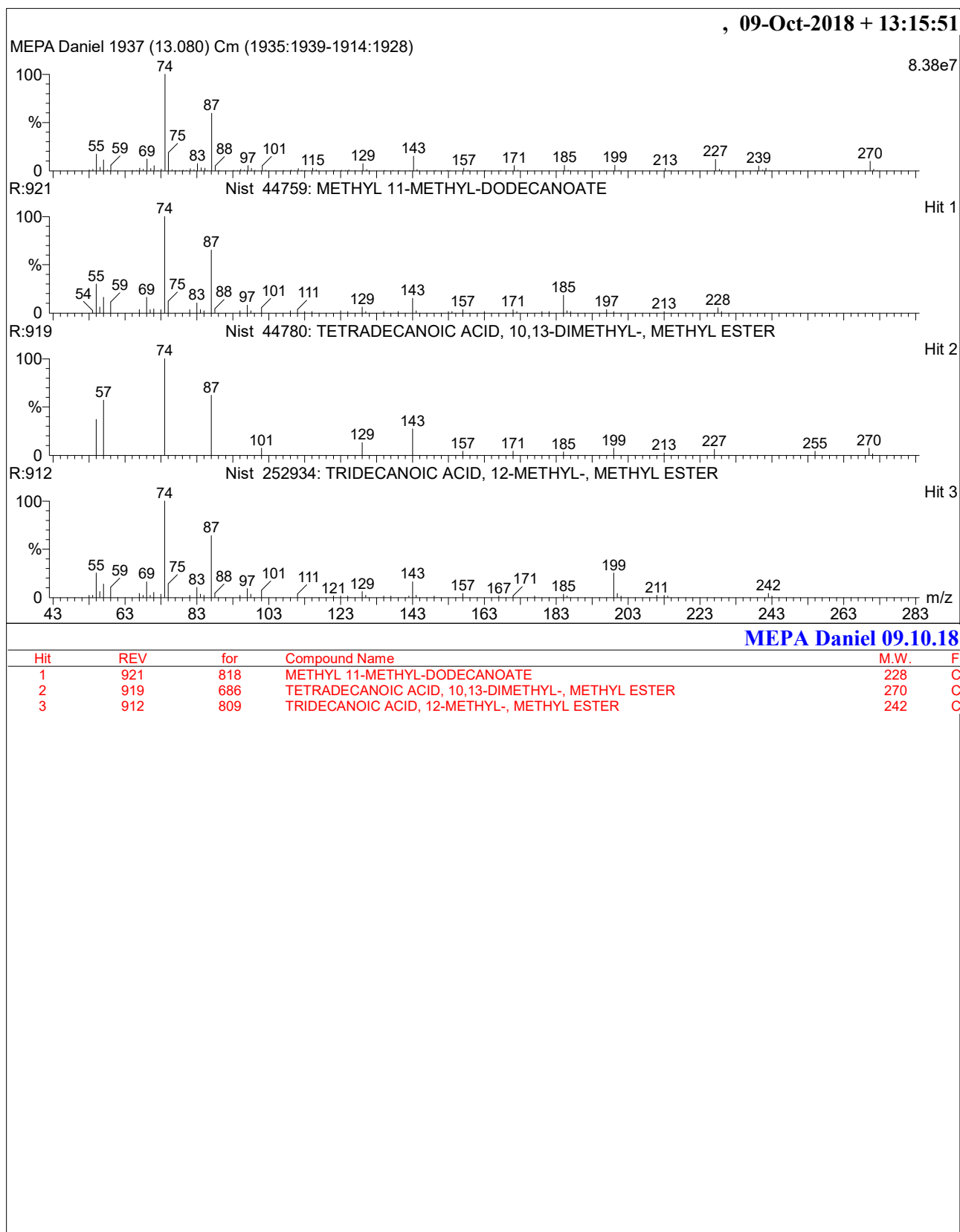


Abbildung A.1.: Messwerte Massenspektrometrie: Selbsthergestelltes Methyl Palmitat

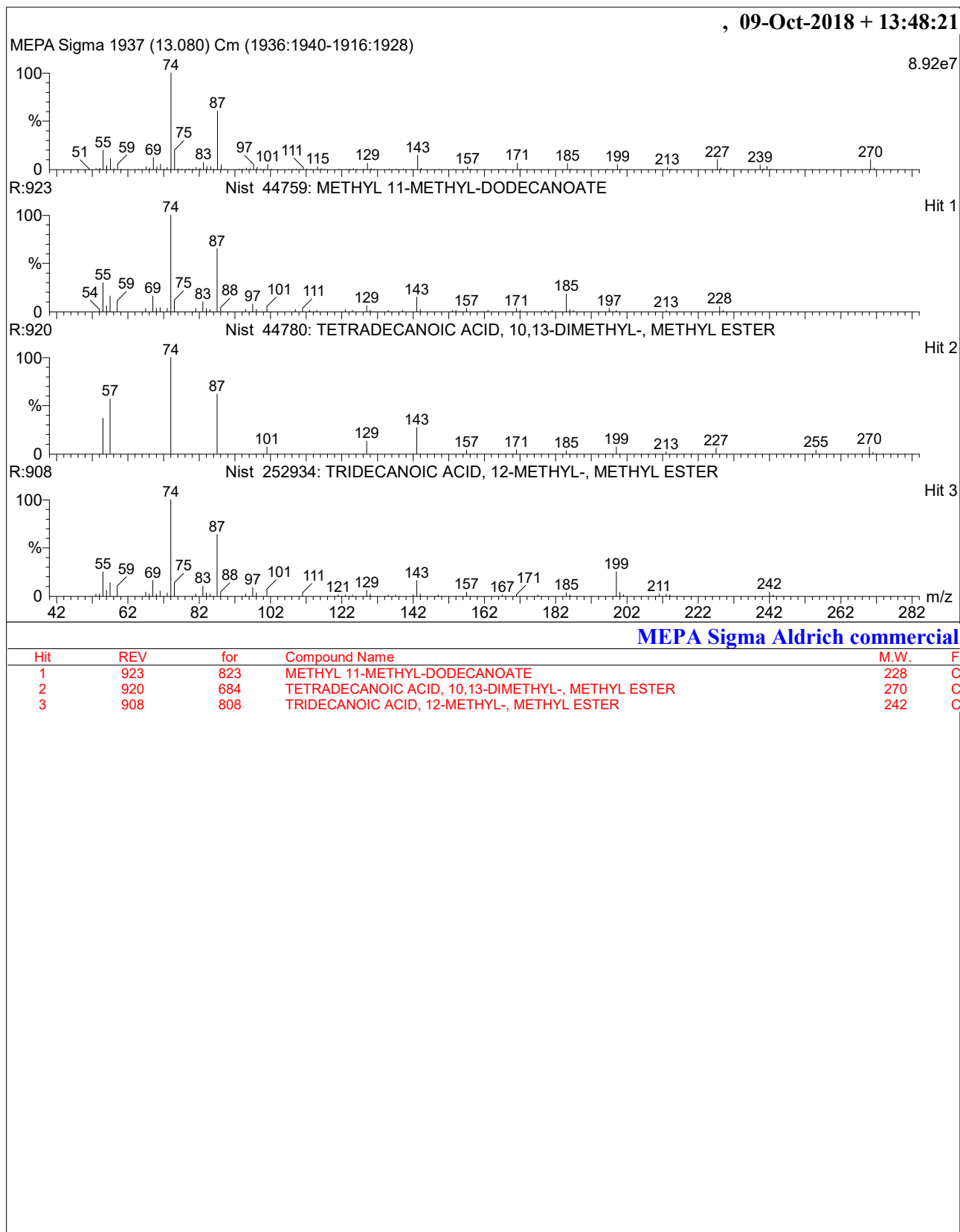


Abbildung A.2.: Messwerte Massenspektrometrie: Sigma-Aldrich Methyl Palmitat

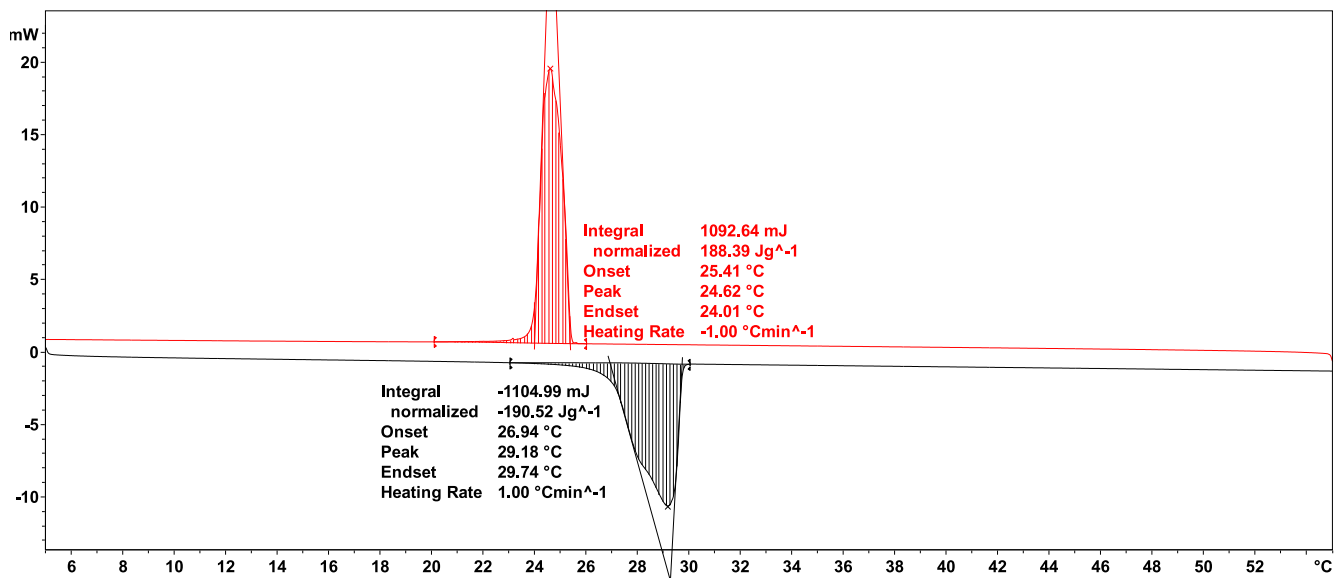


Abbildung A.3.: DSC-Messung 1 K/min: Selbsthergestelltes Methyl Palmitat

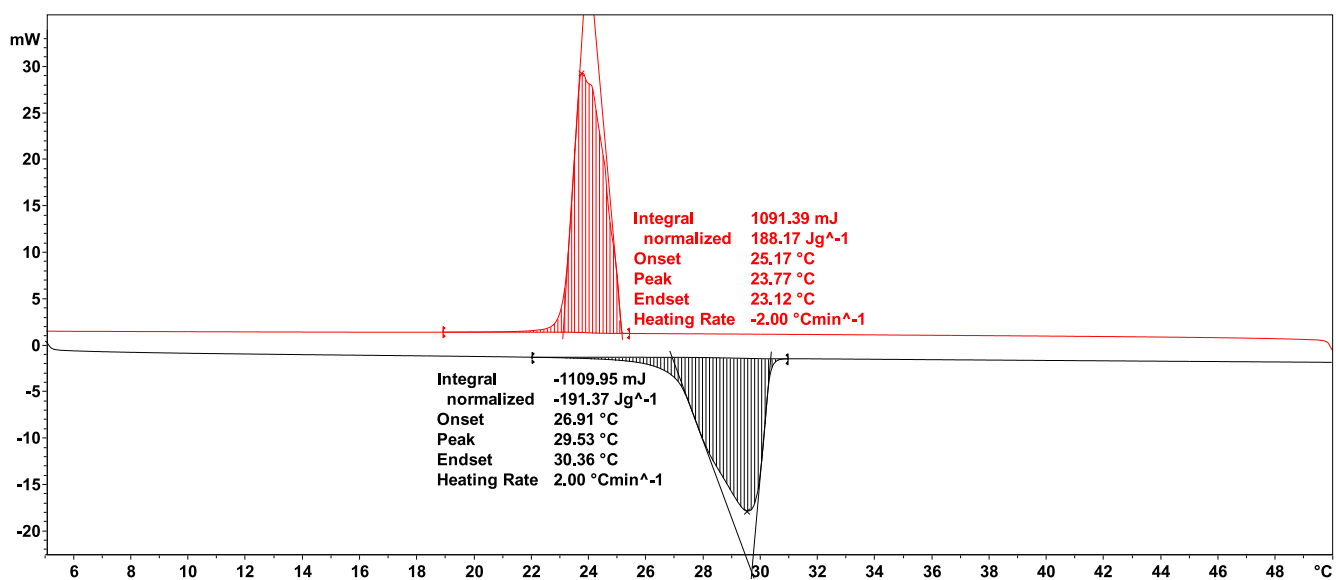


Abbildung A.4.: DSC-Messung 2 K/min: Selbsthergestelltes Methyl Palmitat

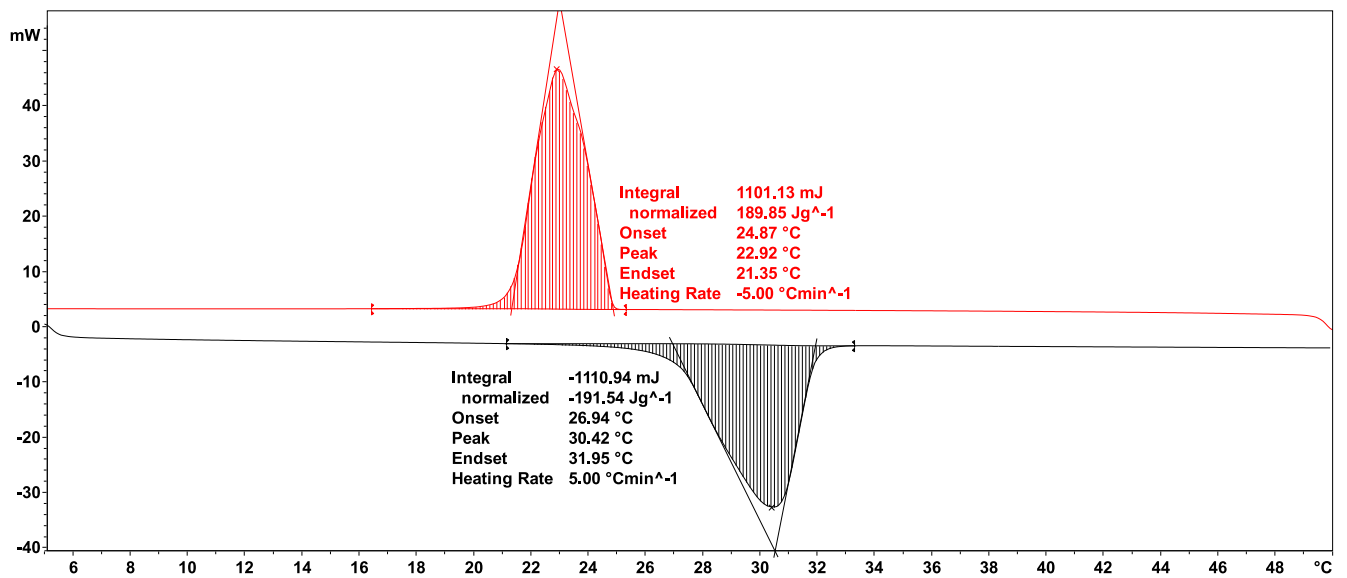


Abbildung A.5.: DSC-Messung 5 K/min: Selbsthergestelltes Methyl Palmitat

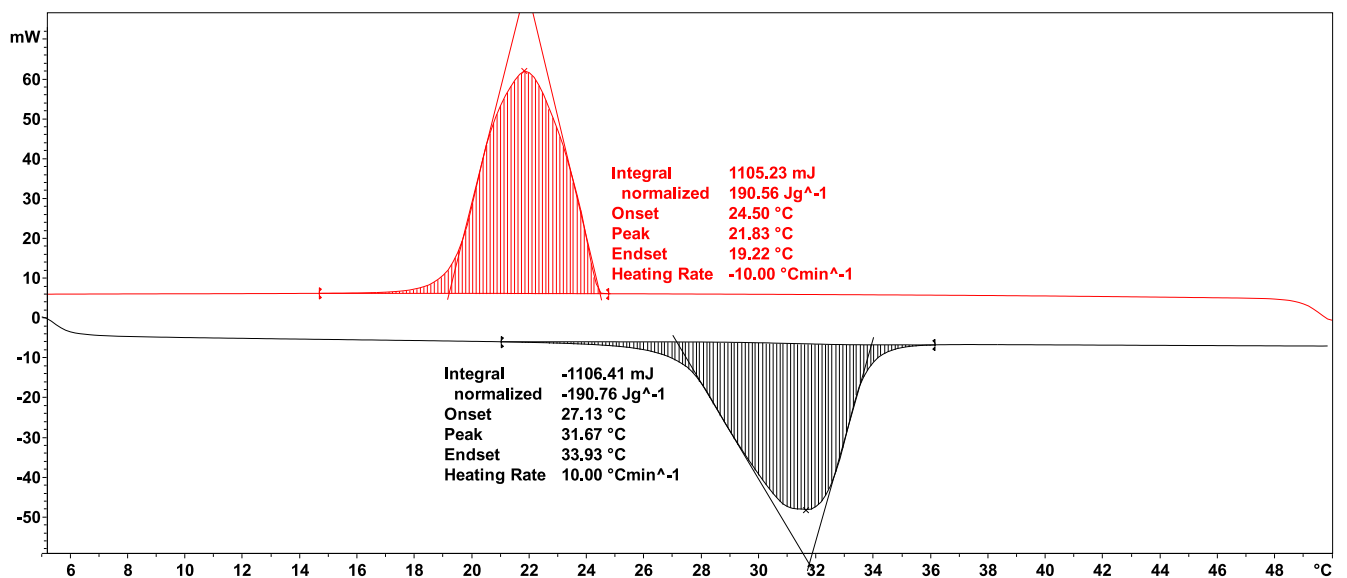


Abbildung A.6.: DSC-Messung 10 K/min: Selbsthergestelltes Methyl Palmitat

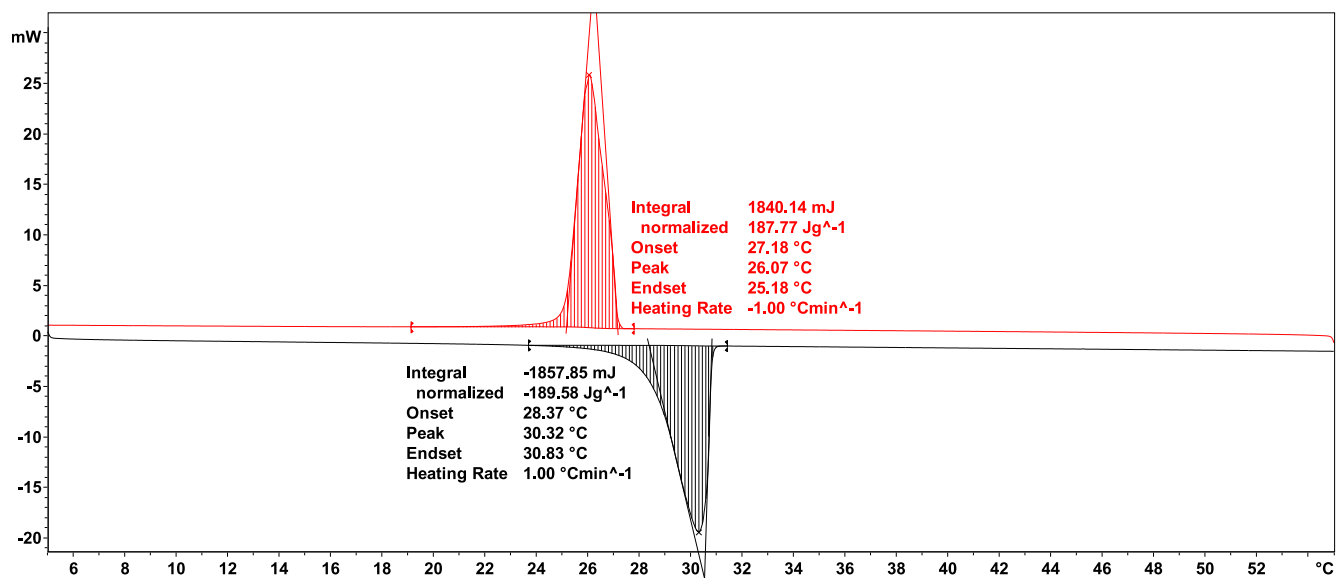


Abbildung A.7.: DSC-Messung 1 K/min: Sigma-Aldrich Methyl Palmitat

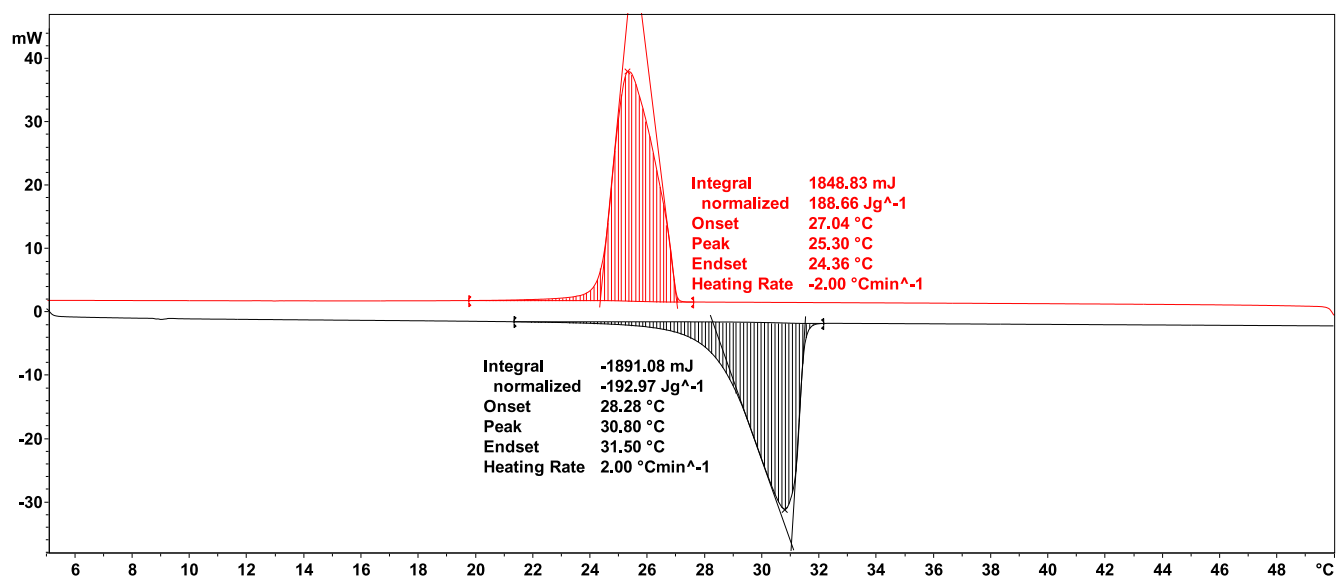


Abbildung A.8.: DSC-Messung 2 K/min: Sigma-Aldrich Methyl Palmitat

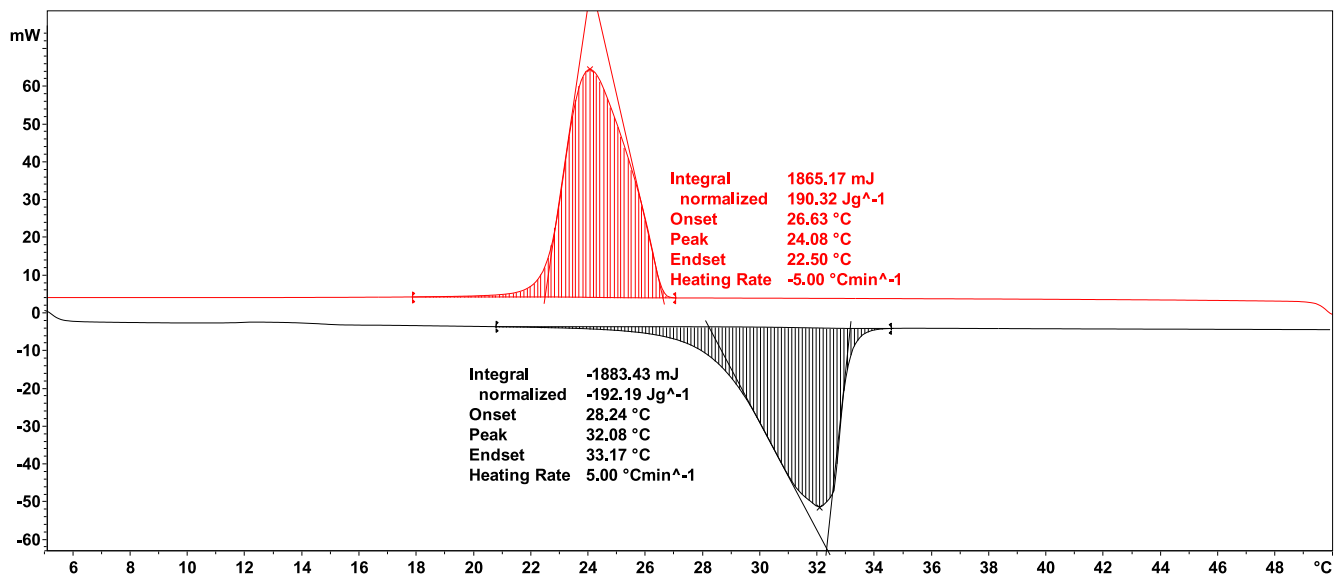


Abbildung A.9.: DSC-Messung 5 K/min: Sigma-Aldrich Methyl Palmitat

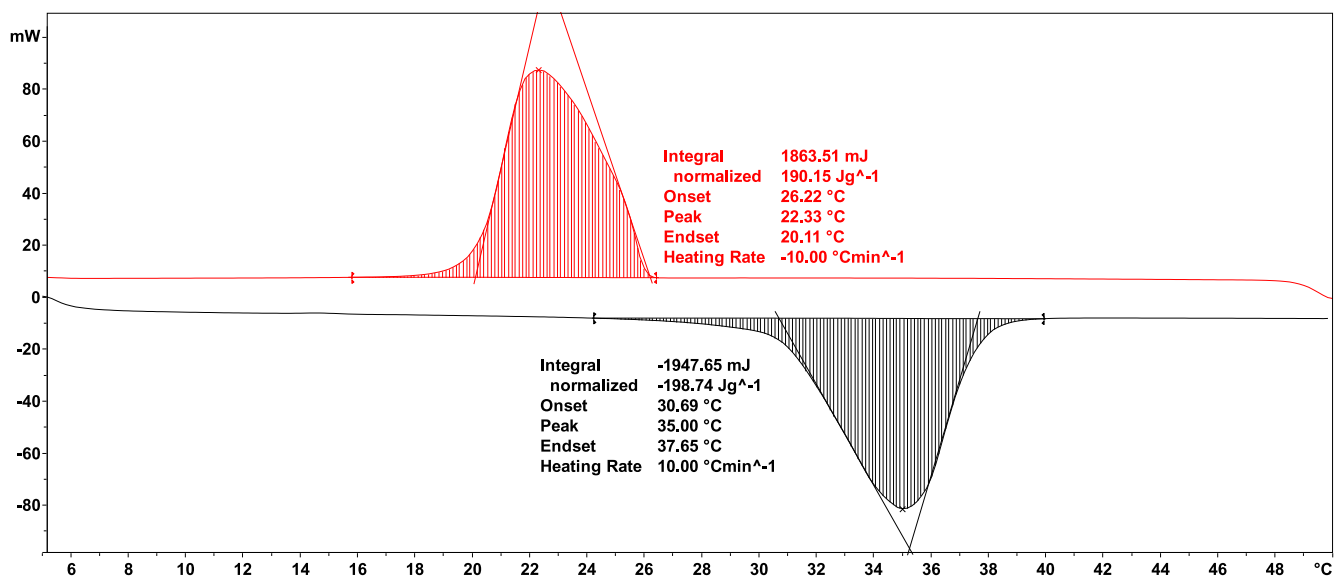


Abbildung A.10.: DSC-Messung 10 K/min: Sigma-Aldrich Methyl Palmitat

Methylpalmitate $\geq 97\%$			Methylpalmitate $\geq 97\%$			Methylpalmitate $\geq 97\%$		
Löslichkeit Fest 200ml Wasser			Löslichkeit Flüssig 200ml Wasser			Löslichkeit Flüssig 200ml Wasser		
Tara Krist. Schale	[g]	138.4742	Einwaage Duranflasche und Probe	[g]	524	Masse Probe Fest	[g]	29.9095
Rückwaage Krist. Schale		138.7582	Rückwaage Duranflasche		281.5	Lösen in Wasser 50°C		100
Verlust		0.284	Verlust		-242.5	Abkühlen und Filtrieren		
Einwaage		26.3432	Einwaage					
Total Einwaage		26.0592	Total Einwaage		242.5	Tara Rundkolben		104.0335
Tara Rundkolben		104.0258	Tara Rundkolben		104.0061	Rückwaage Rundkolben		104.0391
Rückwaage Rundkolben		104.2835	Rückwaage Rundkolben		104.1588			
Rückstand (Verlust)		0.2577	Rückstand (Verlust)		0.1527	Rückstand (Verlust)		0.0056
		0.989			0.063			0.02

Abbildung A.11.: Messergebnisse: Löslichkeit im WTM

Dichte in fester Phase

#	Masse in Luft [g]	Masse in Wasser [g]	Temperatur Wasser [°C]	Dichte Wasser [kg/L]	Dichte [kg/L]
1	1.998	-0.205	8.8	0.999798	0.906761872
2	1.0323	-0.1026	9.8	0.99972	0.909340872
3	1.9391	-0.2742	9	0.999784	0.875923352
4	1.5048	-0.1884	9.8	0.99972	0.888482551
5	1.7492	-0.282	10.7	0.999638	0.860854071
6	2.1392	-0.2653	11.2	0.999598	0.889307566
7	1.2451	-0.2032	11.9	0.999512	0.859278044
8	1.8092	-0.2695	7.8	0.999863	0.870232424
9	0.986	-0.0835	8.8	0.999798	0.921739905
10	0.9741	-0.1757	9	0.999784	0.847007823
					<u>0.882202952 kg/L</u>

Dichte in flüssiger Phase

#	Volumen [mL]	Volumen [L]	Masse Pipette [g]	Masse Gesamt	Masse Probe [kg]	Dichte [kg/L]	Dichte [kg/cm³]
1	500	0.0005	0.6078	1.0741	0.0004663	0.9326	932.6
2	5000	0.005	4.648		0.004648	0.9296	929.6
3	5000	0.005	4.7091		0.0047091	0.94182	941.82
4	4800	0.0048	4.68		0.00468	0.975	975
5	4900	0.0049	4.6897		0.0046897	0.957081633	957.0816327
6	5000	0.005	4.7237		0.0047237	0.94474	944.74
7	5000	0.005	4.7005		0.0047005	0.9401	940.1
8	5000	0.005	4.709		0.004709	0.9418	941.8
9	5000	0.005	4.697		0.004697	0.9394	939.4
10	5000	0.005	4.6886		0.0046886	0.93772	937.72
							<u>940.95 [kg/cm³]</u>
							bei 35°C

Abbildung A.12.: Messergebnisse: Bestimmung Dichte