

Abschlussbericht für das Forschungsvorhaben

Thermochemische Festphasen-Wärmespeicher mit optimierten Wärmeleiteigenschaften SOLIDSTORE

Für:

PTJ Forschungszentrum Jülich GmbH

Geschäftsbereich ERG1

Frau Natalie Wisozki

Wilhelm-Johnen-Straße

52425 Jülich

Vorgelegt von:

Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits-
und Energietechnik UMSICHT

Prof. Dr.-Ing. Eckhard Weidner

Osterfelder Str. 3

46047 Oberhausen

Projektteam:

Dr. Stefano Bruzzano

Dipl.-Chem. Matthias Fischer

Dipl.-Chem.-Ing. Heiko Lohmann

Dipl.-Ing. Burkhard Krüger

Dr. Sebastian Pfeifer

Dipl.-Ing. Maria Tyukavina

Dr.-Ing. Barbara Zeidler-Fandrich

GEFÖRDERT VOM



**Bundesministerium
für Bildung
und Forschung**

Das diesem Bericht zugrunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages unter dem Förderkennzeichen 03EK3023 gefördert.

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Oberhausen, 18.07.2016

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Aufgabenstellung | 3 |
| 2 | Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde | 4 |
| 3 | Stand der Wissenschaft und Technik | 6 |
| 3.1 | Thermochemische Energiespeicherung | 6 |
| 3.2 | Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit durch Additive | 10 |
| 3.3 | Neutralisationsreaktionen stickstoffhaltiger Basen | 13 |
| 3.3.1 | CO ₂ -Bindungsformen in 1,1,3,3-Tetramethylguanidinium-Salzen | 14 |
| 4 | Experimentelles | 16 |
| 4.1 | Chemikalien | 16 |
| 4.2 | Messmethoden | 16 |
| 4.2.1 | DSC | 16 |
| 4.2.2 | FTIR | 17 |
| 4.2.3 | Thermogravimetrie | 18 |
| 4.2.4 | Easy-Max-Apparatur | 18 |
| 4.2.5 | HotDisk | 20 |
| 4.2.6 | Reaktionskalorimeter | 21 |
| 5 | Untersuchte Reaktionssysteme auf Basis von Guanidin-Derivaten | 23 |
| 5.1 | Niedermolekulare Reaktionssysteme | 23 |
| 5.1.1 | Voruntersuchungen | 23 |
| 5.1.2 | Untersuchung des Reaktionssystems N7 | 25 |
| 5.1.3 | Optimierung der Reaktion von 1,1,3,3-Tetramethylguanidin mit CO ₂ und H ₂ O | 29 |
| 5.1.4 | Charakterisierung der Chargen TMG-C-I bis TMG-C-III | 30 |
| 5.2 | Carbonat-Form von Polyguanidin und Polybiguanidin | 45 |
| 5.2.1 | Synthese | 45 |
| 5.2.2 | Charakterisierung der Polymer-Carbonate | 48 |
| 5.2.3 | Langzeitstabilität von PBG-Carbonat und PG-Carbonat | 56 |
| 6 | Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit der untersuchten Reaktionssysteme | 58 |
| 6.1.1 | Charakterisierung der beschichteten Partikel mittels DSC | 60 |
| 6.1.2 | Charakterisierung der Mischungen aus TMG-C-III und den Zuschlagsstoffen | 62 |

| | | |
|-----------|--|------------|
| 6.1.3 | Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von PG-Carbonat und PGB-Carbonat und deren Mischungen mit expandiertem Graphit | 65 |
| 6.1.4 | DSC-Messungen der mechanischen Mischungen von Wärmeleitpartikel mit PG-Carbonat bzw. PGB-Carbonat | 66 |
| 7 | Upscaling | 71 |
| 7.1 | Vorversuche mit druckdichten Sichtzelle | 71 |
| 7.2 | Upscaling im 2-L-Druckreaktor | 74 |
| 8 | Simulation der Wärmespeichervorgänge | 81 |
| 8.1 | Mathematisches Modell | 81 |
| 8.2 | Wärmeein- und -austrag | 86 |
| 9 | Mögliche Anwendungsgebiete | 91 |
| 10 | Zusammenfassung und Ausblick | 95 |
| 11 | Veröffentlichungen und Schutzrechte | 99 |
| 12 | Glossar | 100 |
| 13 | Anhänge | 101 |
| 13.1 | Bestimmung der freigesetzten Wärmemenge im Reaktionskalorimeter | 101 |
| 13.2 | Mathematische Grundlagen und Modellbildung für das Hot-Disk-Messverfahren | 103 |

1 Aufgabenstellung

Die Bundesregierung hat sich im September 2011 verkündeten Energiewende ehrgeizige Ziele gesetzt, die bis zum Jahr 2050 zu erreichen sind:

- Reduzierung der Treibhausgasemissionen um mindestens 80% (bezogen auf 1990),
- Steigerung des Anteils erneuerbarer Energien am Bruttoendenergieverbrauch auf mindestens 60 % und mindestens 80% bezogen auf den Bruttostromverbrauch,
- Reduzierung des Primärenergieverbrauchs gegenüber dem Jahr 2008 um 50%.

Bei der Erreichung dieser Ziele spielen Energiespeicher eine wichtige Rolle. Sie sind ein entscheidender Baustein bei der notwendigen Flexibilisierung der Strommärkte, da sie einen zeitlichen und räumlichen Ausgleich zwischen variabler Energieerzeugung und schwankendem Energiebedarf ermöglichen. Darüber hinaus können thermische Speicher aber auch die Energieeffizienz im Gebäude- als auch im Industriebereich steigern.

Ein großes potenzielles Anwendungsgebiet ist die Verwertung industrieller Abwärmeströme. 2012 betrug der industrielle Endenergieverbrauch 2 600 PJ¹ von denen ca. 66,8 % auf Prozesswärme und 21,9 % auf mechanische Energie entfielen². Ein Drittel dieser Wärme wird im Niedrigtemperaturbereich unter 100 °C genutzt und ein weiteres Viertel bei mittleren Prozesstemperaturen zwischen 100 und 400 °C. Durch die Entwicklung und den Einsatz neuer thermischer Speicher ist eine Steigerung der Abwärmenutzung möglich. Große Erwartungen werden hierbei an thermochemische Speicher geknüpft. Sie ermöglichen eine Energiespeicherung auf kleinem Raum, indem die Reaktionsenthalpie chemisch reversibler Reaktionen zur thermischen Energiespeicherung genutzt wird.

Im vorliegenden Forschungsbericht werden die Arbeiten zur Entwicklung neuer thermochemischer Energiespeicher auf Basis thermisch reversibler organischer Reaktionssysteme mit optimierten Wärmeleiteigenschaften für einen Einsatz bei Temperaturen zwischen 150 und 300 °C präsentiert. Neben Grundlagenuntersuchungen zum prinzipiellen Nachweis der thermochemischen Energiespeiche-

¹ Energieflussbild 2012 für die Bundesrepublik Deutschland, Quelle: Arbeitsgemeinschaft Energiebilanzen 09/2013

² BWK Das Energie-Fachmagazin: »Endenergieverbrauch in Deutschland«; Ausgabe 06/2009, Springer/VDI-Verlag

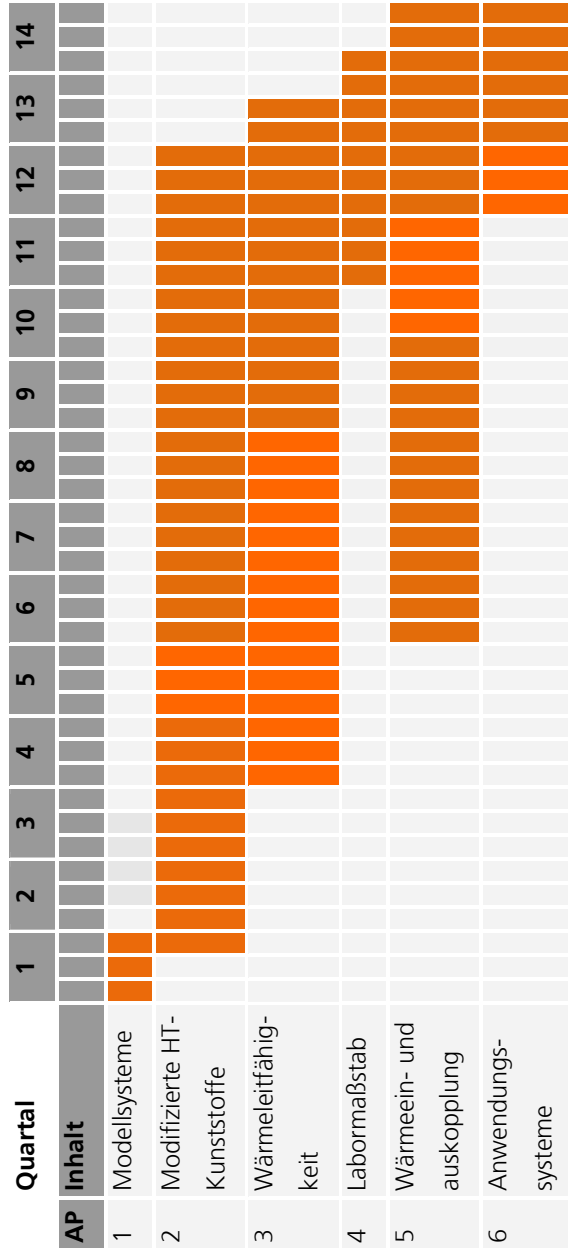
Die Entwicklung ausgewählter organischer Reaktionssysteme im Mikromaßstab sowie einer Charakterisierung der Materialien werden die Ergebnisse eines Upscaling in den Labormaßstab dargestellt. Ferner erfolgt eine mathematische Simulation der Wärmespeichervorgänge.

2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Die Durchführung des Vorhabens erfolgte in den Abteilungen »Bioraffinerie und Biokraftstoffe, Gruppe »Chemikalien und Formulierungen« und »Thermische Speicher und Systeme, Gruppe »Materialien« des Fraunhofer-Instituts für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik in Oberhausen im Zeitraum August 2012 bis Januar 2016. Darüber hinaus gab es eine Kooperation mit dem Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung IAP zur Durchführung von DMA-Messungen.

Abbildung 1 zeigt den Zeitplan des Projektes. Hierbei wird deutlich, dass die Entwicklung geeigneter Reaktionssysteme und Modifizierung der Wärmeleitfähigkeit in den Arbeitspaketen 1 und 2 einen langen Zeitraum in Anspruch genommen hat, da es sich um die Erforschung bis dato für die thermische Speicherung nicht genutzter Reaktionssysteme handelte. Unter diesen Voraussetzungen musste zunächst ein geeignetes Reaktionssystem identifiziert und die Synthesewege hinsichtlich einer Maximierung der Energiespeicherdichte im Kleinstmaßstab optimiert werden. Aufbauend auf den Ergebnissen der Charakterisierung erfolgte die Auswahl geeigneter Reaktionssysteme, die im letzten Projektabschnitt in einem größeren Maßstab synthetisiert wurden. Parallel zu den experimentellen Arbeiten im Labor wurden die Speichervorgänge des neuen Materials mit dem Programm ANSYS mathematisch abgebildet, so dass eine Abschätzung der praktischen Anwendungsmöglichkeiten der neuen Materialien möglich ist.

Abbildung 1:
Zeitplan



3 Stand der Wissenschaft und Technik

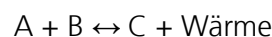
3.1 Thermochemische Energiespeicherung

Die Gruppe der thermochemischen Energiespeicher umfasst sowohl Sorptionspeicher als auch Speicher, bei denen die thermische Energie mittels reversibler chemischer Reaktionen gespeichert wird. Bei Sorptionsspeichern erfolgt die Energiespeicherung durch thermophysikalische und/oder thermochemische Bindung eines fluiden Stoffes (Gas oder Flüssigkeit) an einem festen (Adsorption) oder flüssigen (Absorption) Sorbens. Beispiele thermophysikalischer Sorptionsspeicher sind in Tabelle 1 aufgelistet. Der Einsatz von Sorptionsspeichern erfolgt entweder in einem offenen oder einem geschlossenen System. Hierbei ist die offene Prozessführung apparativ einfacher zu realisieren. Die theoretisch erzielbaren Energiedichten schwanken zwischen 160 und 250 kWh/m³, werden jedoch in der Praxis nicht erreicht.

Tabelle 1: Beispiele thermophysikalischer Sorptionsspeicher³

| Medium | Temperatur [° C] | Technologie | Energiedichte [kWh/m ³] |
|------------------------------|---------------------|-------------------------|--|
| LiCl/H ₂ O | 80 – 100 | Geschlossene Absorption | 253 |
| NaOH/H ₂ O | 150 | Geschlossene Absorption | 250 |
| Silikagel/H ₂ O | 88 | Geschlossene Adsorption | 50 |
| Zeolith 13X/H ₂ O | 180 | Geschlossene Adsorption | 180 |
| Zeolith 4A/H ₂ O | 180 | Offene Adsorption | 160 |

Im Gegensatz zu den Sorptionsspeichern nutzen thermochemische Energiespeicher auf Basis reversibler chemischer Reaktionen die Reaktionsenthalpie der Stoffumwandlung entsprechend der Reaktionsgleichung

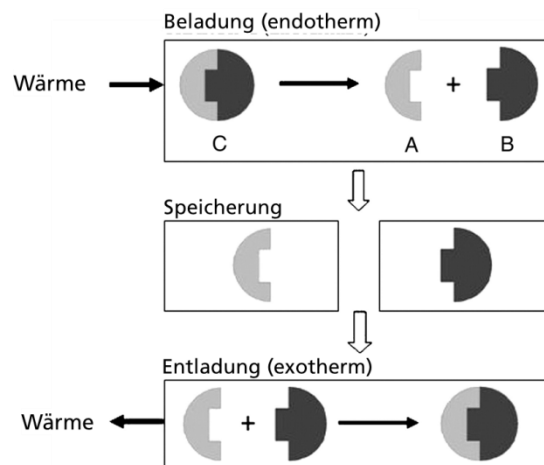


zur Energiespeicherung.

³ N'Tsoukpoé, E.; Liu, H.; Pierrès, N.L.; Luo, L. »A review on long-term sorption solar energy storage.« Renewable and Sustainable Energy Reviews 13, 2009, S. 2385 - 2396

Bei der Entladung des Speichers bildet sich aus den zwei Stoffe A und B im Rahmen einer exothermen Reaktion das Produkt C unter Wärmefreisetzung. Für die Beladung des Speichers wird dem Produkt C thermische Energie zugeführt. Es erfolgt die endotherme Rückreaktion, nach deren Abschluss wieder die Ausgangssubstanzen A und B vorliegen.

Abbildung 2:
 Schema der thermochemischen Energiespeicherung



Die gespeicherte Energie ergibt sich in erster Näherung aus der Reaktionsenthalpie. Üblicherweise erfolgt die Speicherung der erhaltenen Substanzen A und B nach vorheriger Trennung bei Umgebungstemperatur. Thermochemische Energiespeicher ermöglichen somit eine nahezu verlustfreie Langzeitspeicherung der Energie. Dies ist, zusätzlich zu einer hohen Energiedichte, ein zweiter wichtiger Vorteil gegenüber sensiblen und latenten Wärmespeichern. Tabelle 2 enthält eine Reihe chemischer Reaktionen, die zur thermochemischen Energiespeicherung untersucht wurden.

Derzeitige Forschungsaktivitäten konzentrieren sich auf anorganische Reaktionsverläufe, bei denen ein Ausgangsstoff fest und der andere gasförmig ist. Tabelle 3 gibt einen Überblick über aussichtsreiche Reaktionssysteme für thermische Energiespeicherung nach Abedin⁵.

Tabelle 2: Beispiele einiger chemischer Reaktionstypen für die thermochemische Energiespeicherung⁴

| Reaktion | Temperaturbereich [° C] |
|--|----------------------------|
| Dehydratisierung von Salzhydraten | |
| $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 6\text{H}_2\text{O}$ | 100 – 150 |
| $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$ | 100 – 130 |
| $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$ | 150 – 200 |
| $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$ | 120 – 160 |
| $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ | 210 – 260 |
| Deammonierung von Ammoniakaten anorganischer Chloride | |
| $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3 \leftrightarrow \text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3 + 4\text{NH}_3$ | 25 – 100 |
| $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3 \leftrightarrow \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3 + 2\text{NH}_3$ | 40 – 120 |
| $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3 \leftrightarrow \text{MnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3 + 4\text{NH}_3$ | 40 – 160 |
| Thermische Dehydrierung von Metallhydriden | |
| $\text{MgH}_2 \leftrightarrow \text{Mg} + \text{H}_2$ | 200 – 400 |
| $\text{Mg}_2\text{NiH}_4 \leftrightarrow \text{Mg}_2\text{Ni} + \text{H}_2$ | 150 – 300 |
| Dehydratisierung von Metallhydroxiden | |
| $\text{Mg}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$ | 250 - 350 |
| $\text{Ca}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$ | 450 - 550 |
| $\text{Ba}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{BaO} + \text{H}_2\text{O}$ | 700 – 800 |
| Decarboxylierung von Metallcarbonaten | |
| $\text{ZnCO}_3 \leftrightarrow \text{ZnO} + \text{CO}_2$ | 100 – 150 |
| $\text{MgCO}_3 \leftrightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2$ | 350 – 450 |
| $\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ | 8/50 - 950 |

⁴ Kerskes, H.; Bertsch, F.; Mette, V.; Wörner, A.; Schaube, F. »Thermochemische Energiespeicher.« Chemie Ingenieur Technik 83, 2011, 11, S. 2014 - 2026

Tabelle 3: Aussichtsreiche anorganische Reaktionssysteme für thermochemische Energiespeicherung⁵

| Material | Festes Edukt (A) | Gasförmiges Edukt (B) | Energiedichte (GJ/m ³) | Temperatur der Ladereaktion (°C) |
|---------------------------------------|-------------------|-----------------------|------------------------------------|----------------------------------|
| MgSO ₄ · 7H ₂ O | MgSO ₄ | 7H ₂ O | 2.8 | 122 |
| FeCO ₃ | FeO | CO ₂ | 2.6 | 180 |
| Ca(OH) ₂ | CaO | H ₂ O | 1.9 | 479 |
| Fe(OH) ₂ | FeO | H ₂ O | 2.2 | 150 |
| CaCO ₃ | CaO | CO ₂ | 3.3 | 837 |
| CaSO ₄ · 2H ₂ O | CaSO ₄ | 2H ₂ O | 1.4 | 89 |

Aber auch thermisch reversible organische Reaktionen besitzen das Potenzial für thermochemischen Speichermaterialien. Ihre Materialeigenschaften (Pumpfähigkeit, Wärmeleitfähigkeit, Viskosität, Dichte, Siedepunkt, etc.) lassen sich im Vergleich zu anorganischen Reaktionssystemen flexibler über die chemische und molekulare Struktur der Reaktanden bzw. Reaktionsprodukte anpassen. Nachteilig ist jedoch die potenziell höhere Neigung zu Nebenproduktbildung. Hiermit ist eine geringere Zyklenstabilität verbunden, die mit zunehmender Komplexität des Reaktionsmechanismus steigt.

Untersuchungen zur Neutralisation stickstoffhaltiger organischer Basen und Säuren, bei der ein Proton als vierter Substituent an das Stickstoffatom gebunden wird, stellen einen interessanten Ansatz zur Entwicklung pumpfähiger thermochemischer Energiespeicher dar. Durch ein Screening verschiedener organischer Amine und Säuren konnten Reaktionssysteme mit teilweise sehr hohen Energiedichten identifiziert werden. Hierbei kamen vornehmlich tertiäre Amine als Basen zum Einsatz, die eine geringere Neigung zu Nebenreaktionen als sekundäre oder primäre Amine besitzen. Weiterhin konnte die Rezyklierbarkeit des thermischen Energiespeichers anhand einer Modellreaktion nachgewiesen werden. Tendenziell steigt die Energiedichte der Stoffsysteme mit sinkendem molarem Volumen der eingesetzten Reaktanden, einem steigenden ΔpK_s -Wert sowie einer steigenden Anzahl an Wasserstoffbrückendonoren (OH-Gruppen). Die maximalen Werte der Energiedichten lagen bei ca. 1400 MJ/m³ bei Einsatz von 1-Methylimidazol und Methansulfonsäure⁶.

⁵ Abedin, A.H.; Rosen, M.A., »A Critical Review of Thermochemical Energy Storage Systems«, The Open Renewable Energy Journal, 2011, 4, 42-46

⁶ Bruzzano, St.; Egenolf-Jonkmanns, B.; Fischer, M.; Lohmann, H.; Krüger, B.; Tyukavina, M.; Salazar Gomez, J.; Zeidler-Fandrich, B. »Chemische Reaktionen zur regenerativen Energiespeicherung im Niedertemperaturbereich am Beispiel der Lebensmittelindustrie CHEMERGY«, Abschlussbericht zum BMWI-Forschungsvorhaben 03ET1015A, September 2014

3.2 Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit durch Additive

Die im Rahmen des Projekts untersuchten Neutralisationssysteme weisen wie alle organischen Verbindungen eine geringe Wärmeleitfähigkeit im Bereich von ca. $0,2 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ auf. Für technische Anwendungen ist eine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit notwendig, damit der Wärmeeintrag bzw. der Wärmeausstrag mit ausreichender Geschwindigkeit stattfinden kann. So erfordern viele technische Anwendungen Wärmeleitfähigkeiten im Bereich von $1-20 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})^7$.

Wärmeleitende Additive

Grundsätzlich können die thermischen Eigenschaften von organischen Stoffen durch die Zugabe von metallischen, keramischen oder mineralischen Additiven verbessert werden. Neben einer hohen thermischen Leitfähigkeit sind das Gewicht und die Kosten wichtige Faktoren bei der Auswahl von wärmeleitenden Additiven. Abhängig vom Additiv stellt sich dabei entweder ein isotropes oder ein anisotropes Wärmeleitverhalten ein. Anisometrische Additive können zu einer starken, richtungsabhängigen Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit, was z. B. bei der Herstellung von wärmeleitenden Kunststoffen für das Thermal Management von Elektronikkomponenten genutzt wird⁷.

In Tabelle 4 sind einige Additive mit den zu erwartenden Wärmeleitfähigkeiten aufgelistet.

Tabelle 4: Wärmeleitfähigkeiten einiger Additive⁷

| Material | Wärmeleitfähigkeit [W/mK] |
|-------------------------|---------------------------|
| Kohlenstoffnanoröhrchen | 6000 |
| Diamant | 2300 |
| Kupfer | 392 |
| Bornitrid | 400 |
| Graphit | 2000 |

Im Rahmen des Projekts wurden zur Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit Graphit, und verschiedene Sorten Industrieruß (Carbon Black) bzw. von hexagonalem Bornitrid (siehe Abschnitt 6) ausgewählt. Graphit und Industrieruß weisen gute Wärmeleitfähigkeiten auf bei gleichzeitig geringem Gewicht und niedriger Kosten. Bornitrid wird ebenfalls in großen Mengen für unterschiedliche Anwen-

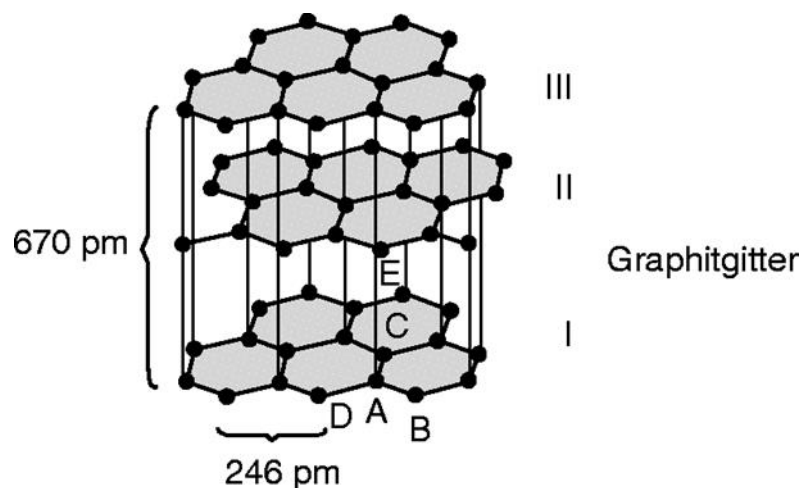
⁷ S. Amesöder und G. W. Ehrenstein, *Gerichteter Wärmetransport- eine besondere Bedeutung im Thermal Management*: Universität Erlangen- Nürnberg: Lehrstuhl für Kunststofftechnik.

dungen (Sinterwerkstoffe, Hochtemperatur-Trennmittel usw.) hergestellt, und wird auch als wärmeleitendes Additiv für Kunststoffe und organische Phasenwechselmaterialien verwendet. Nachfolgend werden die charakteristischen Stoffeigenschaften dieser wärmeleitenden Additive kurz vorgestellt.

Graphit

Graphit ist aufgrund seiner Kristallgitterstruktur (Abbildung 3) ein sehr guter thermischer und elektrischer Leiter⁸. Ein Kohlenstoffatom (Atom A) bildet jeweils in einer Ebene drei Sigma-Bindungen zu benachbarten Atomen (B, C und D) aus. Hierdurch entstehen Schichten aus untereinander gebundenen Kohlenstoffsechsecken. Das vierte Außenelektron eines jedes Kohlenstoffatoms wird jeweils für die Bildung einer nichtlokalisierten Pi-Bindung genutzt. Das so gebildete Elektronengas ist für das gute thermische und elektrische Leitvermögen des Graphits verantwortlich. Die Abstände zwischen den einzelnen Kohlenstoffschichten (A-E) sind mit 335,4 pm viel größer als die Abstände zwischen benachbarten Kohlenstoffatomen in den Schichten (A-B) mit 142,10 pm. Zwischen den einzelnen Schichtebenen (I, II, III) wirken relativ schwache van-der-Waals-Kräfte, was zur Folge hat, dass sich die Schichtebenen leicht gegeneinander verschieben lassen. Diese Anisotropie ist die Erklärung dafür, dass Graphit senkrecht zu den Schichtebenen elektrisch nahezu ein Isolator ist, während es parallel zu den Schichtebenen jedoch ein guter Leiter ist.

Abbildung 3:
 Kristallgitterstruktur
 von Graphit, entnommen aus 8.



Graphit wird in großem Maßstab synthetisch hergestellt, u. a. als Elektrodenmaterial für Lichtbogenöfen und als Schmiermittel. Daneben wird Graphit als

⁸ Römpp Chemielexikon, online-Ausgabe, Eintrag „Graphit“: <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-07-01808>, abgerufen am 24.06.2016

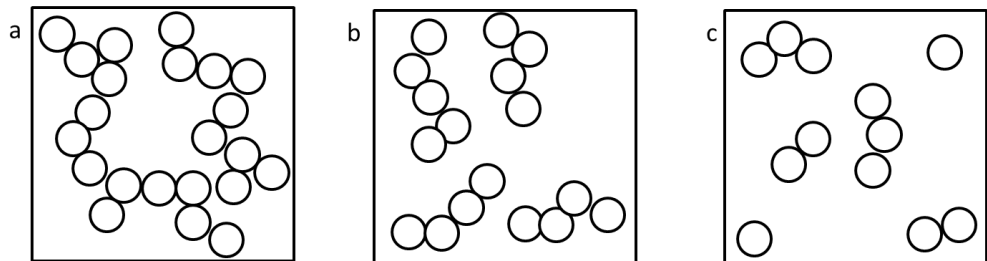
Additiv für Kunststoffe eingesetzt, um die Wärmeleitfähigkeit von Kunststoffen⁷ und organischen Phasenwechselmaterialien⁹ bedarfsgerecht einzustellen.

Industrieruß (Carbon Black)

Carbon Black (CB) wird durch die unvollständige Verbrennung oder durch die thermische Spaltung von Kohlenwasserstoffen hergestellt. CB liegt als poröse Agglomerate von kugelförmigen Nanopartikel vor, deren Durchmesser, abhängig vom Rußtyp, zwischen 5–500 nm variiert. Die Nanopartikel selbst bestehen aus miteinander verwachsenen Schichten, in denen die Kohlenstoff-Atome ähnlich wie im Graphit-Gitter angeordnet und unregelmäßig gegeneinander verschoben sind. In Abhängigkeit des Agglomerationsgrad entstehen unterschiedliche CB-Strukturen¹⁰. Bei hohem Agglomerationsgrad zeichnet sich das CB durch lange Molekülketten und ein hohes Porenvolumen aus, was große spezifische Oberflächen ($> 1000 \text{ m}^2/\text{g}$) der CB zur Folge hat. CBs werden z. B. als Bestandteil von Wärmeleitpasten verwendet, die den thermischen Kontakt zwischen elektronischen Komponenten und metallischen Kühleinrichtungen verbessern¹⁰.

Abbildung 4:

Verschieden Strukturen CB, (a) hoher (b) mittlerer und (c) niedriger Agglomerationsgrad



Hexagonales Bornitrid

Hexagonales Bornitrid besitzt eine graphitanaloge Kristallstruktur, bei der die einzelnen Schichtebenen (im Unterschied zum Graphit) untereinander nicht verschiebbar, sondern deckungsgleich übereinander gestapelt sind, so dass stets ein Stickstoffatom über einem Boratom und ein Boratom über einem Stickstoffatom zu liegen kommt. Aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativität von Bor und Stickstoff sind die Pi-Elektronen nicht frei beweglich wie im Graphit, sondern vorwiegend am Stickstoff lokalisiert, so dass hexagonales Bornitrid zwar ein guter Wärmeleiter ist, jedoch nicht den elektrischen Strom leitet. Ebenso wie Graphit und Carbon Black wird hexagonales Bornitrid zur

⁹ A. Alrashdan et al., Journal of Materials Processing Technology 2010, 210, 174-179

¹⁰ C. Lin, D.D.L. Chung, Carbon, Vol. 45, 2922–2931, 2007

Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit von organischen Phasenwechselmaterialien verwendet¹¹.

3.3 Neutralisationsreaktionen stickstoffhaltiger Basen

Amin-Derivate, wie Guanidine oder Imidazole, sind starke stickstoffhaltige Basen, die mit organischen Säuren zu kristallinen Feststoffen reagieren. Solche Salze wurden auf ihre Eignung als Wärmespeichermaterial untersucht. Bei diesen Untersuchungen lag der Fokus auf der Entwicklung neuer organischer Phasenwechselmaterialien^{12,13}. Ausgehend von diesen Hinweisen aus der Literatur wurde ein Screening von niedermolekularen Verbindungen durchgeführt, um ein aussichtsreiches reversibles Neutralisationssystem zu identifizieren, das als thermochemisches Speichermaterial eingesetzt werden kann (siehe Abschnitt 5.1.1). Hierfür wurden 1,1,3,3-Tetramethylguanidin bzw. 1-Methylimidazol mit verschiedenen organischen Säuren zur Reaktion gebracht. Im Rahmen dieser Vorversuche wurde das Reaktionsprodukt von 1,1,3,3-Tetramethylguanidin und Brenztraubensäure als aussichtsreiches thermochemisches Speichermaterial identifiziert, weil es einerseits eine hohe Reaktionsenthalpie zeigte und im Vergleich zu den anderen Reaktionsprodukten weniger korrosiv wirkte.

Bei detaillierten thermischen Untersuchungen zeigte es sich, dass sich die Brenztraubensäure in dem gewählten Temperaturbereich schnell zu CO₂ zersetzte und das CO₂ als eigentlicher Reaktionspartner des 1,1,3,3-Tetramethylguanidin wirkte. Aufgrund seiner sehr guten Zyklenstabilität wurde die Synthese des Reaktionsprodukts von 1,1,3,3-Tetramethylguanidin und CO₂ optimiert. Die höchsten Reaktionsenthalpie wurde erzielt, wenn 1,1,3,3-Tetramethylguanidin und CO₂ mit H₂O im äquimolaren Verhältnis gemischt wurden. Bei dieser Reaktion wird das 1,1,3,3-Tetramethylguanidiniumhydrogencarbonat erhalten, was allerdings hygroskopisch ist und nur eine begrenzte Lagerstabilität aufweist.

Im letzten Schritt wurde die Reaktion von CO₂ und H₂O mit Polyguanidin bzw. Polybiguanidin untersucht und die Stabilität der erhaltenen Carbonate bestimmt (siehe Abschnitt 5.2).

¹¹ Li-Wu Fan et al., *Energy Conversion and Management*, 80 (2014) 103–109

¹² Vijayraghavan R, Rana UA, Elliott GD, MacFarlane DR: Protic Ionic Solids and Liquids Based on the Guanidinium Cation as Phase-Change Energy-Storage Materials. *Energy Technol.* 2013; 1: 609 – 612

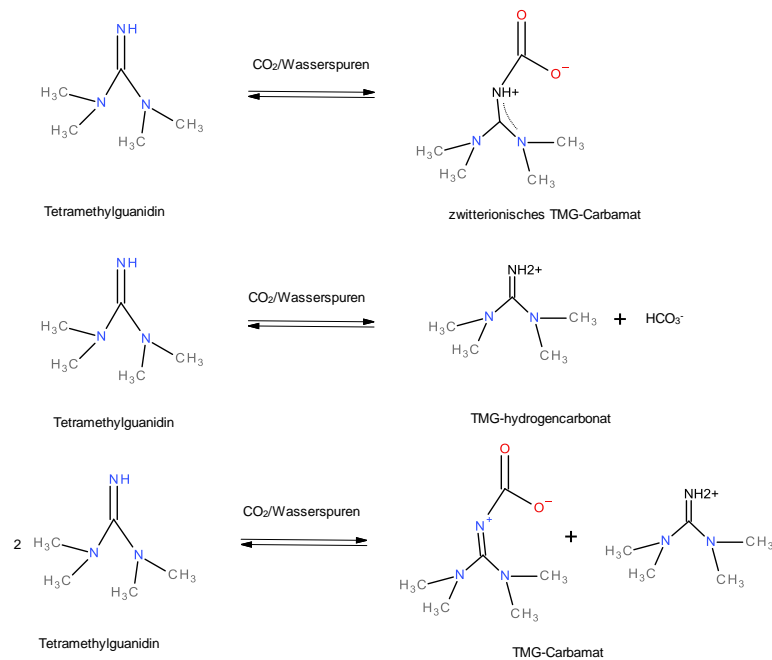
¹³ Jacquemin, J. et al.: Structure and thermal properties of salicylate-based-protic ionic liquids as new heat storage media. COSMO-RS structure characterization and modeling of heat capacities. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014; 16: 3549-3557

3.3.1 CO₂-Bindungsformen in 1,1,3,3-Tetramethylguanidinium-Salzen

Die Reaktion zwischen 1,1,3,3-Tetramethylguanidin (TMG) und CO₂ kann als Säure-/Base-Reaktion aufgefasst werden. Auf Basis von quantenmechanischen Berechnungen wurden zwei Carbamat- und eine Hydrogencarbonat-Struktur als mögliche Reaktionsprodukte vorgeschlagen¹⁴. Diese beiden Strukturen sind in Abbildung 5 dargestellt.

Experimentell wurden die zwitterionische Carbamat- und die Hydrogencarbonat-Form nachgewiesen^{14,15}. Diese beiden Formen unterscheiden sich in ihrer Stabilität. Während die zwitterionische Carbamat-Struktur bereits im Temperaturbereich von 15 bis 38°C zerfällt und CO₂ freisetzt, ist die Hydrogencarbonat-Struktur stabiler^{14,15}.

Abbildung 5:
Mögliche Reaktions-
produkte von 1,1,3,3-
Tetramethylguanidin
(TMG) und CO₂



Der Zerfall der Hydrogencarbonat-Struktur tritt bei Temperaturen von 38 bis 77°C auf. Es wird vermutet, dass die Bildung der Hydrogencarbonat-Struktur auf zwei Wegen geschehen kann¹⁵. Ist nur wenig Feuchtigkeit vorhanden, wer-

¹⁴ E.R.Perez Gonzalez et al.: "Study of the carbon dioxide chemical fixation-activation by guanidines", Tetrahedron 64, 10097-10106, 2008.

¹⁵ I.Tiritiris et al.: Orthoamide und Iminiumsalze, LXXI [1]. Zur Fixierung von Kohlendioxid mit organischen Basen (Teil 2) – Reaktionen von Guanidinen und α -Aminoalkyl-guanidinen mit Kohlendioxid. Zeitschrift für Naturforschung 2011, 66b, 407-418.

den zunächst Spuren der zwitterionische Carbamat-Struktur gebildet, die extrem hygroskopisch ist. Weitere Feuchtigkeitzufuhr bewirkt die Bildung der Hydrogencarbonat-Struktur. Bei einer ausreichenden Wassermenge bildet sich sofort die Hydrogencarbonat-Struktur.

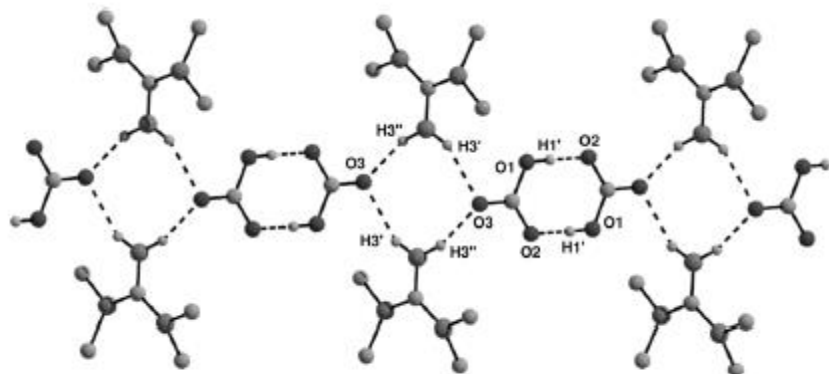
Eine von I. Tiritiris et al. durchgeführte Kristallstrukturanalyse ergab, dass das Hydrogencarbonat monoklin kristallisiert¹⁵. Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur ist in Abbildung 6 dargestellt.

Die Abstände der zentralen C-N-Bindungen im Guanidinium-Ion werden im Bereich zwischen 1,331 und 1,346 Å und die N-C-N-Winkel zwischen 119,7 und 120,2° angegeben. Dies weist auf eine Delokalisierung der positiven Ladung über die gesamte CN₃-Ebene.

Die C-O-Abstände im Hydrogencarbonat-Ion liegen zwischen 1,254 und 1,323 Å; die O-C-O-Winkel betragen 117,4, 118,9 und 123,7°. In der Kristallstruktur des TMG-Hydrogencarbonats sind zwei Hydrogen-Carbonat-Ionen über Wasserstoffbrückenbindung zu einem zentrosymmetrischen Dimer verknüpft.

Weitere starke N-H-O-Wasserstoffbrückenbindungen werden von den NH₂-Gruppen der Guanidinium-Ionen und den Hydrogencarbonat-Ionen ausgebildet. Das System der Wasserstoffbrückenbindungen wird schließlich durch Wechselwirkungen zwischen den Methylgruppen der Guanidinium-Ionen und der Kristallwassermolekülen komplettiert.

Abbildung 6:
 Kristallstruktur des TMG-Hydrogencarbonats mit Wasserstoffbrücken-System, entnommen aus 15.



Aus der Kristallstrukturanalyse schlossen I. Tiritiris et al., dass das TMG-Hydrogencarbonat die einzig stabile Verbindung aus CO₂ und Tetramethylguanidin ist, wenn Spuren von Wasser während der Reaktion vorhanden sind.

4 Experimentelles

4.1 Chemikalien

- 1,1,3,3-Tetramethylguanidin (TMG), Fa. Alfa Aesar
- Amberlite IRN-78, Ionenaustauscherharz, Fa. Sigma Aldrich
- Polyhexamethylenguanidinhydrochlorid (PG), Fa. Chemos GmbH
- Polyhexamethylenbiguanidin (PBG), 20%-ige wäßrige Lösung, Fa. Laboratoire Paréva
- Brenztraubensäure, Fa. AppliChem
- Essigsäure, Fa. AppliChem
- Ameisensäure, Fa. Roth
- Methansulfonsäure, Fa. Merck
- 3-Butensäure, Fa. Merck
- Pelargonsäure, Fa. Alfa Aesar
- Kohlendioxid, Reinheit 5.0, Fa. Linde
- Black Pearls 2000, Industrieruß (Carbon Black), Fa. Cabot
- ENSACO 250G und 350 G, Industrieruß (Carbon Black), Fa. Imerys
- TIMREX® C-THERM, Graphit (thermisch leitend), Fa. Imerys
- HeBoFill 410, hexagonales Bornitrid (elektrischer Isolator, thermisch leitend), Fa. Henze Boron Nitride Products AG
- Boronid 009, hexagonales Bornitrid (elektrischer Isolator, thermisch leitend), Fa. ESK Ceramics

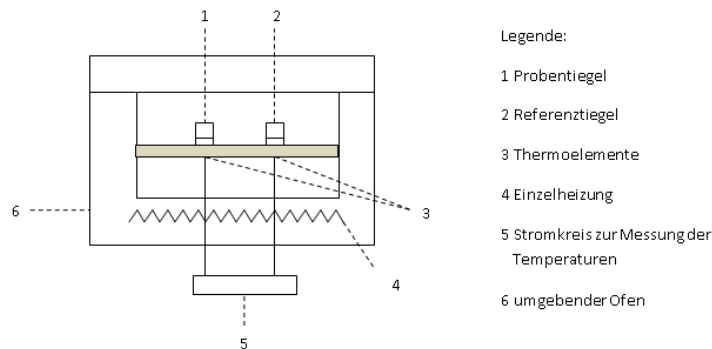
4.2 Messmethoden

4.2.1 DSC

Die DSC-Methode ist für flüssige und feste Stoffe verwendbar und zeichnet sich durch eine einfache Handhabung aus. Mit diesem thermoanalytischen Verfahren werden zum Beispiel Polymere auf ihre Eigenschaften untersucht. Hierbei

können neben physikalische Umwandlungen auch chemische Reaktionen erkannt werden¹⁶. Die DSC-Messungen wurden mit einem DSC-Gerät der Firma Netzsch (DSC 204 F1 Phoenix) durchgeführt. Bei der dynamischen Differenz-Kalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry, DSC) wird ein mit Probe gefüllter Tiegel in einer festgelegten Atmosphäre, zum Beispiel in einer Stickstoffatmosphäre, gegen einen Referenztiegel gemessen (siehe Abbildung 7). Beide sind dem gleichen Temperaturprogramm ausgesetzt, so dass die Differenz der Wärmeströme gemessen werden kann. Diese Differenz wird gegen die Temperatur und/ oder Zeit aufgetragen, so dass enthalpische Effekte erkannt werden können.

Abbildung 7:
Darstellung einer DSC-Messzelle



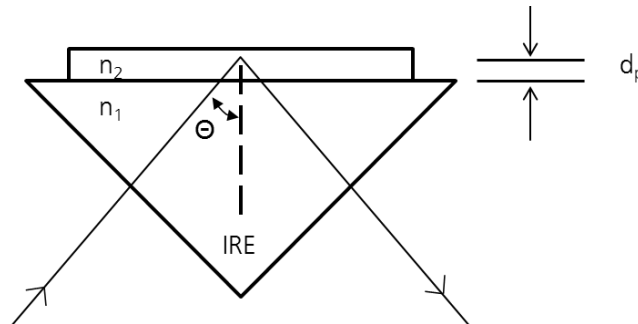
4.2.2 FTIR

Für die IR-Messungen werden mit dem FT-IR-Spektrometer „Tensor 27“ von Bruker durchgeführt. Als Messmethode wird die ATR-Technik genutzt, bei welcher die Probe auf einem Kristall aufgetragen wird. Der Lichtstrahl trifft in einem Winkel auf die Grenzfläche zwischen Probe und Kristall und wird dort, aufgrund der Unterschiedlichen Brechungsindices von Kristall und Probe total-reflektiert (siehe Abbildung 8).

¹⁶ DIN EN ISO 11357-1 (2010), Kunststoffe, Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC) - Teil 1: Allgemeine Grundlagen

Abbildung 8:

ATR-Technik; IRE = Internes Reflexionselement; n_1 = Brechungsindex des Internen Reflexionselement; n_2 = Brechungsindex der Probe; Θ = Einfallswinkel; dp = Eindringtiefe¹⁷



Für diese Arbeit wurde eine ATR-Einheit mit Diamant-Kristall verwendet, welcher einen sehr hohen Brechungsindex aufweist. Bei der Totalreflexion dringt der Lichtstrahl einige Wellenlängen in das optisch dünnere Medium (die Probe) ein und wird dort teilweise absorbiert.

Die Absorption erfolgt über Rotations- und Schwingungsanregungen und führt zu einer Absenkung der Intensität des totalreflektierten Lichtstrahls in den probenspezifischen Wellenzahlbereichen und ermöglicht so Rückschlüsse auf die chemische Struktur der Probe. Referenzmessungen werden gegen Luft durchgeführt, da die Sauerstoff- und Stickstoffvalenzschwingungen nicht IR-aktiv sind. Für die Probenmessung wird ein Tropfen der zu untersuchenden Substanz auf den Diamanten aufgetragen oder, im Falle eines Feststoffes, auf den Diamanten gepresst.

4.2.3 Thermogravimetrie

Die Thermogravimetrie ist ein Verfahren, bei dem die Massenänderung einer Probe in einer Thermowaage in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit gemessen wird. Die beim Aufheizvorgang freigesetzten flüchtigen Bestandteile können mittels eines gekoppelten Detektors identifiziert werden. Es wurde ein Thermogravimetrie-Gerät der Fa. Netzsch (F209 IRIS) verwendet, das mit einem FT-IR-Spektrometer Vertex 70 (Fa. Bruker) gekoppelt war.

4.2.4 Easy-Max-Apparatur

Die Screening-Versuche der Neutralisationssysteme wurden in 10-mL-Reaktoren einer Easy-Max-Apparatur (siehe Abbildung 9) der Fa. Mettler Toledo durchgeführt. Für einen Vergleich der freiwerdenden Wärmemengen wurde die Apparatur analog einem Reaktionskalorimeter bei isoperiboler Fahrweise betrieben. Dazu wurde der Reaktormantel über die Peltier-Elemente konstant auf 15 °C temperiert. Die Volumina der äquimolar eingesetzten Edukte ergaben in Sum-

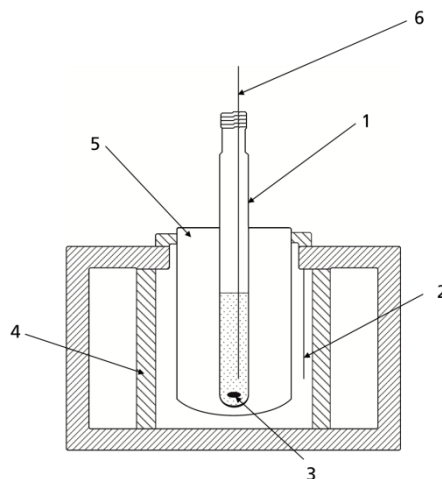
¹⁷ Günzler, H. and Gremlich, H.-U. 2003. *IR-Spektroskopie. Eine Einführung*. Wiley-VCH, Weinheim.

me jeweils 9 mL, wodurch die Wärmeaustauschfläche zwischen dem Reaktor und dem Reaktorhalter bzw. dem Reaktormantel in allen Versuchen gleich war. Bei den Vermischungen eintretende Volumenänderungen wurden dabei nicht berücksichtigt.

Abbildung 9:

Easy-Max-Apparatur
 schematisch:

- 1 – 10-mL-Reaktor
- 2 – Temperaturfühler
- Reaktormantel (T_j)
- 3 – Magnetrührstab
- 4 – Peltier-Elemente
- 5 – Reaktorhalter
- 6 – Temperaturfühler
 Gemisch (T_r)



Vor der Durchmischung wurden beide Edukte jeweils in 10-mL-Reaktoren eingewogen und in den gleichen Reaktorhalter gestellt (die Reaktorhalter besaßen jeweils vier Stellplätze). Einer der Reaktoren, für gewöhnlich jener, der die Base enthielt, wurde mit einem Rührfisch und einem Pt-100-Temperaturfühler zur Messung der Reaktortemperatur T_r versehen. Der Temperaturfühler tauchte mindestens bis zur Herstellermarkierung in das Edukt ein. Der Reaktorhalter wurde bei einer Manteltemperatur von 15 °C in der Easy-Max-Apparatur platziert und der Rührer eingeschaltet. Nachdem die Temperatur T_r innerhalb des einen Reaktors einen konstanten Wert angenommen hatte, wurde der Inhalt des anderen Reaktors möglichst schnell zugegeben. Durch die Mischungswärme sowie die exotherme Säure-Base-Reaktion stieg die Temperatur im Reaktor augenblicklich an, während sich der Mantel ausreichend schnell regulierte, um die mittels eines Temperaturfühlers gemessene Reaktormanteltemperatur T_j konstant auf 15 °C zu halten.

Die Temperaturen T_j und T_r wurden für den Verlauf des Versuches aufgezeichnet, bis die Temperatur T_r des Reaktorinhalts erneut einen konstanten Wert annahm. Die Fläche einer Auftragung von T_r gegen die Zeit, abzüglich der Basislinie (=Tr0) ist ein Maß für die freiwerdende Reaktionsenthalpie.

4.2.5 HotDisk

Für Wärme- und Temperaturleitfähigkeitsmessung steht ein Hot-Disk-Gerät (TPS 2500, Firma C3-Analysentechnik) zur Verfügung, das über eine Temperiereinheit und temperaturbeständige Messfühler verfügt und Messungen bis 400 °C erlaubt. Durch verschiedene Softwaremodule ist es möglich, die richtungsabhängige Wärme- und Temperaturleitfähigkeit und die spezifische Wärmekapazität von Materialien zu bestimmen. Ein weiteres Modul erlaubt die Messung von dünnen Materialschichten.

Das Hot-Disk-Verfahren ist ein transientes Flächenquellenverfahren, das in der Norm EN ISO 22007-2:2012 ausführlich beschrieben wird¹⁸. Zur Messung der Wärme- und Temperaturleitfähigkeit wird im einfachsten Fall (fester Probekörper) eine geeignete Hot-Disk-Sonde (die eine vernachlässigbare Wärmekapazität aufweist) zwischen zwei Hälften eines Probekörpers eingebettet. Nach Erreichen des thermischen Gleichgewichts zwischen Sonde und Probekörper wird ein dynamisches Temperaturfeld innerhalb des Probekörpers aufgebaut, indem ein Wärmeimpuls mittels eines durch die Sonde durchgeleiteten elektrischen Stroms erzeugt wird. Der resultierende Temperaturanstieg in der Sonde wird in Abhängigkeit der Zeit gemessen. Die Sonde dient somit als selbstheizender Messfühler. In der Regel beträgt die Temperaturerhöhung 0,2- 5 K. Das Ansprechverhalten auf den Temperaturanstieg wird mit Hilfe eines mathematischen Modells analysiert, das die Charakteristika der Sonde und die angenommenen Randbedingungen berücksichtigt.

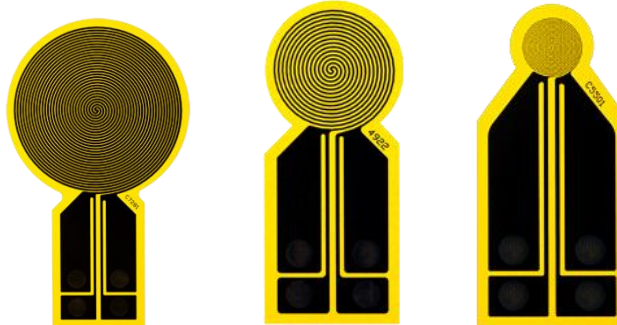
Der thermische Messfühler besteht aus Nickel und Molybdän¹⁸ und weist generell eine Dicke von 10 µm auf¹⁹. Er hat die Form einer Spirale, und wird entweder angeätzt oder aus einer dünnen Folie ausgeschnitten (Abbildung 10). Natürlich eignen sich auch andere Werkstoffe als Messfühler, vorausgesetzt der Temperaturkoeffizient des spezifischen Widerstandes ist ausreichend groß, um die Stabilität über einen großen Temperaturbereich zu garantieren. Die Nickel-Folie wird von beiden Seiten elektrisch isoliert. Die Auswahl der Isolierstoffe ist abhängig von der maximalen Arbeitstemperatur. Dabei kommen dünne Folien aus Kapton, glimmerhaltige Werkstoffe, Saphir, Polyimid, Aluminiumnitrid oder Aluminiumoxid zum Einsatz. Damit ein guter thermischer Kontakt zwischen dem Sensor und den Probenoberflächen entsteht, müssen die Isolierschichten 25 - 100 µm dick sein¹⁸.

¹⁸ Kunststoffe – Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit und der Temperaturleitfähigkeit – Teil 2: Transientes Flächenquellenverfahren (Hot-Disk-Verfahren), Deutsche Fassung EN ISO 22007-2:2012

¹⁹ E. Solórzano et al. An experimental study on the thermal conductivity of aluminium foams by using the transient plane source method: International Journal of Heat and Mass Transfer 51, 6259- 6267, 2008.

Abbildung 10:

Hot-Disk-Sensoren mit unterschiedlichen Radien, Schwarz: Nickel- Messfühler, Gelb: Kapton- Isolator²⁰



Gegenüber anderen Verfahren zur Messung der Wärme- und Temperaturleitfähigkeit weist das Hot-Disk-Verfahren folgende Vorteile auf:

- Die Proben brauchen nur eine ebene Seitenfläche und können ansonsten jegliche Form und Größe besitzen, so dass wenig bzw. gar keine Probenpräparation notwendig ist.
- Es handelt sich um ein absolutes Verfahren, für das keine Kalibrierung benötigt wird und das in einem weiten Temperaturbereich von -220 – 1200 °C eingesetzt werden kann.
- Der Wärmeleitfähigkeitsbereich reicht von 0,005 bis 500 W/(mK).
- Das Hot-Disk-Verfahren ist für Fluide, Pasten, Feststoffe und Pulver geeignet. Auch poröse und transparente Materialien können ohne Präparation untersucht werden.
- Es handelt sich um eine zerstörungsfreie Werkstoffprüfung.
- Der Kontaktwiderstand zwischen Sensor und Probe hat keinen Einfluss auf die Messergebnisse.

Die mathematischen Grundlagen zur Auswertung der Messungen sind im Anhang beschrieben.

4.2.6 Reaktionskalorimeter

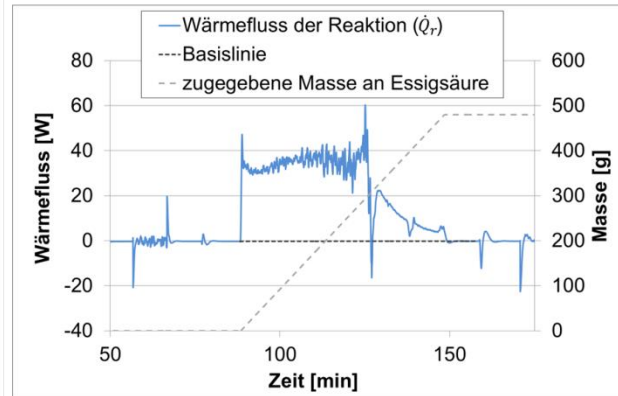
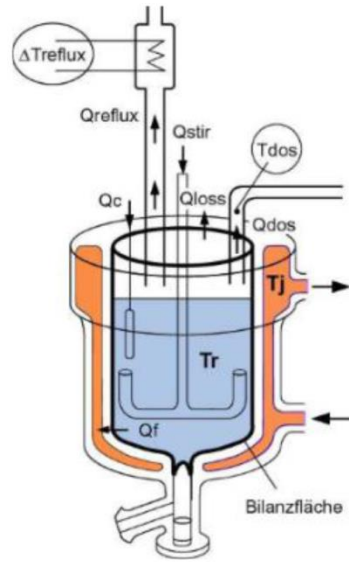
Im Reaktionskalorimeter (»RC1«, Mettler-Toledo) konnten Versuche im hochskalierten Maßstab von über 1kg Reaktionsmasse durchgeführt werden. Die Mischung von Amin und Säure erfolgen unter isothermen Bedingungen, während Destillationen unter stetiger Temperaturerhöhung durchgeführt werden.

²⁰ <http://www.hotdiskinstruments.com/products/sensors-for-thermal-conductivity-measurements.html>

Abbildung 11:

Links: Querschnittszeichnung des Reaktionskalorimeterreaktors (aus dem Bedienungshandbuch des RC 1, Mettler-Toledo) mit Angabe aller relevanten Wärmeströme, die Bezeichnungen weichen durch die fehlenden Punkte über dem Symbol Q und die fehlende Tiefstellung der Spezifizierung vom Text ab;

Rechts: Auftragung des Reaktionswärmestroms (\dot{Q}_r) gegen die Zeit für die Dosierung von Essigsäure zu Trioctylamin im Reaktionskalorimeter.



Gemäß der Zeichnung in Abbildung 11 ergibt sich folgende Bilanz der Wärmeströme:

$$\dot{Q}_r + \dot{Q}_{stirr} + \dot{Q}_c = \dot{Q}_{accu} + \dot{Q}_f + \dot{Q}_{loss} + \dot{Q}_{dos} + \dot{Q}_{reflux}$$

Auf der linken Seite der Gleichung stehen die zufließenden und auf der rechten Seite die abfließenden Wärmeströme. Hierbei gilt:

- \dot{Q}_r Wärmestrom durch die Reaktion,
- \dot{Q}_{stirr} Wärmestrom durch den Rührer,
- \dot{Q}_c Wärmestrom durch die Kalibrierheizung,
- \dot{Q}_{accu} Wärmestrom durch Akkumulation,
- \dot{Q}_{reflux} Wärmestrom durch Verdampfung,
- (\dot{Q}_{dos}) Wärmestrom durch Dosierung eines Stoffes mit einer abweichenden Temperatur und
- \dot{Q}_{loss} Wärmeverluste über den Deckel oder Boden und/oder durch die Temperaturdifferenz zwischen dem Thermoöl im Reaktormantel und dem Gemisch im Reaktor (\dot{Q}_f).

Die Methode zur Bestimmung der bei der Reaktion (bzw. Mischung) freigesetzten Wärmemenge ist im Anhang (Bestimmung der freigesetzten Wärmemenge im Reaktionskalorimeter) beschrieben.

5 Untersuchte Reaktionssysteme auf Basis von Guanidin-Derivaten

5.1 Niedermolekulare Reaktionssysteme

5.1.1 Voruntersuchungen

Im Rahmen der Voruntersuchungen wurden die Stickstoffbasen 1,1,3,3-Tetramethylguanidin bzw. 1-Methylimidazol mit organischen Säuren, die unterschiedliche Säurestärken aufweisen, im äquimolaren Verhältnis gemischt und die frei werdende Reaktionsenthalpie in einer Easy-Max-Apparatur gemessen. Tabelle 5 gibt eine Übersicht über die untersuchten Stoffkombinationen.

Tabelle 5: Untersuchte Neutralisationssysteme

| Code | Organische Säure | Stickstoffbase |
|------|-------------------|-----------------------------------|
| N1 | Essigsäure | 1,1,3,3-Tetramethylguanidin (TMG) |
| N2 | Ameisensäure | 1,1,3,3-Tetramethylguanidin (TMG) |
| N4 | Methansulfonsäure | 1-Methylimidazol |
| N5 | 3-Butensäure | 1-Methylimidazol |
| N6 | Pelargonsäure | 1,1,3,3-Tetramethylguanidin (TMG) |
| N7 | Brenztraubensäure | 1,1,3,3-Tetramethylguanidin (TMG) |

Die kalorimetrische Bestimmung der Reaktionsenthalpien fand unter quasi isoperibolen Bedingungen (Aufnahme der Reaktortemperatur bei auf gleicher Temperatur gehaltenem Mantel des Easy-Max-Reaktors) statt. Die Kalibration der Easy-Max-Apparatur erfolgte durch Messungen der Reaktionsenthalpie der Neutralisation von HCl und NaOH. Tabelle 6 zeigt die erhaltenen Wärmedifferenzen der jeweiligen Stoffkombination.

Anschließend wurden die enthalpischen Effekte dieser Proben durch DSC-Messungen beim wiederholtem Aufheizen bzw. Abkühlen bestimmt. Da die Proben korrosiv sind, wurden für die DSC-Messungen spezielle vergoldete Hochdrucktiegel der Firma Netzsch eingesetzt.

Tabelle 6: Wärmedifferenzen der Neutralisationssysteme gemessen in einem Easy-Max-Reaktor unter quasi isoperibolen Bedingungen.

| Probe | N1 | N2 | N4 | N5 | N6 | N6 |
|------------------------------------|-----|-----|------|-----|-----|-----|
| $\Delta H_{\text{spez.}}$ [J/g] | 727 | 887 | 1099 | 118 | 521 | 736 |

Die Proben N1, N5 und N6 haben keine bemerkenswerten Effekte während der Aufheiz- und Abkühlvorgänge in der DSC gezeigt. Die Proben N2 (Produkt aus Ameisensäure und 1,1,3,3-Tetramethylguanidin), N4 (Produkt aus Methansulfonsäure und 1-Methylimidazol) und N7 (Produkt aus Brenztraubensäure und 1,1,3,3-Tetramethylguanidin) zeigten reproduzierbare Effekte im Laufe von zwei Zyklen. Abbildung 12 zeigt exemplarisch die DSC-Messung der Probe N4. Das Schmelzen des Produkts wird durch den endothermen Peak bei 126,9°C wiedergegeben und die Kristallisation durch den exothermen Peak bei 73,5°C.

Abbildung 12:
DSC-Thermogramm
Probe N4

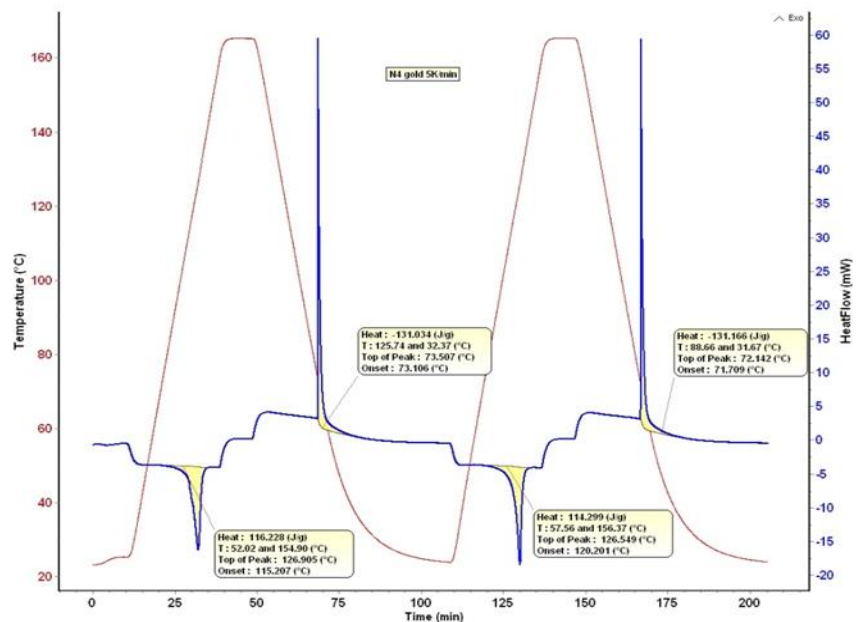


Tabelle 7 spiegelt die enthalpischen Effekte der Proben N2, N4 und N7 während der Aufheiz- und Kühlvorgänge wider. Es ist zu erkennen, dass sich insbesondere die Probe N7 im Vergleich zu den anderen Stoffsystemen durch große

enthalpische Effekte auszeichnet. Die Messung wurde viermal wiederholt und so eine gute Reproduzierbarkeit der Wärmeaufnahme und –abgabe bestätigt. Aus diesem Grund wurden die weiteren Arbeiten auf das Neutralisationssystem N7 (1,1,3,3-Tetramethylguanidin und Brenztraubensäure) konzentriert.

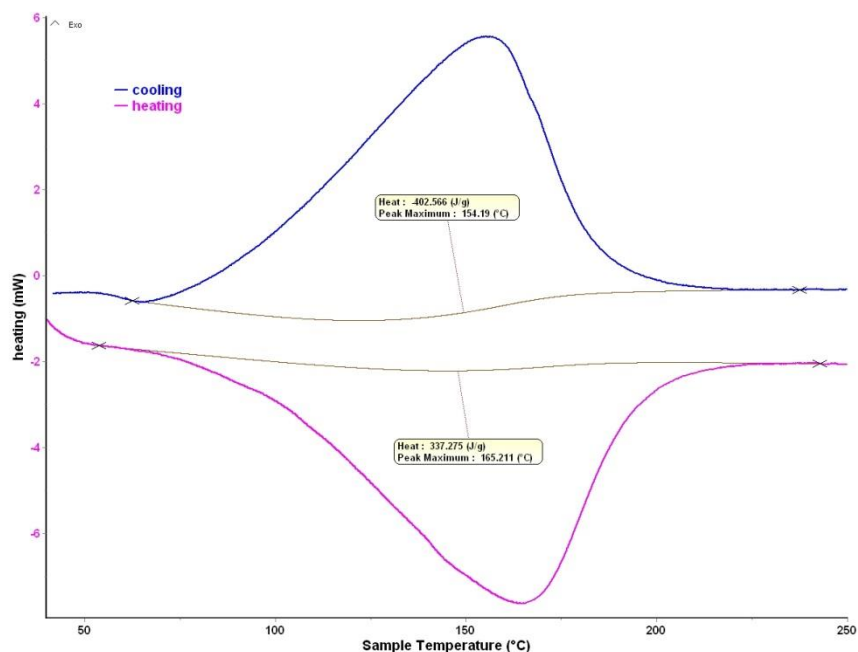
Tabelle 7: Enthalpiewerte der Proben N2, N4 und N7

| Probe | ΔH Abkühlphase [J/g] | ΔH Abkühlphase [J/g] |
|-------|------------------------------|------------------------------|
| N2 | 63,2 | -65,1 |
| N4 | 116,2 | -131,0 |
| N7 | 314,5 | -322,2 |

5.1.2 Untersuchung des Reaktionssystems N7

Das thermische Verhalten des Systems N7 wurde mittels DSC untersucht. Mit dem System N7 wurde eine erneute DSC-Messung mit einer Heizrate von 2 K/min (Abbildung 13) durchgeführt. Die gemessenen Enthalpiedifferenzen betragen 402 J/g in der Aufheizphase bzw. 337 J/g in der Abkühlphase.

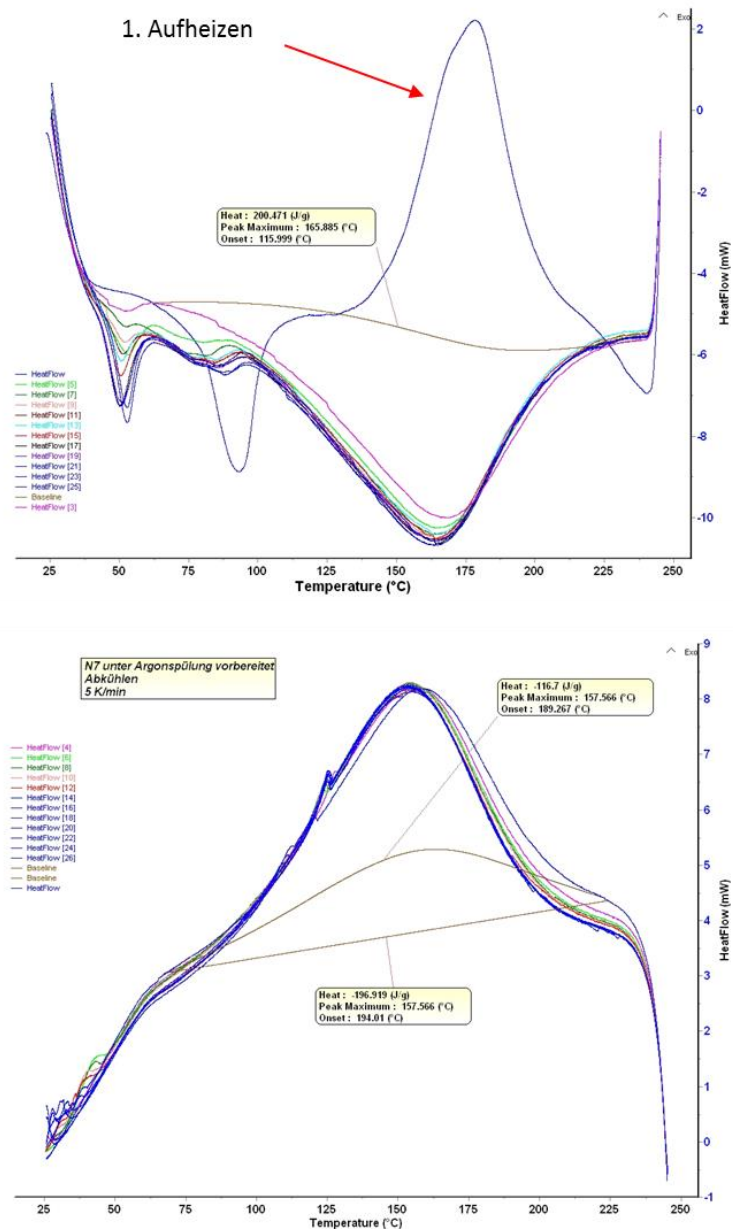
Abbildung 13:
 DSC-Messung System
 N7. Heizrate 2K/min



In weiteren DSC-Messungen wurden mehreren Aufheiz- und Abkühlzyklen durchgeführt, um die thermische Stabilität von N7 zu prüfen. Die Ergebnisse

sind in Abbildung 14 dargestellt, wobei insgesamt 13 Aufheiz-/Abkühlzyklen mit einer Heizrate von 5K/min durchgeführt wurden.

Abbildung 14:
 Aufheiz- (oben)/ Abkühlzyklen (unten) der Probe N7, vorbereitet unter Argonspülung, Heizrate 5 K/min



Um eine mögliche oxidative Zersetzung durch Kontakt mit Luft zu vermeiden, wurde die Probe direkt vor der DSC-Messung unter Argonspülung eingewogen und in die Hochdrucktiegel eingefüllt. Eine gute Zyklenstabilität und eine hohe Reproduzierbarkeit werden durch den gleichen Verlauf von DSC-Messkurven über alle 13 Zyklen bestätigt. Die Enthalpedifferenzen betragen ca. 200 J/g (en-

dotherme Reaktion) bzw. -197 J/g (exotherme Reaktion). Eine Ausnahme stellt lediglich die erste Aufheizung dar. Ein endothermer Peak zwischen 70 und 110°C weist auf eine Verdampfung von Wasserresten hin. Der nachfolgende exotherme Peak zwischen 130°C und 220°C wurde auf die Zersetzung von Brenztraubensäure zurückgeführt, deren Zersetzungstemperatur bei ca. 165°C liegt²¹. Das Zersetzungsprodukt der Brenztraubensäure ist Kohlenstoffdioxid²². Es wurde deshalb die Hypothese aufgestellt, dass in den Folge-Zyklen das 1,1,3,3-Tetramethylguanidin direkt mit freigesetztem CO_2 reagiert und für die gute Zyklenstabilität von N7 verantwortlich ist.

Zur Überprüfung dieser Hypothese wurde CO_2 direkt in 1,1,3,3-Tetramethylguanidin eingeleitet (vergl. Abbildung 15) und das entstandene Produkt, was im Folgenden als N7-C bezeichnet wird, mittels DSC charakterisiert. Dieser Syntheseweg für N7-C wurde aus der Literatur adaptiert¹⁴. Es wurden 15 ml 1,1,3,3-Tetramethylguanidin in einem 100-ml -Glaskolben vorgelegt. Danach wurde für ca. eine Stunde CO_2 (Volumenstrom: ca. 50 ml/min) durch das 1,1,3,3-Tetramethylguanidin geleitet, bis sich das feste Reaktionsprodukt gebildet hatte.

Abbildung 15:
 Versuchsaufbau zur
 N7-C-Synthese

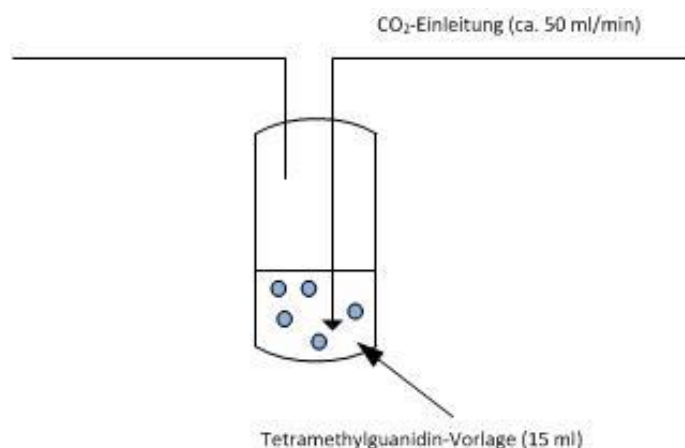


Abbildung 16 spiegelt den Vergleich zwischen N7, N7-C und 1,1,3,3-Tetramethylguanidin als Reinstoff wider. Reines 1,1,3,3-Tetramethylguanidin zeigte keinerlei enthalpische Effekte. Die DSC-Messkurvenverläufe von N7 und N7-C in den Aufheiz- und Abkühlvorgängen stimmen bis auf einen exothermen Peak des N7-C beim Aufheizen bei 80°C überein. Die Enthalpiedifferenzen von N7-C sind im Vergleich zu N7 unwesentlich um 9% (endotherme Reaktion) bzw. um 14% (exotherme Reaktion) geringer. Diese Ergebnisse sind ein starkes Indiz dafür, dass CO_2 die wirksame Komponente des Reaktionssystems N-7 ist. Als nächster Schritt wurde der oben beschriebene Syntheseweg weiter optimiert,

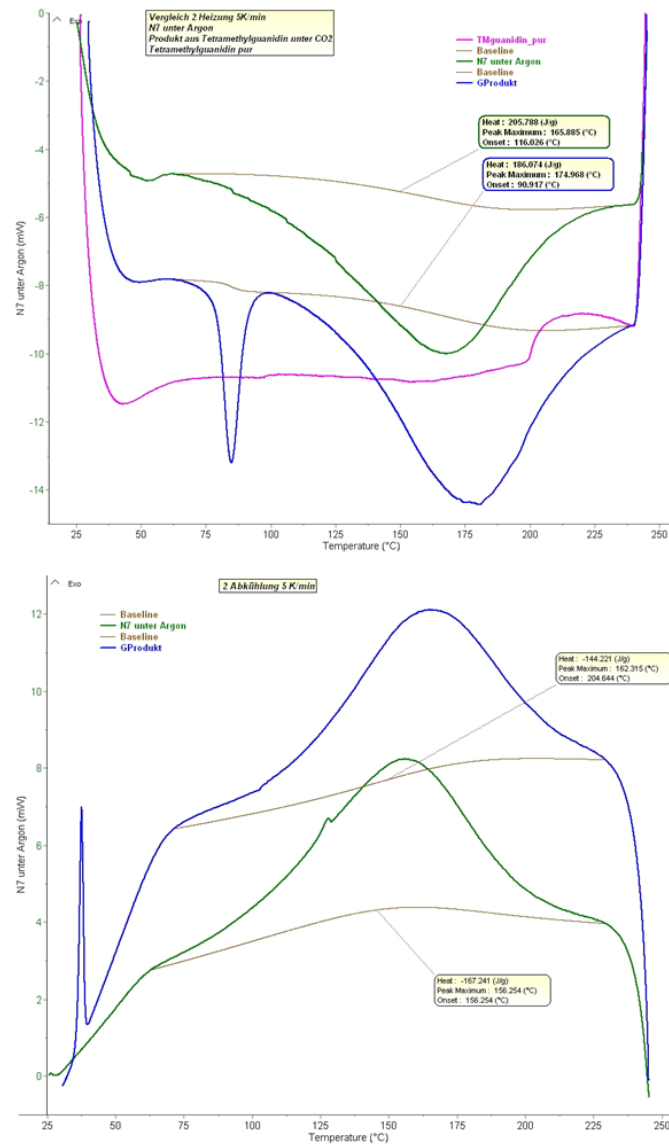
²¹ Eintrag zu Brenztraubensäure in der GESTIS-Stoffdatenbank, <http://www.dguv.de/ifa/Gefahrstoffdatenbanken/GESTIS-Stoffdatenbank/index.jsp>. Abruf 17.07.2014

²² R. Taylor: "The mechanism of thermal eliminations part XXII: [1] The thermal decomposition of pyruvic acid", International Journal of Chemical Kinetics, Vol. 19, 709-713, 1987.

um größere Mengen des Reaktionsprodukts von CO₂ und 1,1,3,3-Tetramethylguanidin herzustellen und auch die Rolle von H₂O als zusätzliche Komponente des Reaktionssystems zu untersuchen (siehe Abschnitt 0).

Abbildung 16:

Vergleich der DSC-Ergebnisse von N7 und N7-C und reinem 1,1,3,3-Tetramethylguanidin. Aufheizen (oben), Abkühlen (unten), Heizrate 5 K/min. Blaue Linie: Produkt N7-C, grüne Linie: N7, lila: Tetramethylguanidin pur



5.1.3 Optimierung der Reaktion von 1,1,3,3-Tetramethylguanidin mit CO₂ und H₂O

Die Proben der Optimierungsphase erhielten als Bezeichnungen TMG-C-I, TMG-C-II bzw. TMG-C-III.

Synthese der Chargen TMG-C-I, TMG-C-II und TMG-C-III

Die Synthese von TMG-C-I und TMG-C-II erfolgte, wie schon oben beschrieben, durch Vorlegen von 1,1,3,3-Tetramethylguanidin in einem 100-ml-Dreihalskolben, in dem anschließend solange CO₂ eingeleitet wurde, bis sich das 1,1,3,3-Tetramethylguanidin möglichst vollständig zu einem weißen Feststoff umgesetzt hatte. Der Dreihalskolben wurde in einem Eis-/Wasserbad auf 0-5°C temperiert, um die Löslichkeit des CO₂ zu erhöhen.

Bei der Charge TMG-C-III wurde zusätzlich eine stöchiometrisch ausreichende Menge H₂O tropfenweise hinzugegeben. Eine Übersicht über die drei Synthesewege bietet Tabelle 8.

Tabelle 8: Übersicht der verschiedenen Synthesewege der TMG-C

| Code | | TMG-C-I | TMG-C-II | TMG-C-III |
|--------------------|-----------------------------|--------------------------------------|---|---|
| molares Verhältnis | | 5:1 (Überschuss CO ₂) | 1,25:1 (Überschuss CO ₂) | TMG zu CO ₂ zu H ₂ O 1:0,25:1 |
| SYNTHES | Temperatur | 3-5°C | 0°C | 0°C |
| | CO ₂ -Durchfluss | variiert von 50 bis 250 ml/min | 200 ml/min | 200 ml/min |
| | Dauer | 6 Std. 31 min | 1 Std. 40 min | 20 min |
| | Magnetrührer | - | ein | ein |
| | Aufarbeitung | abgesaugt mit Nutsche | abgesaugt mit Nutsche, Filterkuchen gewaschen mit Tetrahydrofuran (ca. 40 ml) | gewaschen mit ca. 40 ml THF und abgenutscht |
| Aussehen | | Feines weißes Pulver | Feines weißes Pulver, teilweise kristallartig | Feines weißes Pulver |
| Menge TMG-C | | Nicht bestimmt | 45,03 g Produkt von 81,97 g TMG | 11,36 g Produkt von 45,98 g TMG und 7,2 ml H ₂ O |

Bei der Synthese von TMG-C-I wurde der CO₂-Volumenstrom von 50 auf 250 ml/min stufenweise erhöht, um eine ausreichende Menge CO₂ für die Umsetzung des 1,1,3,3-Tetramethylguanidin bereitzustellen. Dennoch dauerte es

mehrere Stunden, bis die Reaktion einsetzte und sich ein festes Reaktionsprodukt gebildet hatte. Reste von TMG wurden anschließend mittels einer Nutsche vom festen Reaktionsprodukt abgetrennt. Der so erhaltene Feststoff war ein weißes feines Pulver.

Da es beim ersten Versuch vergleichsweise lange dauerte, bis die Reaktion einsetzte, wurde beim zweiten Synthesansatz direkt ein CO₂-Durchfluss von 200 ml/min eingestellt. Zusätzlich wurde der Kolbeninhalt mittels eines Magnetrührers intensiv gemischt sowie konstant auf 0°C gekühlt, um die Umsetzung der Reaktanden weiter zu verbessern. Kurz vor dem Reaktionsende wurde der CO₂-Strom nur noch über die Oberfläche des Reaktionsgemisches geleitet, um das Verstopfen des Zuleitungsschlauchs zu vermeiden. Die Reaktion setzte im Gegensatz zum ersten Syntheserversuch sofort ein, was an einer direkt einsetzenden Trübung des Kolbeninhalts zu erkennen war. Die Reaktionsdauer betrug 100 min und war damit um ca. den Faktor vier kürzer als im ersten Syntheserversuch. Das gebildete Reaktionsprodukt TMG-C-II wurde mittels einer Nutsche von TMG-Reste abgetrennt und mit Tetrahydrofuran (ca. 40 mL) gewaschen, um weitere TMG-Anhaftungen zu entfernen.

Bei der Synthese von TMG-C-III wurde zusätzlich eine stöchiometrisch ausreichende Menge Wasser tropfenweise in die Reaktionsmischung gegeben. Die Reaktion setzte sofort ein, was an einer weißen Trübung der Lösung zu erkennen war. Die Reaktionsdauer reduzierte sich drastisch um ca. den Faktor fünf im Vergleich mit der Synthese TMG-C-II und betrug nur 20 min. Das feste Reaktionsprodukt wurde ebenfalls mittels einer Nutsche von nicht umgesetztem 1,1,3,3-Tetramethylguanidin abgetrennt. Der Filterkuchen wurde anschließend mit Tetrahydrofuran (THF) gewaschen, um Reste von 1,1,3,3-Tetramethylguanidin zu entfernen.

5.1.4 Charakterisierung der Chargen TMG-C-I bis TMG-C-III

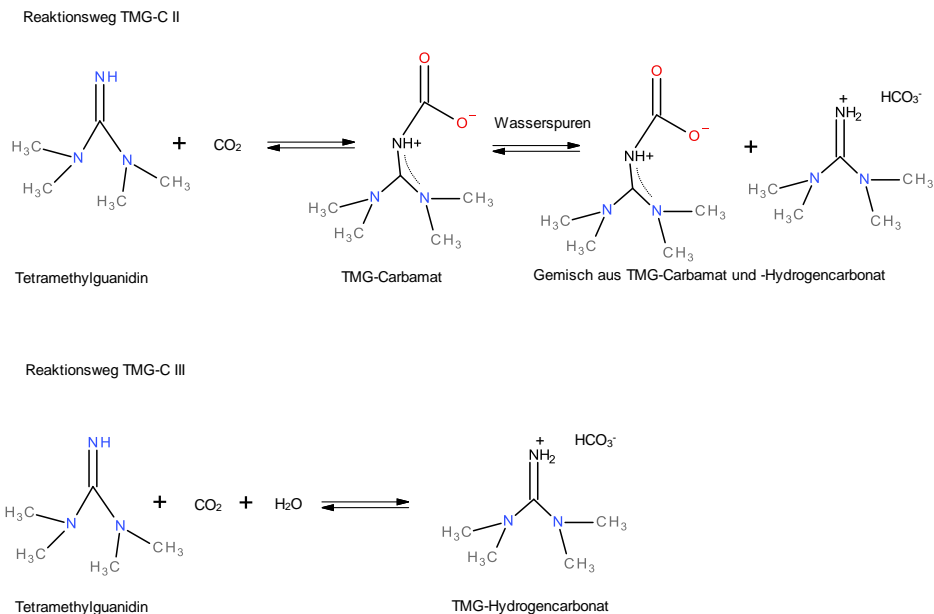
¹³C-NMR-Spektren

Von den Chargen TMG-C-II und -III wurden ¹³C-NMR-Spektren aufgenommen, um zu überprüfen, ob die Chargen TMG-C-II und TMG-C-III in der Carbamat-Form bzw. in der Hydrogencarbonat-Form vorliegen.

Aufgrund der Zugabe der stöchiometrisch ausreichenden Wassermenge war zu erwarten, dass bei der Charge TMG-C-III ausschließlich die Hydrogencarbonat-Form gebildet wurde, wie die untere Reaktionsgleichung in Abbildung 17 verdeutlicht.

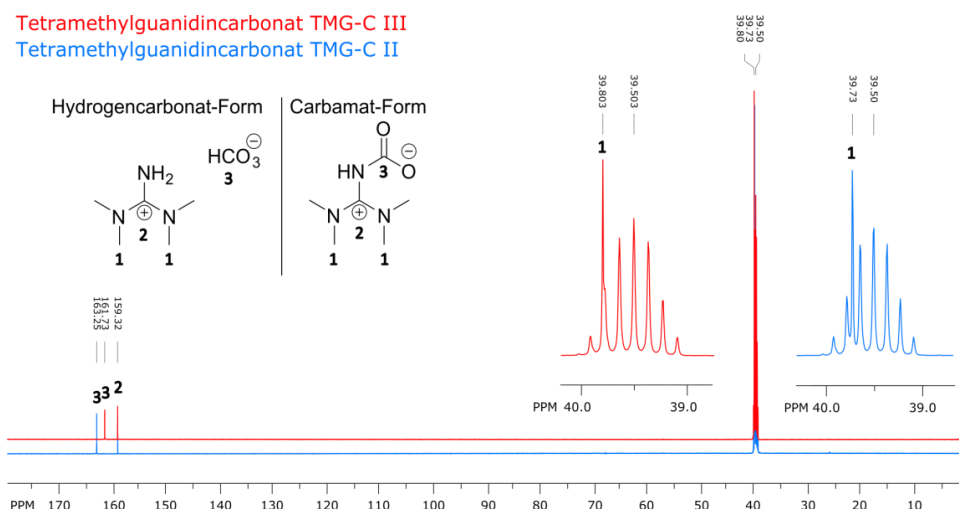
Im Gegensatz hierzu wurde bei der Synthese der Charge TMG-II kein Wasser zugegeben, so dass sich zunächst durch direkte Anlagerung des CO₂ an das 1,1,3,3-Tetramethylguanidin die Carbamat-Form bildet (vergl. obere Reaktionsgleichung in Abbildung 17).

Abbildung 17:
Mögliche Reaktionswege für die Chargen TMG-C-II und TMG-C-III.



Das Carbamat ist stark hygroskopisch und reagiert mit Feuchtigkeitsspuren zur Hydrogencarbonat-Form. Ob sich die Charge TMG-C-II aufgrund von Wasser Spuren vollständig zur Hydrogencarbonat-Form umgesetzt hat, lässt sich schwer abschätzen. Mit großer Wahrscheinlichkeit liegt bei der Charge TMG-C-II ein Gemisch aus der Hydrogencarbonat-Form und (zumindest Resten) der Carbamat-Form vor.

Abbildung 18:
¹³C-NMR-Spektren der Chargen TMG-C-II und III, Lösungsmittel: deuteriertes Dimethylsulfoxid (d₆-DMSO).



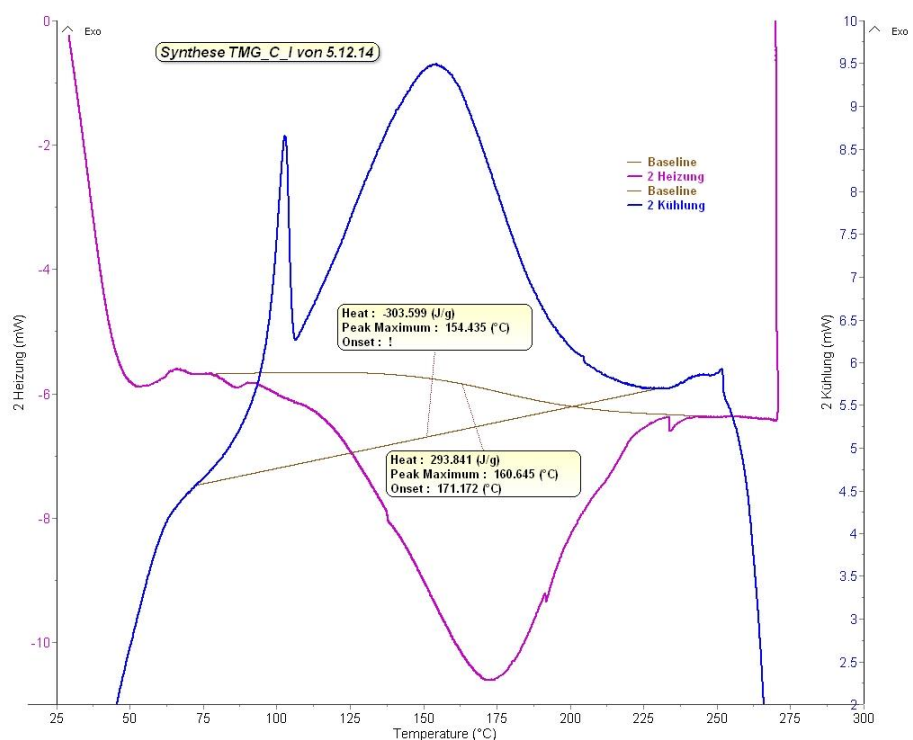
In den ^{13}C -NMR-Spektren sind jeweils 3 Signale zu sehen, die von den drei unterschiedlich gebundenen Kohlenstoffatomen in TMG-C-II bzw. TMG-C-III stammen (Abbildung 18). Zwei davon liegen im Bereich von 155-165 ppm und eines ist mit dem Sextett-Signal des Lösungsmittels zwischen 39 und 40 ppm überlagert. Letzteres ist eindeutig den Methylgruppen (**1**) zuzuordnen. Die Signale **2** und **3** sind ohne weitere NMR-Analysen nicht eindeutig zuzuordnen, so dass anhand der derzeit vorliegenden ^{13}C -NMR-Spektren keine Aussagen getroffen werden können, welche Formen in den Chargen TMG-C-II bzw. TMG-C-III vorliegen. Erschwert wird die Strukturaufklärung dadurch, dass sich in der Literatur widersprüchliche Angaben hinsichtlich der Signalzuordnung finden lassen^{14,15,23}.

Thermische Charakterisierung von TMG-C-I, TMG-C-II und TMG-C-III

Das thermische Verhalten der Produkte TMG-C-I, TMG-C-II und TMG-C-III wurden mittels DSC- und TGA- bzw. TG-IR Methoden untersucht.

Produkt TMG-C-I

Abbildung 19:
 DSC-Zyklus System
 TMG-C-I. Heizrate
 5K/min. Lila: Aufheiz-
 vorgang, blau: Abkühl-
 phase

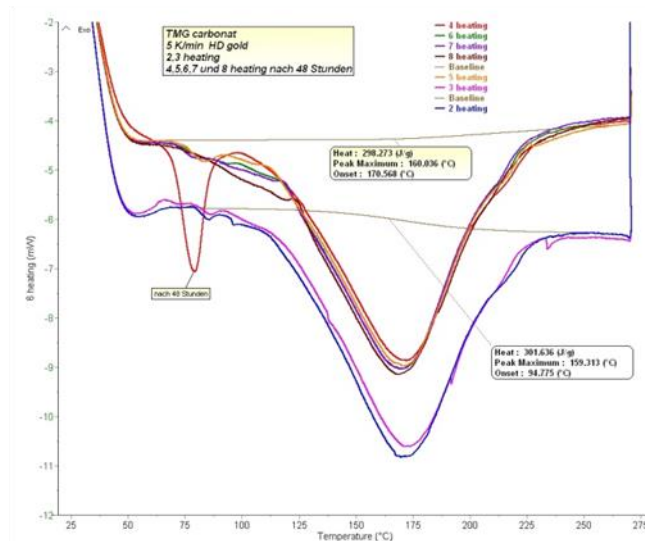
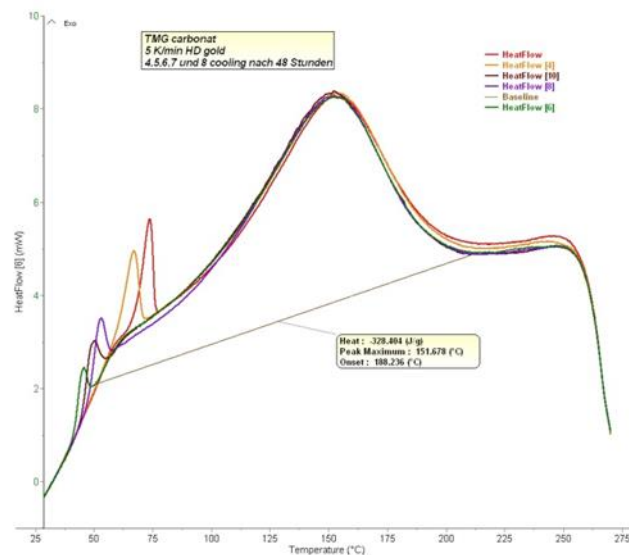


DSC-Messungen wurden mit einer Heizrate von 5 K/min in einem Hochdruck-Tiegel (HD-Tiegel) im Temperaturbereich von 25 bis 280°C durchgeführt. Die

²³ Xie et al.: Capturing CO₂ for cellulose dissolution - Green Chem., 2014, 16,2422

gemessenen Enthalpiewerte betragen in der Aufheizphase ca. 304 J/g und in der Abkühlphase knapp -294 J/g (Abbildung 19).

Abbildung 20:
 DSC-Messung System
 TMG-C-I. 8 Messzyklen.
 Heizrate 5K/min. Oben
 Abkühlzyklen, unten
 Aufheizzyklen



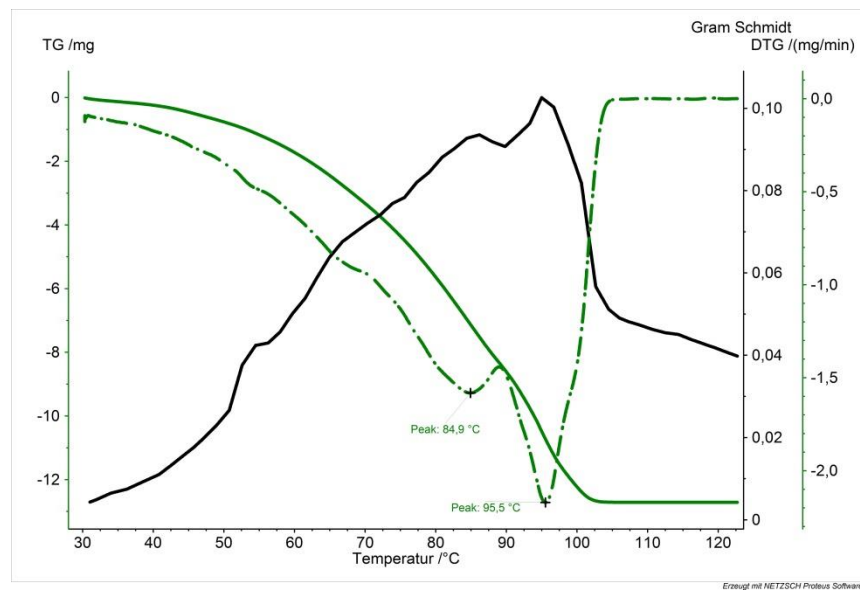
In weiteren 8 DSC-Zyklen wurde die thermische Stabilität überprüft. Wie in Abbildung 20 zu sehen ist, bestätigen die Ergebnisse eine gute Zyklenstabilität und hohe Reproduzierbarkeit. Die endothermen Peaks während der Aufheizzyklen (Abbildung 20 unten) liegen im Temperaturbereich zwischen 70 und 270°C und weisen eine identische Form und gleiche Enthalpiewerte auf, wobei die blaue und lilafarbige Messlinien die 2. und die 3. Aufheizung widerspiegeln, die anderen Farben zeigen die DSC-Messungen nach 48 Stunden.

Während der Abkühlzyklen (Abbildung 20 oben) treten exotherme Peaks im Temperaturbereich zwischen 230 und 50°C mit leicht steigenden Enthalpie-Werten auf. Die 8. Aufheizung zeigt den Peak mit der größten Fläche von ca. 330 J/g.

Die Formen und Lagen der DSC-Peaks in den Aufheiz- und Abkühlphasen vom Produkt TMG-C-I zeigen ein gleiches thermisches Verhalten wie die Probe N7-C mit der Ausnahme der Peakflächen: Diese sind verglichen zum N7-C gestiegen.

TG-Messungen vom Produkt TMG-C-I wurden mit einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt. Das TG-Thermogramm zeigt, dass der Massenverlust direkt nach dem Starten der Messung einsetzt, kurz nach dem Erreichen der Temperatur von 100°C einen Wert von 100% erreicht und auf den ersten Blick einstufig ausfällt (Abbildung 21). Die erste Ableitung der Messlinie hilft bei der Identifikation von zwei Stufen des Massenverlustes: Die erste Massenänderung findet bei 84,9°C statt und die zweite bei 95,5°C.

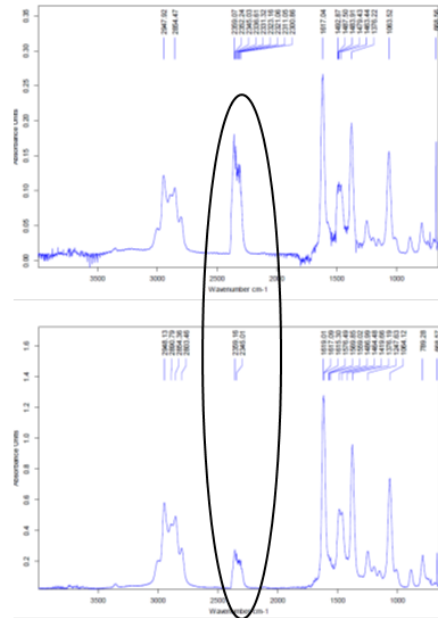
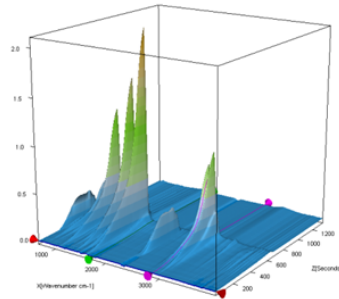
Abbildung 21:
 TG-Messung System
 TMG-C-I. Grün: Mas-
 senverlust, grün punk-
 tiert: 1. Ableitung vom
 Massenverlust



Eine TG-IR-Messung wird nachfolgend in einem 3D-Diagramm dargestellt, das das aufgenommene IR-Spektrum der Probe über der Zeit bzw. über dem gesamten Temperaturbereich darstellt (Abbildung 22 links). Einzelne 2D-Schnitte für eine bestimmte Temperatur helfen, die thermische Zersetzung von TMG-C-I während des Aufheizens deutlicher darzustellen (Abbildung 22 rechts). Die Banden zwischen 2200 und 2400 cm^{-1} (schwarz markiert) sind auf CO_2 zurückzuführen. Mit der Erhöhung der Temperatur reduziert sich der markierte Bereich (Vergleich oben und unten) und weist auf eine starke Verminderung des CO_2 -Gehalt in der getesteten Probe hin.

Abbildung 22:

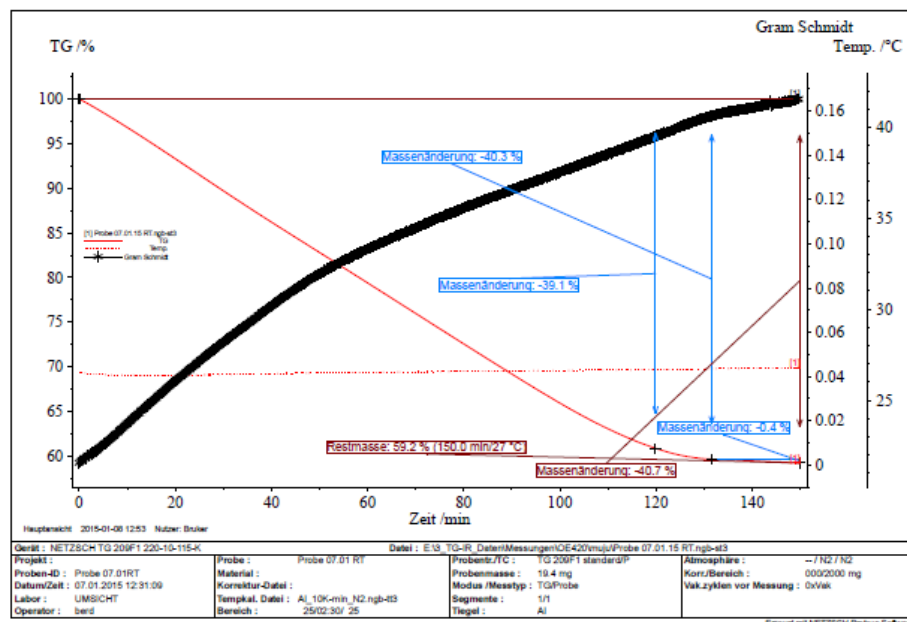
FTIR 3D-Diagramm für TMG-C-I im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 150°C. Links: FTIR-Spektrum bei ca. 2200 bis 2400 cm⁻¹ zeigt CO₂ Bänder



Während der Probenpräparation für die TG-Messungen fiel auf, dass die Probe TMG-C-I schon bei Raumtemperatur einen signifikanten Massenverlust aufweist. Um diesen Massenverlust zu quantifizieren, wurde eine TG-Messung in einem isothermen Modus bei Raumtemperatur unter einem stabilen N₂-Durchfluss durchgeführt (Abbildung 23).

Abbildung 23:

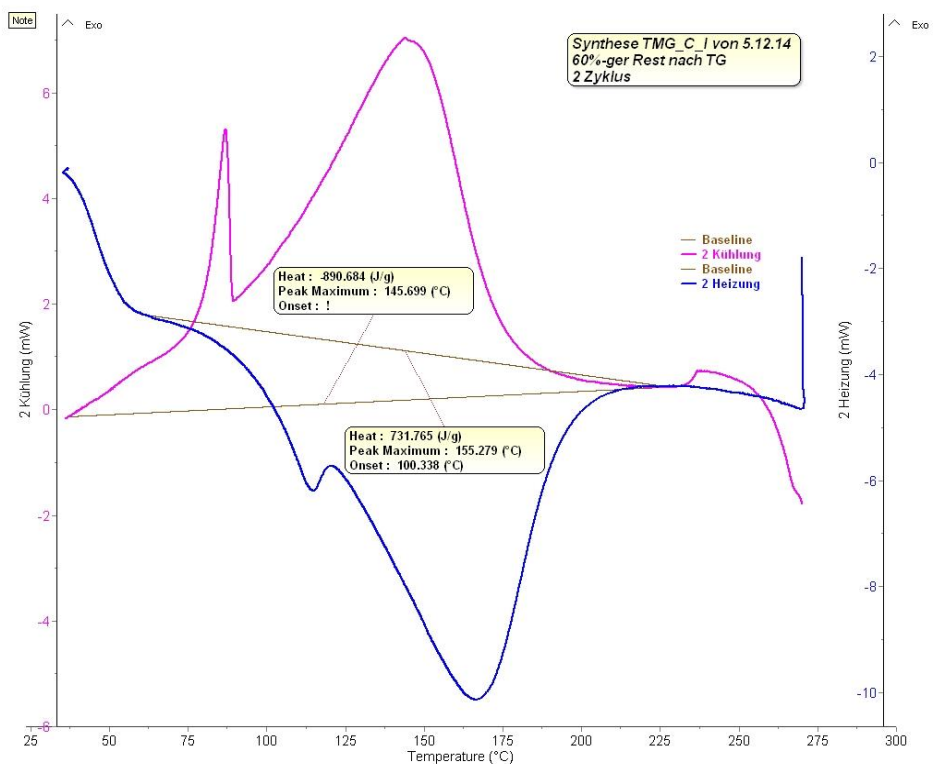
TG-Messung System TMG-C-I bei Raumtemperatur. Rote Kurve zeigt den Massenverlust



Die rote Kurve zeigt einen Massenverlust, der einen maximalen Wert von 40% innerhalb von knapp 2 Stunden erreicht. Die restlichen 60% sind ein Feststoff, der bei Raumtemperatur relativ stabil ist.

Diese restliche Substanz wurde mittels DSC untersucht (Abbildung 24). Der zweite Aufheiz-/Abkühl-Zyklus zeigt enthalpische Effekte von 730 bis 830 J/g beim Aufheizen und bis 890 J/g beim Abkühlen. Die Zahlen bedeuten einen 2,7-fachen Anstieg der Enthalpie-Werte. Dies deutet darauf hin, dass sich bei der Synthese von TMG-C-I sowohl die instabilere Carbamat-Form als auch die stabilere Hydrogencarbonat-Form gebildet haben und der 40%ige Massenverlust auf die Aufspaltung der Carbamat-Form in CO₂ und 1,1,3,3-Tetramethylguanidin zurückzuführen ist. Der Anstieg der Enthalpie-Werte bis auf 890 J/g wird wahrscheinlich durch die reversible Spaltung bzw. Bildung der Hydrogencarbonat-Form im HD-Tiegel verursacht. Eine gute Zyklenstabilität und die Reproduzierbarkeit der hohen Enthalpie-Werte konnte im Laufe von sieben Messzyklen bestätigt werden (nicht als Grafik dargestellt).

Abbildung 24:
 DSC-Messung für die restliche Substanz TMG-C-I, 5 K/min, 2 Zyklus. Blau: Heizvorgang, lila: Abkühlphase

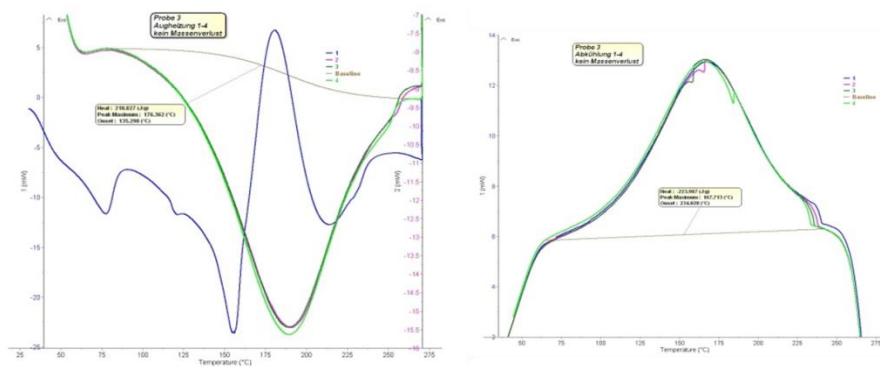


Produkt TMG-C-II

Mit TMG-C-II wurden in der DSC vier Aufheiz-/Abkühl-Zyklen durchgeführt. Im Vergleich zu TMG-C-I wurden vergleichsweise geringe enthalpische Effekte von 219 bzw. -224 J/g bestimmt (Abbildung 25).

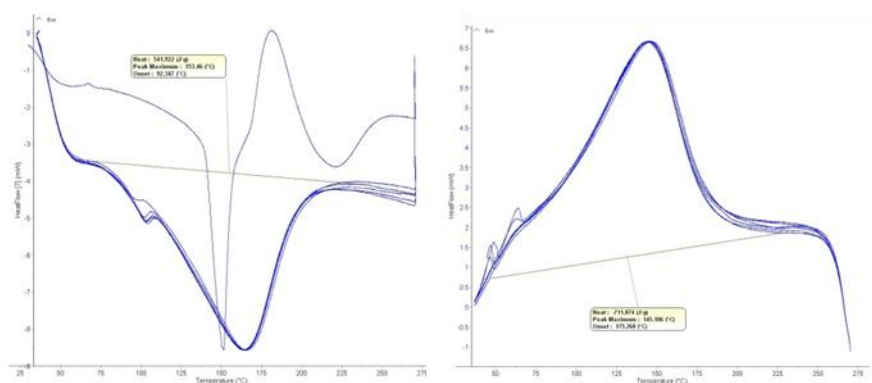
Das Produkt wurde anschließend für 24 Stunden bei Raumtemperatur aufbewahrt und noch einmal in der DSC gemessen. Durch die Lagerung trat ein Massenverlust von 15% auf. Die enthalpischen Effekte stiegen bis auf 299 J/g beim Aufheizen bzw. bis auf -310 J/g beim Abkühlen.

Abbildung 25:
 Vier DSC-Zyklen für die TMG-C-II, 5 K/min.
 Links: Aufheizvorgänge, rechts: Abkühlphasen



Das Produkt TMG-C-II wurde nochmals bei Raumtemperatur unter N₂-Spülung für 2,5 Stunden isotherm gehalten und direkt danach gewogen und in der DSC getestet. Der Massenverlust betrug nun ca. 70%. Die enthalpischen Effekte stiegen um 150% in den Aufheizzyklen bzw. um 218% in den Abkühlzyklen an und betragen jeweils 542 bzw. -712 J/g (Abbildung 26).

Abbildung 26:
 DSC-Zyklen für die TMG-C-II nach der N₂-Spülung, 5 K/min.
 Links: Aufheizvorgänge, rechts: Abkühlphasen



Eine TG-Messung bei Raumtemperatur bestätigte einen etwa 70%igen Massenverlust innerhalb von 3 Stunden (Abbildung 27).

Abbildung 27:
 TG-Messung TMG-C-II
 10K/min. Rote Kurve:
 Massenänderung

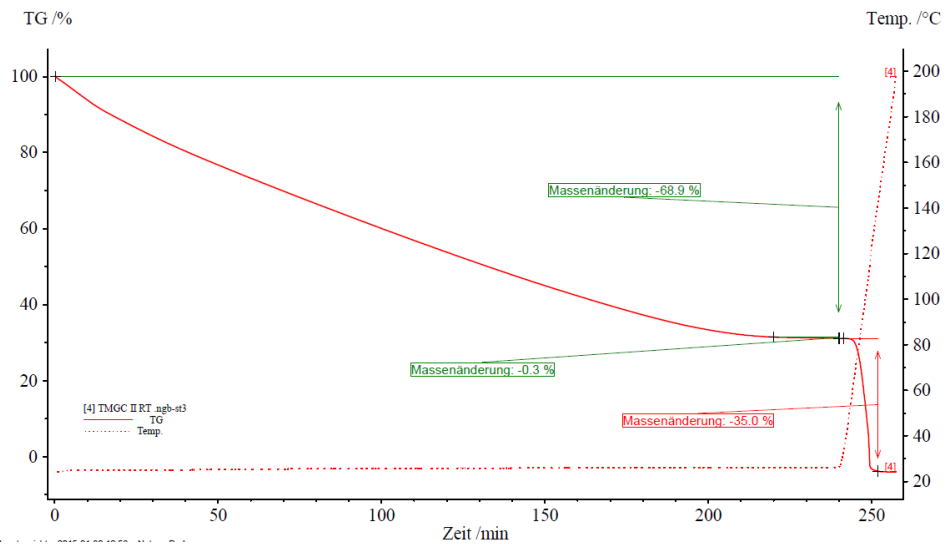


Abbildung 28:
 Vergleich TG-Messung
 für die TMG-C-I (Grün)
 und TMG-C-II (Violett)
 10 K/min.

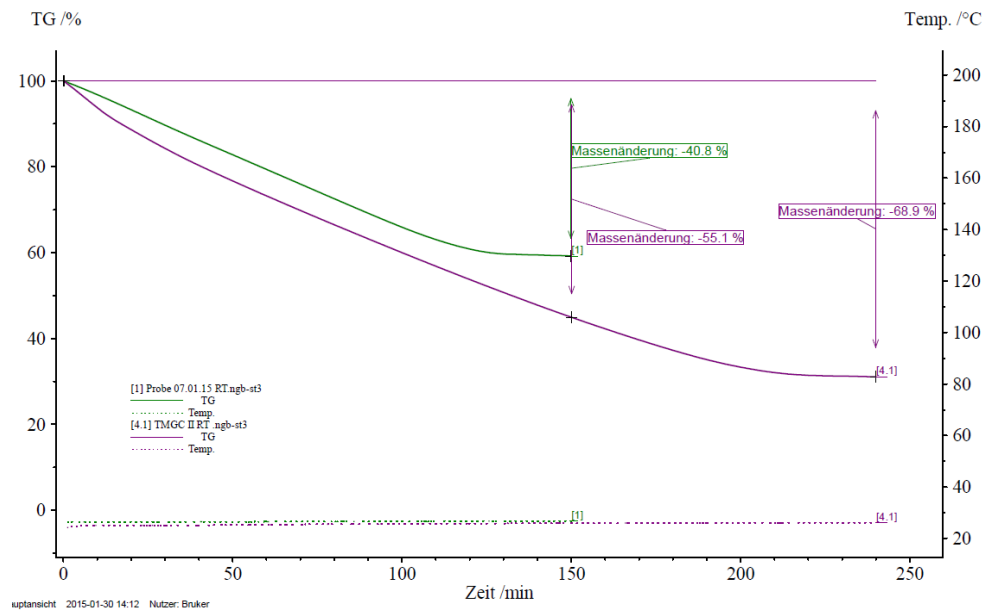


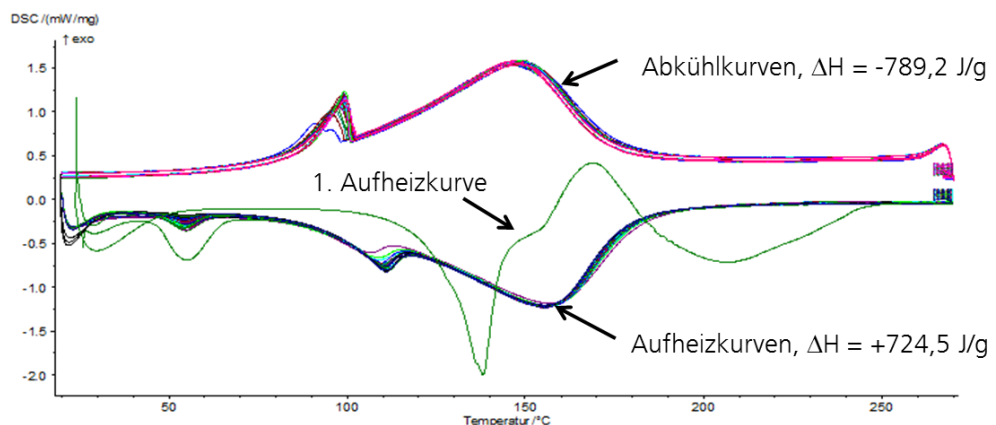
Abbildung 28 zeigt die TG-Messungen der beiden Produkte zum Vergleich ihrer thermischen Stabilität. Das Produkt TMG-C-II ist laut TG-Messung weniger stabil als TMG-C-I: es verliert etwa 70 % der Masse bei Raumtemperatur innerhalb von 3 Stunden, während TMG-C-I lediglich einen 40%igen Massenverlust innerhalb von 2 Stunden aufweist. Hieraus kann geschlossen werden, dass der Anteil der weniger stabilen Carbamat-Struktur, die im Temperaturbereich von 15 bis 38°C CO₂ freisetzt, im TMG-C-II größer war als im TMG-C-I.

Produkt TMG-C-III

Die DSC-Messungen wurden in einem vergoldeten Hochdrucktiegel bei einer Heizrate von 2 K/min und im gleichen Temperaturbereich (25–280°C) wie für die Chargen TMG-C-I und TMG-C-II durchgeführt. Abbildung 29 zeigt das stabile, reproduzierbare thermische Verhalten von TMG-C-III im Verlauf von 30 Zyklen. Die einzelne grüne Linie repräsentiert die erste Aufheizung; diese zeigt ein anderes Verhalten als die nachfolgenden Kurven der Heiz-/Kühlzyklen. Offenbar ist eine erste initiale Aufheizung notwendig, damit stabile exotherme und endotherme Effekte erzielt werden. Ähnliche Kurvenverläufe wurden auch bei den anderen TMG-C Chargen während des ersten Aufheizens beobachtet. Der grün-blaue Block von übereinander gelegten Messkurven spiegelt den endothermen reversiblen Effekt während der Aufheizphasen im Bereich zwischen 50 und 200°C wider und weist einen Enthalpiebetrag von ca. 724,5 J/g auf. Der rot-lilafarbene Messkurvenblock zeigt den exothermen reversiblen Verlauf bei den Abkühlphasen im gleichen Temperaturbereich. Der exotherme Effekt betrug durchschnittlich 789,2 J/g. Wie in Abbildung 5 zu sehen ist, bestätigen die Messergebnisse eine gute Zyklenstabilität und hohe Reproduzierbarkeit. Die Trocknung von TMG-C-III in einem N₂-Strom führte zu einer Abnahme der durchschnittlichen Enthalpiewerte auf ca. 500 J/g (vergl. Abbildung 30).

Abbildung 29:

30 DSC-Zyklen von TMG-C-III. Messungen wurden mit dem DSC 204 F1 Phoenix Fa. Netzsch in vergoldeten HD-Tiegel und einer Heizrate von 2 K/min durchgeführt. Einzelne Grüne Linie: die 1. Aufheizphase, der grün-blaue Messkurvenblock: Aufheizphasen, der rot-lilafarbene Messkurvenblock: Abkühlphasen.

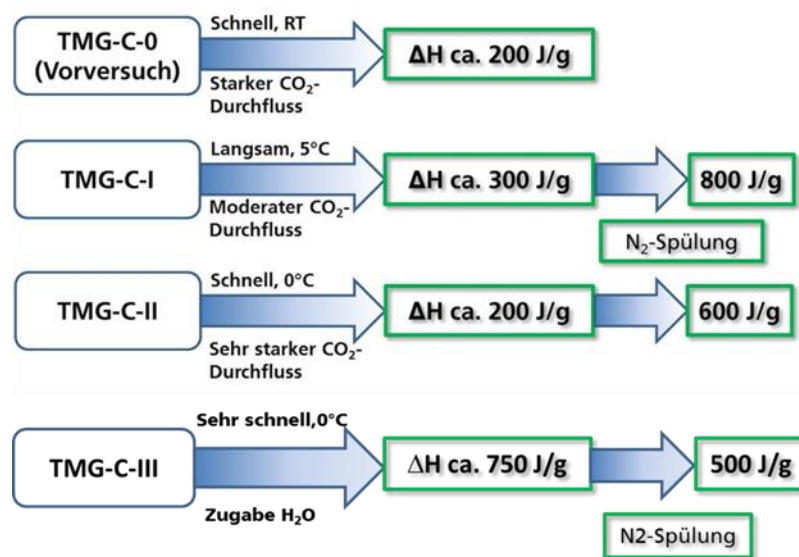


In zwei weiteren Versuchsreihen wurde die Druckabhängigkeit der Hin- und Rückreaktion von TMG-C-III untersucht, indem DSC-Messungen mit unterschiedlichen Probenmengen durchgeführt wurden. Allgemein vergrößern sich thermische Effekte bei der Erhöhung der Probenmasse. Jedoch war bei der vorliegenden Gleichgewichtsreaktion zu erwarten, dass im betrachteten Temperaturbereich mit zunehmender Probenmenge der Druck im Tiegel bei der Zersetzung von TMG-C-III ansteigt. Damit dieser Druckanstieg ausgeglichen wird, verschiebt sich nach dem Prinzip des kleinsten Zwanges das Gleichgewicht stärker auf die Seite des geringeren Drucks. Dies ist im vorliegenden Fall die Seite des TMG-C-III, so dass aufgrund der Gleichgewichtsverschiebung die Enthalpiewer-

te sinken sollten. Zur Überprüfung dieser Vermutung wurden in zwei unabhängigen Messreihen mit Probeneinwaagen von jeweils 2, 5, 10, 20 bzw. 30 mg die Enthalpiewerte von TMG-C-III bestimmt. Abbildung 31 zeigt die Absenkung der Enthalpiewerte aufgrund der Massenerhöhung im DSC-Tiegel. Die beiden Messreihen sind mit roter bzw. blauer Farbe markiert.

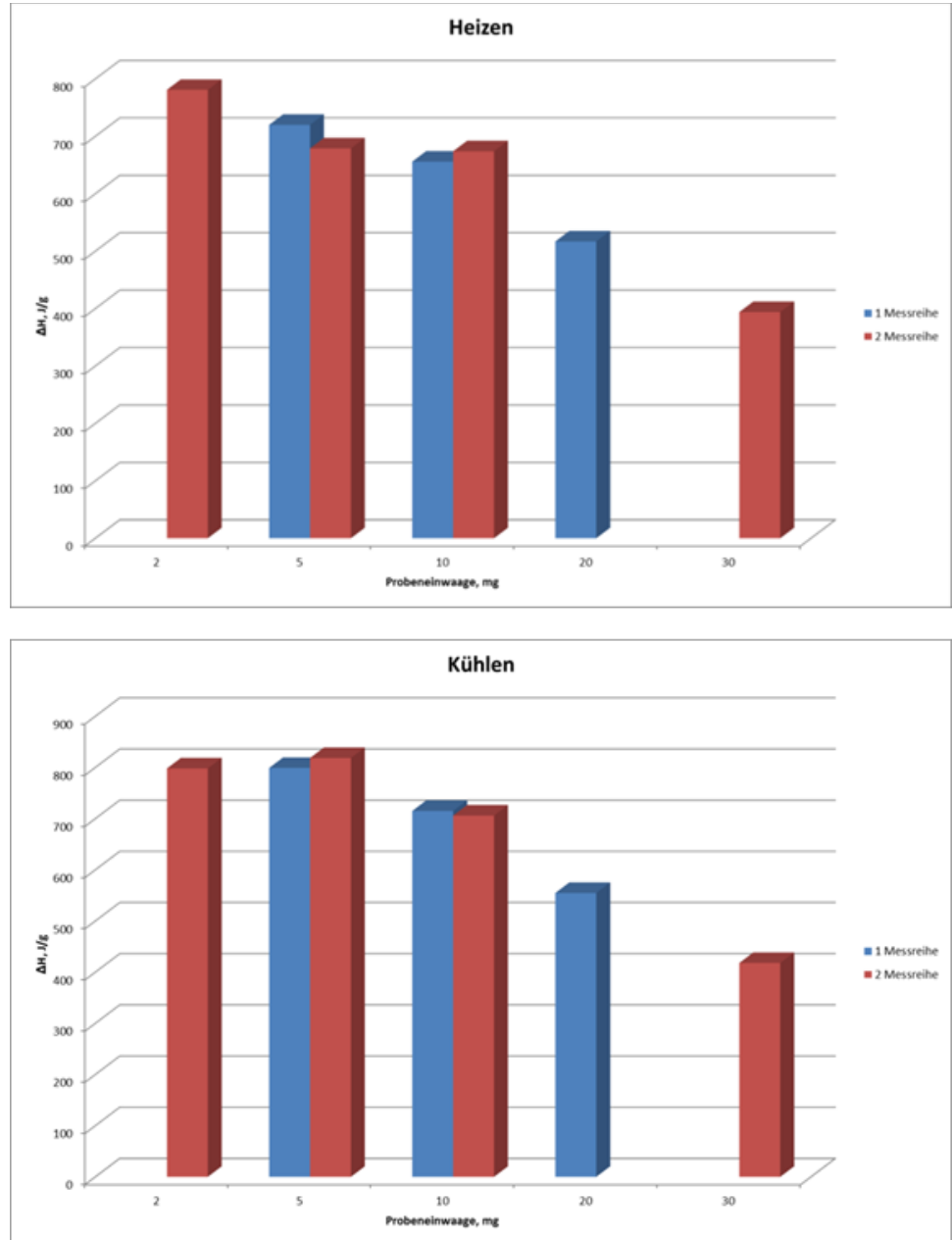
Abbildung 30:

Ergebnisübersicht der vier synthetisierten TMG-C-Chargen; TMG-C-0 ist hier die alternative Probebezeichnung für N7-C



Wie aus Abbildung 31 ersichtlich, führt eine 15-fache Erhöhung der Probenmasse zu einer Absenkung des Enthalpiewerts um 50%. Aus den Messungen ergibt sich somit, dass unter den gegebenen Messbedingungen (Tiegelgröße usw.) die optimale Einwaage für TMG-C-III ca. 2 mg beträgt, um die maximalen Enthalpiewerte mittels DSC bestimmen zu können.

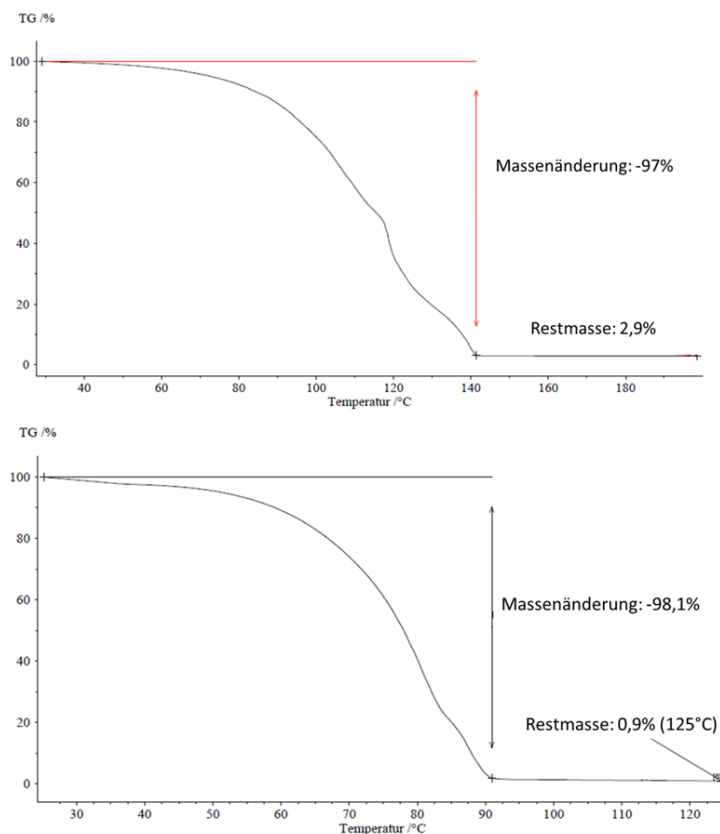
Abbildung 31:
 Ergebnisse der DSC-Messungen mit unterschiedlichen Probeninwaagen. Oben: Heizen, unten: Kühlen.



Neben den DSC-Messungen wurden auch TG-Messungen im offenen Tiegel durchgeführt. Die freigesetzten gasförmigen Produkte wurden mittels Infrarot-Spektroskopie qualitativ nachgewiesen. Die Heizraten betragen bei den TG-Messungen 1 bzw. 10 K/min. Die gemessenen Massenverluste in Abhängigkeit von der Temperatur sind in Abbildung 32 dargestellt. Unabhängig von der Heizrate ist ein einstufiger Massenverlust von 97 bzw. 98% festzustellen, so dass nicht nur CO₂ und H₂O freigesetzt werden, sondern auch der größte Teil des

1,1,3,3-Tetramethylguanidin schon bei Temperaturen, die deutlich unter dessen Siedepunkt von 160°C liegen, verdampft. Dies ist durch den N₂-Strom, der den offenen Tiegel durchströmt, zu erklären. Der Gasstrom beschleunigt den Verdampfungsprozess. Die langsamere Heizrate von 1 K/min verursacht eine Verschiebung der Temperatur, bei welcher der Endpunkt des Massenverlusts erreicht wird, von 140°C auf 90°C. Diese Temperatur wird durch ein Thermoelement gemessen, welches sich nicht direkt in der Probe befindet, sondern an der Unterseite des Tiegels installiert ist, d.h. die Temperatur der Probe kann vom Messwert des Thermoelements mehr oder weniger stark abweichen. Die Wärme wird offensichtlich nur sehr langsam in das TMG-C-III eingetragen²⁴, so dass bei einer schnellen Aufheizrate von 10 K/min die für den gemessenen Massenverlust notwendige Wärme erst bei einer scheinbaren Endtemperatur der Probe von 140°C eingebracht worden ist. Die langsamere Heizrate von 1 K/min sorgt dafür, dass die Wärme besser in die Probe eingebracht wird. Somit kann gefolgert werden, dass die gemessene Temperatur von 90°C der wahrscheinlichere Wert ist, bei welchem der Endpunkt des Massenverlusts von TMG-C-III erreicht wird.

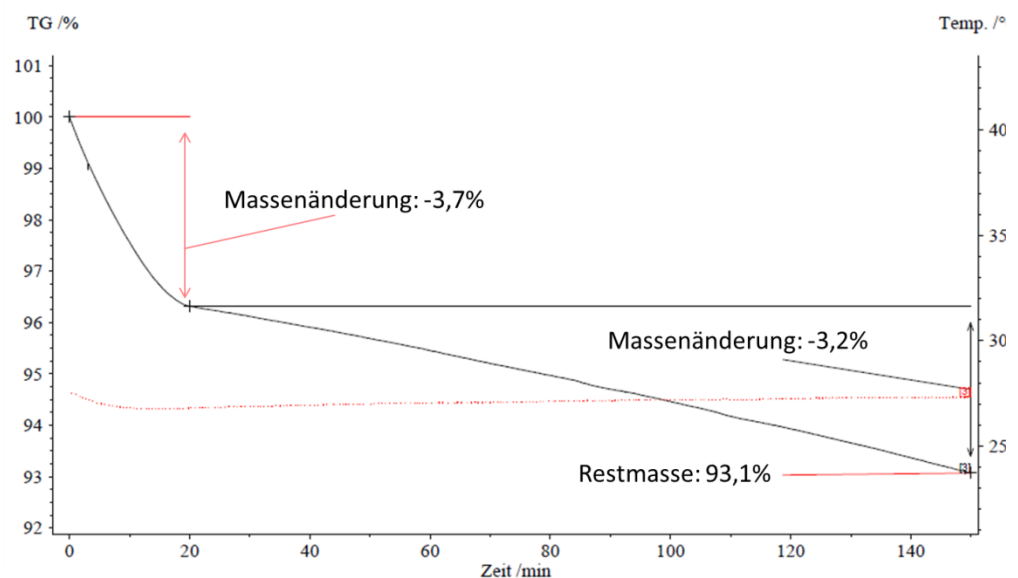
Abbildung 32: TG-Messung (TG F209 Iris der Fa. Netzsch) von TMG-C-III mit 1 (oben) bzw. 10 K/min (unten)



²⁴ Hierbei ist auch die geringe Wärmeleitfähigkeit der TMG-C Chargen von etwa 0,29 W/mK zu berücksichtigen.

Eine weitere TG-Messung von TMG-C-III wurde bei Raumtemperatur durchgeführt (siehe Abbildung 33). Es wurde ein stetiger Massenverlust detektiert, wobei in den ersten 20 min ein schneller Massenverlust von 3,7% zu sehen ist. In den nachfolgenden 120 min beträgt der Massenverlust nur noch 3,2%. Im Vergleich mit den Chargen TMG-C I und TMG-C-II ist TMG-C-III unter diesen Bedingungen deutlich stabiler. Die Massenverluste von TMG-C I und TMG-C-II betragen bei Raumtemperatur 40 und 70% innerhalb von zwei bzw. vier Stunden. Die TG-Messung von TMG-C-III bestätigt die Annahme, dass diese Charge zum größten Teil aus der stabileren Hydrogencarbonat-Form besteht. Dennoch ist auch die Hydrogencarbonat-Form unter diesen Bedingungen nicht langzeitstabil, wie der langsame Massenverlust zeigt. Eine Erklärung für den Massenverlust könnte die hydrolytische Zersetzung der Hydrogencarbonat-Form durch eine weitere langsame Aufnahme von Luftfeuchtigkeit sein.

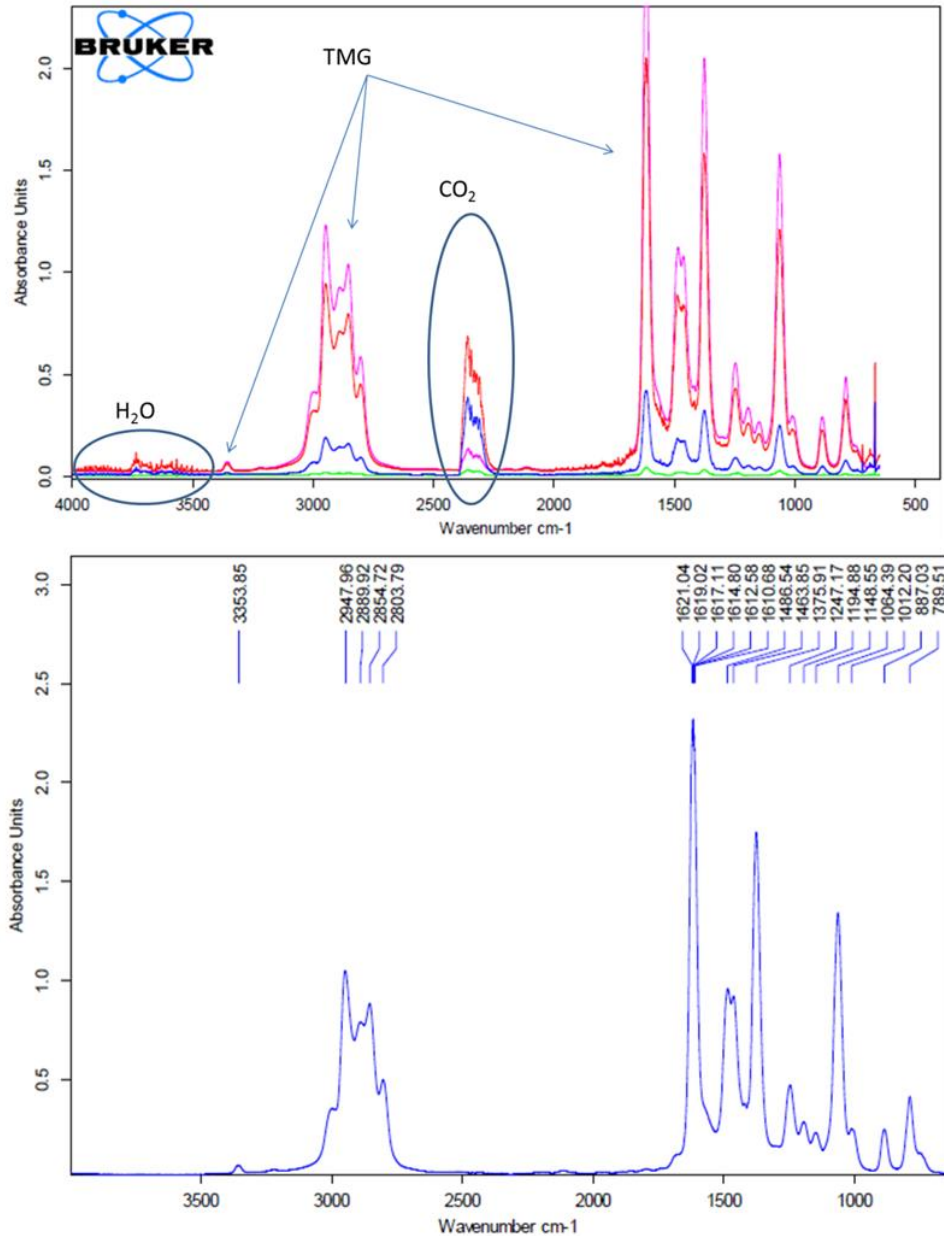
Abbildung 33: TG-Messung (TG F209 Iris der Fa. Netzsch) von TMG-C-III bei Raumtemperatur



Im IR-Spektrum der TG-Messung von TMG-C-III konnten 1,1,3,3-Tetramethylguanidin, CO₂ und H₂O nachgewiesen werden (Abbildung 34, oben). Die unterschiedlichen Farben (grün, blau, rot und lila) zeigen die Entwicklung des Spektrums im Verlauf der TG-Messung. Zum Vergleich wurde ein Infrarot-Spektrum von reinem 1,1,3,3-Tetramethylguanidin aufgenommen (Abbildung 34, unten).

Molekülschwingungen im Wellenzahl-Bereich zwischen 3500 und 4000 cm⁻¹ weisen auf Wasser hin; die Molekülbanden von ca. 2200 bis 2400 cm⁻¹ zeigen CO₂ an. Die restlichen Molekülschwingungen können anhand des Vergleichsspektrums dem 1,1,3,3-Tetramethylguanidin zugeordnet werden.

Abbildung 34: Oben: IR-Spektren von TMG-C-III. Blaue (400 s), rote (660 s), rosafarbene (700 s) und grüne (800 s) Linien zeigen die Entwicklung des Spektrums im Verlauf der TG-Messung. Unten: IR-Spektren von TMG pur.



Die Ergebnisse zur Synthese und Charakterisierung von TMG-C-I bis TMG-C-III lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die stabilere Hydrogencarbonat-Form ermöglicht es in einem abgeschlossenen System Reaktionsenthalpien zwischen ca. 500-800 J/g zu erzielen, die auch über mehrere Aufheiz- und Abkühlzyklen stabil sind.

- Eine erste Aufheizphase ist notwendig, um nachfolgend stabile exotherme und endotherme Effekte zu erhalten.
- Durch die Zugabe von Wasser kann die Hydrogencarbonat-Form gezielt und in einfacher Weise synthetisiert werden.
- In offenen Systemen ist TMG-C nicht stabil und neigt zur Zersetzung. Dies betrifft auch die Hydrogencarbonat-Form, wie die entsprechenden TG-Versuchen mit TMG-C-III zeigten.
- Die Reaktion wird im abgeschlossenen System stark vom Druck beeinflusst, d.h. die maximal erzielbare Reaktionsenthalpie im abgeschlossenen System ist von der eingesetzten TMG-C-Menge abhängig.

Weiterentwicklung von TMG-C zu polymeren Reaktionssystemen auf Basis von Polyguanidinen bzw. Polybiguanidinen

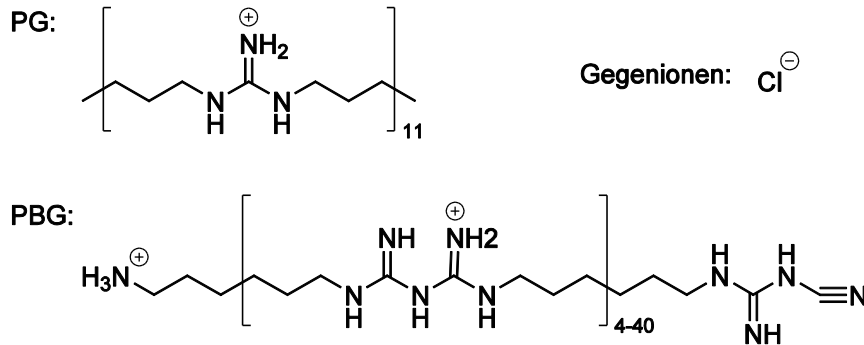
Aufbauend auf den Untersuchungen von TMG-C wurden Polyguanidine bzw. Polybiguanidine auf ihre Eignung getestet, mit CO₂ reversibel Salze zu bilden. Diese polymeren Strukturen wurden ausgewählt, weil sie im Vergleich zu 1,1,3,3-Tetramethylguanidin höhere Siedepunkte aufweisen, nicht anfällig gegen Hydrolyse sind und in Form von Hydrochlorid als Zwischenprodukte der chemischen Industrie leicht kommerziell erhältlich sind. Polyguanidine bzw. Polybiguanidine weisen pro Monomer-Einheit eine bzw. zwei N=H-Gruppen auf (vergl. Abbildung 35), so dass es prinzipiell möglich ist, mit ihnen vergleichbare Enthalpie-Werte zu erzielen wie mit TMG-C. Die Synthese und Charakterisierung der polymeren Reaktionssysteme werden in Abschnitt 5.2 beschrieben.

5.2 Carbonat-Form von Polyguanidin und Polybiguanidin

5.2.1 Synthese

Ausgangspunkt für die Synthesen der polymeren TMG-C-Analoga bildeten zwei kommerzielle Produkte: Polyguanidin (PG) und Polybiguanidin (PBG), die als wasserlösliche Hydrochloride vorlagen. PBG war nur als 20%ige wässrige Lösung erhältlich, sodass das reine PBG über die Gefriertrocknung dieser Lösung gewonnen wurde.

Abbildung 35:
Polymere Ausgangsstoffe der Synthese (nach den Herstellerangaben)



Um diese Substanzen in die für das Projekt relevante Hydrogencarbonat-Form (Gegenion) zu überführen, wurden zwei Lösungsansätze untersucht (Abbildung 36). In Syntheseroute A sollten die Chlorid-Ionen im Polymer mittels Ionenaustausch durch Hydroxid-Ionen ersetzt und dieses dann analog zum TMG mit CO_2 zum Hydrogencarbonat umgesetzt werden. Syntheseroute B beinhaltete den direkten Austausch der Chlorid-Ionen mittels eines mit Hydrogencarbonat-Ionen beladenen Ionenaustauschers. Aufgrund der extrem geringen Löslichkeit beider Hydroxid-Varianten (PG und PBG) konnte der Syntheseweg A nicht vollendet werden. Eine Recherche der Ionenaffinitäten ließ auf den alternativen Syntheseweg B schließen.

Abbildung 36: Untersuchte Syntheserouten zur Umwandlung der Poly(bi)guanidin-Hydrochloride in die entsprechenden Hydrogencarbonate. (IT: Ionenaustauscher)

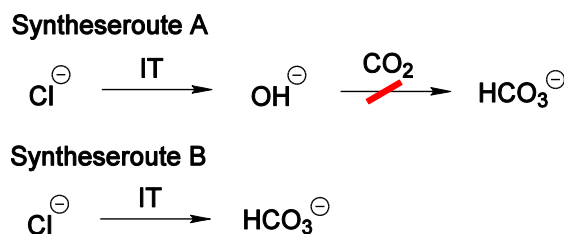


Tabelle 9 zeigt eine Übersicht der durchgeführten Ionenaustauschexperimente mit den eingesetzten und erhaltenen Substanzmengen. Der Ionenaustauscher wurde vor den Ionenaustauschexperimente mit jeweils einer wässrigen Lösung, die OH^- bzw. HCO_3^- enthielt (vergl. Spalte „IT Anion“ in Tabelle 9), konditioniert und mit destilliertem Wasser gewaschen. Anschließend wurden 40-50 g Polymer mit 680-790 ml konditioniertem Ionenaustauscher (Typ: Amberlite IRN-78) in einem Gesamtvolumen von 1400 ml destilliertem Wasser suspendiert und bei 400-500 U/min 3 bzw. 5 Tage gerührt. Die Lösung wurde abfiltriert und der Austauscher mit wenig Wasser nachgespült. Anschließend wurden von der abfiltrierten Lösung durch Gefriertrocknung das Wasser abgetrennt und der jeweils zurückbleibende Feststoff in weiteren Untersuchungen eingesetzt.

Tabelle 9: Übersicht der Ionenaustauschversuche mit eingesetzten Mengen, Ausbeuten und Wassergehalt der Produkte.

| Polymer | Einwaage [g] | IT Anion | V _{IT} [ml] | V _{gesamt} [ml] | t _{statisch} [d] | Ausbeute [g] | Aussehen | Gehalt H ₂ O [%] |
|---------|-----------------|-------------------------------|-------------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------|--------------------|--------------------------------|
| PG | - | Cl ⁻ | - | - | - | - | fest, weiss | 1,0 |
| PBG | - | Cl ⁻ | - | - | - | - | fest, glasartig | 4,8 |
| PG | 50,10 | OH ⁻ | 790 | 1400 | 3 | 42,86 | fest, beige | 6,0 |
| PBG | 41,58 | OH ⁻ | 680 | 1400 | 3 | 29,14 | fest, weiss | 5,2 |
| PG | 51,15 | HCO ₃ ⁻ | 680 | 1400 | 5 | 53,53 | fest, weiss | 5,7 |
| PBG | 42,75 | HCO ₃ ⁻ | 600 | 1400 | 5 | 42,21 | fest, weiss | 6,1 |

Der Ionenaustausch basiert unter anderem darauf, dass das auszutauschende Ion (Cl⁻) eine höhere Affinität zu dem für den Austausch verwendeten Harz hat als das am Harz befindliche Ion. Für das verwendete Harz Amberlite IRN-78 fällt die Ionenaffinität in der Reihe Chlorid > Hydrogencarbonat > Hydroxid²⁵. Aufgrund dieser Reihe ließ sich vermuten, dass der Austausch prinzipiell möglich ist, sich jedoch in der Effektivität unterscheidet. Der Austausch von Chlorid- zu Hydroxid-Ionen ist bei gleichen Bedingungen und kürzerer Dauer deutlich effektiver als der zu Hydrogencarbonat-Ionen. Anhand der Gesamtchloridmenge einer Probe der Ausgangsmaterialien (PG- bzw. PBG-Hydrochlorid) wurden die maximal zum Austausch verfügbaren Bindungsstellen der Polymere errechnet, mit den erhaltenen Produkten (PG- bzw. PBG-Hydroxid bzw. -Carbonat) verglichen und der Anteil der ausgetauschten Bindungsstellen (in mol-%) ermittelt (siehe Tabelle 10).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die PG- und PBG-Polymere in der Hydrochlorid-Form mit Hydroxid besser austauschen (Austauschrate: 97-98 % für Hydroxid und 83-85 % für Hydrogencarbonat), aber dafür über die Syntheseroute B direkt das Endprodukt erhalten wird (Austauschrate: 83-85 %, siehe auch Tabelle 10). Somit gelang die Herstellung der polymeren Tetramethylguanidincarbonat-Analoga ausschließlich über die Syntheseroute B (direkter Ionen-

²⁵ C.E. Harland, *Ion Exchange Theory and Practice*, Royal Society of Chemistry, 1994, page 105

austausch). Die Austauschrate für das Hydrogencarbonat sollte durch eine Umstellung von der statischen auf eine dynamische Versuchsdurchführung verbessert werden können.

Die Bestimmung der Löslichkeit in Methanol ergab, dass das PG besser löslich ist als das PBG (Tabelle 10). Dies bringt Vorteile für die Verarbeitung, weil mit höheren Konzentrationen gearbeitet werden kann.

Tabelle 10: Chloridgehalte der Poly(bi)guanidine, Anteil der mittels IT getauschten Chlorid-Ionen (Cl⁻) und ihre Löslichkeit in Methanol.

| Polymer | Form | Chlorid [m-%] | Austausch Cl ⁻ [mol-%] | Löslichkeit [g/100g Methanol] |
|------------|-------------------------------|------------------|--------------------------------------|----------------------------------|
| PG | Cl ⁻ | 17,4 | 0,0 | n.b. |
| PBG | Cl ⁻ | 18,2 | 0,0 | n.b. |
| PG | OH ⁻ | 0,3 | 98,3 | nicht löslich |
| PBG | OH ⁻ | 0,2 | 98,9 | nicht löslich |
| PG | HCO ₃ ⁻ | 2,9 | 83,0 | 2,0 |
| PBG | HCO ₃ ⁻ | 2,6 | 85,7 | < 0,7 |

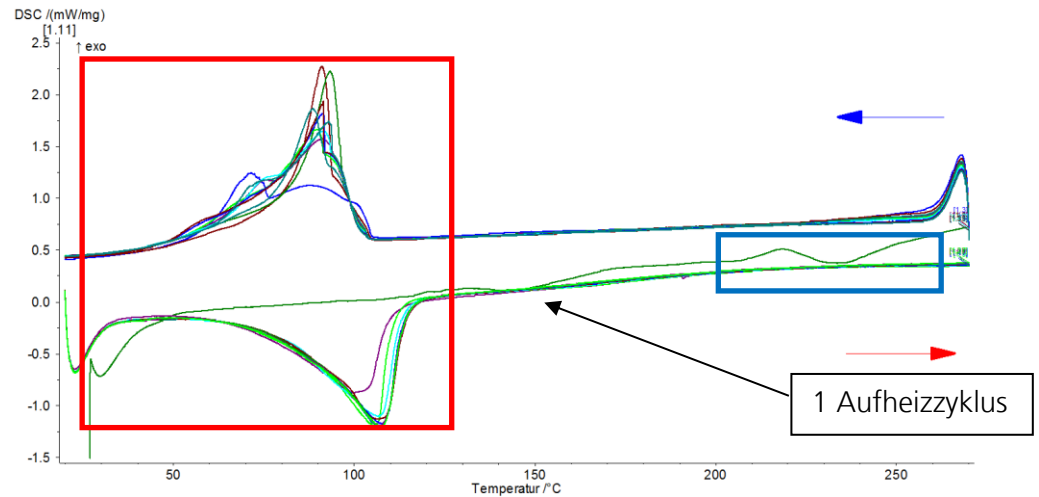
5.2.2 Charakterisierung der Polymer-Carbonate

Für die thermische Charakterisierung der Polymer-Carbonate wurden die Bedingungen des DSC-Messprogramms von TMG-C-III übernommen. Die Substanzen wurden in HD-Tiegeln mit einer Heizrate von 5 K/min im Temperaturbereich von 25 bis 270°C in mehreren Zyklen aufgeheizt und abgekühlt.

DSC-Messungen von PBG-Carbonat

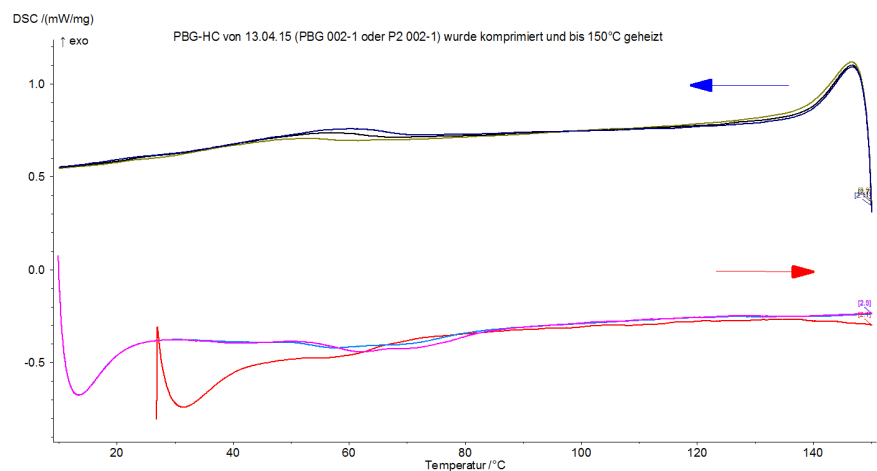
Die 11 aufeinanderfolgenden Aufheiz-/ Abkühlzyklen von PBG-Carbonat zeigen thermische Effekte im Bereich von 50 bis 150°C, wobei sich die Peakflächen im Verlauf der Messungen um 12% (exotherme Seite) bzw. 26% (endotherme Seite) vergrößern (vergl. Abbildung 37). Hierbei steigen die Enthalpiewerte in den Aufheizphasen von 277,4 im 2. Zyklus bis auf 349,2 J/g im 11. Zyklus und von 317,1 J/g in der 2. Abkühlphase bis auf 355,4 J/g in der 11. Abkühlphase.

Abbildung 37: 11
DSC-Zyklen von PBG-Carbonat. Messungen wurden mit dem DSC 204 F1 Phoenix Fa. Netzsch in vergoldeten HD-Tiegel und einer Heizrate von 5 K/min durchgeführt. Einzelne Grüne Linie: die 1. Aufheizphase, der grün-lila Messkurvenblock im unteren Teil des rot gekennzeichneten Bereiches: Aufheizphasen, der blau-grüne Messkurvenblock im oberen Bereich: Abkühlphasen.



Wie in Abbildung 37 zu sehen ist, findet die Reaktion vollständig im Bereich von etwa 25 bis 150°C statt (rote Markierung). Die Ausnahme bildet die erste Aufheizung, bei der kein enthalpischer Effekt in diesem Temperaturbereich zu beobachten war. Für die nächsten Messungen wurde deshalb der Messbereich auf 25 bis 150°C eingegrenzt. Abbildung 38 zeigt die DSC-Messungen von PGB-Carbonat im Bereich von 25 bis 150°C, bei der weder im 1. Zyklus noch während der zwei weiteren Zyklen signifikante thermische Effekte detektiert werden konnten. Somit scheint unter diesen Bedingungen keine Reaktion stattzufinden.

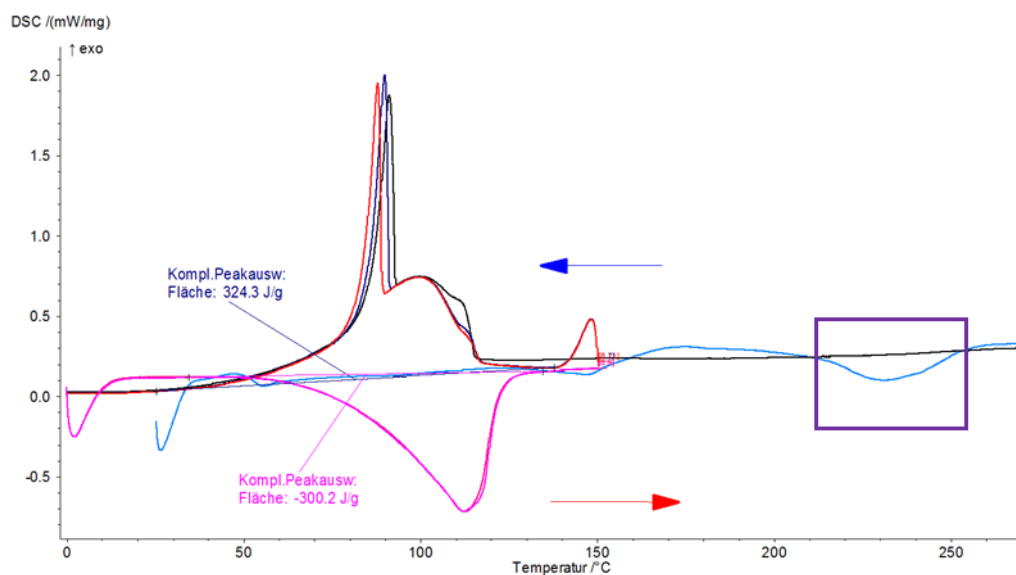
Abbildung 38: DSC-Messung von PGB-Carbonat im eingegrenzten Temperaturbereich von 20 bis 150°C (DSC 204 F1 Phoenix der Fa. Netzsch) im vergoldeten HD-Tiegel und einer Heizrate von 5 K/min. Lila-rote Messlinienblock: Aufheizphasen. Grün-schwarzer Messlinienblock: Abkühlphasen.



Bei der genaueren Betrachtung der 1. Aufheizphase (blau markiert in Abbildung 37) fällt ein Bereich zwischen 200 und 260°C auf, wo ein signifikanter endothermer Effekt auftritt, der offensichtlich für den Reaktionsablauf eine wesentliche Rolle spielt. Zur Überprüfung dieser Annahme wurde das DSC-Messprogramm angepasst und bestand aus einem ersten Aufheiz-/Abkühlzyklus von 25 bis 280°C mit nachfolgenden Zyklen bis 150°C.

In Abbildung 39 ist der endotherme Effekt im Bereich zwischen 210 und 260°C während der 1. Aufheizung (lila markiert) gut erkennbar und die nachfolgenden Zyklen im Bereich bis 150°C zeigen einen reproduzierbaren, reversiblen Verlauf der thermischen Effekte. Enthalpien von 324,3 J/g in den Abkühl- bzw. 300,2 J/g in den Aufheizphasen wurden bestimmt und die Notwendigkeit einer ersten Aufheizung über eine Temperatur von 270°C hinaus konnte bestätigt werden.

Abbildung 39: Ergebnisse des angepassten DSC-Messprogramms für PBG-Carbonat (DSC 204 F1 Phoenix der Fa. Netzsch) im vergoldeten HD-Tiegel und einer Heizrate von 5 K/min. Einzelne blaue Linie: 1. Aufheizung. Lila-rote Messlinienblock: Aufheizphasen. Rot-schwarzer Messlinienblock: Abkühlphasen.



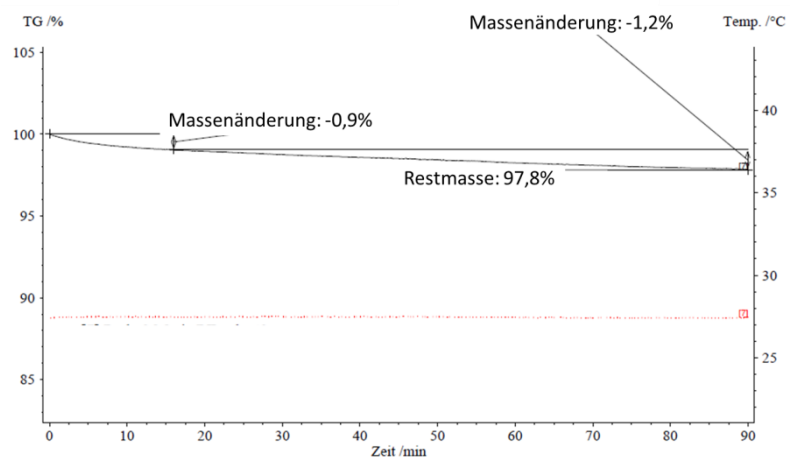
Es wird vermutet, dass bei der ersten Aufheizung im Bereich zwischen 210 und 250°C eine Aktivierung des PBG-Carbonats stattfindet, die die reversible Reaktion in den nachfolgenden Zyklen im Temperaturbereich von 25 bis 150°C erst ermöglicht. Die DSC-Messungen mit unterschiedlichen Probeneinwaagen an PBG-Carbonat zeigen die gleiche Tendenz wie die Messungen des Produkts: die Reaktionsenthalpie sinkt mit steigender Probenmasse. In Tabelle 11 sind die Messwerte für die Enthalpie und für das Peakmaximum aufgelistet. Eine 10-fache Erhöhung der Probenmasse verursacht der Reaktionsenthalpie um ca. 50% und eine Verschiebung des Reaktionspeaks von 80 auf 130°C bzw. von 70 auf 120°C.

Tabelle 11: Messwerte für die Enthalpie und Temperaturen am Peak-Maximum.

| Probe | ΔH , [J/g] Heizen | ΔH , [J/g] Kühlen | Peak endo, [°C] | Peak exo, [°C] |
|--------|------------------------------|------------------------------|--------------------|-------------------|
| 0,9 mg | 299,8 | 313,3 | 80 | 70 |
| 3,5 mg | 300,2 | 324,3 | 112,0 | 98 |
| 9,5 mg | 171,5 | 164,0 | 130,0 | 120 |

TG-Messungen von PBG-Carbonat bei Raumtemperatur zeigen eine gute thermische Stabilität (Abbildung 40); insgesamt sind die Massenverluste geringer als bei den TG-Messungen von TMG-C-III. In den ersten 20 Minuten verringerte sich die Masse von PBG-Carbonat um 0,9%. Während der nachfolgenden 70 Minuten betrug der Massenverlust 1,2%.

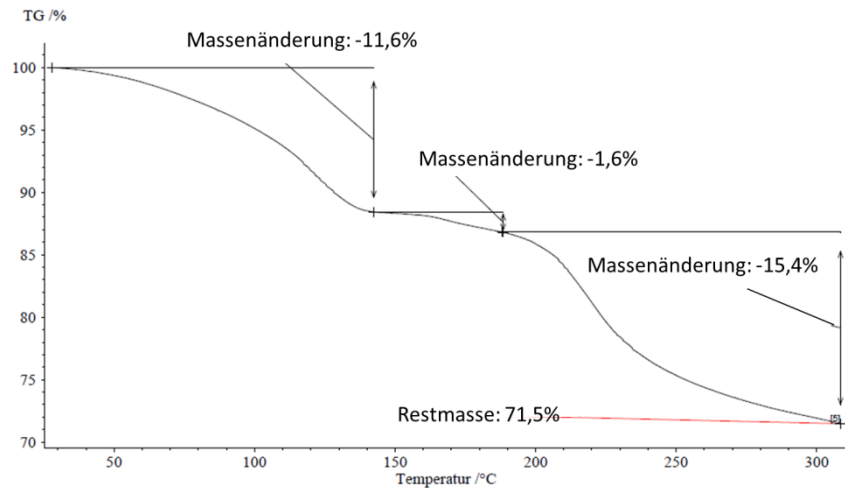
Abbildung 40: TG-Messung von PBG-Carbonat bei Raumtemperatur mit TG F209 Iris der Fa. Netzsch



Eine dynamische TG-Messung von PBG-Carbonat wurde mit einer Heizrate von 10 K/min im Temperaturbereich bis 300°C durchgeführt (Abbildung 41).

In Abbildung 41 ist ein dreistufiger Massenverlust zu sehen. In der ersten Stufe reduziert sich die Masse bis zu einer Temperatur von 140°C um 11,6%. Diese Massenreduzierung kann auf den Verlust der flüchtigen Komponenten H₂O und CO₂ zurückgeführt werden. Die anschließende zweite Stufe beginnt bei einer Temperatur von ca. 160°C und endet bei ca. 190°C. Der Massenverlust in der zweiten Stufe beträgt 1,6%. Von 190 bis ca. 308°C ist eine dritte Stufe zu erkennen, die einen Massenverlust von 15,4% verursacht. Die letzte Stufe kann durch eine Zersetzung der polymeren Substanz erklärt werden.

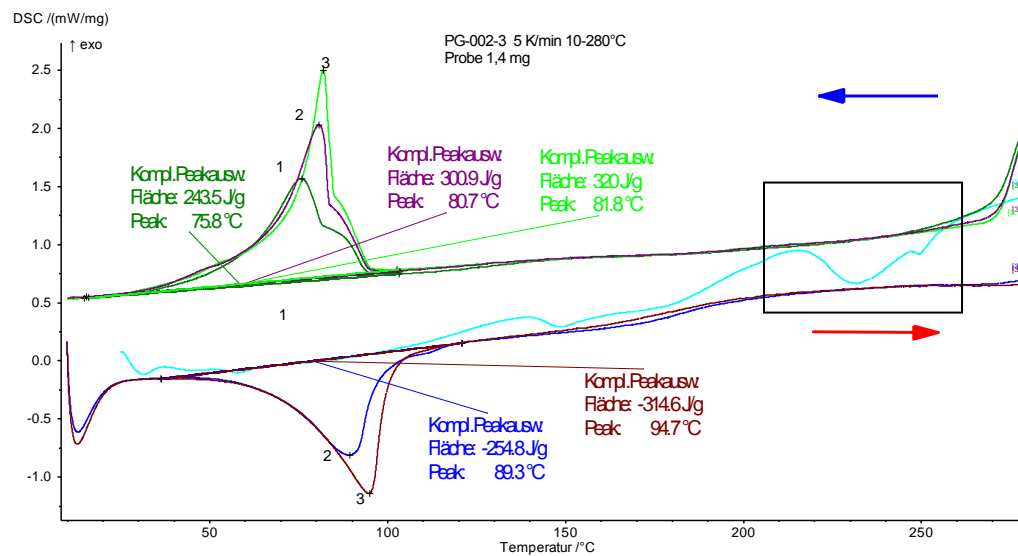
Abbildung 41: TG-Messung von PBG-Carbonat mit 10 K/min mit TG F209 Iris der Fa. Netzsch.



DSC-Messungen von PG-Carbonat

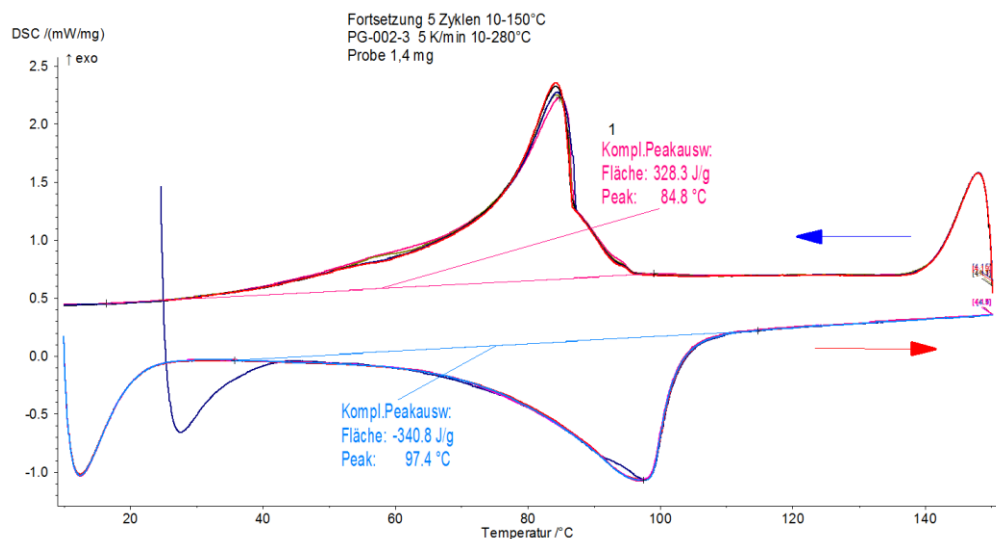
Für die Charakterisierung von PG-Carbonat mittels DSC wurde das gleiche Messprogramm wie für TMG-C-III und PBG-Carbonat genutzt. Die Probe wurde in einem Hochdruck-Tiegel mit einer Heizrate von 5 K/min im Temperaturbereich von 25 bis 270°C in drei Zyklen aufgeheizt und abgekühlt.

Abbildung 42: DSC-Messung von PG-Carbonat im Temperaturbereich von 25 bis 270°C mit einer Heizrate von 5 K/min (DSC 204 F1 Phoenix der Fa. Netzsch). Der blau-braune Messlinienblock: Aufheizphasen, der grün-lila Messlinienblock: Abkühlphasen.



In Abbildung 42 kann für das PG-Carbonat ein vergleichbarer Reaktionsablauf wie für das PBG-Carbonat beobachtet werden. Bei der ersten Aufheizung ist ein einmaliger endothermer Effekt zwischen 220 und 260°C deutlich erkennbar, während bei den nachfolgenden Zyklen thermische Effekte im Temperaturbereich zwischen 30 und 120°C zu verzeichnen sind. In diesen Aufheizzyklen wurde ein Anstieg des endothermen Effekts von 254,8 auf 314,6 J/g gemessen. Die Abkühlphasen zeigen einen exothermen Effekt, der im Verlauf der Zyklen von 243,5 bis auf 320,0 J/g anstieg. Es lässt sich feststellen, dass auch das PG-Carbonat zunächst auf eine höhere Temperatur (270°C) aufgeheizt werden muss, bevor thermische Effekte gemessen werden können. Dies wurde durch eine weitere Messung bestätigt, bei der eine Probe des PG-Carbonats einmalig auf 280°C aufgeheizt wurde und anschließend in 5 Zyklen stabile reversible Effekte im Bereich von 25 bis 120°C zeigte. Die spezifische Enthalpie betrug während der Aufheizphasen 340,8 J/g bzw. 328,3 J/g während der Abkühlphasen.

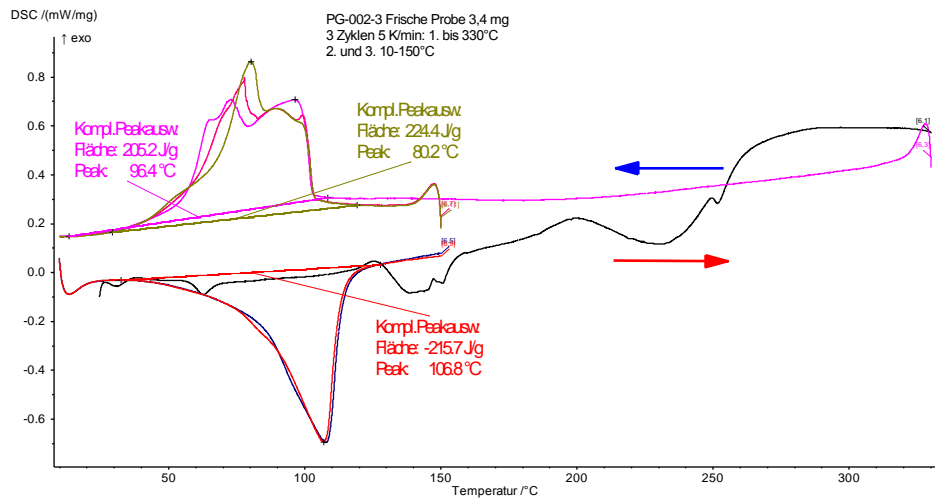
Abbildung 43: DSC-Messung von PG-Carbonat im Bereich von 25 und 150°C mit einer Heizrate von 5 K/min (DSC 204 F1 Phoenix der Fa. Netzsch). 1. Aufheizung bis 280°C ist nicht dargestellt. Blauer Messlinienblock: Aufheizphasen; pink-roter Messlinienblock: Abkühlphasen.



Für das PG-Carbonat wurde eine weitere Anpassung des DSC-Temperaturprogramms vorgenommen, um zu prüfen, ob eine einmalige Aufheizung über eine Temperatur von 280°C hinaus einen Einfluss auf die thermischen Effekte hatte. Die Probe wurde bis auf 330°C aufgeheizt, was eine Reduzierung der enthalpischen Effekte in den späteren Abkühl-/Aufheizzyklen zur Folge hatte: die betrug 215,7 J/g in den Aufheizzyklen bzw. 224,4 J/g in den Abkühlphasen (vergl. Abbildung 44). Die Enthalpieabnahme beträgt 40% im Vergleich mit den vorigen Messungen, bei denen das PG-Carbonat einmalig auf 280°C aufgeheizt wurde. Eine naheliegende Erklärung ist die teilweise

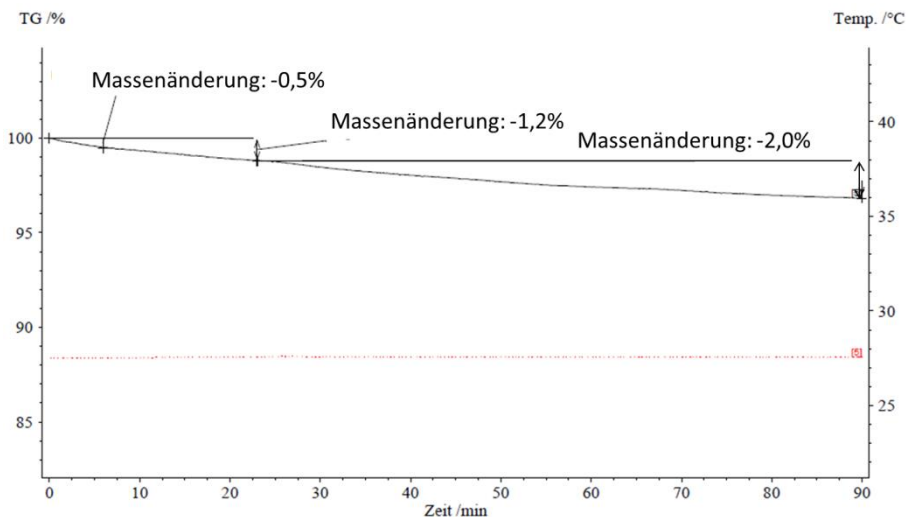
thermische Degradation der Hauptkette des Polymers. Insgesamt konnte das DSC-Messprogramm für die Produkte PBG-Carbonat und PG-Carbonat optimiert werden: eine einmalige Aktivierung von PBG-Carbonat und PG-Carbonat bei maximal 270°C und anschließende Messzyklen bis 150°C.

Abbildung 44: DSC-Messung von PG-Carbonat im Bereich bis 330°C mit einer Heizrate von 5 K/min (DSC 204 F1 Phoenix der Fa. Netzsch). Schwarze Linie: 1. Aufheizung; rote Linie: 2. Aufheizung. Pink-grüner Messlinienblock: Abkühlphasen.



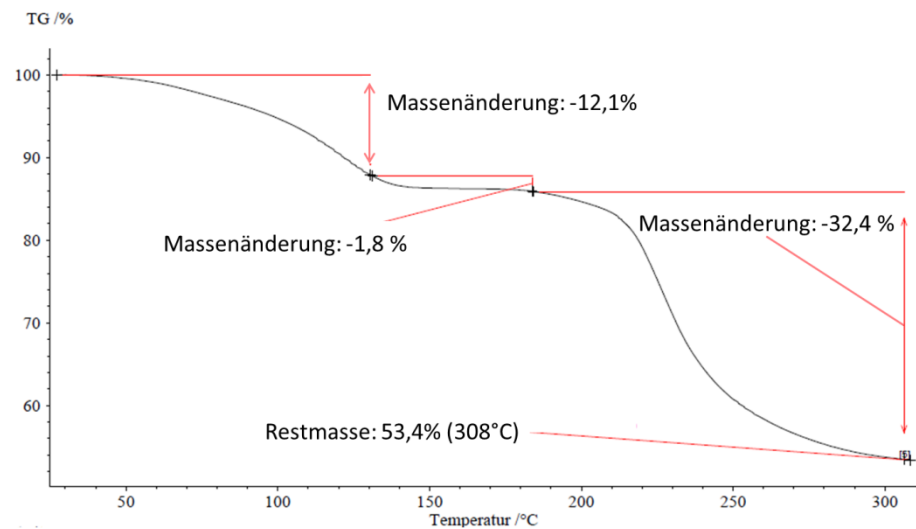
Die TG-Messungen von PG-Carbonat bei Raumtemperatur zeigen eine gute thermische Stabilität (siehe Abbildung 45). Der Massenverlust beträgt innerhalb von 90 min 2,0%.

Abbildung 45: TG-Messung von PG-Carbonat bei Raumtemperatur mit TG F209 Iris der Fa. Netzsch.



Eine dynamische TG-Messung im Temperaturbereich bis 300°C mit einer Heizrate von 10 K/min zeigt wie das PBG-Carbonat einen dreistufigen Verlauf (Abbildung 46). Die erste Stufe endet bei 130°C und verursacht einen Massenverlust von 12,1%. Zwischen 130 und 180°C verläuft die zweite Stufe, wobei hier nur ein 1,8%iger Massenverlust auftritt. Die dritte Stufe zwischen 180 und ca. 300°C weist wieder einen deutlich höheren Massenverlust von 32,4% auf.

Abbildung 46: TG-Messung von PG-Carbonat bis 300°C und bei 10 K/min mit TG F209 Iris der Fa. Netzsch.



Die dreistufige Massenänderung von PBG-Carbonat lässt sich analog zu den Messergebnissen von PG-Carbonat durch den Verlust der flüchtigen Komponenten H_2O und CO_2 bis ca. 150°C und anschließende Zersetzung der Hauptkette des Polymers ab 190°C erklären.

Die drei Produkte TMG-C-III, PBG-Carbonat und PG-Carbonat zeigen eine gute thermische Stabilität und Reproduzierbarkeit während der DSC-Messungen im abgeschlossenen Tiegel. Der Vorteil von PBG-Carbonat und PG-Carbonat ist die bessere Stabilität in normaler Laboratmosphäre im Vergleich zu TMG-C. Ebenso wurde deutlich, dass PBG-Carbonat und PG-Carbonat in einem ersten Aufheisschritt (Endtemperatur: max. 280°C) aktiviert werden müssen, damit die gewünschten thermischen Effekte beobachtet werden können. In Tabelle 12 sind die Mittelwerte für die spezifische Enthalpie und der korrespondierende Temperaturbereich für alle drei Produkte aufgeführt.

Tabelle 12: Vergleich der DSC-Ergebnisse TMG-C-III, PBG-Carbonat und PG-Carbonat

| | ΔH , [J/g] (max) Mittelwert endo/exo | Temperaturbereich enthalpischer Effekten bei max. ΔH |
|--------------|---|---|
| TMG-C | 756 | 40-220°C |
| PBG-Carbonat | 335 | 20-120°C |
| PG-Carbonat | 350 | 25-130°C |

Abschließend lassen sich die wichtigsten Erkenntnisse zur Synthese und Charakterisierung von TMG-C-III, PBG-Carbonat und PG-Carbonat wie folgt zusammenfassen:

- Mittels Ionentausch ist es möglich, PG-Carbonat und PGB-Carbonat erfolgreich im präparativen Maßstab aus den kommerziell erhältlichen Hydrochlorid-Formen herzustellen.
- Im abgeschlossenen Tiegel zeigen PG-Carbonat und PGB-Carbonat genauso wie TMG-C-III reproduzierbare exotherme und endotherme Effekte, wobei die Effekte in einem kleineren Temperaturbereich (ca. 20 bis max. 130°C) auftreten als bei TMG-C-III und schwächer ausgeprägt sind.
- Wie für TMG-C-III wird eine erste Aufheizphase benötigt, um PG-Carbonat und PGB-Carbonat zu aktivieren, d.h. stabile exotherme und endotherme Effekte zu erzielen.
- PG-Carbonat und PGB-Carbonat sind deutlich unempfindlicher gegen Zersetzung in normaler Laboratmosphäre als TMG-C-III, was die Handhabung und Weiterverarbeitung (Zusatz von Wärmeleitpartikeln usw.) erleichtert.

5.2.3 Langzeitstabilität von PBG-Carbonat und PG-Carbonat

Zur Überprüfung der Leistungsfähigkeit von PBG-Carbonat und PG-Carbonat über zahlreiche Speicherzyklen wurden mit diesen Materialien ebenso wie mit dem TMG-C-III jeweils dreißig DSC-Messungen durchgeführt. Abbildung 47 zeigt die DSC-Messungen von PBG-Carbonat. Während der Aufheizzyklen verschieben sich die Peak-Temperaturen der endothermen Peaks um ca. 5 K, was mit einer Reduktion der Enthalpiewerte von -337 J/g auf -310 J/g einhergeht. Die Abkühlzyklen zeigen eine Verringerung der exothermen Peaks von 314 J/g im ersten Messzyklus auf 277 J/g im letzten Messzyklus. Gleichzeitig wird eine deutliche Änderung der Peakform im Verlauf der Messzyklen beobachtet. Diese betrifft im Wesentlichen den endothermen Peak bei Temperaturen unterhalb

von 100°C, der sich mit zunehmender Anzahl an Wiederholungen zu niedrigeren Temperaturen verschiebt und weniger stark ausgeprägt ist.

Abbildung 47: 30 DSC-Messzyklen von PBG-Carbonat im HD-Tiegel mit einer Heizrate von 5 K/min im Temperaturbereich zwischen 20 und 270°C (DSC 204 F1 Phoenix der Fa. Netzsch).

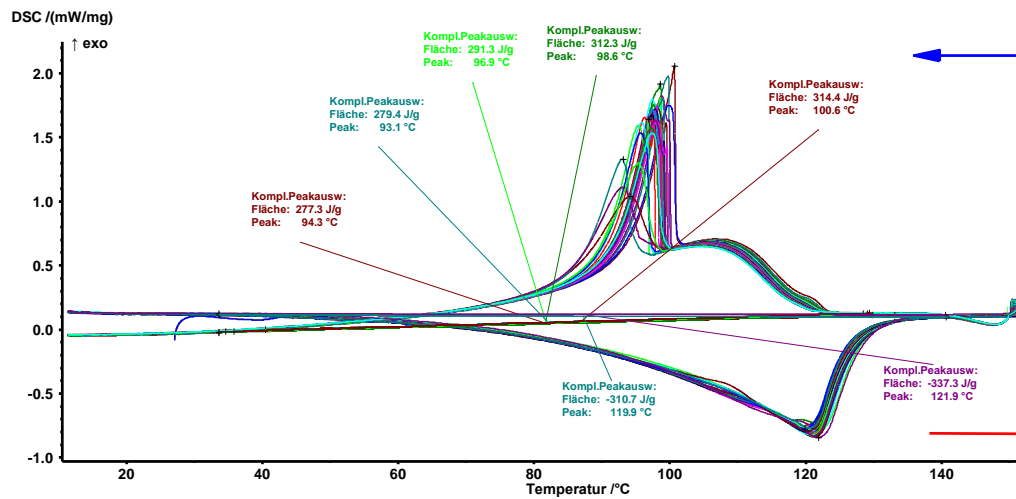
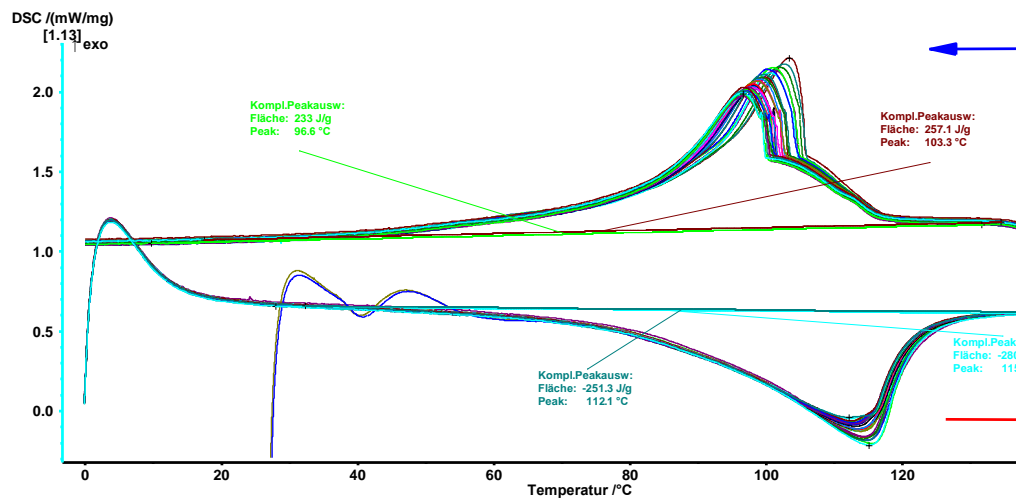


Abbildung 48: 30 DSC-Messzyklen von PG-Carbonat im HD-Tiegel mit einer Heizrate von 5 K/min im Temperaturbereich zwischen 20 und 270°C (DSC 204 F1 Phoenix der Fa. Netzsch).



In Abbildung 48 sind die dreißig DSC-Zyklen des PG-Carbonats dargestellt. Während der Messzyklen sinken die Enthalpien des PG-Carbonats von -280 auf -250 J/g (endotherm) bzw. von 257 auf 233 J/g (exotherm). Auffällig ist, dass

aufgrund der Lagerung die mittlere Enthalpie²⁶ des PG-Carbonats von 350 J/g auf aktuell 268 J/g gesunken ist. Dies ist ein Hinweis auf die Degradation des PG-Carbonats während der Lagerung. Ein möglicher Grund für die Degradation ist die Aufnahme von Feuchtigkeit durch das PG-Carbonat, die zur Hydrolyse der Polymerkette führt bzw. die Freisetzung des gebundenen Kohlendioxids befördert.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Enthalpien sowohl von PBG-Carbonat als auch von PG-Carbonat durch die thermische Belastung während der Durchführung mehrerer Speicherzyklen in moderatem Maße sinken. Da die DSC-Messungen in gasdichten HD-Tiegeln durchgeführt wurden, ist der Rückgang der Enthalpiewerte wahrscheinlich auf eine thermische Zersetzung der jeweiligen Polymerkette zurückzuführen. Zusätzlich wurde durch die aktuellen DSC-Messungen festgestellt, dass das PG-Carbonat weniger lagerstabil ist als das PBG-Carbonat und eine längere Lagerung des PG-Carbonats zu einer deutlichen Reduzierung der Enthalpiewerte führt. Von den beiden entwickelten polymeren Guanidin-Derivaten ist somit das PGB-Carbonat, auch in Kombination mit Wärmeleitpartikel, das aussichtsreicherer Speicher material.

6 Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit der untersuchten Reaktionssysteme

Zur Verbesserung der Wärmeleiteigenschaften der vergleichsweise schlecht wärmeleitenden organischen Verbindungen standen drei Carbon-Black-Sorten (Ruß), ein expandiertes Graphit (eG) sowie zwei Sorten Bornitrid (BN1 bzw. BN2) als Zuschlagstoffe zur Verfügung. Die wichtigsten Kenndaten wurden, soweit möglich, aus Datenblättern der Herstellerfirmen entnommen und sind in Tabelle 13 aufgeführt. Anhand der Teilchengröße ist zu erkennen, dass alle Zuschlagstoffe feine Pulver sind. Große Unterschiede bestehen bei der spezifischen Oberfläche der Materialien. BP 2000 und ENSACO 350G sind poröse Materialien, deren große innere spezifische Oberflächen auf Mikro- und Mesoporenstrukturen zurückzuführen sind. Solche Materialien sind grundsätzlich in der Lage, vergleichsweise große Mengen an organischen Stoffen zu absorbieren und im Porensystem zurückzuhalten.

²⁶ Mittelwert aus den gemessenen endo- und exothermen Enthalpiewerten.

Tabelle 13: Kenndaten der verwendeten Zuschlagsstoffe

| Bezeichnung | BP 2000 (Ruß1) | ENSACO 250G (Ruß2) | ENSACO 350G (Ruß3) | C-Therm 001 (eG) | HeBoFill 410 (BN1) | BORONID 009 (BN2) |
|--------------------------------------|----------------|--------------------|--------------------|------------------|--------------------|-------------------|
| Hersteller | Cabot | Imerys | Imerys | Imerys | Henze | ESK Ceramics |
| Teilchengröße [µm] | 0,03 | 0,04 | k. A. | k. A. | <1 | 20-30 |
| Spez. Oberfläche [m ² /g] | >1000 | 80 | 700 | 25 | 20 | <7 |

Beschichtungsversuche

Ruß- bzw. Graphit-Partikel (Ruß BP 2000 bzw. das expandierte Graphit C-Therm 001) wurden mit PG-Carbonat, PBG-Carbonat bzw. TMG-C beschichtet. Die Basis liefert eine in der Literatur beschriebene Beschichtungstechnik²⁷. Zum Beschichten wurden jeweils BP 2000 bzw. C-Therm 001 bei Raumtemperatur in Methanol suspendiert, die entsprechenden Lösungen von PG-Carbonat, PBG-Carbonat bzw. TMG-C zugetropft und 60 min nachgerührt. Das Methanol wurde am Rotationsverdampfer bei 40 °C abdestilliert und der Rückstand unter Vakuum (< 0,01 mbar) nachgetrocknet. Tabelle 14 gibt einen Überblick über die durchgeführten Beschichtungen.

Tabelle 14: Verwendete Mengen für die beschichteten Partikel.

| Bezeichnung | Methanol (Eduktlsg.) | C-Therm 001 (eG) | BP 2000 (Ruß) | Methanol (Partikelsuspension) |
|-------------------|----------------------|------------------|---------------|-------------------------------|
| | [ml] | [g] | [g] | [ml] |
| PG-Carbonat-Ruß1 | 50 | - | 0,1000 | 30 |
| PBG-Carbonat-Ruß1 | 100 | - | 0,1094 | 30 |
| PG-Carbonat-eG | 50 | 0,1517 | - | 30 |
| PBG-Carbonat-eG | 100 | 0,1235 | - | 30 |
| TMG-C-III-eG | 35 | 0,0962 | - | 30 |

²⁷ Goepfert et al.: Nanostructured silica as a support for regenerable high-capacity organoamine-based CO₂ sorbents, Energy Environ. Sci., 2010, 3, 1949–1960

Mischungen mit wärmeleitfähigkeitssteigernden Zuschlagstoffen

Zusätzlich zu den beschriebenen Beschichtungsversuchen, wurden weiterhin die Produkte TMG-C-III und PG-Carbonat und PGB-Carbonat mechanisch mit verschiedenen wärmeleitfähigkeitssteigernden Zuschlagstoffen gemischt. Einen Überblick über diese Versuchreihe liefert Tabelle 15. Aufbauend auf den Versuchsergebnissen mit TMG-C-III wurde bei den polymeren Carbonate lediglich expandierter Graphit als Zuschlagstoff in unterschiedlichen Konzentrationen eingesetzt.

Tabelle 15: Mechanische Mischung thermochemischer Speichermaterialien mit wärmeleitenden Zuschlagstoffen

| Thermochemisches Speichermaterial | Zuschlagstoff | Masse Zusatzstoff [%] |
|-----------------------------------|---------------|-----------------------|
| TMG-C-III | RuB2 | 50 |
| TMG-C-III | C-Therm 001 | 50 |
| TMG-C-III | HeBoFill 410 | 50 |
| TMG-C-III | BORONID 009 | 50 |
| PG-Carbonat | C-Therm 001 | 10 - 50 |
| PBG-Carbonat | C-Therm 001 | 10 - 50 |

6.1.1 Charakterisierung der beschichteten Partikel mittels DSC

Es wurden jeweils drei Messzyklen im Bereich von 25 bis 270°C mit einer Heizrate von 5 K/min in einem Hochdruck-Tiegel durchgeführt. Die Messungen ergaben für die beschichteten Proben PBG-Carbonat-Industrieruß1, PBG-Carbonat-eG und PG-Carbonat-Industrieruß1 keine signifikanten thermischen Effekte und werden hier nicht dargestellt.

Lediglich die Messung der Probe PG-Carbonat-eG zeigt deutliche endotherme und exotherme Peaks im Temperaturbereich von etwa 25 bis 120°C (Abbildung 49). Die rote Linie spiegelt die erste Aufheizung wider, die schwarze Linie und olivgrüne Linie zeigen die endothermen Effekte in den weiteren Aufheizphasen. Die exothermen Effekte in der ersten, zweiten bzw. dritten Abkühlphase werden durch eine orangefarbene, eine blaue bzw. durch eine pinkfarbene Messkurve dargestellt.

Abbildung 49: DSC-Messung von PG-Carbonat-eG im vergoldeten HD-Tiegel mit einer Heizrate von 5 K/min (DSC 204 F1 Phoenix der Fa. Netzsch). Einzelne rote Linie: 1. Aufheizung. Grün-schwarzer Messlinienblock: Aufheizphasen; rot-blau-pinkfarbener Messlinienblock: Abkühlphasen.

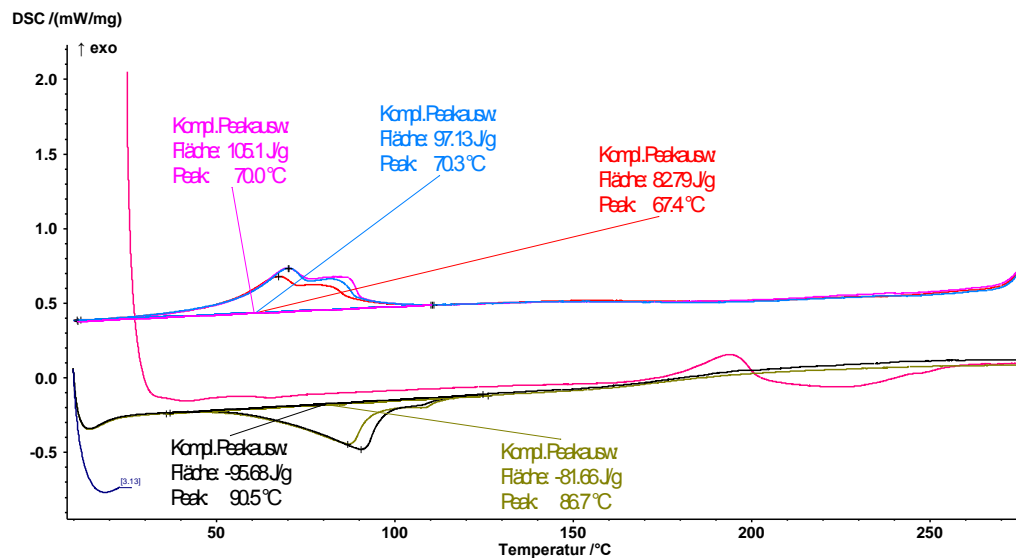
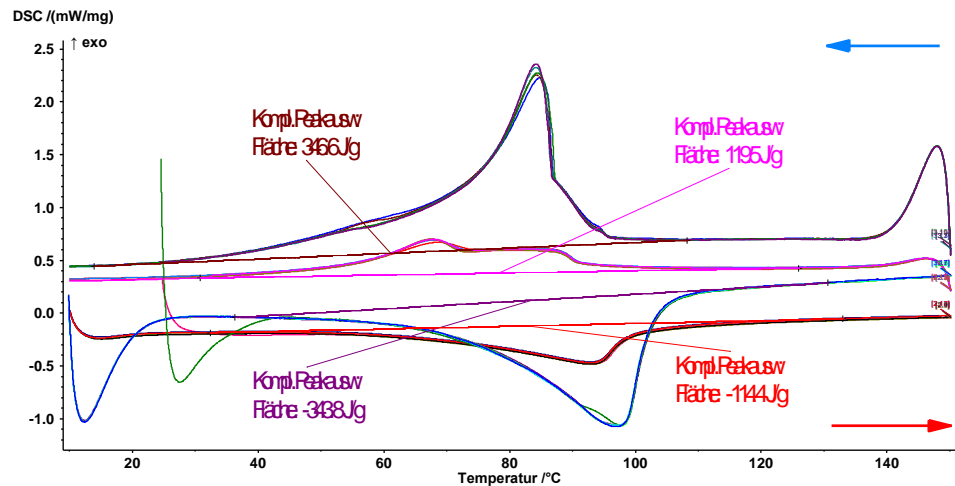


Abbildung 49 zeigt, dass das PG-Carbonat-eG im gleichen Temperaturbereich (30 bis 130°C) wie das reine PG-Carbonat endotherme und exotherme Peaks aufweist. Ebenso wie beim reinen PG-Carbonat ist beim ersten Aufheizen ein endothermer Effekt zwischen 200 und 260°C zu sehen. Auch hier ist das Aufheizen auf bis 270°C notwendig, damit in den nachfolgenden Zyklen enthalpische Effekte beobachtet werden können.

Anschließend wurde eine weitere Probe von PG-Carbonat-eG gemessen und mit reinem PG-Carbonat verglichen. Abbildung 50 zeigt einen Vergleich der ersten fünf Messzyklen von reinem PG-Carbonat und PG-Carbonat-eG im Temperaturbereich von 20 bis 150°C. Der blaue Linienblock zeigt die endothermen Effekte (Enthalpie: 343,8 J/g) für reines PG-Carbonat; der rote Linienblock repräsentiert die endothermen Peaks von PG-Carbonat-eG, deren quantitative Analyse eine Enthalpie von 114,4 J/g ergab. Aus der Auswertung der exothermen Peaks (brauner Linienblock) resultierte eine Enthalpie von 346,6 J/g für reines PG-Carbonat und eine Enthalpie von 119,5 J/g (pinkfarbener Linienblock) für PG-Carbonat-eG. Es ist gut zu erkennen, dass sich die maximal erzielbaren endothermen und exothermen Effekte des PG-Carbonats auf ca. 1/3 durch die Anwesenheit des expandierten Graphits reduzieren.

Abbildung 50: Vergleich der DSC-Ergebnisse von PG-Carbonat und PG-Carbonat-eG. Gemessen im vergoldeten HD-Tiegel mit einer Heizrate von 5 K/min (DSC 204 F1 Phoenix der Fa. Netzsch). Blauer Messlinienblock: Aufheizphasen von PG-Carbonat; roter Messlinienblock: Aufheizphasen von PG-Carbonat-eG. Blau-brauner Messlinienblock: Abkühlphasen von PG-Carbonat; lilafarbener Messlinienblock: Abkühlphasen von PG-Carbonat-eG.



Die DSC-Messungen mit dem TMG-C-III beschichteten expandierten Graphit (TMG-C-III-eG) ergaben keinerlei thermische Effekte. Die Vermutung liegt nahe, dass aufgrund der vergleichsweise hohen Temperatur von 40°C während des Beschichtungsvorgangs das TMG-C-III vollständig verdampfte.

6.1.2 Charakterisierung der Mischungen aus TMG-C-III und den Zuschlagstoffen

Für die DSC-Messungen wurde das Messprogramm übernommen, das für das TMG-C-III entwickelt wurde. Für die Mischung aus TMG-C-III und ENSACO350G (TMG-C-III-Ruß3) konnten keine exothermen und endothermen Peaks nachgewiesen werden.

Abbildung 51 bis Abbildung 54 zeigen jeweils die Ergebnisse die DSC-Messungen der restlichen Mischungen:

- TMG-C-III mit ENSACO 250G (TMG-C-III-Ruß2)
- TMG-C-III mit C-Therm 001 (TMG-C-III-eG)
- TMG-C-III mit HeBoFill 410 (TMG-C-III-BN1)
- TMG-C-III mit BORONID 009 (TMG-C-III-BN2)

Abbildung 51: DSC-Messung von TMG-C-III-RuB2 im vergoldeten HD-Tiegel und 5K/min (DSC 204 F1 Phoenix der Fa. Netzsch). Einzelne grüne Linie: 1. Aufheizung; lila Linie: 2. Aufheizung. Blaue und braune Linien: 1. bzw. 2. Abkühlung.

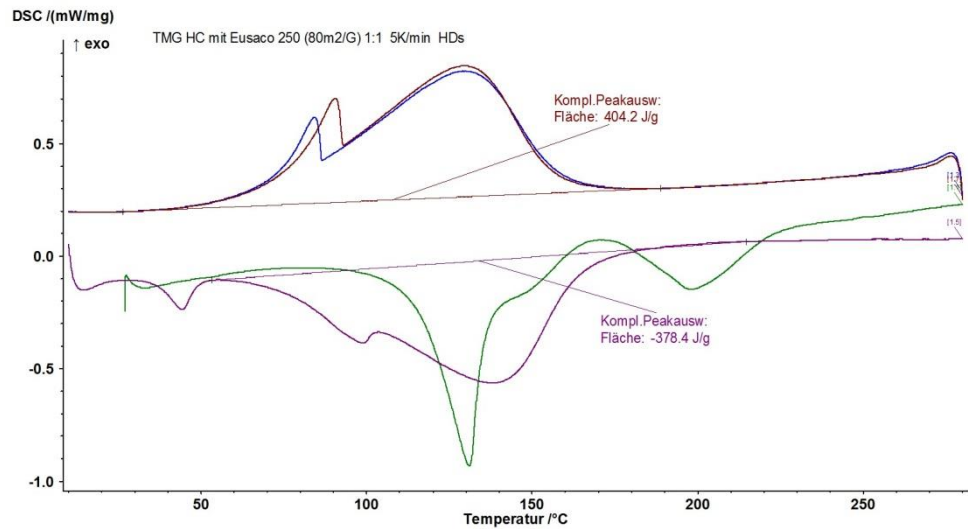


Abbildung 52: DSC-Messung von TMG-C-III-eG mit vergoldeten HD-Tiegel und 5K/min (DSC 204 F1 Phoenix der Fa. Netzsch). Grüne Linie: 1. Aufheizung. Lilafarbene Linie: 2. Aufheizung. Blaue bzw. braune Linie: 1. bzw. 2. Abkühlung.

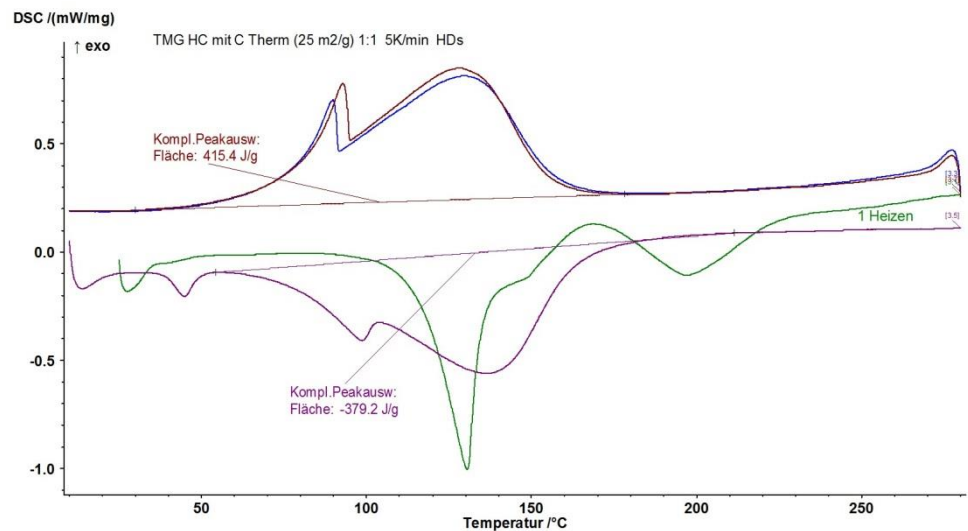


Abbildung 53: DSC-Messung von TMG-C-III-eG mit vergoldeten HD-Tiegel und 5K/min (DSC 204 F1 Phoenix der Fa. Netzsch). Grüne Linie: 1. Aufheizung, Lilafarbene Linie: 2. Aufheizung. Blaue bzw. braune Linie: 1. bzw. 2. Abkühlung.

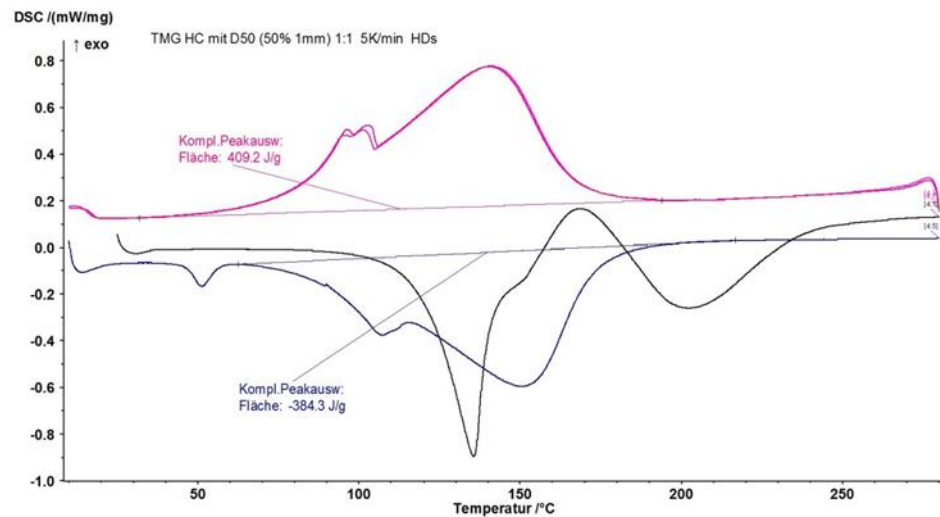
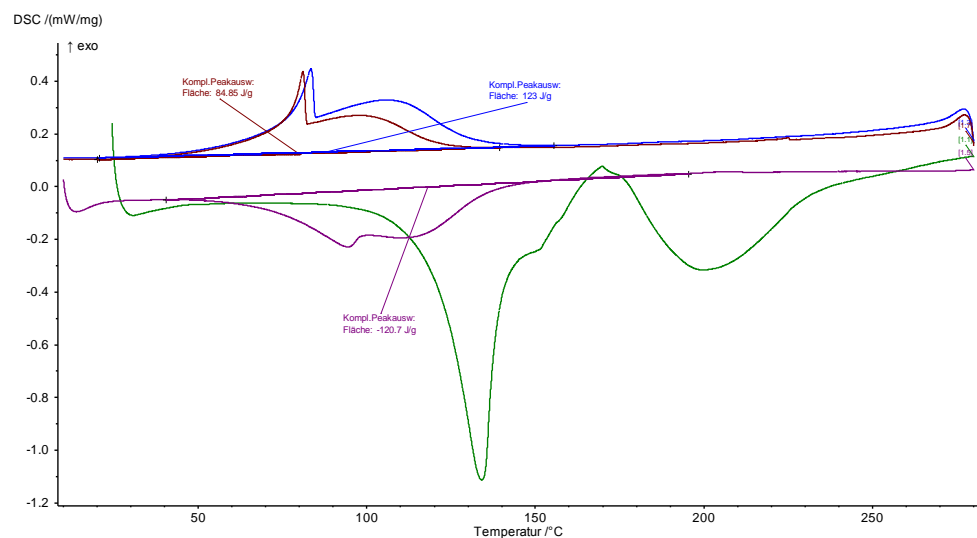


Abbildung 54: DSC-Messung von TMG-C-III-BN2 mit vergoldeten HD-Tiegel und 5K/min (DSC 204 F1 Phoenix der Fa. Netzsch). Grüne Linie: 1. Aufheizung; lilafarbene Linie: 2. Aufheizung. Blaue bzw. braune Linie: 1. und 2. Abkühlung



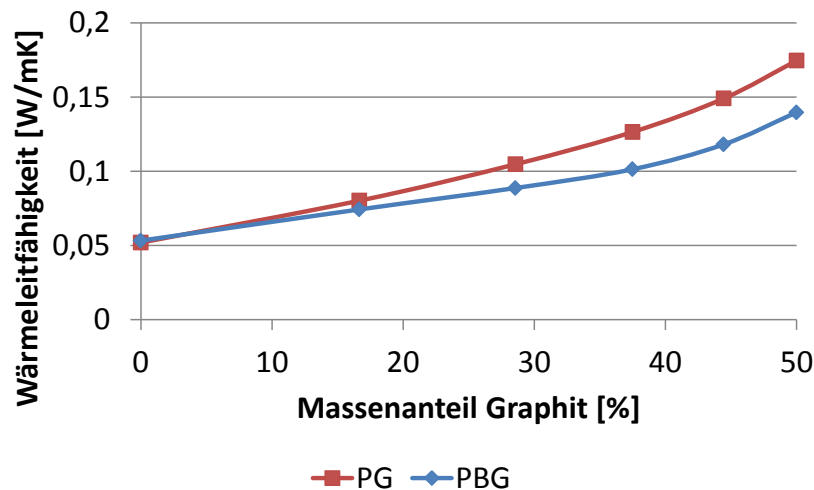
Für alle Mischungen, mit Ausnahme von TMG-C-III-BN2, konnten signifikante exotherme und endotherme Peaks im Temperaturbereich zwischen ca. 40 und 200°C gemessen werden. Die ermittelten Enthalpien der drei Mischungen liegen für die exotherme Seite zwischen ca. 404 und 415 J/g und für die endotherme Seite zwischen 378 und 384 J/g. Dies deutet auf eine direkt proportionale Beziehung zwischen dem Masseanteil von TMG-C-III in der jeweiligen Mischung und der gemessenen Enthalpie hin. Da alle Mischungen im Massenver-

hältnis von 1:1 gemischt wurden, bestehen die Mischungen zu jeweils 50% aus Zuschlagsstoff, der nicht zur Enthalpie beiträgt und in welchem das TMG-C-III quasi „verdünnt“ wird. Dies führt offensichtlich dazu, dass der maximal erzielbare Enthalpiebetrag des TMG-C-III von 800 J/g auch um ca. 50% reduziert wird. Die Mischung TMG-C-III-BN2 bildet in dieser Reihe eine Ausnahme, da hier die ermittelten Enthalpien stark reduziert sind (ca. 120 J/g).

6.1.3 Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von PG-Carbonat und PGB-Carbonat und deren Mischungen mit expandiertem Graphit

Die Wärmeleitfähigkeit von PG-Carbonat und PBG-Carbonat wurden mit dem HotDisk-Gerät gemessen zu 0,0519 W/mK bzw. 0,0532 W/mK bestimmt. Zur Steigerung der geringen Wärmeleitfähigkeiten wurden PG-Carbonat und PGB-Carbonat jeweils mechanisch mit expandiertem Graphit (C-Therm 001) gemischt. Der Massenanteil Graphit in den Mischungen wurde zwischen 10 und 50% variiert. C-Therm 001 weist als Reinstoff eine Wärmeleitfähigkeit von etwa 0,8 W/mK auf. Abbildung 55 zeigt die ermittelten Wärmeleitfähigkeiten (Mittelwerte aus fünf Versuchen) für die Materialmischungen bis zu einem Massenanteil von 50 % Graphit.

Abbildung 55: Wärmeleitfähigkeit von Mischungen aus C-Therm 001 mit PG-Carbonat bzw. PGB-Carbonat.



Mit steigendem Graphitanteil steigt die Wärmeleitfähigkeit der Mischungen, wobei ab einem Graphit-Massenanteil von 30% die Mischungen mit PG-Carbonat stets höhere Wärmeleitfähigkeiten aufweisen als die Mischungen mit PGB-Carbonat. Die maximal zu erreichenden Wärmeleitfähigkeiten betragen bei einem Graphit-Massenanteil von 50% für PG-Carbonat-Mischung etwa 0,17 W/mK bzw. für die PGB-Mischung ca. 0,14 W/mK.

Zum Abschluss werden die wichtigsten Ergebnisse kurz zusammengefasst:

- Zwei Herstellungsmethoden (Beschichten bzw. mechanisches Mischen) zur Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit von PG-Carbonat, PBG-Carbonat und TMG-C-III durch wärmeleitende Zuschlagsstoffe wurden getestet.
- Die Beschichtungsmethode ist grundsätzlich für das instabilere TMG-C-III nicht geeignet.
- 1:1-Mischungen von TMG-C-III mit verschiedenen Zuschlagsstoffen zeigen einen einfachen Zusammenhang zwischen TMG-C-III-Menge und den maximal erreichbaren enthalpischen Effekte
- Mischungen von PG-Carbonat und PBG-Carbonat mit expandiertem Graphit zeigen, dass die Wärmeleitfähigkeit spürbar gesteigert werden kann.

6.1.4 DSC-Messungen der mechanischen Mischungen von Wärmeleitpartikel mit PG-Carbonat bzw. PBG-Carbonat

Für die DSC-Messungen wurde das gleiche Messprogramm genutzt, das auch bei den Messungen von reinem PBG-Carbonat bzw. PG-Carbonat zum Einsatz kam. Es wurden jeweils drei Messzyklen mit einer Heizrate von 5 K/min in einem Hochdruck-Tiegel durchgeführt. Das erste Aufheizen fand im Temperaturbereich zwischen 27 bis 270°C statt. Wie die Messungen mit reinem PBG-Carbonat bzw. PG-Carbonat gezeigt hatten ist das Aufheizen der Materialien auf diese Endtemperatur notwendig, um diese zu aktivieren. Ohne diesen Schritt zeigen die Materialien keine reversiblen enthalpischen Effekte. Nach dem Aktivierungsschritt wurde der Messbereich für den zweiten und dritten Messzyklus auf 0 bis 150°C beschränkt, da nur in diesem Temperaturbereich die reversiblen enthalpischen Effekte auftreten. Alle Mischungen zeigten nach dem Aktivierungsschritt deutliche, reversible thermische Effekte.

Anhand von Abbildung 56, in der die DSC-Messung der Mischung aus Polybiguanidiniumcarbonat und dem Industrieruß ENSACO 250G (Kurzbezeichnung: PBG-Carbonat-Ruß) dargestellt ist, soll exemplarisch der typische Verlauf der DSC-Messungen der Mischungen erläutert werden. Die einzelne blaue Messkurve repräsentiert das thermische Verhalten von PBG-Carbonat-Industrieruß beim ersten Aufheizen auf 270°C. Es sind drei Peaks zu erkennen mit Peak-Temperaturen von ca. 50, 175 und 220°C. Bei den beiden nachfolgenden Messzyklen werden diese Peaks nicht mehr detektiert, sondern stattdessen wird ein endothermer Peak mit einer Peak-Temperatur von ca. 105°C bzw. ein exothermer Peak mit einer Peak-Temperatur von ca. 98°C beobachtet. Die berechneten Enthalpien betragen -204 J/g für den endothermen Vorgang bzw. 184 J/g für den exothermen Vorgang.

Abbildung 59: DSC-Messung der Mischung PBG-Carbonat-BN1 im HD-Tiegel mit einer Heizrate von 5 K/min (DSC 204 F1 Phoenix der Fa. Netzsch). Einzelne grüne Linie: 1. Aufheizung. Pinkfarbener Messlinienblock: Aufheizphasen; blauer Messlinienblock: Abkühlphasen.

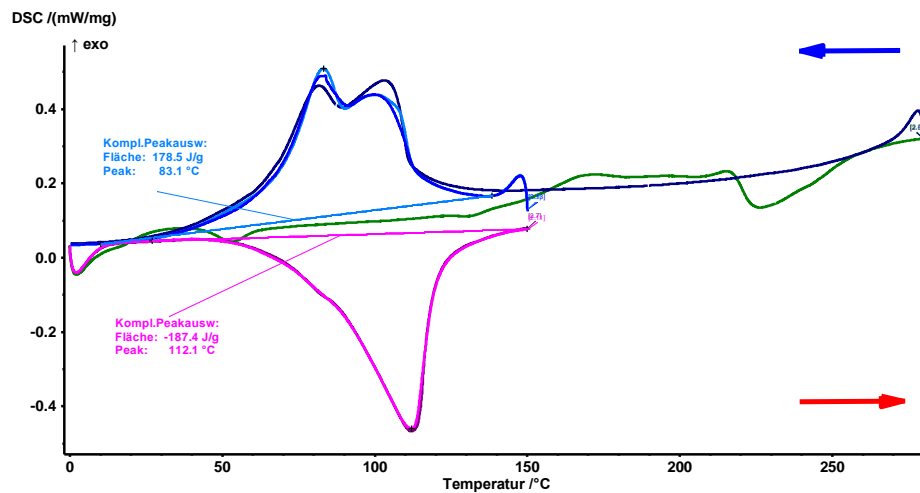


Abbildung 57 bis Abbildung 60 zeigen die DSC-Messungen der Mischungen aus PBG-Carbonat mit den weiteren Wärmeleitpartikeln. Die DSC-Messungen der Mischungen aus PG-Carbonat und den Wärmeleitpartikeln zeigen ähnliche Messkurvenverläufe wie die entsprechenden PBG-Carbonat-Mischungen; aus diesem Grund werden diese Thermogramme hier nicht zusätzlich dargestellt. Die DSC-Daten aller Messungen sind in Tabelle 16 aufgeführt. Tabelle 16 zeigt, dass alle Mischungen von PBG-Carbonat bzw. PG-Carbonat mit den ausgewählten Wärmeleitpartikeln deutliche, reversible enthalpische Effekte aufweisen.

Tabelle 16: Durch DSC-Messungen ermittelte Enthalpiedaten von PBG- und PG-Carbonat-Mischungen

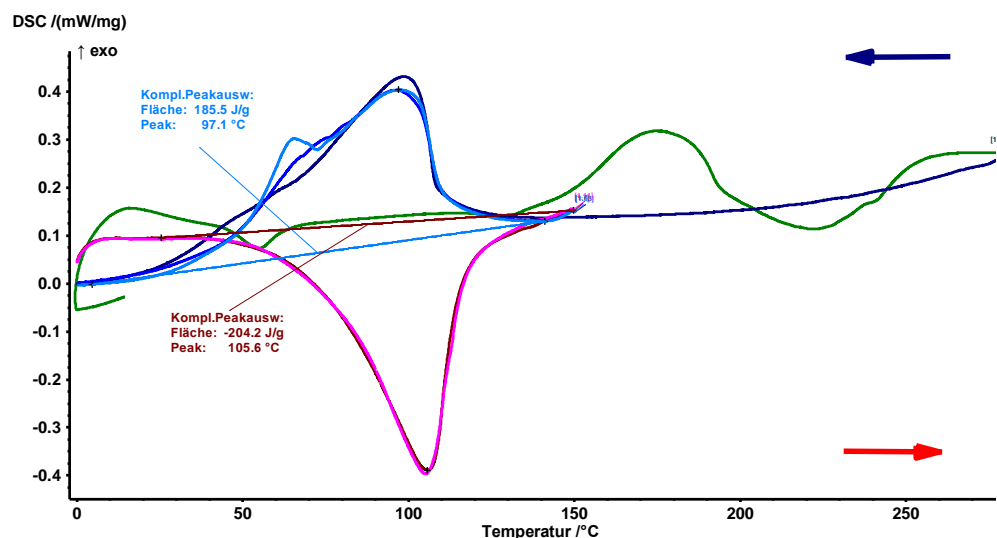
| Bezeichnung | ENSACO 250G (Ruß2) | ENSACO 350G (Ruß3) | C-Therm 001 (eG) | HeBoFill 410 (BN1) | BORONID 009 (BN2) |
|---------------------|--------------------------|--------------------------|------------------------|--------------------------|-------------------------|
| PBG-Carbonat | | | | | |
| endotherm | -204 J/g | -218 J/g | -176 J/g | -187 J/g | -203 J/g |
| exotherm | 184 J/g | 186 J/g | 140 J/g | 177 J/g | 195 J/g |
| PG-Carbonat | | | | | |
| endotherm | -119 J/g | -135 J/g | -116 J/g | -55 J/g | -136 J/g |
| exotherm | 113 J/g | 122 J/g | 106 J/g | 62 J/g | 122 J/g |

Die Enthalpien der PBG-Carbonat-Mischungen sind wesentlich höher als die der PG-Carbonat-Mischungen, obwohl die mittleren Enthalpien beider Reinstoffe

eine vergleichbare Größenordnung (PGB-Carbonat: 335 J/g, PG-Carbonat: 350 J/g) haben. Das beste Ergebnis der PGB-Carbonat-Mischungen wurde durch die Probe PGB-Carbonat-Industrieruß3 mit Enthalpien von -218 J/g (endotherm) bzw. 186 J/g (exotherm) erzielt, was ca. 65 bzw. 55% des ursprünglichen Werts von reinem PGB-Carbonat entspricht. Die niedrigsten Enthalpiewerte dieser Versuchsreihe erreichte die Probe PGB-Carbonat-eG mit -176 J/g (endotherm) bzw. 140 J/g (exotherm).

Bei den PG-Carbonat-Mischungen haben die Proben PG-Carbonat-Industrieruß3 und PG-Carbonat-BN2 die höchsten Enthalpiewerte. Mit -135 bzw. -136 J/g (endotherm) und 122 J/g (exotherm) werden mit diesen Proben 39% bzw. 34,8% des ursprünglichen Wertes von reinem PG-Carbonat erzielt. Einen deutlichen „Ausreißer“ stellt die Probe PG-Carbonat-BN1 dar, bei der die Enthalpiewerte nur 14,8 bzw. 18,8% des ursprünglichen Werts von reinem PG-Carbonat entsprechen.

Abbildung 56: DSC-Messung der Mischung PGB-Carbonat-Ruß2 im HD-Tiegel mit einer Heizrate von 5 K/min (DSC 204 F1 Phoenix der Fa. Netzsch). Einzelne grüne Linie: 1. Aufheizung. Pinkfarbener Messlinienblock: Aufheizphasen; blauer Messlinienblock: Abkühlphasen



Im Gegensatz zu den mechanischen Mischungen von Tetramethylguanidin und Wärmeleitpartikeln besteht kein einfacher Zusammenhang zwischen dem Massenverhältnis von Speichermaterial zu Wärmeleitpartikeln und der Reduzierung der enthalpischen Effekte. Die durch DSC-Langzeitversuche festgestellte Degradation des reinen PG-Carbonats während der Probenlagerung ist der wahrscheinliche Grund dafür, dass die PG-Carbonat-Mischungen grundsätzlich geringere enthalpische Effekte als die PGB-Carbonat-Mischungen aufwiesen.

Abbildung 57: DSC-Messung der Mischung PBG-Carbonat-Ruß3 im HD-Tiegel mit einer Heizrate von 5 K/min (DSC 204 F1 Phoenix der Fa. Netzsch). Einzelne grüne Linie: 1. Aufheizung. Pinkfarbener Messlinienblock: Aufheizphasen; blauer Messlinienblock: Abkühlphasen

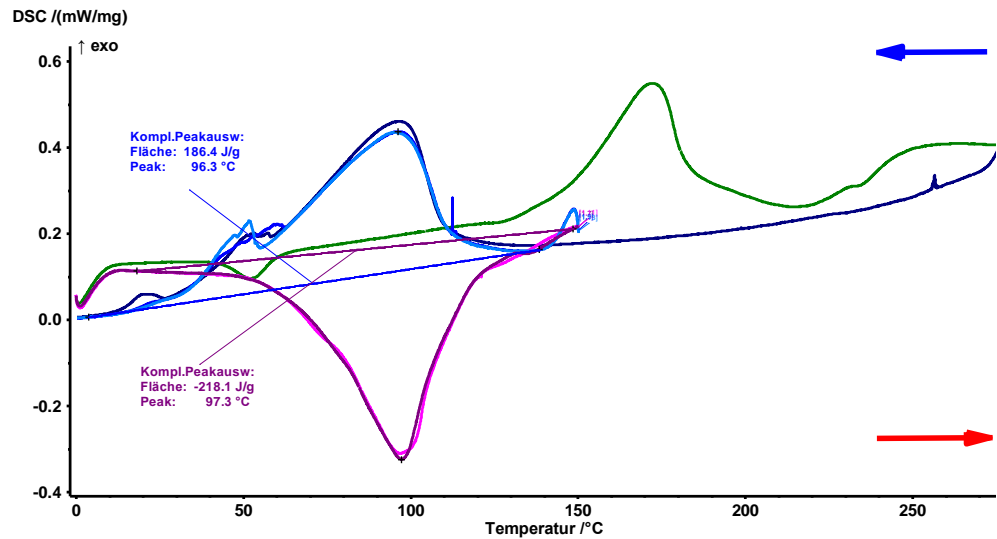
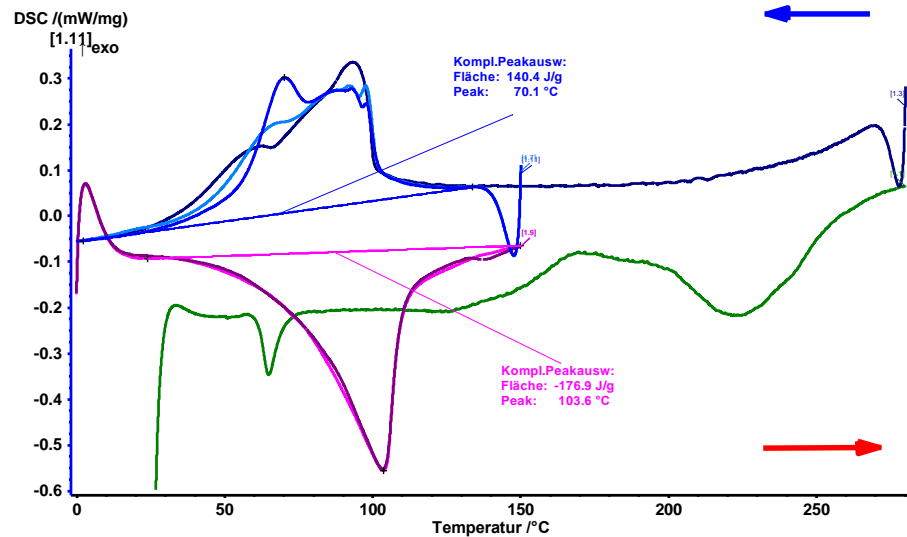


Abbildung 58: DSC-Messung der Mischung PBG-Carbonat-eG im HD-Tiegel mit einer Heizrate von 5 K/min (DSC 204 F1 Phoenix der Fa. Netzsch). Einzelne grüne Linie: 1. Aufheizung. Pinkfarbener Messlinienblock: Aufheizphasen; blauer Messlinienblock: Abkühlphasen.



Insgesamt lässt sich demnach ein positives Fazit dieser Versuchsreihen ziehen, da nachgewiesen werden konnte, dass die Mehrzahl der Proben trotz der Anwesenheit von Wärmeleitpartikel noch signifikante enthalpische Effekte zeigen. Somit ist dem mechanischen Mischen der polymeren Speichermaterialien mit Wärmeleitpartikeln grundsätzlich der Vorzug vor anderen Techniken (z. B. Be-

schichten der Wärmeleitpartikel mit den Polymeren) zu geben, um die Wärmeleitfähigkeit der Polymere zu erhöhen.

Abbildung 59: DSC-Messung der Mischung PBG-Carbonat-BN1 im HD-Tiegel mit einer Heizrate von 5 K/min (DSC 204 F1 Phoenix der Fa. Netzsch). Einzelne grüne Linie: 1. Aufheizung. Pinkfarbener Messlinienblock: Aufheizphasen; blauer Messlinienblock: Abkühlphasen.

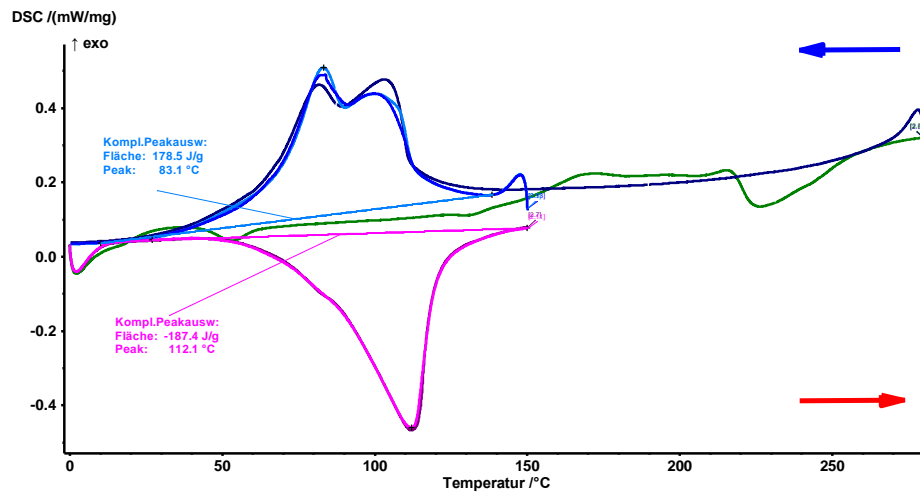
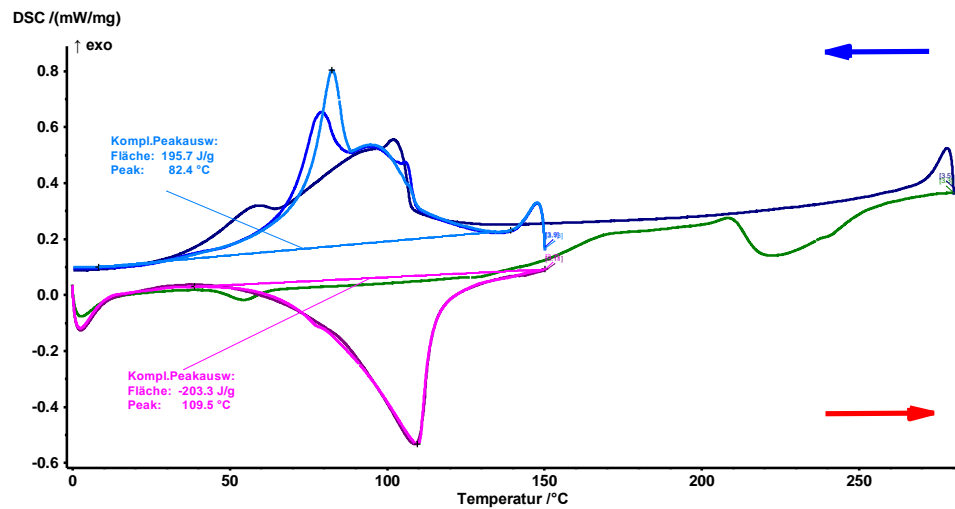


Abbildung 60: DSC-Messung der Mischung PBG-Carbonat-BN2 im HD-Tiegel mit einer Heizrate von 5 K/min (DSC 204 F1 Phoenix der Fa. Netzsch). Einzelne grüne Linie: 1. Aufheizung. Pinkfarbener Messlinienblock: Aufheizphasen; blauer Messlinienblock: Abkühlphasen.



7 Upscaling

Zum Upscaling der untersuchten Reaktionssysteme steht ein Reaktionskalorimeter der Firma Mettler Toledo zur Verfügung, dessen Herzstück ein 2-L-Reaktionsbehälter ist. Vor der eigentlichen Synthese in dem 2-L-Reaktionsbehälter wurden Vorversuche mit druckfesten Sichtzellen durchgeführt. Ziel war es, wichtige Informationen über den Reaktionsablauf zu erhalten und sicherzustellen, dass im Upscaling die energiereichere und stabilere Hydrogencarbonat-Form und nicht die Carbamat-Form des TMG-C hergestellt wird.

7.1 Vorversuche mit druckdichten Sichtzelle

Versuchsdurchführung

Für die Vorversuche wurde eine Sichtzelle mit einem Volumen von 63 ml verwendet, in die jeweils 2,0 – 2,5 g TMG eingewogen wurden. Anschließend wurde

- (a) kein Wasser,
- (b) 30 mol-% Wasser (Bezug: äquimolare Menge zur Einwaage TMG) bzw.
- (c) 60 mol-% Wasser (Bezug: äquimolare Menge zur Einwaage TMG)

zugegeben, die Sichtzelle verschlossen und der CO₂-Druck langsam erhöht.

Abbildung 61: Produkte aus den Sichtzellenversuchen, TMG + CO₂ ohne Wasser (links), mit 30 mol-% Wasser (Mitte) und mit 60 mol-% Wasser (rechts).

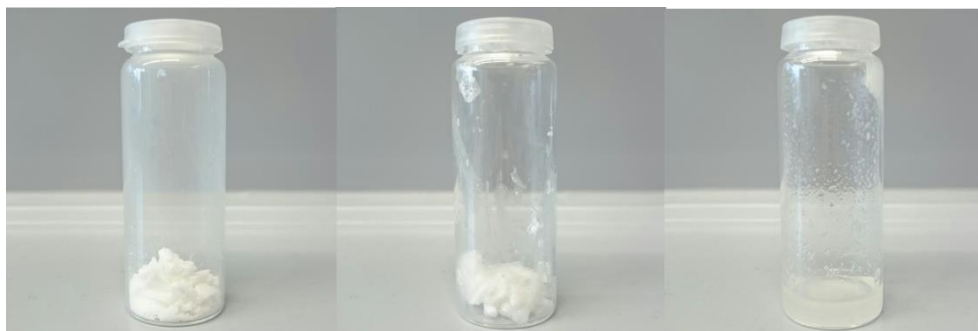


Abbildung 61 zeigt die erhaltenen Produkte aus den Sichtzellenversuchen. Ohne Wasser bildete sich schon bei 25 bar eine weiße, feste Substanz bei der es sich aufgrund des fehlenden Wassers um die Carbamat-Form des TMG-C handelt. Bei den anderen beiden Versuchen fand die Bildung eines Feststoffes nur

bei höheren Drücken (40 bar bei 30 mol-% bzw. ab 50 bar bei 60 mol-% Wasser) statt. Die Anwesenheit von Wasser inhibierte offenbar die Reaktion, so dass sich bei einem Anteil von 60 mol-% Wasser eine Suspension mit wenig Feststoff bildete. Das bedeutet, dass die Hydrogencarbonat-Form im technischen Maßstab nicht direkt über das Mischen aller Komponenten (TMG, Wasser, CO₂) erzeugt werden kann, sondern ein zweistufiger Ansatz (zunächst Reaktion von TMG und CO₂, danach Zugabe von Wasser) gewählt werden muss.

DSC-Charakterisierung der Produkte aus den Sichtzellenversuchen

Abbildung 62 zeigt die DSC-Messung des ohne Wasserzugabe in der Sichtzelle hergestellten Produkts. Die pinkfarbene Linie zeigt einen endothermen Effekt von -327 J/g während der Aufheizphase; die blaue Linie stellt den exothermen Effekt von 328 J/g während der Abkühlphase dar. Die Messwerte entsprechen den Enthalpiewerten aus früheren Messungen von Tetramethylguanidiniumcarbammat, so dass die DSC-Messung die erfolgreiche Synthese dieses Produkts in der Sichtzelle bestätigt.

Abbildung 62: DSC-Messung „Produkt ohne Wasserzugabe“ im HD-Tiegel mit einer Heizrate von 5 K/min im Temperaturbereich zwischen 20 und 270°C (DSC 204 F1 Phoenix der Fa. Netzsch). Pinkfarbene Linie: Aufheizphase; blaue Linie: Abkühlphase

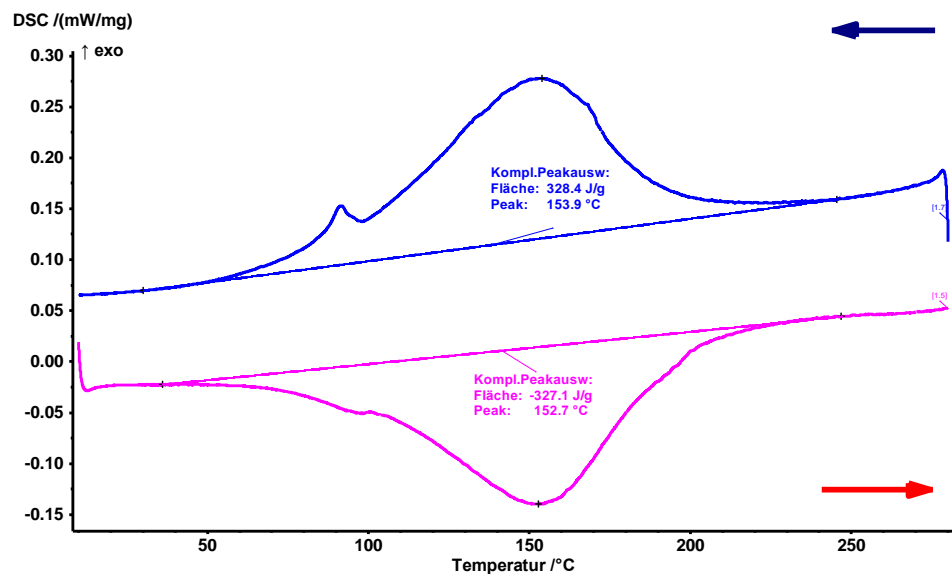


Abbildung 63: DSC-Messung des Produkts mit 30 mol-% Wasser im HD-Tiegel mit einer Heizrate von 5 K/min im Temperaturbereich zwischen 20 und 270°C (DSC 204 F1 Phoenix der Fa. Netzsch). Pinkfarbener Messlinienblock: Aufheizphasen; blauer Messlinienblock: Abkühlphasen.

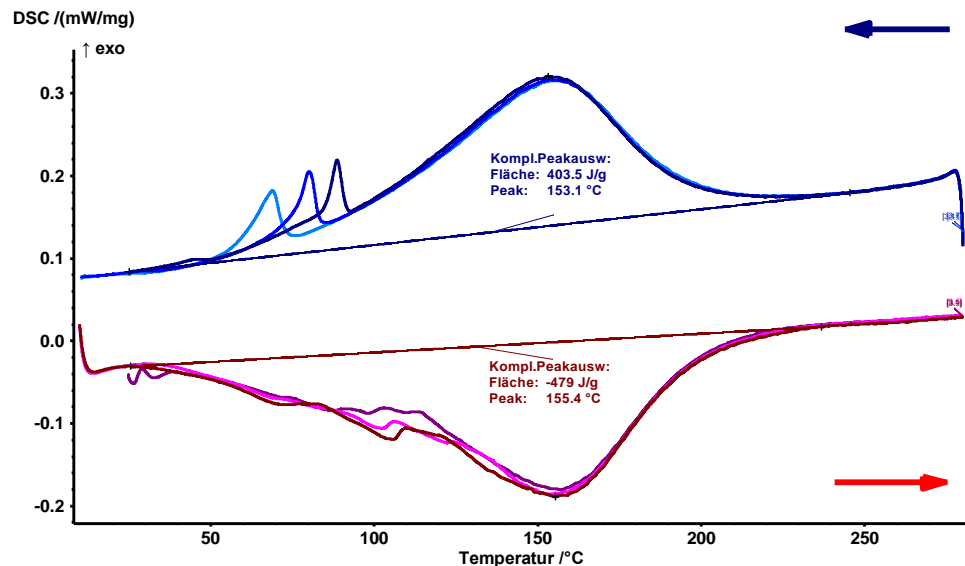
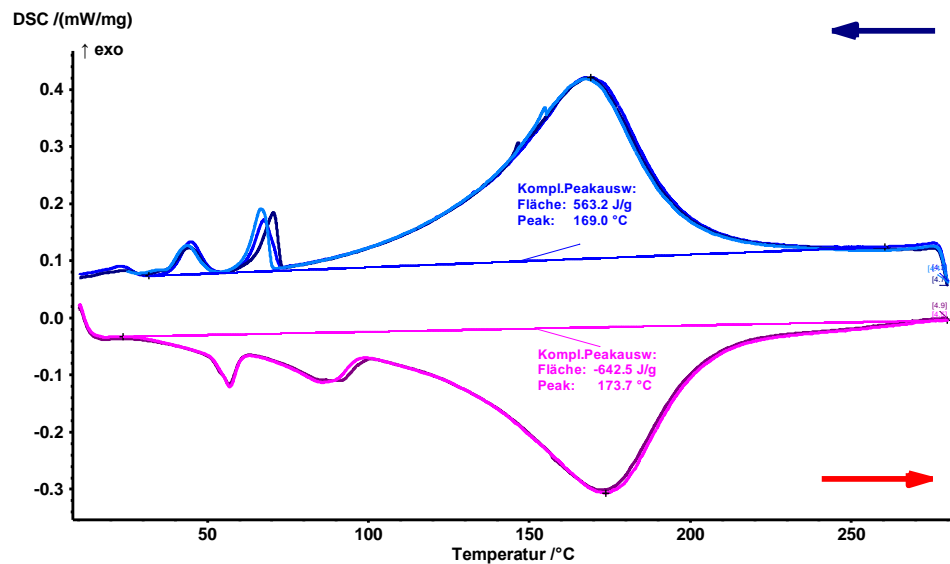


Abbildung 63 zeigt die DSC-Messung der mit 30 mol-% Wasser synthetisierten Probe. Der pinkfarbene Messlinienblock zeigt einen endothermen Effekt von 479 J/g während der Aufheizzyklen. Der blaue Messlinienblock zeigt einen exothermen Effekt von 403 J/g während der Abkühlphasen. Die enthalpische Werte steigen bis auf ca. 46% im Vergleich zu der Probe „Produkt ohne Wasser“, so dass zumindest zum Teil die energiereichere Hydrogencarbonat-Form gebildet worden ist.

Das Produkt mit 60 mol-% Wassergehalt lag als Suspension mit geringem Feststoffanteil vor, aus der nur schwer eine feste Probe entnommen werden konnte. Die DSC-Messungen dieser Probe ergaben keine signifikanten Enthalpie-Effekte und werden deshalb hier nicht dargestellt.

Die Carbamat-Probe wurde anschließend mit Wasser im Verhältnis 1:1 gemischt und direkt in der DSC gemessen. Abbildung 64 zeigt die DSC-Messung dieser Probe. Es ist gut zu erkennen, dass die Verläufe der Messkurven sehr ähnlich mit denjenigen sind, die in der Vergangenheit für Tetramethylguanidiniumhydrogencarbonat erhalten wurden. Auch die erzielten Enthalpiewerte stimmen gut mit den vorherigen Ergebnissen für Tetramethylguanidiniumhydrogencarbonat überein: -643 J/g (endotherm) und 563 J/g (exotherm). Die DSC-Messungen stützen die Beobachtungen während der Sichtzellenversuche, dass eine zweistufige Reaktion im Druckreaktor sinnvoll für die erfolgreiche Synthese der Hydrogencarbonat-Form ist.

Abbildung 64: DSC-Messung der Carbamat-Probe, gemischt mit Wasser, im HD-Tiegel mit einer Heizrate von 5 K/min im Temperaturbereich zwischen 20 und 270°C (DSC 204 F1 Phoenix der Fa. Netzsch). Lilafarbener Messlinienblock: Aufheizphasen; blauer Messlinienblock: Abkühlphasen.



7.2 Upscaling im 2-L-Druckreaktor

Versuchsdurchführung

Das Upscaling wurde in einem Reaktionskalorimeter RC1e (Mettler Toledo) durchgeführt, wobei die Gasversorgung nicht direkt über eine Schlauchverbindung erfolgte, sondern über eine Gasbürette, die mit 40 bar CO₂ (ggf. mehrfach) befüllt wurde. Dieser Aufbau hatte den Vorteil, dass die verbrauchte CO₂-Menge über den Druckabfall berechnet werden konnte. Anhand dieses Wertes wurde dann der Umsatz in Bezug auf das eingesetzte TMG berechnet. Die Arbeitsschritte sind in Tabelle 17 beschrieben und erläutert.

Während des Versuchs wurden die Temperaturen des heiz- und kühlbaren Reaktormantels und des Reaktorinhaltes sowie der Druck aufgezeichnet. War das Ventil zwischen Reaktor und Gasbürette geschlossen, so wurde nur der Druck in der Gasbürette aufgezeichnet. Bei geöffnetem Ventil entsprach der Messwert dem gemeinsamen Druck in Reaktor und Gasbürette.

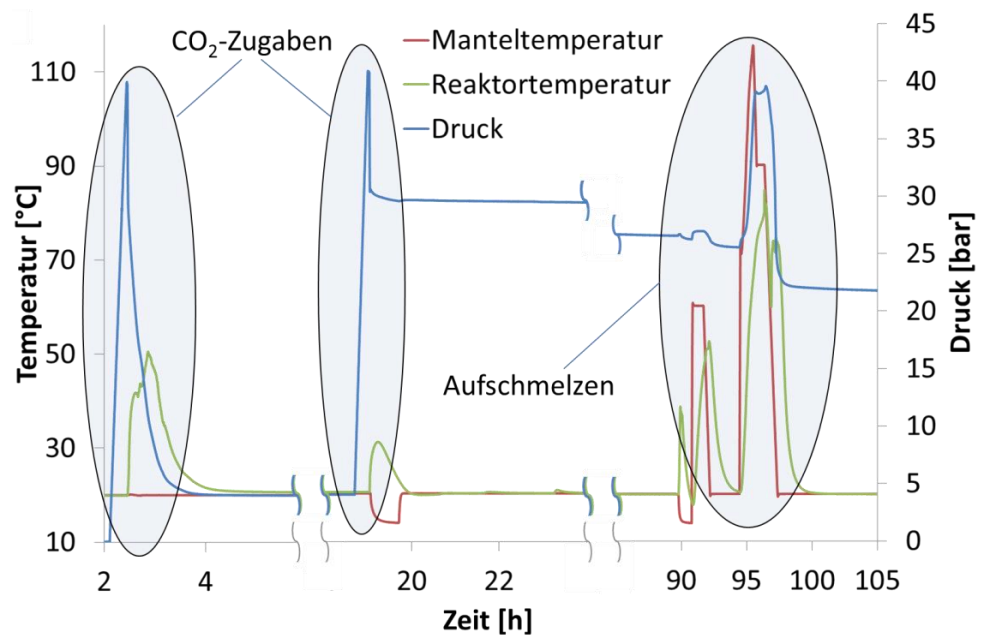
Tabelle 17: Versuchsdurchführung im Reaktionskalorimeter RC1e

| Nr. | Schritt | Zweck |
|-----|--|---|
| 1 | TMG vorlegen. | Befüllung mit Reaktant 1. |
| 2 | Umstellung der Gasversorgung auf CO ₂ . | |
| 3 | Gasbürette mit CO ₂ füllen (40 bar, RT). | Bereitstellung einer definierten und messbaren Menge an Reaktant 2. |
| 4 | Rührer einschalten, Gasbürette zum Reaktor hin öffnen. | Vermischung der Reaktanten 1 und 2; Beobachtung des Verbrauchs über Druckabfall. |
| 5 | Gasbürette schließen und neu befüllen (40 bar, RT). | Erneute Bereitstellung einer definierten und messbaren Menge an Reaktant 2. |
| 6 | Gasbürette zum Reaktor hin öffnen. | Erzielung eines vollständigen Umsatzes (Menge Reaktant 2). |
| 7 | Aufheizen (T _j =115 °C). | Zur Erzielung eines vollständigen Umsatzes (optimale Durchmischung durch Aufschmelzen fester Bestandteile). |
| 8 | Abkühlen (T _r =20°C). | |
| 9 | Warten bis p = konstant. | Ablesen des Druckes zur Ermittlung des Druckabfalls. |
| 10 | Druck ablassen, Probe nehmen. | Analyse der Carbamat-Form. |
| 11 | Wasserszugabe (stöchiometrische Menge) und Wiederverschließen des Reaktors. | Bereitstellung des Reaktants 3 zur Bildung des Hydrogencarbonats. |
| 12 | Aufheizen (T _j =115 °C). | Optimale Durchmischung durch Aufschmelzen fester Bestandteile. |
| 13 | Abkühlen (T _r =20°C). | |
| 14 | Gasbürette mit CO ₂ füllen (40 bar, RT) und öffnen zum Reaktor hin öffnen | Bereitstellung einer definierten und messbaren Menge an Reaktant 2. |
| 15 | Aufheizen (T _j =115 °C) | Zur Erzielung eines vollständigen Umsatzes (optimale Durchmischung durch Aufschmelzen fester Bestandteile). |
| 16 | Abkühlen (T _r =20°C) | |
| 17 | Warten bis p = konstant | Ablesen des Druckes zur Ermittlung des Druckabfalls. |
| 18 | Druck ablassen, Probe nehmen | Analyse der Hydrogencarbonat-Form. |

Abbildung 65 zeigt die Werteverläufe für die interessanten Abschnitte der Carbamat-Synthese. Für einen 100%igen Umsatz hätte die Gasbürette nach dem idealen Gasgesetz mit einem CO₂-Druck von 71,5 bar befüllt werden müssen. Da die Apparatur nur für einen Druck bis 50 bar ausgelegt war, wurde die Bürette zunächst mit 40 bar CO₂ beschickt und anschließend der Reaktor über

die Gasbürette befüllt. Nachdem der Druck innerhalb des Reaktors sich auf einen Wert von etwa 4 bar eingependelt hatte, wurde die Gasbürette erneut mit 40 bar CO₂ beschickt und anschließend der Reaktor befüllt.

Abbildung 65: Temperatur- und Druckverlauf der Carbamatsynthese



Kurz nach Beginn der zweiten Zugabe stoppte der Rührer, aufgrund des ansteigenden Anteils festen Materials im Reaktor. Über einen Zeitraum von mehreren Tagen zeigten gelegentliche kleine Ausschläge der Reaktortemperatur, weitere Reaktion an. Dennoch sank der Druck auch nach drei Tagen nicht unter 25,5 bar. Um nicht abreagiertes TMG der Reaktion zugänglich zu machen, wurde das Gemisch im Reaktor aufgeheizt, bis Rühren wieder möglich war. Auf diese Weise konnte der Druck auf 21,6 bar abgesenkt werden.

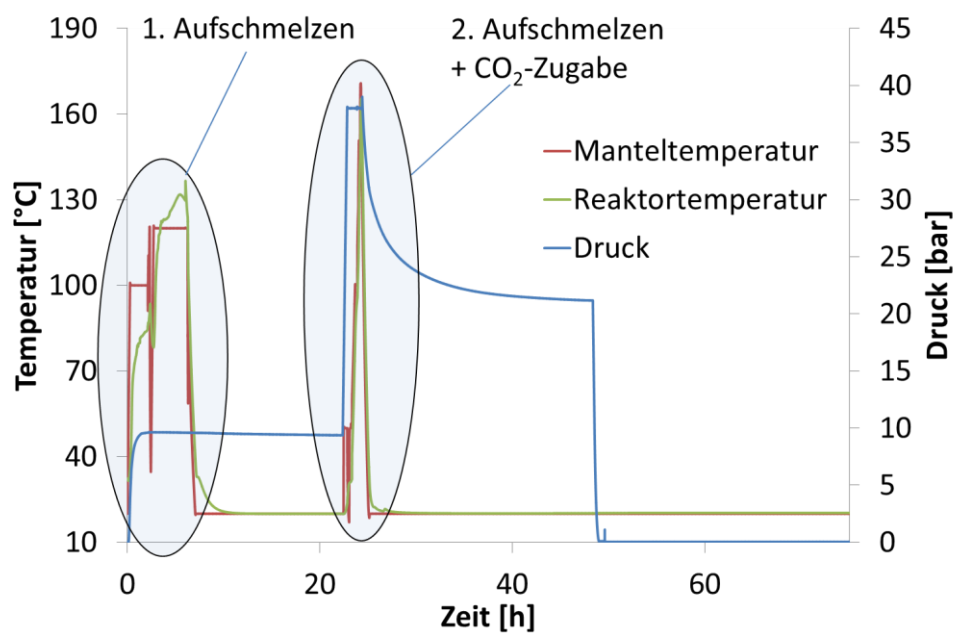
Aus der Einfüllöffnung des Reaktors konnte eine Probe des Produktes, weißen Kristallnadeln, entnommen werden. Zur Identifikation der erhaltenen Substanz, wurde mittels DSC ein Thermogramm aufgenommen.

Eine Bilanzierung des Gesamt-CO₂-Verbrauchs zeigte einen Umsatz des vorgelegten TMG von 63,4 %. Für den nachfolgenden Reaktionsschritt, von Carbamat zu Hydrogencarbonat, wurde das im Reaktor verbliebene Produkt, mit der zum ursprünglich eingesetzten TMG äquimolaren Menge Wasser versetzt. Die exotherme Reaktion bewirkte einen Temperaturanstieg im Reaktor auf 32 °C. Abbildung 66 zeigt den auf diesen ersten Schritt folgenden Druck- und Temperaturverlauf während der Versuchsdurchführung.

Um eine möglichst vollständige Reaktion zu gewährleisten, wurde der Reaktormantel bis auf 120 °C aufgeheizt. Dabei stieg die Temperatur im Reaktor bis

auf 137 °C an und das Gemisch konnte wieder gerührt werden. Während des Aufheizens stieg der Druck im Gesamtvolumen (Reaktor + Gasbürette) auf etwa 10 bar an, bis die Verbindung zwischen Reaktor und Gasbürette verstopfte. Anschließend konnte am Reaktormanometer ein zwischenzeitlicher Druck bis auf über 30 bar abgelesen werden, der nach dem Abkühlen bis auf 2 bar absank, während der Drucksensor hinter der Gasbürette permanent 9,5 bar aufzeichnete.

Abbildung 66: Temperatur- und Druckverlauf der Hydrogencarbonatsynthese



Anschließend wurde die Gasbürette mit 38 bar CO₂ befüllt und der Reaktorinhalt erneut aufgeschmolzen. Währenddessen wurde die Verbindung zwischen Reaktor und Gasbürette erwärmt, bis die Verstopfung aufgelöst war.

Nach diesem Schritt wurde die Temperatur abgesenkt, um das Reaktionsgleichgewicht möglichst weit auf die Seite des Carbonat-Produktes zu verschieben. Der Druck im Gesamtvolumen sank dabei auf 21 bar.

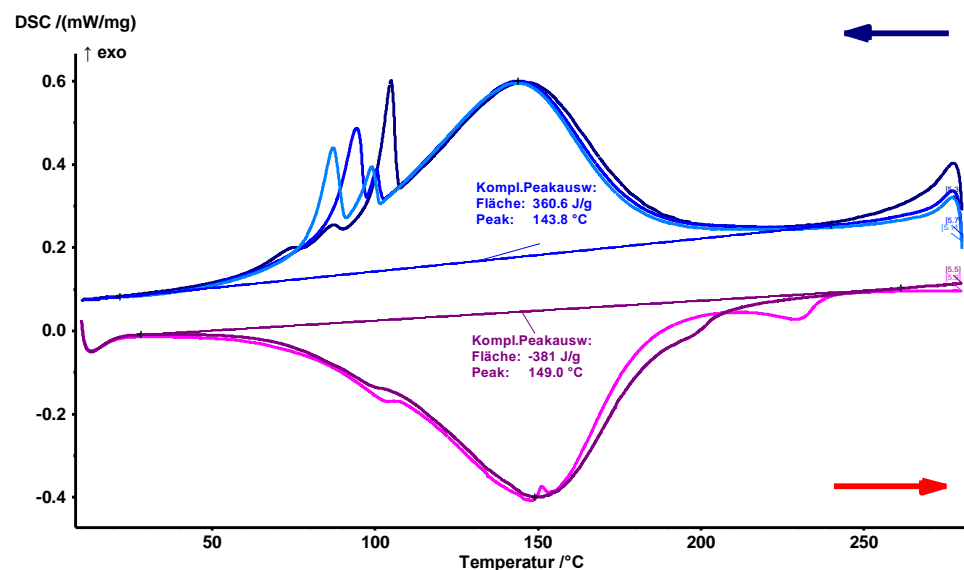
Als Produkt wurde ein weißes, hochviskoses aber rührbares Gemisch erhalten, das beim Druckablassen wiederholt eine Verstopfung der gasabführenden Leitungen verursachte. Aufgrund dieser Verteilung war die Aufstellung einer Massenbilanz bei Versuchsende nicht möglich. Die Bilanzierung des CO₂-Verbrauches ergab, dass keine weitere Umsetzung von Tetramethylguanidin stattgefunden hatte. Rechnerisch konnte ein Reaktionsumsatz von 63% des TMG mit CO₂ ermittelt werden. Das erhaltene Produkt wurde mittels DSC charakterisiert. In einem nachfolgenden Test wurde begonnen, die thermische Langzeitstabilität der erhaltenen Substanz zu testen.

Die durchgeführte Synthese ist zur Herstellung von Tetramethylguanidiniumhydrogencarbonat im vergrößerten Maßstab geeignet, wenngleich die Ausbeute durch Variation der Arbeitsschritte wahrscheinlich gesteigert werden kann. So wären zum Beispiel längere Reaktionszeiten, bei erhöhter Temperatur und unter Rühren, zu testen. Eine besondere Herausforderung bei der Synthese stellt das „Kriechen“ von Zwischenprodukt und Produkt in die angeschlossenen Leitungen dar. Die Leitungen sollten deshalb beheizbar sein.

DSC-Charakterisierung der Produkte aus den Druckreaktorversuchen

Abbildung 67 zeigt die DSC-Messungen der Probe ohne Wasserzugabe (Carbamat-Form) aus dem RC1. Die endothermen Effekte während der Aufheizzyklen sind im Vergleich zur Carbamat-Synthese in der Sichtzelle um 16% höher und betragen ca. -381 J/g. Die exothermen Effekte steigen etwas geringer an (um ca. 10%); die gemessene Enthalpie entspricht einem Wert von 360 J/g.

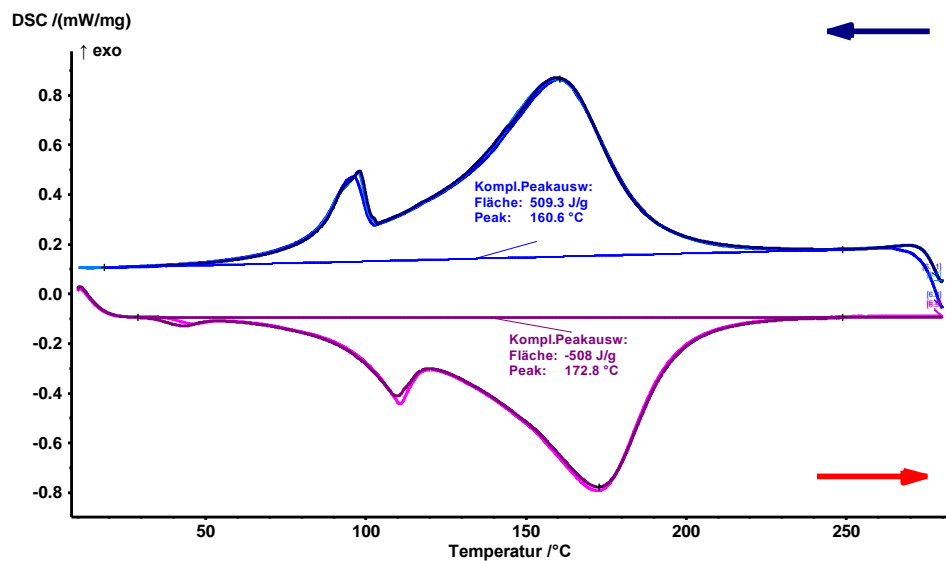
Abbildung 67: DSC-Messungen „Produkt ohne Wasserzugabe aus RC1“ im HD-Tiegel mit einer Heizrate von 5 K/min im Temperaturbereich zwischen 20 und 270°C (DSC 204 F1 Phoenix der Fa. Netzsch). Pinkfarbener Messlinienblock: Aufheizphasen; blauer Messlinienblock: Abkühlphasen.



Anschließend wurde die Hydrogencarbonat-Form, die durch Wasserzugabe zur Carbamat-Form im RC1 hergestellt wurde, mittels DSC charakterisiert. Die DSC-Messungen dieser Probe zeigen, dass sie geringere enthalpische Effekte aufweist als das Hydrogencarbonat, das aus dem Sichtzellenversuch stammt. In Abbildung 68 sind die Ergebnisse der DSC-Messung „Produkt mit Wasserzugabe aus RC1“ dargestellt. Die endothermen und exothermen Effekte betragen -508 J/g bzw. 509 J/g, was eine Reduzierung der enthalpischen Effekte um 21% (endotherme Seite) bzw. 9,6% (exotherme Seite) gegenüber der Hydrogencarbonat-Probe aus dem Sichtzellenversuch bedeutet. Diese Ergebnisse sind ein

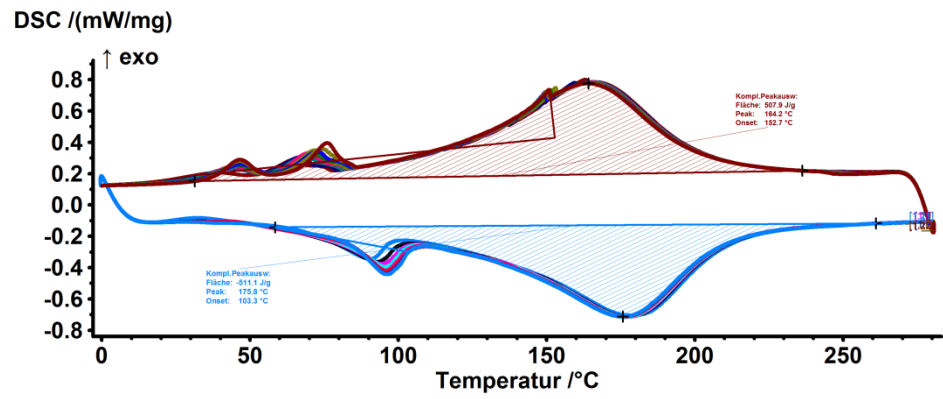
Hinweis darauf, dass das Carbamat im Druckreaktor nicht vollständig zu Hydrogencarbonat umgesetzt wurde. Ggf. kann jedoch die Synthese im Druckreaktor durch verschiedene Maßnahmen noch verbessert werden (längere Reaktionszeiten, längeres Rühren etc.).

Abbildung 68: DSC-Messung „Produkt mit Wasserzugabe aus RC1“ im HD-Tiegel mit einer Heizrate von 5 K/min im Temperaturbereich zwischen 20 und 270°C (DSC 204 F1 Phoenix der Fa. Netzsch). Pinkfarbener Messlinienblock: Aufheizphasen; blauer Messlinienblock: Abkühlphasen.



Nach einer Lagerzeit von etwa sieben Monaten wurde das Produkt mit Wasserzugabe aus dem RC1 erneut mittels DSC vermessen (siehe Abbildung 69). Es wurden insgesamt 9 Messzyklen durchgeführt. Aufgrund der Lagerdauer hatte sich das Produkt stark verändert. Im Probenbehälter hatte sich neben dem kristallinen Feststoff eine Flüssigphase gebildet, und es war starker Amin-Geruch wahrzunehmen, der auf Zersetzungsprodukte des 1,1,3,3-Tertramethylguanidins hinwies. Die bräunliche Verfärbung des kristallinen Feststoffs war ein weiteres Indiz, dass es während der Lagerzeit zur Produktzersetzung gekommen war. Vor der DSC-Messung wurde die Flüssigphase dekantiert und eine Probe der feuchten Kristallmasse in einem HD-Tiegel eingewogen. Die endothermen Effekte der gelagerten Probe betragen ca. 511 J/g und haben sich im Vergleich zum Ergebnis der frisch hergestellten Probe (509 J/g) praktisch nicht geändert. Das gleiche gilt für die exothermen Effekte. Die ursprünglich gemessene Enthalpie betrug 509 J/g, bei der erneuten Messung wurde die Enthalpie mit 508 J/g bestimmt. Es lässt sich somit feststellen, dass die restliche Kristallmasse keine Reduzierung der exothermen bzw. endothermen Effekte aufweist. Allerdings wurde auch gezeigt, dass das Produkt nicht lagerstabil ist und sich ein signifikanter Anteil des Produkts während der Lagerung zersetzt.

Abbildung 69: DSC-Messung „Produkt mit Wasserzugabe aus RC1“ nach einer Lagerzeit von 7 Monaten. 9 Zyklen im HD-Tiegel mit einer Heizrate von 5 K/min im Temperaturbereich zwischen 0 und 270°C (DSC 204 F1 Phoenix der Fa. Netzsch). Brauner Messlinienblock: Aufheizphasen; blauer Messlinienblock: Abkühlphasen.

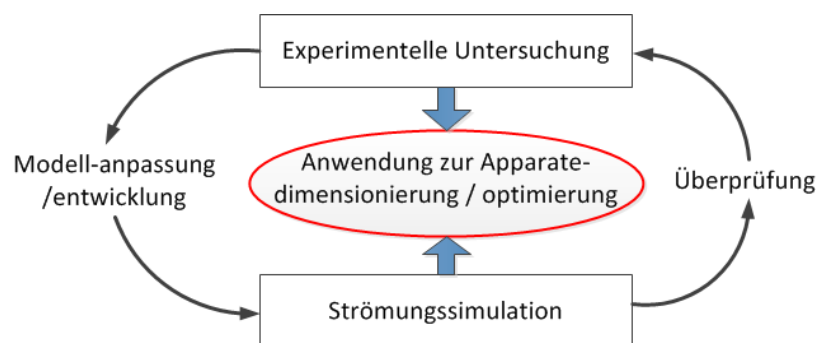


8 Simulation der Wärmespeichervorgänge

8.1 Mathematisches Modell

Um den Wärmetransport bzw. die Wärmespeicherung in thermochemischen Materialien ausreichend genau beschreiben zu können, ist es wichtig die Materialeigenschaften hinreichend genau charakterisiert zu haben. Ziel der Modellerweiterung und dessen Validierung ist es, Grundlagen für verbesserte Methoden zur Optimierungen bzw. Dimensionierungen von Apparaten/ Anlagen zu schaffen. Voraussetzung für die Modellierung der Speichereigenschaften von thermochemischen Materialien sind die Ergebnisse aus experimentellen Arbeiten. Basierend auf diesen ist es möglich, bestehende Modelle anzupassen oder ggf. zu erweitern, um die physikalischen Vorgänge hinreichend genau zu beschreiben. In Abbildung 70 ist der Zusammenhang zwischen Messungen im Labormaßstab und Simulation verdeutlicht.

Abbildung 70: Zusammenhang zwischen Experiment und Simulation



Wenn die Modelle hinreichend validiert sind, können sie im Gültigkeitsbereich, der durch die Experimente abgesichert ist, verwendet und auf andere Bereiche extrapoliert werden.

Bestimmt wird die Wärmeleitung durch das Temperaturfeld, das von der Zeit und vom Ort abhängig ist. Man spricht hier von instationärer Wärmeleitung. Aus der Energiebilanz um ein Kontrollvolumen KV mit der Kontrollfläche KA kann die Änderung der inneren Energie U als Differenz zwischen dem zu- und abgeführten Wärmestrom, sowie der inneren Wärmequelle bestimmt werden:

$$\frac{dU}{dt} = \int_{KA} \dot{q} \cdot dA + \int_{KV} \dot{q}_i \cdot dV \quad (14)$$

Die Wärmestromdichte q kann dabei über die Fouriersche Grundgleichung berechnet werden (Gleichung 15). Dabei ist λ [W/mK] die druck- und temperaturabhängige Materialeigenschaft, die auch als Wärmeleitfähigkeit bezeichnet wird.

$$\dot{q} = -\lambda(T) \cdot \text{grad } T \quad (15)$$

Die Änderung der inneren Energie innerhalb des Kontrollvolumens kann ebenfalls über die thermische Zustandsgleichung bestimmt werden (Gleichung 16)

$$\frac{dU}{dt} = \int_{KV} \rho \cdot c \cdot \frac{dT}{dt} dV \quad (16)$$

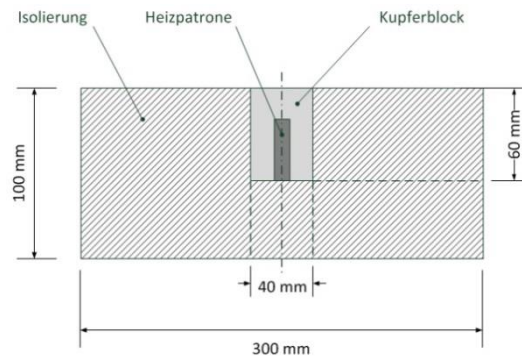
Die Zustandsgröße ρ beschreibt die Dichte und c die Wärmespeicherkapazität im entsprechenden Kontrollvolumen. Durch ein hinterlegtes, temperaturabhängiges Feld für die Wärmekapazität c kann entsprechend dem Verlauf der Zustandsänderung bzw. der Reaktionsenthalpie das Wärmespeicherverhalten eines Materials modelliert werden. Folglich wird im relevanten Temperaturbereich anteilig die Reaktionsenthalpie zur spezifischen Wärmekapazität hinzugefügt.

Mit Gleichung 14 – 16 sind somit die Grundlagen zur numerischen Simulation von Wärmetransportvorgängen dargestellt. Da es schwierig ist, die Gleichungen für strömungsmechanische und Wärmeübertragungsprobleme analytisch zu lösen, besteht eine Möglichkeit in der numerischen Näherung, bei der ein Gebiet in mehrere kleine Bereiche unterteilt wird und diese einzeln mit Hilfe verschiedener Verfahren und Randbedingungen approximiert werden. Dies bildet die Grundlage der numerischen Strömungssimulation. Fraunhofer UMSICHT verwendet im Rahmen des Projektes die Software Ansys Fluent.

Über die Energiebilanz um jede Zelle (Kontrollvolumen mit den entsprechenden Kontrollflächen) kann die Änderung der inneren Energie als Differenz zwischen dem zu- und abgeführten Wärmestrom, sowie der inneren Wärmequelle und die daraus resultierende Größen berechnet werden.

Für die experimentelle Erprobung eines Wärmespeichermaterials im größeren Maßstab bzw. zur Anpassung bestehender Modelle wurde eine Versuchsanlage aufgebaut, die auf Temperatur und Leistungsabgabe gesteuert werden kann. Die Apparatur ist nachfolgend dargestellt.

Abbildung 71: Schematische Darstellung der Versuchsanordnung



Das zu erprobende Wärmespeichermaterial wird in einem Behälter auf den Kupferblock platziert und mit Isoliermaterialien von der Umgebung isoliert. Durch eine gute Isolation gegenüber der Umgebung wird ein nahezu adiabater Zustand erreicht, so dass mit Hilfe von Thermoelementen charakterisierende Messungen vorgenommen werden können.

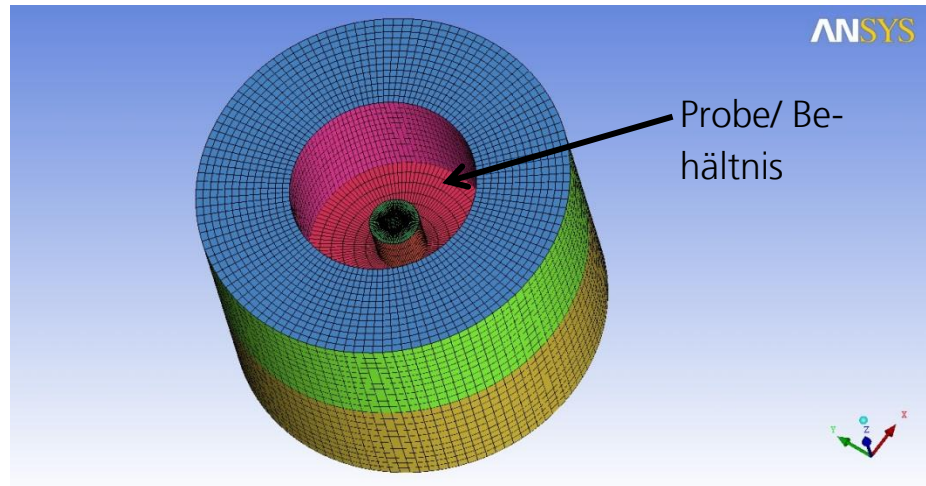
Über den Deckel des Behälters wurde ein Thermoelement in der Probe platziert, um möglichst nur die Materialeigenschaften des Speichermaterials zu messen. Das Behältnis ist in Abbildung 72 dargestellt.

Abbildung 72: Behältnis für die zu charakterisierende Probe



Im nächsten Schritt wurde das aus ca. 200 000 Zellen bestehende Berechnungsgitter dieser Versuchsanordnung erstellt. Dabei wurden neben dem Probekörper, in dem sich das Material befindet, der Kupferblock, die Isolierung und die Luft dazwischen berücksichtigt. Das Behältnis befindet sich mittig in der Vertiefung, die auf der Versuchsanordnung platziert wird (Abbildung 73).

Abbildung 73: Berechnungsgitter der Versuchsanlage



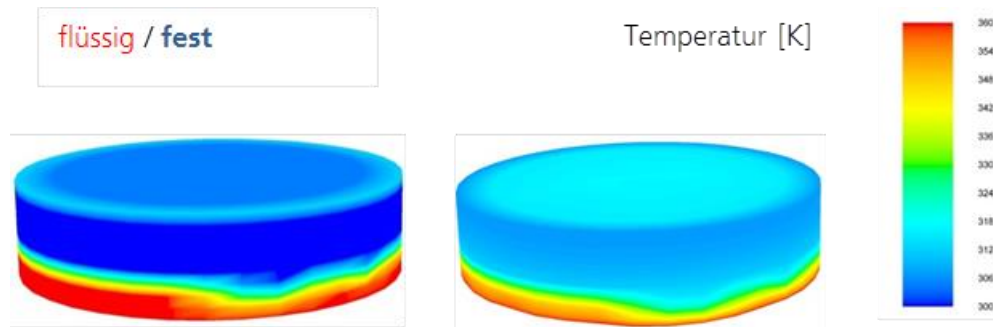
Zur Überprüfung der Messgenauigkeit sowie zur Anpassung des Simulationsmodells wurden Speichermaterialien verwendet, die weitreichend charakterisiert sind und eine große Energiemenge innerhalb eines kleinen Temperaturbereichs speichern können. Dafür wurden ein Lotpulver (Sn42Bi58) und ein Paraffin (RT80) mit bekannten Stoffdaten verwendet, die in dem Probebehälter vermessen wurden. In Tabelle 18 sind die relevanten Materialeigenschaften aufgeführt.

Tabelle 18: Materialeigenschaften der verwendeten Speichermaterialien

| Stoff [-] | Wärmekapazität [J/kgK] | Wärmeleitfähigkeit [W/mK] | Schmelzwärme [kJ/kg] | T _{solid} [K] | T _{liquid} [K] |
|--------------|---------------------------|------------------------------|-------------------------|---------------------------|----------------------------|
| RT80 | 2000 | 0,2 | 170 | 350 | 353 |
| Sn42Bi58 | 170 | 32 | 59 | 411 | 411 |

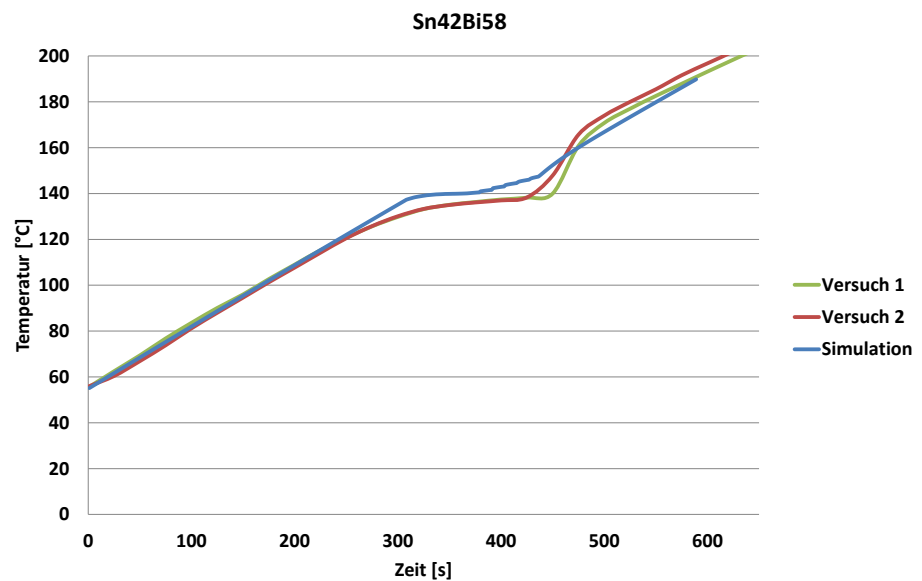
Bei konstantem Leistungseintrag in den Probebehälter bzw. in die Probe wurde die Temperatur gemessen. Zugleich wurden mit den bekannten Stoffwerten und den im Versuch verwendeten Randbedingungen instationäre Simulationen durchgeführt (Abbildung 74).

Abbildung 74: Anteil flüssig (rot) / fest (blau) / Temperaturverteilung in der Probe (rechts)



Die Ergebnisse sind in Abbildung 74 dargestellt. Die Betrachtung der linken Abbildungsseite zeigt, dass die Probe zunächst im unteren Bereich aufschmilzt. Auf der rechten Seite der Abbildung ist die Temperaturverteilung in der Probe dargestellt. Dabei besteht eine Grenzschicht zwischen den beiden Phasen. Sowohl oberhalb als auch unterhalb dieser Grenzschicht ist die Temperaturverteilung schichtenweise gleichmäßig. Anschließend wurden die durch die Simulation ermittelten Daten mit denen der experimentellen Untersuchung verglichen (Abbildung 75).

Abbildung 75: Vergleich Simulation und Experiment im Schmelzversuch von Sn42Bi58



Versuch 1 und Versuch 2 stellen jeweils einen Aufheizversuch des Lotpulvers, bei Regelung des Kupferblocks auf 600 K dar. Dabei wurde die Temperatur über der Zeit aufgezeichnet. In beiden Versuchen ist die Phasenumwandlung im Bereich zwischen 300 s und 400 s zu erkennen. Auch in der Simulation werden diese Werte gut getroffen, so dass das Modell hinreichend verifiziert ist.

8.2 Wärmeein- und –austrag

Voraussetzung für den Einsatz des neu entwickelten Wärmespeichermaterials ist eine Kapselung in Modulen, wobei die Wärme mit einem Arbeitsfluid in den Wärmespeicher transportiert wird. Unter stationären Strömungsbedingungen kann in diese Module ein gleichmäßiger Wärmetransport in den Speicher gewährleistet werden, wobei die Formen der Module je nach Anwendung stark variieren können. In der Praxis wird das Speichermaterial häufig in größeren Behältnissen gelagert und der Wärmeaustausch über Rohrbündelwärmetauscher realisiert^{28,29,30}. Die Zeit der Speichervorgänge ist proportional zu der Wärmetauscherfläche. Für effiziente und schnellere Ladezyklen werden daher die Wärmespeichermaterialien in kugel-³¹ oder zylinderförmigen^{32,33,34} Behältnissen gekapselt und diese, ähnlich einer Schüttung, von einem Wärmeträgerfluid umströmt. Durch die, im Vergleich zur Verwendung eines Rohrbündelwärmetauschers, deutlich größeren Wärmeübertragerflächen und kurzen Strecken des Wärmetransports innerhalb des Speichermediums kann die Leistung der Speicher- und Entladevorgänge erhöht werden.

Im vorliegenden Fall erfolgt die Gesamtsimulation der Wärmeein- und -auskopplung in einem Speichermodul mit den Außenabmessungen (0,2 x 0,2 x 1 m). Die gesamte Masse des eingesetzten Wärmespeichermaterials beträgt 40 kg. Dies ist wie in Abbildung 76 gezeigt, entweder in 4 zylindrischen Modulen gekapselt, oder auf 9 Module verteilt. Der Innendurchmesser der vier zylindrischen Wärmespeichermodule/Zellen (Länge: 1000 mm) beträgt 100 mm. Wird das Wärmespeichermaterial in neun Zylindern gespeichert, sinkt der Durchmesser auf 66 mm, wobei sich die Wärmetauscheroberfläche gleichzeitig um etwa 50 % vergrößert. Bei der Simulation wurde berücksichtigt, dass die Wärmespeichermodule (Zellen) in einem Metallzylinder mit der Wandstärke von 0,5 mm gekapselt sind. Sämtliche Abmessungen der gewählten Speicher-geometrie sowie die Wärmespeichermasse sind frei gewählt und müssen für reale Anwendungen in Abhängigkeit des Massenstroms, der zeitlichen Verfügbarkeit, des Temperaturniveaus und der Wärmemenge ermittelt und ausgelegt werden.

²⁸ M. Bechiri, K. Mansouri, Analytical solution of heat transfer in a shell-and-tube latent thermal energy storage system, *Renewable Energy*, 2015

²⁹ S. Seddegh, X. Wang, Solar domestic hot water systems using latent heat energy storage medium: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015

³⁰ M. Thambidurai, K. Panchabikesan, Review on phase change material based free cooling of buildings – The way toward sustainability, *Journal of Energy Storage*, 2015

³¹ M. Liu, S. Tay, Review on concentrating solar power plants and new developments in high temperature thermal energy storage technologies, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016

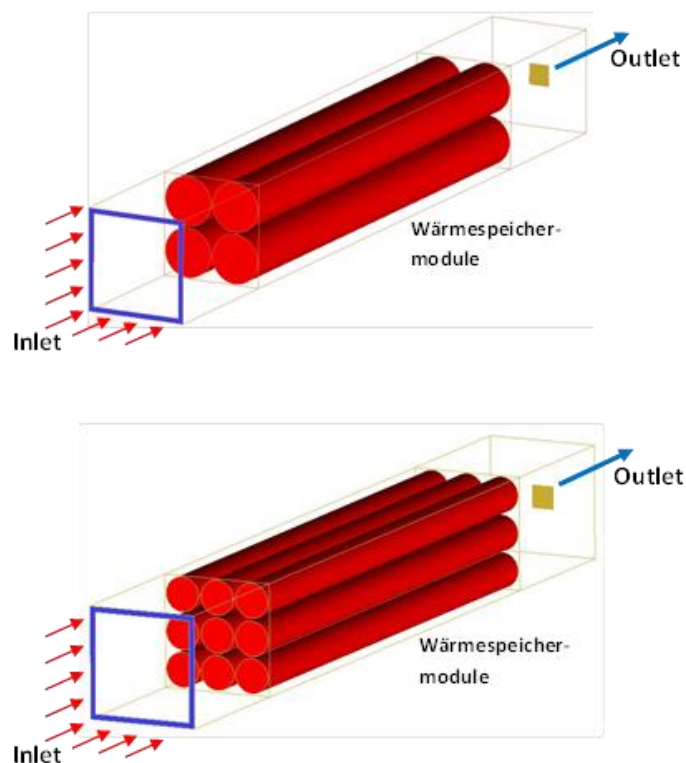
³² L. Vasiliev, V.S. Burak, Latent heat storage modules for preheating internal combustion engines: application to a bus petrol engine, *Applied Thermal Engineering*, 2000

³³ D. Singh, W. Zhao, Analysis of a graphite foam-NaCl latent heat storage system for supercritical CO₂ power cycles for concentrated solar power, *Solar Energy*, 2015

³⁴ F. Fornarelli, S. M. Camporeale, CFD analysis of melting process in a shell-and-tube latent heat storage for concentrated solar power plants, *Applied Energy*, 2016

Über einen quadratischen Ringspalt 200 x 200 x 2 mm (Inlet gekennzeichnet mit roten Pfeilen) wird für den Lade- bzw. Entladevorgang das Modul mit einem Luftvolumenstrom (Einströmgeschwindigkeit: 1 m/s) beaufschlagt. An der gegenüberliegenden Seite verlässt der Gasstrom das Speichermodul über eine quadratische Öffnung 5 x 5 mm (Outlet, blauer Pfeil).

Abbildung 76: Berechnungsgeometrie für Wärmeübertragungseinheiten für phasenwechselnde Speichermaterialien; 4 Speichermodule (oben), 9 Speichermodule (unten)



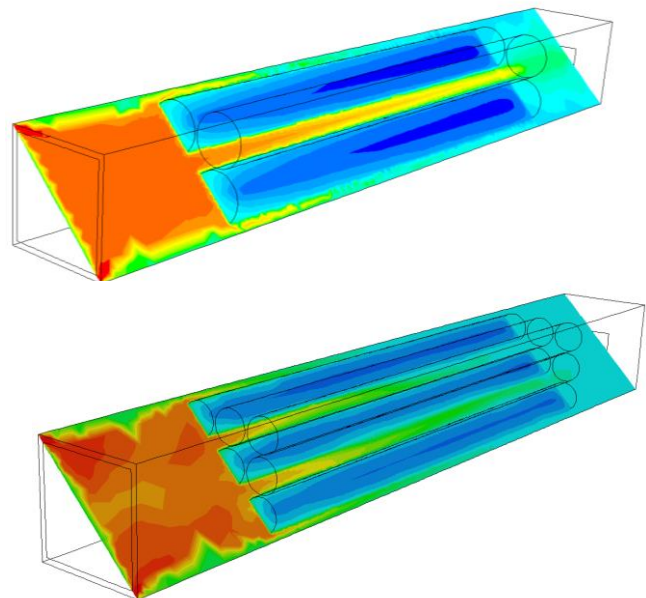
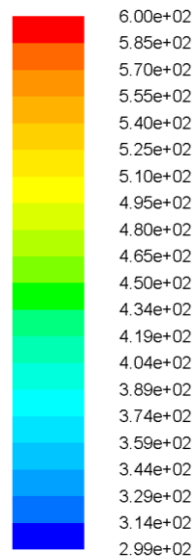
Für den Ladevorgang wird über 12 Stunden ein Gasstrom mit einer Temperatur von 600 K durch das Speichermodul geleitet. Beim Entladevorgang hat der eintretende Luftstrom eine Temperatur von 300 K und wird beim Durchströmen des Speichermoduls aufgewärmt. Die Dauer des Entladevorgangs wird analog zum Ladevorgang für einen Zeitraum von 12 Stunden simuliert. Als Speichermaterial wurde einerseits reines TMG-C verwendet, andererseits eine Mischung aus 70 % TMG-C und 30 % expandiertem Graphit. Experimentell wurden für reines TMG-C eine spezifische Wärmekapazität von 1,6 kJ/kg und eine Reaktionsenthalpie von 900 kJ/kg im Temperaturbereich von 120 °C – 180 °C ermittelt; die Wärmeleitfähigkeit beträgt 0,4 W/mK. Für die Mischung ergibt sich eine spezifische Wärmekapazität von 1,33 kJ/kg³⁵, eine Reaktionsenthalpie von 630 kJ/kg und eine Wärmeleitfähigkeit von 1,5 W/mK. Weiterhin wurde für die

³⁵ Da Graphit mit 0,7 kJ/kg eine deutlich schlechtere spezifische Wärmekapazität besitzt als TMG-C verringert sich die durchschnittliche Wärmespeicherkapazität proportional zum eingesetzten Massenanteil Graphit.

Simulation angenommen, dass sich die Reaktionsenthalpie linear über den relevanten Temperaturbereich verteilt.

In Abbildung 77 sind die Temperaturverläufe in beiden Speichermodulen für den Zeitpunkt 20 min nach Beginn des Ladevorgangs dargestellt unter Einsatz des Speichermaterials 70 % TMG-C und 30 % expandiertes Graphit. Der Vergleich zwischen den unterschiedlichen Modulbauweisen und den eingesetzten Speichermaterialien folgt anhand des zeitlichen Temperaturverlaufs in Abbildung 79.

Abbildung 77: Temperaturverlauf [K] im Speichermodul (70 % TMG-C, 30 % Graphit) beim Ladevorgang nach 20 min; 4 Zellen (oben); 9 Zellen (unten))

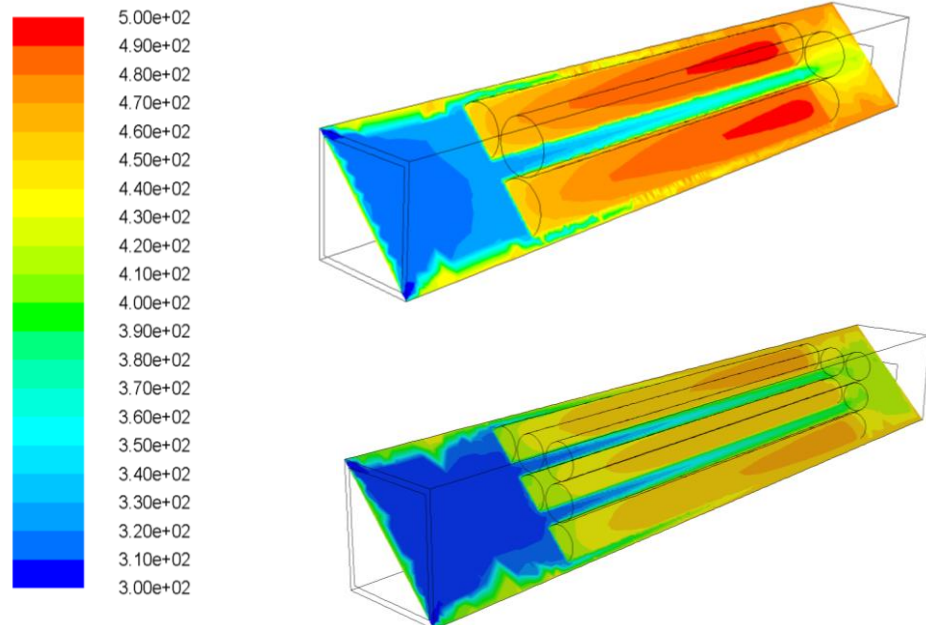


Der in das Speichermodul eintretende Gasstrom mit einer Temperatur von 600 K vergrößert sich zunächst, bevor er entlang der Zellen zum Outlet strömt. Zum Beginn weist der gesamte Wärmespeicher eine Temperatur von 300 K auf. Im Folgenden erwärmt sich das Speichermaterial in den Zellschichten schichtweise von außen nach innen. Das Modul mit 9 Zellen weist entsprechende der kürzeren Wärmetransportstrecken Vorteile auf. Durch die größere Wärmetauscherfläche kann schneller und effizienter Wärme gespeichert werden. Bei vier Zellen strömt der Luftstrom mit etwa 450 K aus dem Wärmespeichermodul, bei neun Zellen lediglich mit 400 K.

Nach 12 Stunden wird der Ladevorgang beendet und die Modul mit einem kalten, aufzuwärmenden Gasstrom von 300 K durchströmt, der durch die Wärmespeicher erwärmt werden soll. Zu diesem Zeitpunkt beträgt die durchschnittliche Temperatur in dem Modul 550 K bei vier Zellen, ca. 580 K bei neun Zellen. Der exakte Temperaturverlauf kann Abbildung 79 entnommen werden. In Ab-

Abbildung 78 zeigt den Temperaturverlauf für beide Geometrien nach 14 h, d.h. 2 Stunden nach Beginn des Entladevorgangs dargestellt.

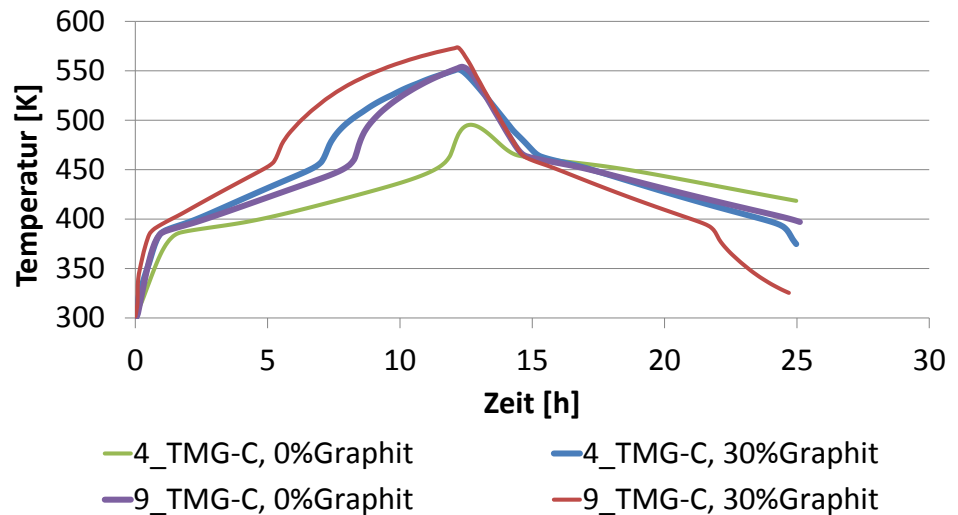
Abbildung 78: Temperaturverlauf im Speichermodul (70 % TMG-C, 30 % Graphit) während des Entladevorgangs zum Zeitpunkt 14 Stunden



Ebenso wie beim Ladevorgang ist auch beim Entladevorgang eine große Temperaturdifferenz innerhalb der Speichermodule, speziell bei der Verwendung von 4 Zellen vorhanden. Diese ergibt sich durch die Kombination aus einer geringen Wärmeleitfähigkeit des Speichermaterials und den großen Zelldurchmesser. Bei der Geometrie von neun Zellen ist die Temperaturdifferenz innerhalb der Zellen deutlich geringer.

In dem nachfolgenden Diagramm wurden die vier Simulationsläufe miteinander verglichen (zwei Simulationsgeometrien und beide Speichermaterialien), indem die Temperatur in der geometrischen Mitte ($h=0,5$ m) einer Zelle in Abhängigkeit der Zeit dargestellt ist. Für alle vier Fälle ist die Wärmespeicherung durch die Reaktionsenthalpie des Wärmespeichermaterials infolge des flachen Verlaufs des Graphen klar ersichtlich. Durch die Vergrößerung der Wärmeübertragungsfläche mittels neun anstelle von vier Zellen, ergibt sich ein ähnlich gutes Ergebnis, wie durch die Verwendung des Speichermaterials mit einer Beimischung von 30 % Graphit (blauer und violetter Graph).

Abbildung 79: Simulierter Temperaturverlauf im geometrischen Mittelpunkt einer Speicherzelle



Die schnellsten Lade- und Entladezeiten ergeben sich für die Geometrie mit 9 Zellen und dem optimierten Speichermaterial (Reaktionsenthalpie: 630 KJ/kg und Wärmeleitfähigkeit: 1,5 W/mK). Das eine größere Wärmetauscherfläche positiven Einfluss auf den Wärmefluss hat, ist ebenso ersichtlich wie bei der Verwendung von Materialien mit verbesserter Wärmeleitfähigkeit. Inwieweit dies jedoch für die spätere Anwendung förderlich und nutzbringend ist, kann und muss für jede Anwendung individuell untersucht werden.

9 Mögliche Anwendungsgebiete

Der Arbeitsbereich, in dem das TMG-C aufgrund der stattfindenden Reaktion Vorteile gegenüber anderen Wärmespeichermaterialien besitzt liegt zwischen 80 und 200 °C. bei Temperaturen bis 200 °C werden häufig Trocknungsprozesse und Prozesse der Sprühgranulation chargenweise betrieben. Nachfolgend werden wichtige Eigenschaften beider Prozesse kurz erläutert.

Trocknungsprozesse

Trocknen ist eines der ältesten Verfahren zur Veredelung oder Haltbarmachung von Lebensmitteln sowie zur Stabilisierung zahlreicher Produkte in unterschiedlichsten Branchen (z. B. Trocknung von Milchpulver, Papier, Zitronentee, Mehle, Kräuter, Babynahrung, Cellulose, Holz, Kohle, Ziegeln, Papier, Lacken und Farben, Feinkeramik Pharmazeutische Produkte oder Lösungsmitteln). Hierbei werden von der einfachen Durchströmung eines Festbetts bis zur deutlich effektiveren Wirbelschichtverfahren zahlreiche Technologien verwendet³⁶.

Sprühgranulation

Die Wirbelschicht-Sprühgranulation ist ein Verfahren, um stabile Produktformen zu erhalten. Dabei lassen sich Produkteigenschaften durch verfahrenstechnische Parameter vielfältig variieren. Die feststoffhaltigen Flüssigkeiten (z.B. Suspensionen oder Emulsionen) werden in der Wirbelschicht zerstäubt und treffen in Tropfenform auf die Granulationskeime. Dabei verdunstet die Flüssigkeit und der Feststoff wird auf den Granulationskeim aufgezogen und bildet einen festen Mantel. Dies wiederholt sich im Wirbelbett laufend, so dass sehr kompakte, schalenartig aufgebaute Granulate entstehen. Parameter wie Korngröße, Restfeuchte und Feststoffgehalt lassen sich bei der Wirbelschicht-Sprühgranulation sehr genau einstellen, so dass die unterschiedlichsten Substanzen zu Granulaten verarbeitet werden können. Produktbeispiele sind Farbstoffe, Pflanzenschutz- und Düngemittel, Mineralien und Keramiken, Waschmittel, Feststoffe in Lebensmitteln und Tiernahrung.^{36 37}

In beiden Prozessen muss die Temperatur des durchströmenden Fluids spezifisch gewählt werden. In Trocknungsprozessen ist eine möglichst hohe Temperatur wünschenswert, die möglichst schnell die Feuchtigkeit entzieht und zu-

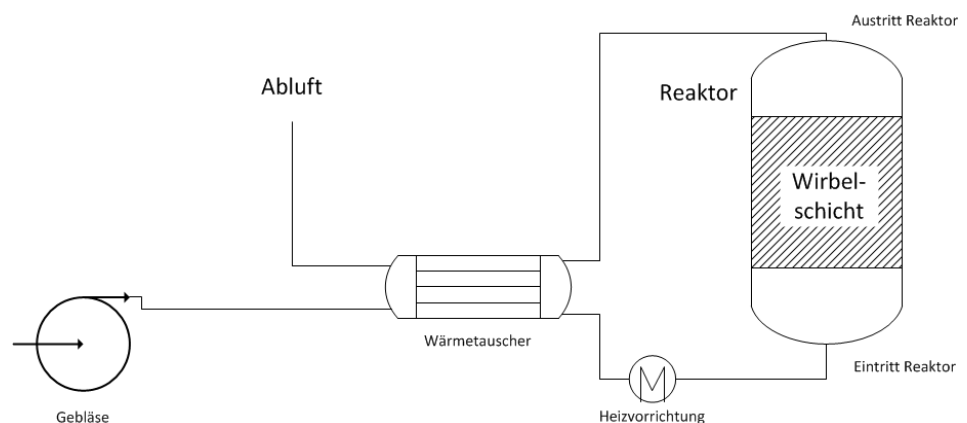
³⁶ Deutsche Energie-Agentur GmbH, Energetische Modernisierung industrieller Wärmeversorgungssysteme; Berlin,2011

³⁷ Rohde C., Industrielle Abwärmenutzung, Kurzstudie, Fraunhofer ISI 2013

gleich die Produkteigenschaften nicht schädigt. Maximale Reaktor-Eintrittstemperaturen liegen bei etwa 200 °C. Bei Sprühgranulationsprozessen gilt es definierte Bedingungen möglichst genau zu erzielen, um eine hohe Produktqualität zu erhalten. Auch hier liegt man in einem ähnlichen Temperaturbereich. Die im Abgasstrom vorhandene Energie kann durch Wärmetauscher wieder im Prozess genutzt oder für andere Zwecke erschlossen werden. Letzteres wird eher selten realisiert. Nach Beendigung des Herstellungsprozess, besitzen die Produkte eine sehr hohe Temperatur, entsprechend ist die gespeicherte Wärme relativ hoch. Um die Produkte in einen nächsten Prozess weiterzuverarbeiten, müssen sie heruntergekühlt werden. Dabei wird gegen Umgebung gekühlt. Durch Speicherung dieser Wärme mittels dem entwickeltem Speichersystem kann die nächste Charge des Batch-Prozesses vorgewärmt werden und dadurch der Prozess deutlich effizienter betrieben werden.

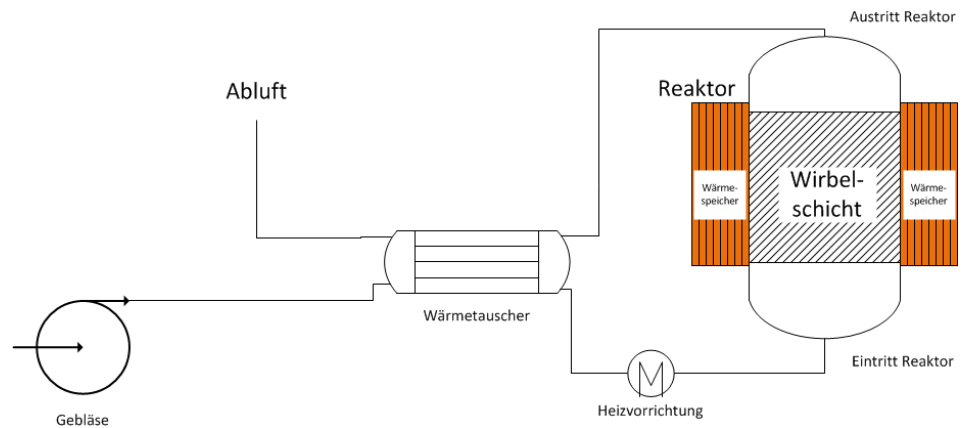
In Abbildung 80 ist das verfahrenstechnische Fließbild eines konventionellen Trocknungs-/ Wirbelschichtprozesses dargestellt. Der Gasvolumenstrom wird über ein Gebläse geregelt und nach Erwärmung mittels einer Heizvorrichtung in den Reaktor geleitet. Der Gasvolumenstrom am Reaktoraustritt weist eine deutlich geringere Temperatur auf. Je nach Gaszusammensetzung und resultierender verfahrenstechnischer Realisierbarkeit (Kondensationstemperatur, Partikelbeladung) wird die Restwärme über einen Wärmetauscher an das Frischgas (vom Gebläse kommend) übertragen. Anschließend erfolgen die Luftreinigung und der Weitertransport an die Umgebung.

Abbildung 80: Exemplarisches verfahrenstechnisches Fließbild eines Trocknungs-/Wirbelschichtprozesses



Muss das Produktmaterial im Anschluss an die Herstellung nicht abgekühlt werden, erfolgt die Entleerung und die umgehende Befüllung des Reaktors mit Feststoffmaterial geringer Temperatur.

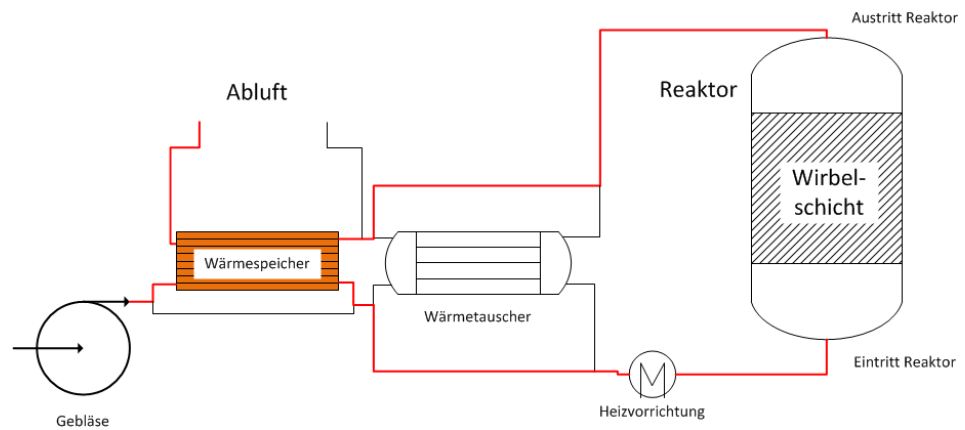
Abbildung 81: Verfahrenstechnisches Fließbild eines Trocknungs-Wirbelschichtprozesses ergänzt mit einem Wärmespeicher am Reaktor



Um dieses möglichst schnell wieder aufzuheizen, kann neben dem Gasstrom der Wärmeeintrag in das Bettmaterial mittels eines am Reaktor integrierten Wärmespeichers erfolgen (Abbildung 81). Konventionelle Reaktoren werden aus Edelstahl gefertigt und weisen lediglich eine geringere Wanddicke auf. Entsprechend können, im Verhältnis zur benötigten Wärmemenge, nur geringe Wärmemengen im Stahl gespeichert werden. Eine Erhöhung der Speichermenge durch einen Wärmespeicher ist entsprechend zweckmäßig. Aufgrund der guten Wärmeleitfähigkeit von Stahl ($>15 \text{ W/mK}$) kann ein schneller Ladevorgang des Speichers sowie beim Entladen, ein hoher Wärmetransport in das Produktmaterial sichergestellt werden.

Um den gesamten Prozess ökonomischer zu gestalten, muss die nach der Herstellung im Material vorhandene Wärme zwischengespeichert und innerhalb des folgenden Batchbetriebs wiederverwendet werden. Ein möglicher verfahrenstechnischer Entwurf ist in Abbildung 82 dargestellt. Auf die Darstellung der notwendigen Regelungstechnik wurde verzichtet.

Abbildung 82: Verfahrenstechnisches Fließbild eines Trocknungs-Wirbelschichtprozesses ergänzt mit Wärmespeicher und angepasster Verfahrenstechnik



Parallel zum Wärmetauscher wurde ein Wärmespeicher und die für den Betrieb notwendige Verfahrenstechnik integriert. Nach Fertigstellung des Produktmaterials im Reaktor weist dieses eine hohe Temperatur auf und wird zur Abkühlung von Gas geringer Temperatur durchströmt. Die vom Gas aufgenommene Wärme wird an dem Wärmetauscher vorbei in den Wärmespeicher transportiert und dort zwischengespeichert (roter oberer Pfad). Ist der Kühlvorgang abgeschlossen, wird der Reaktor mit neuem Bettmaterial befüllt. Für die Aufheizung wird der Gasvolumenstrom nach dem Gebläse direkt am Wärmespeicher vorbeigeführt. Dadurch erfolgt eine Erwärmung des Gases, die ggf. durch die Heizvorrichtung ergänzt werden kann. Um keine Wärme zu verlieren, wird beim Anfahren das Gas am Gegenstromwärmetauscher vorbeigeleitet, bis in diesem eine höhere Temperatur abgerufen werden kann, als im Wärmespeicher. Optional kann die gespeicherte Wärme auch für Heizzwecke von Wohn- bzw. Technikumsfläche verwendet werden.

Die erste Variante (Abbildung 81) kann kostengünstig realisiert werden, jedoch kann durch diese Maßnahme nur die Verweilzeit des Feststoffs im Reaktor reduziert und somit ein höherer Durchsatz erzielt werden. Die zweite Variante (Abbildung 82) zielt dagegen auf eine ökonomischere Betriebsweise ab. Die Wärme, die nach Produktionsende im Material gespeichert ist, wird nicht an die Umgebung abgegeben, sondern im Wärmespeicher zwischengespeichert und kann so im nächsten Herstellungsprozess genutzt werden. Hierdurch können Primärenergie eingespart und die Betriebskosten gesenkt werden. Jedoch sind die Investitionskosten für die erforderliche Verfahrenstechnik deutlich höher als bei Variante 1.

Für beide Ansätze mit integriertem Wärmespeicher muss eine individuelle Auslegung des Wärmespeichers und der Wärmeübertragerflächen an die verwendete Verfahrenstechnik erfolgen. Auslegungskriterien sind die Wärmemenge, die Dauer des Entlade- und Ladevorgangs sowie die Temperaturniveaus.

10 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurde die Reaktion verschiedener Stickstoffbasen mit organischen Säuren auf ihre Eignung als thermochemisches Wärmespeichermaterial untersucht. In einem Screening wurden die freigesetzte Wärmemengen bei Mischung der beiden Reaktanden ermittelt und die festen Reaktionsprodukte anschließend kalorimetrisch in einem DSC-Gerät der Firma Netzsch (DSC 204 F1 Phoenix) untersucht.

Als aussichtsreich konnte hierbei das Reaktionssystem 1,1,3,3-Tetramethylguanidin (TMG) mit Brenztraubensäure, sowohl hinsichtlich der ermittelten Reaktionswärmen in der Größenordnung von 300 J/g als auch der Reproduzierbarkeit der Messergebnisse über 13 Aufheiz- und Abkühlzyklen, identifiziert werden. Voraussetzung hierfür ist der Einsatz in einem druckdicht verschlossenen Hochdrucktiegel. Eine Ausnahme bildet lediglich die erste Aufheizung. Hier ist ein exothermer Peak in einem Temperaturbereich zwischen 130 °C und 220 °C zu beobachten, der auf eine Zersetzung der Brenztraubensäure deutet. Der eigentliche Reaktionspartner des TMG in den Folgezyklen wäre somit das Zersetzungsprodukt CO₂.

Im Folgenden wurde daher eine Optimierung der Reaktion von TMG mit CO₂ durchgeführt, mit dem Ziel die stabilere Form des Hydrogencarbonats zu synthetisieren. Im Labormaßstab wurden hierbei optimale Ergebnisse erzielt, wenn TMG mit Wasser im molaren Verhältnis von 1:1 vorgelegt und bei einer Temperatur von 0 °C mit CO₂ durchströmt wurde. Für das unter diesen Reaktionsbedingungen erhaltene Produkt konnte eine Reaktionswärme in einem Temperaturbereich zwischen 40 und 220 °C von bis zu knapp 900 J/g bei Stabilität über 30 Zyklen nachgewiesen werden. Die gemessene Reaktionswärme ist jedoch druckabhängig. Im Rahmen der Zersetzungsreaktion kommt es zu einem Druckanstieg im Tiegel, der nach dem Prinzip des kleinsten Zwangs zu einer Verschiebung des chemischen Gleichgewichts auf die Seite des TMG-Hydrogencarbonats führt und so eine Reduzierung der gemessenen Reaktionswärmen zur Folge hat.

Für die Untersuchungen zur Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit wurden drei Carbon-Black-Sorten (Ruß), ein expandiertes Graphit (eG) und zwei Sorten Bor-nitrid (BN1 bzw. BN2) eingesetzt. Neben der rein mechanischen Mischung von Hydrogencarbonat mit einem Zuschlagsstoff, wurde weiterhin eine aus der Literatur bekannte Beschichtungstechnik auf ihre Eignung zur Synthese thermochemischen Wärmespeichermaterials mit optimierten Wärmeleiteigenschaften untersucht. Hierbei zeigten die Materialien aus den Beschichtungsversuchen keine signifikanten enthalpischen Effekte bei einer Untersuchung in der DSC,

während bei den rein mechanisch gemischten Materialien aus Hydrogencarbonat und Zuschlagsstoffe die Reaktionswärmen entsprechend dem Massenanteil des Zuschlagsstoff reduziert wurden. Gleichzeitig ist mit einer signifikanten Steigerung der Wärmeleitfähigkeit zu rechnen, die aufgrund des pulverförmigen Zustands der Probe jedoch nur schwer quantifiziert werden konnte.

Für das Upscaling der Synthese wurden zunächst Vorversuche in einer druckdichten Sichtzelle mit einer Einwaage von 2 – 2,5 g TMG durchgeführt, um Hinweise auf eine geeignete Reaktionsführung zu erhalten. Hierbei zeigte sich, dass eine einstufige Synthese zum Hydrogencarbonat nicht möglich ist. Vielmehr muss zunächst die instabilere Carbamatform aus TMG und CO₂ gebildet werden, die anschließend durch Zugabe von Wasser in die stabilere Hydrogencarbonatform umgewandelt wird. Die erzielten Enthalpiewerte liegen mit ca. 650 J/g etwas niedriger als bei der Synthese im Labormaßstab. Trotzdem wurde dieser zweistufige Syntheseweg mit zwischenzeitlicher Aufheizung für das Upscaling in einem 2-l-Reaktor eines Reaktionskalorimeter RC 1e (Mettler Toledo) verwendet. Die in den DSC-Messungen ermittelte Reaktionswärme des erhaltenen Produkts liegt mit ca. 500 J/g nochmals niedriger als bei der Probe aus den Sichtzellenversuchen. Diese Ergebnisse sind ein Hinweis darauf, dass das Carbamat im Druckreaktor nicht vollständig zu Hydrogencarbonat umgesetzt wurde. Eine Anpassung der Synthesebedingungen (längere Reaktionszeiten, längeres Rühren etc.) kann jedoch ggf. zu einer Verbesserung des Ergebnisses führen.

Nach einer Lagerzeit von etwa sieben Monate wurde festgestellt, dass sich ein signifikanter Teil der Probe, die im RC 1e synthetisiert wurde, zersetzt hatte. Die Zersetzungsprodukte bildeten eine Flüssigphase, die den charakteristischen Amin-Geruch besitzt, der auf Abbauprodukte des 1,1,3,3-Tetramethylguanidins hinweist. Nach Abtrennung der Flüssigphase ergaben DSC-Messungen einer Probe der restlichen Kristallmasse, dass diese praktisch identische enthalpische Effekte aufwies wie das frisch synthetisierte Produkt. Insgesamt ist jedoch eine fehlende Langzeitstabilität des Produkts zu konstatieren.

Aufbauend auf den Untersuchungen unter Einsatz von TMG wurden Polyguanidene bzw. Polybiguanidine auf ihre Eignung getestet, mit CO₂ reversibel Salze zu bilden. Diese polymeren Strukturen wurden ausgewählt, weil sie im Vergleich zu TMG höhere Siedepunkte aufweisen, nicht anfällig gegen Hydrolyse sind und in Form von Hydrochlorid als Zwischenprodukt der chemischen Industrie kommerziell leicht erhältlich sind. Die Synthese der Carbonatprodukte erfolgte ausgehend von der Hydroxidform der Polymere per Ionenaustausch.

Im Gegensatz zu der TMG-Hydrogencarbonatform können die thermischen Effekte der polymeren Materialien bei deutlich niedrigeren Temperaturen bis maximal 120 °C beobachtet werden, wobei eine Aktivierung der chemischen Gleichgewichtsreaktion durch eine einmalige Aufheizung auf max. 260 °C er-

folgen muss. Die gemessenen Enthalpiewerte liegen mit Maximalwerten von 350 J/g niedriger als bei dem TMG-Produkt. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass durch das Mischen der polymeren Produkte mit wärmeleitfähigkeitssteigernden Zuschlagsstoffen die Wärmeleitfähigkeit der Proben signifikant gesteigert werden konnte. Hierbei liegen die Werte für das Polyguanidin immer höher als für das Polybiguanidin. Bei der Überprüfung der Leistungsfähigkeit in 30 Messzyklen wurde festgestellt, dass die Enthalpiewerte der Polymerprodukte durch die thermische Belastung trotz Einsatz eines druckdichten Hochdrucktiegels während der Durchführung mehrerer Speicherzyklen in moderatem Umfang sinken. Dies wird auf eine thermische Zersetzung der polymeren Strukturen zurückgeführt. Bei längerer Lagerzeit kommt es zu einer deutlichen Reduzierung der Enthalpiewerte, wobei das Polyguanidin-Carbonat weniger lagerstabil ist als das Polybiguanidin-Carbonat.

Ergänzend zu den experimentellen Untersuchungen wurden im Rahmen des Vorhabens mathematische Simulationen zu den Wärmespeichervorgängen des neuen Materials mit der Software Ansys Fluent durchgeführt. Zur Verifizierung des hierbei eingesetzten Modells wurden die Wärmespeichervorgänge literaturbekannter Phasenwechselmaterialien in einer einfachen Versuchsanordnung berechnet und die erhaltenen Werte mit den gemessenen Daten verglichen. Für die Simulation der Wärmespeichervorgänge des neuen Materials wurde der Einsatz des Speichermaterials in zylindrischen Speichermodulen simuliert, die außen von einem Wärmeträgerfluid umströmt werden. Hierbei wurde jeweils 40 kg Speichermaterial eingesetzt, wobei folgende Eckdaten variiert wurden:

- Anzahl der zylindrischen Speichermodule (Reduzierung des Durchmessers um 1/3 und Erhöhung der Wärmeaustauschfläche um ca. 50%)
- Eingesetztes Speichermaterial: reines TMG-C und Mischung auch 70% TMG-C und 30% expandiertem Graphit.

Für eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse wurde der zeitliche Verlauf der Temperaturen in den Speichermodulen unter ansonsten gleichen Randbedingungen (gleicher Massenstrom und identische Eintrittstemperatur des Wärmeträgerfluids) simuliert. Die Wärmespeicherung infolge der stattfindenden chemischen Reaktion kann in allen Simulationen durch einen abgeflachten Verlauf im relevanten Temperaturbereich erkannt werden. Hierbei hat die Vergrößerung der Wärmeaustauschfläche einen ähnlich positiven Effekt auf die Lade- und Entladezeiten wie die Verwendung des Speichermaterials mit einer Beimischung von 30 % Graphit. Die schnellsten Zeiten ergeben sich erwartungsgemäß für die Geometrie mit einer vergrößerten Wärmeaustauschfläche und bei Verwendung des hinsichtlich der Wärmeleitfähigkeit optimierten Speichermaterials.

Zusammenfassend konnte nachgewiesen werden, dass die stickstoffhaltigen Basen TMG bzw. Polyguanidin und Polybiguanidin mit CO₂ Reaktionssysteme

bilden, die prinzipiell für einen Einsatz als thermochemisches Speichermedium geeignet sind. Problematisch ist zum jetzigen Zeitpunkt die fehlende Lagerstabilität der Materialien zu bewerten, die durch weitere Untersuchungen und ggf. Modifikation der Stoffsysteme z. B. durch die Zugabe weiterer Additive verbessert werden muss. Weiterhin handelt es sich um ein Mehrphasen-Reaktionssystem, da die festen Produkte im Rahmen der endothermen Speichervorgänge Flüssigkeiten und Gase als Reaktionsprodukte bilden. Ihr Einsatz als Wärmespeichermedium würde somit eine spezielle Verfahrenstechnik voraussetzen, deren Entwicklung nicht Bestandteil des Vorhabens war. Zukünftige Arbeiten sollten daher das Ziel haben, sowohl die Lagerstabilität des Materials zu verbessern als auch die geeignete Verfahrenstechnik für einen potenziellen Einsatz zu entwickeln.

11 Veröffentlichungen und Schutzrechte

Krüger, Burkhard; Lohmann, Heiko; Tyukavina, Maria; Zeidler-Fandrich, Barbara: Test method of thermal conductivity during phase change processes with the Hot-Disk-technique, The energy conference for scientists and researchers; International Conference & Exhibition, 20-22 May 2015, Karlsruhe, Germany

Tyukavina, Maria; Fischer, Matthias; Lohmann, Heiko; Bruzzano, Stefano; Zeidler-Fandrich, Barbara; Weidner, Eckhard: Thermochemical Tetramethylguanidine-based Heat Storage, The energy conference for scientists and researchers; International Conference & Exhibition, 20-22 May 2015, Karlsruhe, Germany

Lohmann, Heiko; Zeidler-Fandrich, Barbara: SOLIDSTORE: Thermochemische Festphasen-Wärmespeicher mit optimierten Wärmeleiteigenschaften, Statusseminar der Förderinitiative Energiespeicher 2015, 22./23.04.2015, Berlin, Germany

12 Glossar

| | |
|-----|-------------------------------|
| CB | Carbon Black (Industrieruß) |
| IT | Ionenaustausch |
| PB | Polybiguanidin |
| PG | Polyguanidin |
| TMG | 1,1,3,3 - Tetramethylguanidin |

13 Anhänge

13.1 Bestimmung der freigesetzten Wärmemenge im Reaktionskalorimeter

Die Bilanz der Wärmeströme im Reaktionskalorimeter lautet:

$$\dot{Q}_r + \dot{Q}_{stirr} + \dot{Q}_c = \dot{Q}_{accu} + \dot{Q}_f + \dot{Q}_{loss} + \dot{Q}_{dos} + \dot{Q}_{reflux}$$

eobei auf der linken Seite der Gleichung die zufließenden und auf der rechten Seite die abfließenden Wärmeströme stehen. Hierbei gilt:

\dot{Q}_r Wärmestrom durch die Reaktion,
 \dot{Q}_{stirr} Wärmestrom durch den Rührer,
 \dot{Q}_c Wärmestrom durch die Kalibrierheizung,
 \dot{Q}_{accu} Wärmestrom durch Akkumulation,
 \dot{Q}_{reflux} Wärmestrom durch Verdampfung,
 (\dot{Q}_{dos}) Wärmestrom durch Dosierung eines Stoffes mit einer abweichenden Temperatur und
 \dot{Q}_{loss} Wärmeverluste über den Deckel oder Boden und/oder durch die Temperaturdifferenz zwischen dem Thermoöl im Reaktormantel und dem Gemisch im Reaktor (\dot{Q}_f).

\dot{Q}_{accu} setzt sich aus den Wärmefolgen und –abgaben der Reaktoreinbauten (\dot{Q}_i) und des Reaktorinhaltes (\dot{Q}_a) bei nicht-isothermer Durchführung zusammen. Diese Wärmeströme sind zu den zugehörigen Wärmekapazitäten proportional und von der Temperaturänderung während des Versuches abhängig. Die Wärmekapazität der Einbauten ist bekannt. Die Wärmekapazität des Reaktorinhaltes wird vor und nach jedem Versuch bestimmt.

Der Wärmefluss zwischen Reaktorinhalt und Thermoöl im Mantel kann anhand der folgenden Gleichung über die zugehörige Temperaturdifferenz bestimmt werden:

$\dot{Q}_f = U \cdot F \cdot (T_r - T_j)$ mit
 U : Wärmedurchgangskoeffizient durch die Reaktorwand,
 F : Wärmeaustauschfläche,
 T_r : Temperatur des Reaktorinhaltes und
 T_j : Temperatur des Thermoöls im Reaktormantel.

T_r und T_j werden gemessen und während eines Versuches alle zwei Sekunden mit der Software des Kalorimeters aufgezeichnet. Im nicht-isothermen Fall

muss die Wärmekapazität der Reaktorwand berücksichtigt werden. Die RC1-Software enthält dafür ein mathematisches Modell des Temperaturprofils in der Reaktorwand. Aus diesem ergibt sich eine korrigierte Manteltemperatur T_a die statt T_j in den Ausdruck für \dot{Q}_f eingesetzt werden muss. Die Austauschfläche F ergibt sich aus dem Füllstand des Reaktors, wobei die Trombenbildung beim Rühren berücksichtigt werden muss, welche F vergrößert. Über eine Kalibrationsheizung wird dem Reaktorinhalt vor und nach dem Versuch eine definierte Wärmemenge zugeführt, um den Faktor U zu bestimmen. Anschließend lässt sich \dot{Q}_f für jeden Messpunkt des Versuches berechnen.

Auf ähnliche Weise erfolgt die Berechnung der Wärmeverluste aus einem reaktorspezifischen Vorfaktor k (Produkt aus Wärmedurchgangskoeffizient und Wärmeaustauschfläche) und der Temperaturdifferenz zwischen Reaktorinhalt (T_r) und der Umgebung (T_{amb}): $\dot{Q}_{loss} = k \cdot (T_r - T_{amb})$.

Weicht die Temperatur T_S einer zudosierten Substanz von T_r ab, ergibt sich der Wärmestrom $\dot{Q}_{dos} = \dot{m} \cdot c_p \cdot (T_r - T_S)$, für dessen Berechnung der Wärmekapazität C_p der zudosierten Substanz bekannt sein muss.

Unter Rückflussbedingungen fließt permanent Wärme in den Übergang von der Flüssig- zur Gasphase, die am Kondensator auf das Kühlmittel übertragen wird. Über die Messung der Temperaturdifferenz ΔT des Kühlmittels am Aus- und Eingang des Kühlers, lässt sich bei bekannter spezifischer Wärmekapazität c_p und Durchflussgeschwindigkeit $\frac{dm}{dt}$ der Wärmefluss \dot{Q}_{reflux} bestimmen. Das Produkt aus konstantem $\frac{dm}{dt}$ und c_p ergibt den Faktor N , der über die Zufuhr einer definierten Wärmemenge (Kalibrierheizung) unter Rückflussbedingungen bestimmt werden kann: $\dot{Q}_{reflux} = N \cdot \Delta T$.

\dot{Q}_{stirr} und eventuell unberücksichtigte Wärmeflüsse werden durch die RC1-Software nicht vom Wert für \dot{Q}_r abgezogen. Erst durch die abschließend eingefügte Basislinie \dot{Q}_b lässt sich der Nettowert des Reaktionswärmeflusses genau bestimmen ($\dot{Q}_r - \dot{Q}_b$).

Die insgesamt durch die Reaktion (bzw. Mischung) freigesetzte Wärmemenge ergibt sich dann zu: $Q_r = \int_{t_{Anfang}}^{t_{Ende}} (\dot{Q}_r - \dot{Q}_b) dt$.

13.2 Mathematische Grundlagen und Modellbildung für das Hot-Disk-Messverfahren

Dem mathematischen Modell des Hot-Disk-Verfahrens, das zur Auswertung der Messergebnisse herangezogen wird, liegen folgende Annahmen zugrunde^{38,39}:

- Der Sensor besteht aus gleichmäßig verteilten konzentrischen Ringen.
- Der Sensor ist zwischen unendlich großen Proben platziert.
- Es liegen perfekte thermische Kontakte vor, d.h. die thermischen Eigenschaften des Sensors sind identisch mit denen der Probe.

Wie in Kapitel 4.2.5 beschrieben, wird der Sensor mit einer konstanten elektrischen Leistung beaufschlagt. Dadurch heizt sich der Sensor auf und durch diesen Temperaturanstieg im Sensor wird eine zeitliche Änderung seines Widerstandes verursacht, die mit folgender Formel beschrieben werden kann¹⁸:

$$R(t) = R_0[1 + \alpha\Delta T(t)] \quad (1)$$

Dabei ist

| | |
|---------------|---|
| R_0 | Anfangswiderstand des Sensors ($t=0$) |
| α | Temperaturkoeffizient des Widerstands (TCR) des Sensors |
| $\Delta T(t)$ | Mittlere Temperaturerhöhung im Sensor |

Die mittlere Temperaturerhöhung setzt sich zusammen aus zwei Anteilen:

$$\Delta T(t) = \Delta T_i(t) + \Delta T_s(t) \quad (2)$$

Dabei ist

| | |
|-----------------|--|
| $\Delta T_i(t)$ | Temperaturanstieg über die zwischen dem Messfühler und Probe liegende Isolierschicht des Sensors |
|-----------------|--|

³⁸ R. Coquard, E. Coment, G. Flasquin, und D. Bailis, *Analysis of the hot-disk technique applied to low-density insulating materials*: International Journal of Thermal Sciences 65, 242- 253, 2013.

³⁹ V. Bohac, M. K. Gustavsson, L. Kubicar, und S. Gustafsson, *Parameter estimations for measurement of thermal transport properties with the hot disk thermal constants analyzer*: Review of Scientific Instruments 71, 2452, 2000.

$\Delta T_s(t)$ Temperaturanstieg in der Probenoberfläche während der Messung

In der Regel wird $\Delta T_i(t)$ nach einer gewissen Zeit Δt_i konstant, falls die Ausgangsleistung als konstant angenommen werden kann und die Isolierschicht dünn ist⁴⁰:

$$\Delta t_i = \frac{\delta^2}{\alpha_i} \quad (3)$$

Dabei gilt

δ Dicke der Isolierschicht

α_i Temperaturleitfähigkeit der Isolierschicht

Normalerweise wird dieser Zustand nach spätestens 100 ms erreicht¹⁸.

Schließlich kann unter Einhaltung der oben genannten Annahmen die Lösung der Wärmeleitfähigkeitsgleichung durch Gleichung (4) gegeben werden¹⁸:

$$T_S(\tau) = \frac{P_0}{\pi^{3/2} r \lambda} * D(\tau) \quad (4)$$

Dabei gilt

P_0 Ausgangsleistung des Sensors

r Radius der äußersten Ringquelle

λ Wärmeleitfähigkeit der Probe

τ Dimensionslose Zeit

Die dimensionslose Zeit τ ist definiert als^{18,19}:

$$\tau = \sqrt{\frac{t}{\theta}}$$

⁴⁰ R. Wulf, *Wärmeleitfähigkeit von hitzebeständigen und feuerfesten Dämmstoffen- eine Untersuchung zu Ursachen für unterschiedliche Messergebnisse bei Verwendung verschiedener Messverfahren*: Technische Universität Bergakademie Freiberg, 2009

(5)

$$\theta = \frac{r^2}{\alpha}$$

Dabei gilt:

| | |
|----------|-----------------------------------|
| t | Messdauer ab $t=0$ |
| θ | Charakteristische Zeit |
| r | Sensorradius |
| α | Temperaturleitfähigkeit der Probe |

Die dimensionslose spezifische Zeit wird definiert als⁴¹:

$$D(\tau) = [m(m+1)]^{-2} \int_0^\tau \sigma^{-2} \left[\sum_{j=1}^m l \sum_{k=1}^m k \exp\left(\frac{-(l^2 + k^2)}{4m^2\sigma^2}\right) I_0\left(\frac{lk}{2m^2\sigma^2}\right) \right] d\sigma$$

(6)

Dabei gilt

| | |
|----------|---------------------------------|
| m | Anzahl der konzentrischen Ringe |
| σ | Integrationsvariable |
| I_0 | Modifizierte Bessel- Funktion |

Jetzt kann die Wärme- und Temperaturleitfähigkeit der Probe bestimmt werden. Dazu wird $\Delta T_s(\tau)$ gegen $D(\tau)$ aufgetragen. Alternativ kann auch $R(t)$ gegen

⁴¹ S. E. Gustafsson, *Transient plane source techniques for thermal conductivity and thermal diffusivity measurement of solid materials*: Review of Scientific Instruments 62, 797, 1991.

$D(\tau)$ aufgetragen werden. Hierbei ist allerdings die dimensionslose Zeit τ unbekannt, weil auch die Temperaturleitfähigkeit α unbekannt ist, siehe Gleichung (5) und muss durch eine Iteration ermittelt werden. Dabei dient α als Optimierungsvariable für die Erstellung einer linearen Beziehung zwischen $\Delta T_s(\tau)$ und $D(\tau)$, d.h. α wird so lange variiert, bis im $\Delta T_s(\tau)$ - $D(\tau)$ - Diagramm eine Gerade entsteht⁴². Nach Gleichung (4) stellt $P_0/(\pi^{3/2}r\lambda)$ die Steigung dieser Geraden dar. Alle Terme sind nun bekannt und die Wärmeleitfähigkeit kann berechnet werden.

Abweichungen vom idealen Modell

Die obige Beschreibung gilt für das ideale Modell und unterliegt somit bestimmten Einschränkungen. In der Praxis können diese Voraussetzungen nicht erfüllt werden.

So ist z.B. offensichtlich, dass jede Probe endliche Abmessungen hat. In vielen Fällen ist der thermische Kontakt zwischen Probe und Sensor ebenfalls nicht perfekt und beeinflusst die Messergebnisse³⁹. Aber auch andere Einflüsse können sich negativ auf die Messergebnisse auswirken wie z.B. die Durchführung mehrerer aufeinander folgender Messungen⁴³.

Durch Einhaltung bestimmter Faktoren bzw. Anpassung einiger Parameter (Messdauer, Messtiefe, etc.) kann die Versuchsanordnung trotzdem noch als ideal angenommen werden.

Temperaturdrift

In vielen Fällen ist es schwierig, eine homogene Temperaturverteilung zu gewährleisten, was zu einer Temperaturdrift während der Messung führt. Zur Kompensation der Temperaturdrift kann einerseits die Temperaturabweichung der hierfür verantwortlichen Komponente des Versuchsaufbaus gemessen werden und bei der Auswertung berücksichtigt werden⁴³. Andererseits ist es auch möglich, vor den eigentlichen Experimenten für einen bestimmten Zeitraum (in der Regel 25 s) die Temperatur der Sensorumgebung zu messen. Vorhandene Temperaturabweichungen werden dann von der Gerätesoftware bei der Ergebnisauswertung berücksichtigt.

Zeitkorrektur

⁴² Methode der kleinsten Quadrate

⁴³ M. Anis- ur- Rehman und A. Maqsood, *Measurement of Thermal Transport Properties with an Improved Transient Plane Source technique*: International Journal of Thermophysics, Vol. 24, No. 3, May 2003.

Nicht ideale elektrische Komponenten, die Wärmekapazität des Sensors und der Isolatoren und der thermische Widerstand zwischen Sensor und Probe erfordern eine Zeitkorrektur. Denn oftmals stellt sich die benötigte Heizleistung nicht sofort ein, oder die Wärmeträgheit der Probe verhindert die sofortige Temperaturerhöhung innerhalb der Probe. Weitere Hardware- und Softwareverzögerungen sind denkbar. Der Faktor t_c korrigiert die nicht idealen Zustände, die in Zusammenhang mit der Messdauer stehen. Deswegen muss Gleichung (5) durch den Faktor t_c erweitert werden^{18,38,44}:

$$\tau = \sqrt{\frac{t-t_c}{\theta}} \quad (7)$$

Relaxation

Um die Wärmeleitfähigkeit zu ermitteln, wird die Probe einem Wärmestrom ausgesetzt. Folglich ändern sich die thermischen Eigenschaften der Probe. Ein zweiter Versuch mit derselben Probe direkt nach der ersten Messung könnte demnach die Messergebnisse verfälschen. Um diesen Problem zu begegnen, wurde das Verhältnis Δt aufgestellt⁴³.

$$\Delta t = \frac{h^2}{\alpha} \quad (8)$$

Dabei gilt

h Probenradius oder Probenhöhe (Je nach dem welcher Wert größer ist)

α Temperaturleitfähigkeit der Probe

Um die Annahme von unendlich großen Proben zu erfüllen, muss während der gesamten Messdauer gewährleistet werden, dass die Probenrandflächen keinen Einfluss auf die Messdaten haben⁴⁴. Die sogenannte Messtiefe Δp hilft dabei, diese Grenzen auszuloten. Die Messtiefe definiert als¹⁸:

„Maß dafür, wie weit eine Wärmequelle in den Probekörper in Richtung des Wärmeflusses während des Bestehens des für die Berechnung angewendeten Zeitfensters eingedrungen ist“.

Demnach sollte die Distanz zwischen dem Sensor und den Probenrandflächen stets größer als Δp sein⁴¹.

⁴⁴ Y. He, *Rapid thermal conductivity measurement with a hot disk sensor Part 1. Theoretical considerations*: Thermochemica Acta 436, 122- 129, 2005

$$\Delta p = \kappa \sqrt{\alpha * t_{max}} \quad (9)$$

Dabei gilt

| | |
|-----------|-----------------------------------|
| κ | Konstante |
| α | Temperaturleitfähigkeit der Probe |
| t_{max} | Maximale Messdauer |

Die Konstante κ ist abhängig von der Empfindlichkeit der Temperaturlaufzeichnung¹⁸. Die Konstante ist abhängig von der anvisierten Genauigkeit⁴¹. Generell sind Genauigkeiten von 2 % ausreichend und somit ist $\kappa = 2$.

Unter Berücksichtigung von Gleichung (9) können weitere Bedingungen getroffen werden^{18,45}:

- $\Delta p >$ Radius des Messfühlers
- $\Delta p <$ Durchmesser des Messfühlers
- Probenbreite $> \Delta p +$ Sensordurchmesser $+ \Delta p$
- Probendicke $> \Delta p$

Messdauer

Eine weitere Möglichkeit, die Annahme einer unendlich großen Probe zu erfüllen, liegt darin, die transiente Aufheizung zeitlich zu begrenzen. Folglich gilt die Versuchsanordnung dann als ideal³⁹. Zusätzlich erlaubt das passende Zeitfenster die gleichzeitige Bestimmung der Wärme- und Temperaturleitfähigkeit aus einem einzigen Versuch¹⁸. Dazu muss das Zeitfenster so gewählt werden, dass zwischen beiden Parametern keine oder eine geringe Korrelation besteht. Wenn diese Bedingung erfüllt ist, können die beiden Parameter eindeutig bestimmt werden. Falls eine Korrelation besteht, kann nur ein Parameter oder ei-

⁴⁵ S. A. Al- Ajlan, *Measurements of thermal properties of insulation materials by using transient plane source technique*: Applied Thermal Engineering 26, 2184- 2191, 2006

ne Kombination von Parametern aus den Versuchsdaten bestimmt werden. Das korrekte Zeitfenster wird ermittelt, indem zuerst die Sensitivitätskoeffizienten gegen die Zeit aufgetragen werden und anschließend eine Analyse einer möglichen linearen Abhängigkeit erfolgt³⁹.

Untersuchungen an anisotropen Materialien

Anisotrope Materialien erfordern eine spezielle Probenvorbereitung. Der Sensor muss nämlich in die Hauptrichtungen ausgerichtet werden können. Das Hot-Disk Verfahren kann für Materialien angewendet werden, bei denen die thermischen Eigenschaften entlang zweier orthogonaler Hauptachsen gleich ($a = b$) sind und sich von der dritten Achse ($a \neq c$) unterscheiden. Das bedeutet, die Ebene des Sensors ist durch die a- und b- Achse definiert. Unter diesen Voraussetzungen wird die Temperaturerhöhung wie folgt angegeben¹⁸:

$$\Delta T_S(\tau_a) = \frac{P_0}{\pi^2 r (\lambda_a \lambda_c)^{0,5}} * D(\tau_a) \quad (10)$$

$$\tau_a = \sqrt{\frac{t}{\theta_a}} \quad \theta_a = \frac{r^2}{\alpha_a} \quad (11)$$

Dabei gilt

λ_a Wärmeleitfähigkeit entlang der a- Achse

λ_c Wärmeleitfähigkeit entlang der c- Achse

Die spezifische Wärmekapazität je Volumeneinheit C ist erforderlich für die Bestimmung der thermischen Transportgrößen. Aus diesem Grund müssen die spezifische Wärmekapazität und die Dichte getrennt berechnet werden. Ist diese Prozedur abgeschlossen kann die Temperaturleitfähigkeit α_a durch eine Iteration bestimmt werden¹⁸:

$$\lambda_a = C * \alpha_a \quad (12)$$