

Hydrospeicher mit Adsorbentien

Vom Fachbereich Maschinenbau
an der Technischen Universität Darmstadt
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs
(Dr.-Ing.)

genehmigte

D I S S E R T A T I O N

vorgelegt von

Jakob Hartig, M.Sc.

aus Aschaffenburg

Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. Peter F. Pelz
Mitberichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. Manfred J. Hampe
Tag der Einreichung:	29.06.2021
Tag der mündlichen Prüfung:	06.10.2021

Darmstadt 2021

D 17

Hydrospeicher mit Adsorbentien

Zusammenfassung der eingereichten Dissertation von Jakob Hartig

Hydrospeicher sind Bauteile der Hydraulik, an denen das Hydraulikfluid Arbeit verrichten kann. Hierbei wird ein kompressibles Gas im Hydrospeicher verdichtet. Entspannt sich das verdichtete Gas wieder, verrichtet der Hydrospeicher Arbeit am Hydrauliksystem. Thermodynamisch etwas ungenau sind Hydrospeicher also Energiespeicher.

In Nutzfahrzeugen werden Hydrospeicher in hydro-pneumatischen Federbeinen zur Schwingungsisolierung eingesetzt, wobei die Kompression und Expansion zyklisch stattfindet. Wie bei jedem Feder-Masse-System gilt, je niedriger die Federsteifigkeit, desto besser die Isolierung bei gegebener Masse. Die Federsteifigkeit sinkt allerdings mit dem Bauvolumen des Hydrospeichers.

Übersteigt das Produkt aus Volumen und Druck einen Grenzwert sind in der EU-Druckgeräterichtlinie 2014/68/EU Entwurfs- und Prüfverfahren festgeschrieben, die die Entwicklung und Produktion aufwendiger machen. Folglich gibt es einen Zielkonflikt zwischen einer besseren Schwingungsisolierung sowie kleineren und günstigeren Hydrospeichern. Am Institut für Fluidsystemtechnik entstand die Idee, Hydrospeicher durch das Einbringen hochporöser Adsorbentien wie Aktivkohle, bei gleicher Steifigkeit kleiner bauen zu können. In Abhängigkeit des Drucks lagern sich Gasmoleküle an die Oberfläche der Adsorbentien an und tragen nicht mehr zum Gasdruck bei. Die Steifigkeit der Hydrospeicher sinkt. Allerdings wird bei Adsorption Wärme frei, die insbesondere bei schneller Anregung und damit isentroper Zustandsänderung den Effekt der Steifigkeitsreduktion teilweise wieder aufhebt.

Diese Arbeit beantwortet die Frage, wie groß das Potential zur Bauraumreduktion durch Adsorbentien in hydro-pneumatischen Federbeinen ist. Damit hängt die Frage nach einem adäquaten Modell für Hydrospeicher mit Adsorbentien zusammen.

Aus den Axiomen für Masse und Energie sowie Materialgleichungen werden gewöhnliche Differentialgleichungen hergeleitet, die Hydrospeicher mit Adsorbentien beschreiben. Nach Lösung im Frequenzraum zeigt sich, dass aus den zahlreichen Stoff- und Wärmetransportphänomenen im Hydrospeicher und im Adsorbenskorn der Wärmeübergang zur Umgebung, die Wärmekapazität der Adsorbentien und das Adsorptionsgleichgewicht die größte Rolle spielen.

Ein Vergleich des Modells mit Messungen an einem prototypischen Hydrospeicher mit Adsorbentien zeigt Unterschiede zwischen Modell und Realität, die der Ausbildung dynamischer Temperaturschichten zugeschrieben werden können. Dieser Ansatz führt auf ein zweites Modell mit partiellen Differentialgleichungen, welches qualitativ mit den Messungen übereinstimmt. Beide in dieser Arbeit entstandene Modelle sind als obere und untere Grenze für die mit Adsorbentien mögliche Steifigkeits- und damit Bauraumreduktion zu verstehen.

Hydrospeicher werden bei Drücken von 30 bar bis einigen hundert bar betrieben. Da Adsorption mit steigendem Druck schlechter wird, zeigt sich für den unteren Grenzwert eine mögliche Bauraumreduktion von 13 Prozent. Bei hohen Drücken von mehreren hundert bar zeigt sich hingegen eine Bauraumerhöhung. Verglichen mit anderen Maßnahmen zur Steifigkeitsreduktion hat ein Einsatz von Adsorbentien in Hydrospeichern daher nur eingeschränkt Vorteile. Die Modelle und Ergebnisse dieser Arbeit lassen sich jedoch uneingeschränkt in verwandten Bereichen der Technik verwenden. Luftfedern, die ihre Federwirkung durch Gas bei einem deutlich geringeren Druck als Hydrospeicher erhalten, könnten beim Einsatz von Adsorbentien mindestens 20 Prozent kleiner gebaut werden.

Hydraulic accumulators with adsorbents

Summary of the submitted dissertation by Jakob Hartig

Hydraulic accumulators are hydraulic components on which the hydraulic fluid can perform work by compressing the gas contained in the accumulator. As soon as the compressed gas relaxes, the hydraulic accumulator performs work on the hydraulic fluid. Albeit somewhat imprecise, hydraulic accumulators are therefore energy storage systems.

In commercial vehicles, hydraulic accumulators are used in hydro-pneumatic suspension struts for vibration isolation. The compression and expansion described at the beginning takes place periodically. As with any spring-mass system, the lower the spring stiffness, the better the isolation for a given mass. However, the spring stiffness decreases with the construction volume of the hydraulic accumulator.

As pressure vessels, hydraulic accumulators are subject to the Pressure Equipment Directive 2014/68/EU in the European Union, which specifies design and test procedures. If the product of volume and pressure exceeds various limit values, further procedures are added that make development and production more complex. However, better vibration isolation and smaller, cheaper hydraulic accumulators are mutually exclusive.

At the Chair of Fluid Systems, therefore, the idea arose to incorporate highly porous adsorbents such as activated carbon, to reduce the volume of the accumulator without changing its stiffness. In pressure-dependent adsorption, gas molecules adhere to the surface of the adsorbents and thus no longer contribute to the system pressure. The stiffness of the hydraulic accumulators decreases. However, heat is released during adsorption, which partially cancels out the effect of stiffness reduction, especially in the case of rapid excitation and thus isentropic change of state.

In this work, the question is answered as to how large the potential is for design space reduction by adsorbents in hydraulic accumulators. Related to this is the question of how to adequately model hydraulic accumulators with adsorbents.

From the axioms for mass and energy as well as material equations, ordinary differential equations were derived which describe hydraulic accumulators with adsorbents. The solution in frequency space shows that from the numerous mass and heat transport phenomena in the hydraulic accumulator and the adsorbent bead, the heat transfer to the environment, the heat capacity of the adsorbents and the adsorption equilibrium play the most important role.

Comparison of the model with measurements on a prototypical hydraulic accumulator with adsorbents reveals differences between the model and reality that can be attributed to the formation of dynamic temperature boundary layers. This approach leads to a second model with partial differential equations, which qualitatively agrees with the measurements. Both models developed in this work should be understood as upper and lower bounds on the stiffness and hence design space reductions possible with adsorbents.

Hydraulic accumulators are operated at pressures from 30 bar to several hundred bar. Since adsorption gets weaker with increasing pressure, a possible installation space reduction of 13 percent is shown for the lower limit. For high pressures of several hundred bar, on the other hand, an increase in stiffness is shown. Compared with other measures for stiffness reduction, the use of adsorbents in hydraulic accumulators therefore has no advantages. However, the models and results of this work can be used without restriction in related areas of engineering. Air springs, which get their spring effect from gas at a much lower pressure than hydraulic accumulators, could be at least 20 percent smaller when adsorbents are used.

Vorwort des Herausgebers

Funktion und Qualität von Gasspeichern

In der Produktentwicklung unterscheiden wir zwischen Funktion und Qualität. Hydrospeicher und Luftfedern in Fahrwerksanwendungen sind Bauteile, die zwei Funktionen erfüllen, nämlich (i) Energie speichern und (ii) statische Last abstützen. In der Schwingungstechnik ist die statische Last zumeist gleich der Systeminduktivität, sofern zwischen Speicher und Last kein Getriebe vorgesehen ist, d.h. schwere Masse und träge Masse sind gleich. Durch die Kapazität, den Speicher, und die Induktivität, die Masse, ist die Eigenfrequenz bestimmt. Menschen sind vergleichsweise unempfindlich gegenüber Schwingungszyklen von etwa einer Sekunde Dauer. Die Eigenschwingungszeit unseres Gleichgewichtsorgans ist länger, Bauchschwingungen dauern länger. Daher wird die Resonanz von Personenfahrzeugen so gewählt, dass die Anregung von Bauch und Ohr möglichst nicht verstärkt wird.

Vorteilhaft (und interessant) ist, dass bei einer Luftfeder - wie bei einem Pendel - die Systemeigenfrequenz unabhängig von der statischen Last ist. Die Eigenschwingungsdauer ist schon aus Dimensionsgründen proportional der Wurzel der Federhöhe h geteilt durch die Massenkraft der Schwere g . Dies führt dazu, dass die Federn von Nutzfahrzeugen, Personenkraftwagen oder Schienenfahrzeugen alle eine Höhe von ca. 35 cm haben und zwar unabhängig vom Federdurchmesser und der Beladung:

$$\Omega\tau \rightarrow \infty : n \rightarrow \gamma, \text{ d.h. } h = n \frac{g}{(2\pi f)^2} \approx 35 \text{ cm.}$$

Hierbei ist n der Polytropenexponent. In den allermeisten technisch relevanten Systemen ist das Produkt aus Anregungsfrequenz Ω und thermischer Relaxationszeit τ deutlich größer als eins, sodass der asymptotische Grenzfall $\Omega\tau \rightarrow \infty : n \rightarrow \gamma$ gilt. Bei einer zunächst hypothetisch isothermen Luftfeder gilt der Grenzfall $\Omega\tau \rightarrow 0 : n \rightarrow 1$. Der Speicher, d.h. die Feder hat dann nur noch eine Höhe von 25 cm. Das Einsparpotential an Bauraum ist also enorm. Bei einer vollständig „isothermisierten“ Feder ist das Gas immer im thermischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung. Dies kann nur dadurch realisiert werden, indem die Wärmeaustauschfläche dramatisch vergrößert wird, so dass die Wärmeleitung vom Gas zum Festkörper den Wettbewerb mit der Speicherung der inneren Energie in den Gasmolekülen bei der technisch (menschlich) relevanten Frequenz „gewinnt“. Allein poröse Materialien zeigen solch eine große Oberfläche. Wenn sich zudem noch Gasmoleküle an der Oberfläche bei Druckanstieg adsorbieren und bei Drucksenkung desorbieren können, kann eine weitere Reduktion der Federhöhe erreicht werden. Damit

sind die zwei physikalischen Effekte genannt, nämlich Wärmeleitung und Adsorption, die Herr Hartig modelliert, validiert und diskutiert hat, immer mit dem Ziel den Bauraum und damit die Höhe h zu reduzieren.

Bauraumreduktion ist eine Qualitätsverbesserung bei gleicher Funktion. Es lohnt sich auch im Zuge der Arbeit von Herrn Hartig die Qualität technischer Systeme zu reflektieren. Qualität hat immer drei Dimensionen, nämlich erstens den Aufwand, zweitens die Verfügbarkeit und drittens die Akzeptabilität. Letztere wird durch Konformität (formale Qualität) mit Normen, so z.B. mit den Anforderungen an Druckbehälter gesteigert.

In der Diskussion von Funktion sowie den drei Qualitätsdimensionen hat die Volumenreduktion von Gasspeichern durch die Nutzung bisher wenig beachteter physikalischer Effekte zwei Auswirkungen. Zum einen wird der Aufwand gemessen in notwendigem Bauraum für eine spezifizierte Funktion reduziert. Denken wir zum anderen an die formale Qualität, so können in der Investitionsgüterindustrie Zertifizierungskosten für Druckspeicher entfallen: Die Druckgeräterichtlinie muss in der Investitionsgüterindustrie erst bei einem Volumen >1 l oder bei einer Energie >25 bar l beachtet werden. Im Rahmen des Sonderforschungsbereichs „Beherrschung von Unsicherheit in lasttragenden Systemen des Maschinenbaus“ stand als Idee zu Beginn der dritten Förderperiode die physikalischen Effekte Adsorption und/oder thermische Energiespeicherung zu nutzen, um bei gleicher Funktion die Qualität der Funktionserfüllung zu erhöhen, indem das notwendige Volumen für den Druckspeicher reduziert wird.

„Alle Modelle sind falsch, manche sind nützlich“

so der Statistiker George Box. Zu Beginn der Arbeit von Herrn Hartig standen zwei axiomatische Modelle, alle sind an der TU Darmstadt und während meiner Industrietätigkeit in den vergangenen Jahren entstanden: erstens ein 1D-Modell für ein generisches pneumatisches System bestehend aus zwei unendlich ausgedehnten Platten, deren Abstand harmonisch verändert wird und zweitens ein 0D-Modell (Modell mit konzentrierten Parametern) für pneumatische Systeme. Das 0D-Modell wurde um ein Adsorptionsmodell erweitert, wobei die Abhängigkeit der Adsorption von der Temperatur unberücksichtigt blieb. Dieses Modell war Ausgangspunkt des DFG-Projektes im Rahmen des SFB 805, das Herr Hartig bearbeitete. Was war der Nutzen der bestehenden Modelle?

1. Herr Hartig konnte argumentieren, dass das Ignorieren der Temperaturabhängigkeit zu einem Artefakt führt, der bei Bauteilmessungen so nicht auftaucht: Bei Druckanstieg kommt es zur Adsorption und damit wird

Bindungsenergie frei. Dadurch steigen die Temperatur und in der Folge der Druck solange, bis im zeitlichen Mittel ein thermisches Gleichgewicht mit der Umgebung eingestellt ist. Als Folge wächst nach dem vorhandenen (falschen) Modell vermeintlich die Steifigkeit über die Steifigkeit eines adiabaten Gasvolumens ohne Adsorbens. Herr Hartig zeigt in seiner Arbeit, dass der gegenteilige und in der Tat erwünschte Effekt der Steifigkeitsabsenkung erst eintritt, wenn die Temperaturabhängigkeit der Adsorption berücksichtigt wird.

2. Herr Hartig konnte sowohl das 0D als auch das 1D-Modell physikalisch konsistent erweitern, um Adsorption und thermische Speicherung zu integrieren.

Die Historie der Arbeiten zu pneumatischen Speichern am Fachgebiet Fluidsystemtechnik, die mit der hier vorliegenden Arbeit von Herrn Hartig einen schönen Meilenstein erreicht hat, zeigte die Fallstricke bei der Erstellung von Modellen, auf die schon Francis Bacon, der Vordenker der wissenschaftlichen Methode, in seinem Buch *Neues Organon* im Jahr 1620 hinweist: Falsche wissenschaftliche Schlüsse entstehen, so Bacon, wenn Menschen mehr Ordnung und Regelmäßigkeit in Systemen wahrnehmen, als tatsächlich vorhanden ist. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Menschen ihren vorgefassten Meinungen über die Dinge folgen. Das was Bacon vor 400 Jahren kritisch anmerkt, hat der persisch-arabische Mathematiker, Optiker und Astronom Abu Ali al-Hasan ibn al-Haitham, im Westen als Alhazan bekannt (* um 965 in Basra; † 1039 oder 1040 in Kairo) kritisch angemerkt:

„Wer die Wahrheit sucht, geht nicht so vor, dass er die Schriften der Vorgänger studiert und sich dabei leichthin der guten Meinung überlässt, die er von ihnen hat. Der Wahrheitssucher misstraut vielmehr seiner angestammten Meinung. Er stützt sich ausschließlich auf sein Verständnis der Texte, indem er den Kriterien der Logik folgt, nicht den Aussagen von Autoren, die ja Menschen sind, zu deren Wesen Fehler und Mängel gehören. Wer wissenschaftliche Werke studiert, muss, wenn er die Wahrheit erkennen will, sich selbst zum Widersacher all dessen machen, was er liest. Er muss Texte und Erläuterungen genauestens überprüfen und von allen Seiten und unter allen Aspekten in Frage stellen. Sich selbst aber betrachte er ebenfalls kritisch bei diesem Prozess, damit er weder zu streng noch zu nachsichtig urteile. Folgt er diesem Weg, so offenbaren sich ihm die Wahrheiten, und mögliche Unzulänglichkeiten und Unklarheiten in den Werken seiner Vorgänger treten zutage.“,

IV

vgl. Museum für Geschichte der Wissenschaft und Technik im Islam, Istanbul. Die von Alhazan geforderte kritische Denkweise hat Herr Hartig mustergültig umgesetzt, indem er meine Modelle „auseinandergenommen“, die Teile verbessert, zusammengesetzt und validiert hat. Wie Herr Hartig in seiner Arbeit, Kap. 4.4, komme ich nun zum Zweck der Modelle.

„... was bei der Betrachtung als Ursache gilt, das gilt bei der Ausführung als Regel“

so wieder Francis Bacon in Neues Organon. Buch 1, Art. 3, 1620. Für Ingenieure haben Modelle immer einen Zweck. In der Tat bestimmt der Zweck das Modell im Wesen. Die heute zuweilen vorherrschende Suche nach „Digitalen Zwillingen“, die „Alles“ zu beschreiben vermögen, ist naiv. Das Zitat zeigt, dass Bacon den Zweck immer im Blick hatte, wofür er durch die Frankfurter Herren Horkheimer und Adorno dreihundert Jahre später kritisiert wurde. Wir als Darmstädter Ingenieure können Bacon aber uneingeschränkt verehren und lassen uns dabei nicht durch Frankfurter Philosophen stören. So hat auch Herr Hartig den Zweck seines Modells im Blick, nämlich Parameter so zu bestimmen, dass die Steifigkeit des Speichers minimal wird.

In der Tat ist der Nutzen von axiomatischen Modellen die Produktentwicklung effizient, effektiv und nachvollziehbar zu machen. Herrn Hartig gelingt dies auf vorbildliche Weise, insbesondere bei der modellbasierten Materialentwicklung. Anstatt den kompletten Frequenzgang eines Materials oder Druckspeichers zu betrachten, Abbildung 4.2, konzentriert sich Herr Hartig auf die technische relevante Asymptote der dynamischen Steifigkeit. Für den Fall, dass die Adsorption viel schneller geschieht als die thermische Relaxation des Gases zur Umgebung und für den Fall, dass die thermische Relaxation des Gases zum Adsorbens viel schneller geschieht als die Relaxation des Gases zur Umgebung, ist die Steifigkeit nur noch von vier dimensionslosen Produkten abhängig, wobei der Isentropenexponent schon durch die Wahl des Gases bestimmt ist. Dabei sind klimaschädliche Gase, die früher diskutiert und eingesetzt wurden, heute glücklicherweise keine Option.

Herr Hartig zeigt, dass in dem vorgegebene Parameterraum, abhängig vom Betriebsdruck, globale oder lokale Optima zu finden sind. Dadurch ist die Entwicklungsrichtung für die Materialentwicklung vorgegeben. Diese findet derzeit in einem DFG-Nachfolgeprojekt statt.

Ich komme nun zum experimentellen Teil der Arbeit von Herrn Hartig. Archimedes „wird aus der Akademie ausgeschlossen mit der Begründung er habe Wissenschaft mit Materie vermenget. Sein Vergehen bestand darin, dass er das Auftriebsgesetz durch Versuche zu bestätigen sich bemühte“ so der Mechanik-Professor Kurt Magnus in seinem Aufsatz „Vom Wandel unserer Auffassung

der Technischen Mechanik“; Ernst Becker, Gedächtniskolloquium 1985, Bd. 28, THD Schriftenreihe Wissenschaft und Technik. D.h. wir Ingenieure haben nicht nur Bacon als Vorbild, sondern auch Archimedes und später Galilei. Spekulative Modelle müssen experimentell validiert werden, etwas was Aristoteles verwerflich empfand. Herr Hartig macht sich wie Archimedes die Finger mit Aktivkohle schmutzig und zwar bei den Messungen an einem modifizierten Serienspeicher. Das Adsorptionsverhalten der Kombination von Gas und Adsorbens bestimmt er mittels gravimetrischen Adsorptionsmessungen in Kooperation mit dem Fachbereich Chemie der TU Darmstadt.

Die erreichten Steifigkeitsabsenkungen bleiben etwas hinter den Erwartungen aus dem Modell zurück. Herr Hartig argumentiert dies mit Temperaturgrenzschichten im Druckspeicher. Um dies zu bestätigen, erweitert er das 1D-Speicher-Modell um Stoff- und Wärmetransport zum Adsorbens.

Die Arbeit von Herrn Hartig ist aus Ingenieurssicht und physischer Sicht lesenswert. Sie bildet die Grundlage für zukünftige Materialentwicklung.

Darmstadt, im Oktober 2021

Peter Pelz

Vorwort

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Fluidsystemtechnik der TU Darmstadt im Rahmen der Bearbeitung des Teilprojekts C9 des Sonderforschungsbereichs (SFB) 805 „*Beherrschung von Unsicherheit in lasttragenden Systemen des Maschinenbaus*“. Ich möchte im Folgenden allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, meinen Dank aussprechen.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Peter F. Pelz danke ich für die Bereitstellung des interessanten Themas, das entgegengebrachte Vertrauen und die Freiheiten bei der Gestaltung meiner Forschung. Nicht zuletzt danke ich auch für die Möglichkeit, abseits des eigenen Themas forschen zu können.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Manfred J. Hampe bin ich für die freundliche Übernahme des Koreferats und die wichtigen Impulse, insbesondere zu den verfahrenstechnischen Themen, sehr dankbar.

Ich möchte auch Herrn Prof. Dr. Jörg J. Schneider und vor allem Herrn Daniel Deckenbach für die Messungen der Adsorptionsisothermen danken.

Forschung lebt von Diskussionen und so danke ich allen Kolleginnen und Kollegen für den Austausch. Insbesondere danke ich meinen ehemaligen Studenten und jetzigen Kollegen Manuel Rexer und Benedict Depp, die mit ihren Abschlussarbeiten das Thema entscheidend vorangebracht haben und wertvolle Anmerkungen zu dieser Arbeit hatten. Darüber hinaus möchte ich Herrn Dr.-Ing. John Friesen und Philipp Wetterich für die kritische Durchsicht dieser Arbeit und die wichtigen Anregungen und Hinweise danken.

Den Studierenden Sissy Yaunan, Aron Hartmann, Luis Hill, Katharina Henn und Nils Poth danke ich für das Engagement und den Einsatz im Rahmen ihrer Abschlussarbeiten, Hiwi-Tätigkeiten und Gruppenarbeiten.

Der wichtigste Dank gilt nicht zuletzt meiner Partnerin Julia für das professionelle Lektorat und ohne deren Rückhalt und Unterstützung diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit, abgesehen von den in ihr ausdrücklich genannten Hilfen, selbständig verfasst habe.

Darmstadt, im Juni 2021

Jakob Hartig

*Unabhängig von Allem und Allen, allein mit dem ihm
vorschwebenden Bild des herzustellenden Dinges, steht es Homo
faber frei, es wirklich hervorzubringen; und wiederum allein,
konfrontiert mit dem Resultat seiner Tätigkeit, kann er entscheiden,
ob das Werk seiner Hände der Vorstellung seines Geistes
entspricht, und ist frei, wenn es ihm nicht gefällt, es zu zerstören.*

Hannah Arendt, *Denken ohne Geländer: Texte und Briefe*, [3]

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Steifigkeit von Hydrospeichern	5
2.1	Übertragungsfunktion eines Gasvolumens	8
2.2	Bauraumreduktion von Hydrospeichern	12
3	Stand der Technik zur Adsorption	17
3.1	Technische Adsorbentien	18
3.2	Adsorptionsgleichgewicht	19
3.3	Kinetik der Adsorption	25
4	Modellbildung	27
4.1	Modell	28
4.2	Entdimensionierung und Linearisierung	31
4.3	Diskussion	34
4.4	Grenzbetrachtungen des Übertragungsverhaltens	36
4.5	Einfluss der Parameter	38
4.6	Parametrierung unter Beachtung des Systemdrucks	40
4.7	Fazit zur Modellbildung	45
5	Experimente	47
5.1	Prüfstand, Prüfobjekt und Ablauf der Messungen	47
5.2	Untersuchte Materialien	52
5.3	Entdimensionierung der Messdaten	56
5.4	Diskussion des Prüfstands und der Messunsicherheit	57
5.5	Messergebnisse	61
5.6	Fazit zu den Experimenten	63
6	Diskussion	65
6.1	Modellvalidierung	66
6.2	Einfluss von Temperaturgrenzschichten	70
6.3	Modell unter Berücksichtigung von Grenzschichten	73
6.4	Fazit zur Diskussion	81
7	Zusammenfassung und Ausblick	83
7.1	Zusammenfassung	83
7.2	Ausblick	85
	Literatur	94

A	Modell	95
A.1	Übertragungsfunktion des vollständigen Modells	95
A.2	Parametrierung der Modelle	96
	Relaxationszeiten des Gasvolumens	96
	Verwendete Parameter	97
B	Experiment	99
B.1	Auflistung der Sensoren	99
B.2	Hydraulikschaltplan	99

Symbolverzeichnis

Die Symbole der ersten Spalte werden in der zweiten Spalte beschrieben. Die dritte Spalte, wenn vorhanden, gibt die Dimension als Monom mit den Basisgrößen Länge (L), Masse (M), Zeit (T), Temperatur (Θ) und Stoffmenge (N).

Dimensionsbehaftete Größen:

Symbol	Beschreibung	Dimension
α	Wärmeübergangskoeffizient	$M T^{-3} \Theta^{-1}$
A	Fläche des Gasvolumens	L^2
a	Aktivität	1
β	Konstante der Adsorptionsisotherme nach Tóth	1
c	spezifische Wärmekapazität	$L^2 T^{-2} \Theta^{-1}$
c_v	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen	$L^2 T^{-2} \Theta^{-1}$
c_p	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck	$L^2 T^{-2} \Theta^{-1}$
D	Diffusionskoeffizient	$L^2 T^{-1}$
d	Durchmesser	L
η	Scherviskosität	$M L^{-1} T^{-1}$
η_D	Druckzähigkeit	$M L^{-1} T^{-1}$
E	innere Energie	$M L^2 T^{-2}$
F	Kraft	$M L T^{-2}$
F	Helmholtzsche freie Energie	$M L^2 T^{-2}$
f	Frequenz	T^{-1}
g	molare freie Enthalpie, chemisches Potential	$M L^2 T^{-2} N^{-1}$
γ	Isentropenexponent c_p/c_v	1
H'	Henry-Konstante der Adsorption	$M^{-1} L T^{-2}$
H, H_0	Konstante der Adsorptionsisotherme nach Tóth	$M^{-1} L T^{-2}$
\mathcal{H}	Nachgiebigkeit	$M^{-1} L T^{-2}$
h	molare Enthalpie	$M L^2 T^{-2} N^{-1}$
h	Höhe	L
$-h_{\text{ads}}$	isostere Wärme der Adsorption	$M L^2 T^{-2} N^{-1}$
i	imaginäre Einheit $\sqrt{-1}$	1

k	Steifigkeit eines Gasvolumens	$M L^{-4} T^{-2}$
k_B	Boltzmann-Konstante	$M L^2 T^{-2} \Theta^{-1}$
k_s	kinetische Konstante des Linear-Driving-Force Modells	T^{-1}
L	Arbeit	$M L^2 T^{-2}$
l	Länge	L
λ	Wärmeleitfähigkeit	$M L T^{-3} \Theta^{-1}$
λ	freie Weglänge	L
m	Masse	M
\dot{m}	Massenstrom	$M T^{-1}$
M	molare Masse	$M N^{-1}$
n	Stoffmenge	N
\dot{n}	Stoffstrom	$T^{-1} N$
ν	molares Volumen	$L^3 N^{-1}$
Ω	aufgeprägte Kreisfrequenz	T^{-1}
p	Gasdruck	$M L^{-1} T^{-2}$
p_a	Umgebungsdruck	$M L^{-1} T^{-2}$
q	Stoffmenge adsorbierter Moleküle pro Trockengewicht der Adsorbentien	$M^{-1} N$
Q	Wärme	$M L^2 T^{-2}$
\dot{Q}	Wärmestrom	$M L^2 T^{-3}$
\dot{q}	Wärmestromdichte	$M T^{-3}$
R	spezifische Gaskonstante	$L^2 T^{-2} \Theta^{-1}$
r	Radius, Partikelradius	L
ρ	Dichte	$L^{-3} M$
S	Entropie	$M L^2 T^{-2} \Theta^{-1}$
s	molare Entropie	$M L^2 T^{-2} \Theta^{-1} N^{-1}$
T	Temperatur	Θ
t	Zeit	T
τ	thermische Relaxationszeit	T
u	Geschwindigkeit	$L T^{-1}$
V	Volumen	L^3
\dot{V}	Volumenstrom	$L^3 T^{-1}$
x	Stoffmengenanteil, dimensionsloser Molenbruch	1
X_f	Formfaktor eines Signals	1
z	Koordinate	L

Dimensionslose Größen:

Symbol	Beschreibung
$Bi := Nu \frac{\lambda}{\lambda_s}$	Biotzahl
$C^+ := \frac{m_s c_s}{c_v (V_1 - V_s) \varrho_1}$	diml. Wärmekapazitätsverhältnis
$E_A^+ := \frac{-h_{\text{ads}}(\gamma - 1)}{MRT_1}$	diml. Adsorptionswärme
$H^+ := \frac{p_1 m_s M}{(V_1 - V_s) \varrho_1} \frac{\partial q(p, T_s)}{\partial p}$	diml. Steigung der Adsorptionsisotherme
$k^+ := \left \frac{\hat{p}(V_1 - V_s)}{p_1 \hat{V}} \right $	dimensionslose Steifigkeit des Gasvolumens
$Kn := \lambda/d$	Knudsenzahl
$Nu := \frac{\alpha(V_1 - V_s)/A}{\lambda}$	Nusseltzahl
$Pe := \frac{\Omega(V_1 - V_s)^2}{A^2 \lambda / \varrho_1 c_p}$	Pécletzahl
$\hat{Pr} := \frac{4}{3} \frac{4\gamma}{9\gamma - 5}$	Prandtlzahl
$\delta := \frac{k_s \varrho_1 (V_1 - V_s) c_v}{\alpha A}$	diml. Stoffübergangsfrequenz
$\kappa := \frac{\sqrt{\gamma RT_1} h_1}{\lambda / \varrho_1 c_p}$	diml. Plattenabstand
$\varphi := \frac{V_1 - V_s}{V_1}$	Porosität, Hohlraumvolumen
$\mu := \frac{\alpha A}{\alpha_s A_s}$	Relaxationszeitverhältnis
$\Omega^+ := \frac{\Omega \varrho_1 (V_1 - V_s) c_v}{\alpha A}$	diml. Frequenz

Indices:

Index	Beschreibung
0	Vorfüllzustand
1	Lastzustand
ads	adsorbiert, wird bei Adsorption frei
ad	Adsorbatphase
exc	Exzess(adsorption)
g	Gasphase
konv	konventioneller (Hydrospeicher)
l	flüssig
lokal	lokal
max	maximal
min	minimal
o	Öl
opt	optimal
pore	Pore
s	Festkörper
u	Umgebung

Diakritische Zeichen:

Zeichen	Beschreibung
\circ_*	Standardzustand, Gleichgewichtszustand
\circ^+	dimensionslose Größe
$\bar{\circ}$	örtlicher Mittelwert
$\tilde{\circ}$	Schwingungsgröße um Mittelwert
$\hat{\circ}$	komplexe Amplitude

Abkürzungen:**Kürzel Bedeutung**

AVR	Mittelwert
diml.	dimensionslos(es)
ODE	gewöhnliche Differentialgleichungen
PDE	partielle Differentialgleichungen
RMS	quadratischer Mittelwert
WÜ	Wärmeübergang

Sonstiges:

Gemäß den Vorgaben des Instituts für Fluidsystemtechnik wird als Dezimaltrennzeichen der Punkt (.) verwendet. Auf Tausendertrennzeichen wird verzichtet.

Alle angegebenen Drücke sind absolut.

Kapitel 1

Einleitung

Nutzfahrzeuge wie Traktoren und Radlader werden häufig über ein komprimiertes Gas gefedert. Da in Nutzfahrzeugen ohnehin eine Ölhydraulik notwendig ist, bietet es sich an, das komprimierte Gas statt in Luftfedern, in der Form von hydro-pneumatischen Federungen einzubringen. In hydro-pneumatischen Federn wird das Gas in Hydrospeichern durch ein Trennelement von der Ölhydraulik getrennt (vgl. Abb. 1.1)¹. Wie bei jedem Feder-Masse-System gilt auch hier: je niedriger die Federsteifigkeit, desto besser die Schwingungsisolierung bei gegebener Masse. Die Federsteifigkeit sinkt allerdings mit dem Bauvolumen des Hydrospeichers.

Verglichen mit stationären Anwendungen, sind an Komponenten für Fahrwerke andere Anforderungen zu stellen. Die mitgeführten Komponenten müssen kleiner und leichter sein als ihre stationären Gegenstücke, da der Bauraum begrenzt ist und zusätzliches Gewicht den Energiebedarf für die Fortbewegung erhöht.

Bei Hydrospeichern handelt es sich zudem um Druckbehälter, die innerhalb der EU der Richtlinie 2014/68/EU für Druckgeräte unterliegen. Bleibt das Volumen des Speichers unter 1 l oder das Produkt aus maximalem Überdruck und dem Volumen unter 25 bar l, kann der Hydrospeicher nach „*guter Ingenieurpraxis*“² ausgelegt und hergestellt werden. Das strenge Gerüst der Druckgeräterichtlinie ist nicht mehr bindend. Kleinere Hydrospeicher bieten neben geringerem Bauraumbedarf also zusätzliche Vorteile, da Anforderungen zur Auslegung, Herstellung und Prüfung niedriger werden. Aufgrund kostengünstigerer Produktionsverfahren ist der volumenspezifische Preis für kleine

¹ BAUER, *Hydropneumatische Federungssysteme*, ([8], 2008)

² EUROPÄISCHES PARLAMENT UND RAT DER EUROPÄISCHEN UNION, *RICHTLINIE 2014/68/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 15. Mai 2014 zur Harmonisierung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über die Bereitstellung von Druckgeräten auf dem Markt*, ([25], 2014)

Speicher bis 4 l zudem geringer als für große¹. Zwischen besserer Schwingungsisoliation durch geringe Steifigkeit und dem Wunsch nach kleineren, günstigeren Hydrospeichern gibt es folglich einen Zielkonflikt.

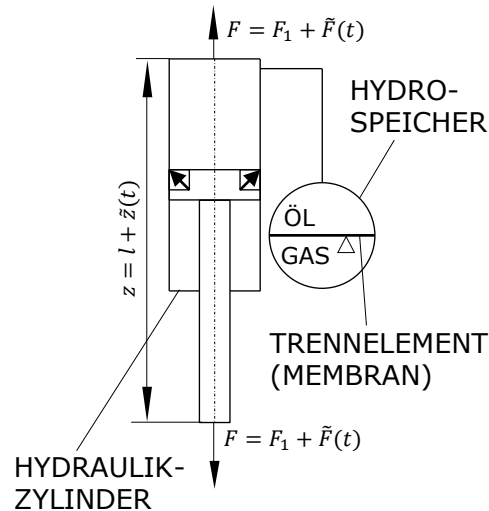


Abbildung 1.1 – Schematische Darstellung eines hydro-pneumatischen Federbeins mit Hydrospeicher und Hydraulikzylinder (Abbildung aus [30]).

Im Jahr 2017 entstand am Institut für Fluidsystemtechnik der Technischen Universität Darmstadt die Idee, bei gleicher Funktion, also gleicher Steifigkeit, den Bauraum von Hydrospeichern für mobile Anwendungen durch Einbringen eines Adsorbens auf die Gasseite zu verringern. Das Adsorbens soll dabei als druckabhängiger Speicher von Gasmolekülen durch Anlagerung von Molekülen auf dessen hochporöser Oberfläche wirken. In anderen Worten: Es soll das geringere spezifische Volumen der adsorbierten Phase gegenüber dem Gas ausgenutzt werden, um den Bauraum bei gleicher Federwirkung zu senken¹. Dabei stellt sich die folgende Frage:

Wie groß ist das Potential zur Bauraumreduktion durch Adsorbentien in Hydrospeichern?

Im Besonderen soll diese Frage für Hydrospeicher in hydro-pneumatischen Federbeinen beantwortet werden. Die Federkraft einer hydro-pneumatischen Federung ist, neben der Fläche des Hydraulikzylinders, vor allem vom Systemdruck abhängig. Hydrospeicher in hydro-pneumatischen Federungen werden deshalb bei 30 bis 200 bar betrieben².

¹ PELZ, GROSS UND SCHÄNZLE, „Hydrospeicher mit Sorbentien – Verhalten, Modellierung und Diskussion“, ([61], 2017)

² BAUER, *Hydropneumatische Federungssysteme*, ([8], 2008)

Zu Beginn einer Produktentwicklung existieren, so wie in diesem Fall, die angedachten Produkte noch nicht und Aussagen über die Funktion des Produktes sind mit Modellen zu treffen. Obige Frage hat daher folgende Frage als Vorbedingung:

Wie lassen sich Hydrospeicher mit Adsorbentien adäquat modellieren?

Die nützlichste Art von Modellen für die Entwicklung innovativer technischer Systeme sind die, mit deren Hilfe man die Auswirkungen kontrafaktischer Aussagen ergründen kann. Mit Hilfe solcher Modelle können also hypothetische Fragen beantwortet werden, wie: *Wie würden Computer aussehen, die Informationen in Qubits speichern?* Solche Modelle haben oft die Form von physikalischen Gesetzmäßigkeiten¹. Physikalische Modelle bilden allerdings nie die zur Ergründung des Sachverhalts relevante Realität vollständig ab². Dies liegt an der menschlichen Natur.

Die Psychologie lehrt uns, dass das Verstehen physikalischer Gesetzmäßigkeiten gleichbedeutend damit ist, ein mentales Modell des physikalischen Zusammenhangs zu bilden. Der Mensch formt mentale Modelle durch Reduktion von quantitativen auf qualitative Zusammenhänge reduzierte Stichprobengrößen und unter Verwendung von Analogien. Nur einige Teile dieses mentalen Modells werden im Langzeitgedächtnis gespeichert³. Darüber hinaus werden physikalische Zusammenhänge häufig nicht direkt erfahren sondern in sozialen Interaktionen gelernt und von jeder Person als mentale Modelle gespeichert^{4,5}. Mentale Modelle sind daher für jede Person spezifisch und repräsentieren nur einen Teil des ursprünglichen Zusammenhangs.

Die Repräsentation von kausalen Modellen und physikalischen Gesetzen als menschliches Wissen mit all ihren Unzulänglichkeiten hat folglich einen erheblichen Einfluss auf die Entwicklung technischer Systeme, da die Modelle, um vom Menschen verstanden zu werden, nur einen Teil der relevanten Realität abbilden können.

Es sollte daher früh im Produktentwicklungsprozess eine Messung mit dem angedachten System durchgeführt werden. Die Ursache für die wahrscheinlich auftretenden Unterschiede zwischen Messung und Modell sind in bislang

¹ PEARL UND MACKENZIE, *The book of why: The new science of cause and effect*, ([58], 2018)

² PELZ, „Introduction“, ([60], 2021)

³ GRECA UND MOREIRA, „Mental, physical, and mathematical models in the teaching and learning of physics“, ([29], 2002)

⁴ DEFranco, NEILL UND CLARIANA, „A cognitive collaborative model to improve performance in engineering teams-A study of team outcomes and mental model sharing“, ([20], 2011)

⁵ JOHNSON, *Hitting the brakes: Engineering design and the production of knowledge*, ([37], 2009)

unberücksichtigten Teilen der Realität zu suchen².

Die Frage nach der Bauraumreduktion von Komponenten, in denen Gas als Feder wirkt, ist nicht neu. Verschiedene Methoden zur Bauraumreduktion von periodisch angeregten Gasvolumina sind seit längerem bekannt und zeichnen sich alle durch ein leicht verständliches physikalisches Wirkprinzip aus (vgl. Kapitel 2). In dieser Arbeit wird das Potential zur Bauraumreduktion durch Einbringen von Adsorbentien in Hydrospeicher untersucht und es werden die beiden oben gestellten Forschungsfragen beantwortet.

Zur Beantwortung der ersten Forschungsfrage nach dem Potential zur Bauraumreduktion ist eine Zielgröße notwendig. In Kapitel 2 wird daher zunächst die Steifigkeit eines Hydrospeichers als geeignetes Maß für den Energieinhalt in schwingungstechnischen Systemen eingeführt. Die Steifigkeit für Hydrospeicher mit Adsorbentien muss mit Hilfe eines Modells berechnet werden. In Kapitel 3 wird daher eine kurze Einführung in die Adsorption gegeben. Es zeigt sich, dass die Adsorption in einem dynamischen System durch die Interaktion vieler Wärme- und Stofftransportprozesse gekennzeichnet ist. In Kapitel 4 wird das Modell von Pelz et al.¹ um einige dieser Prozesse erweitert und es werden Schlussfolgerungen für die angedachte Anwendung in hydro-pneumatischen Federungen gezogen. In Kapitel 5 werden Messungen eines prototypischen Hydrospeichers mit Adsorbentien gezeigt. Schließlich wird das Modell durch den Vergleich mit Messungen in Kapitel 6 kritisch diskutiert und die zweite Forschungsfrage beantwortet. Die erste Frage nach dem Potential zur Bauraumreduktion kann mit Hilfe der Ergebnisse beantwortet werden. Diese Arbeit schließt somit die Forschungslücke zur Verwendung von Adsorbentien in Hydrospeichern und zeigt nicht zuletzt Wege für zukünftige Entwicklungen auf.

¹ PELZ, GROSS UND SCHÄNZLE, „Hydrospeicher mit Sorbentien – Verhalten, Modellierung und Diskussion“, ([61], 2017)

Kapitel 2

Steifigkeit von Hydrospeichern

“In the huge manufactory of natural processes, the principle of entropy occupies the position of manager, for it dictates the manner and method of the whole business, whilst the principle of energy merely does the bookkeeping, balancing credits and debits.”

— ROBERT EMDEN¹

Hydrospeicher sind Bauteile der Ölhydraulik mit der Funktion *Öl unter Druck abzugeben oder aufzunehmen*². Die Fähigkeit Arbeit zu verrichten, kommt aus einem vorgespannten Gas, das durch ein Trennelement vom Hydrauliköl und durch einen Druckbehälter von der Umgebung getrennt ist³. Hydrospeicher kann man nach Art des Trennelements in Membran-, Blasen-, Balg- und Kolbenspeicher einteilen².

In der Literatur werden Hydrospeicher als Energiespeicher bezeichnet². Wie im Folgenden gezeigt wird, trifft dies jedoch nur in bestimmten Fällen zu. Daher wird statt des Begriffs der Energiedichte, die Steifigkeit eines Gasvolumens eingeführt. Darüber hinaus erweist sich die Steifigkeit als zweckmäßig für dynamische Betrachtungen von Hydrospeichern.

Betrachtet wird zunächst das abgeschlossene Gasvolumen V aus Bild 2.1 als generelles Modell für das materielle Gasvolumen in einem Hydrospeicher. Dieses hat einen höheren Druck p als das durch ein Trennelement getrennte Öl mit Druck p_o , sowie im Allgemeinen eine von der Umgebung u verschiedene

¹ EMDEN, „Why do we have Winter Heating?“, ([24], 1938)

² KORKMAZ, *Hydrospeicher als Energiespeicher*, ([40], 1982)

³ ROTTHÄUSER, „Verfahren zur Berechnung und Untersuchung hydropneumatischer Speicher“, ([73], 1993)

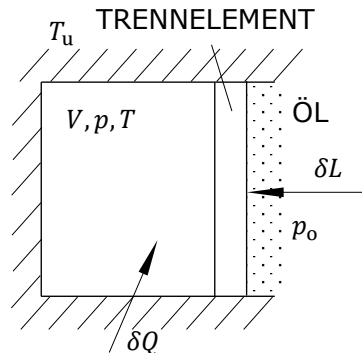


Abbildung 2.1 – Gasvolumen

Temperatur T . Wärme wird nur aus der Wand mit Umgebungstemperatur T_u in das Gas übertragen. Ist das Trennelement nicht arretiert, wird sich das Gas ausdehnen. Nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik setzt sich die infinitesimale Änderung der inneren Energie dE des Volumens aus der am Gasvolumen verrichteten Arbeit δL und der in das System transportierten Wärme δQ zusammen.

$$dE = \delta L + \delta Q. \quad (2.1)$$

Für die Anwendung im Hydrospeicher ist die Arbeit, die das Gasvolumen am Öl verrichten kann $\delta L_{V \rightarrow o} = -\delta L$ entscheidend¹. Gleichung 2.1 lautet daher umgestellt

$$\delta L_{V \rightarrow o} = -dE + \delta Q. \quad (2.2)$$

Mit dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik $\delta Q \leq TdS$ folgt

$$\delta L_{V \rightarrow o} \leq -dE + TdS, \quad (2.3)$$

wobei das Gleichheitszeichen für reversible Zustandsänderung gilt. Die am Öl verrichtete Arbeit kommt aus einer infinitesimalen Abnahme der inneren Energie E und einer infinitesimalen Zunahme der Entropie S des Volumens durch eine Wärmezufuhr aus der Umgebung².

Wird ein kalorisch ideales Gas vorausgesetzt, so folgt aus der kalorischen Zustandsgleichung für die innere Energie $dE = mc_v dT$ mit Gasmasse m und Wärmekapazität bei konstantem Volumen, c_v . Bei einer isothermen Zustandsänderung, $dT = 0$, ändert sich die innere Energie E nicht. Die am

¹ Es geht hier um die Arbeit am umgebenden Öl im Hydrospeicher und nicht die Nutzarbeit an einer Kolbenstange. Bei letzterem müsste der Öldruck berücksichtigt werden.

² ROTTHÄUSER, „Verfahren zur Berechnung und Untersuchung hydropneumatischer Speicher“, ([73], 1993)

Öl verrichtete Arbeit stammt nicht aus dem Speicherterm *innere Energie*, sondern aus dem zweiten Term in Ungleichung 2.3. Das Gasvolumen ist in diesem Fall kein Energiespeicher wie von Korkmaz¹ angegeben.

Aus dem totalen Differential der Entropie folgt

$$dS = mc_p \frac{dT}{T} - mR \frac{dp}{p}, \quad (2.4)$$

wobei die kalorische und thermische Zustandsgleichung für ideales Gas verwendet wurden und R die spezifische Gaskonstante ist. Für isotherme Zustandsänderung ist $dT = 0$. Die Arbeit am Öl ist also mit einer Druckänderung im Gasvolumen verbunden. Aus der thermischen Zustandsgleichung für ein ideales Gas, $pV = mRT$, folgt zudem eine Volumenänderung. Ist der Öldruck kleiner als der Gasdruck, kann das Gas Arbeit verrichten.

Für den Fall der Isothermie ist die rechte Seite von 2.3 gleich der Änderung der freien Energie $F := E - TS$ nach Helmholtz²

$$dF := dE - TdS. \quad (2.5)$$

Der Betrag der Änderung der freien Energie dF entspricht im reversiblen, isothermen Fall der vom Volumen verrichteten Arbeit.

Betrachtet man hingegen eine isentrope, also adiabate und reversible Zustandsänderung mit $\delta Q = 0$, so verschwindet der zweite Term in Gleichung 2.3. Die Arbeit, die am Öl verrichtet wird, kommt in diesem Fall allein aus der abnehmenden inneren Energie E des Systems. Bei dem betrachteten Gasvolumen handelt es sich also bei isothermer Zustandsänderung um einen Energiewandler und bei adiabater Zustandsänderung um einen Energiespeicher.

Beide Fälle lassen sich über die linke Seite von Ungleichung 2.3 einheitlich beschreiben. Lässt man Volumenänderungsarbeit als einzige Form der Arbeit zu, so erhält man

$$\delta L_{V \rightarrow o} = pdV. \quad (2.6)$$

Diese für die Praxis relevante Größe lässt sich also durch Integration von Druck über das Volumen ausdrücken. Der Druck wird sich bei der Entspannung im Allgemeinen mit dem Volumen ändern und ist in der Praxis begrenzt vom unteren und oberen Arbeitsdruck des Systems (vgl. Abbildung 2.2).

Setzt man Hydrospeicher in Federungen ein, sind Aussagen über Kräfte nützlicher als Aussagen über Energien, denn nach Newton hängt die Dynamik

¹ KORKMAZ, *Hydrospeicher als Energiespeicher*, ([40], 1982)

² STEPHAN U. A., *Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen - Band 2: Mehrstoffsysteme und chemische Reaktionen*, ([78], 2010)

der umgebenden Bauteile von den auf sie wirkenden Kräften ab. Die Kraftgröße Druck hängt mit der kinematischen Größe Volumen über

$$k := -dp/dV \quad (2.7)$$

zusammen. Die Größe k wird im Rahmen dieser Arbeit die Steifigkeit eines Gasvolumens genannt.

Der Zusammenhang zwischen Volumenänderungsarbeit und k ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Die Steifigkeit ist auch ein Maß für die Arbeitsfähigkeit des Gasvolumens.

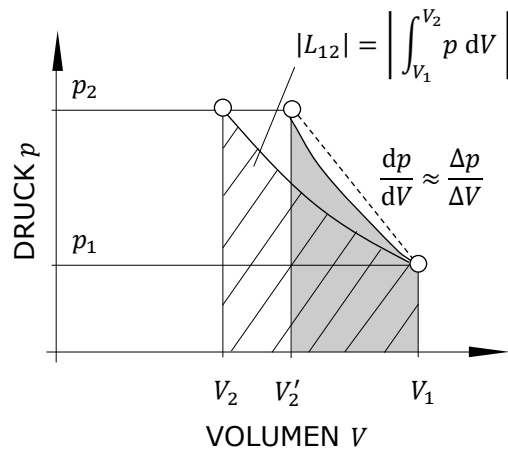


Abbildung 2.2 – Zusammenhang zwischen Steifigkeit und Volumenänderungsarbeit. Eine kleinere Steifigkeit geht mit größerer Volumenänderungsarbeit einher.

Da k die für die dynamische Systemauslegung essentielle Druckantwort des Gasvolumens ist, wird im Folgenden die Übertragungsfunktion des Gasvolumens aus Abbildung 2.1, also die Druckantwort auf harmonische Volumenänderungen, hergeleitet.

2.1 Übertragungsfunktion eines Gasvolumens

Die folgenden Ausführungen folgen Pelz und Buttenbender¹. Das Gasvolumen aus Abbildung 2.1 soll räumlich homogen sein und daher mit konzentrierten Parametern abgebildet werden können. Das Volumen wird harmonisch mit

¹ PELZ UND BUTTENBENDER, „The dynamic stiffness of an air-spring“, ([59], 2004)

der Kreisfrequenz Ω angeregt. Es folgt ein System aus gewöhnlichen Differentialgleichungen, die sich besonders für Betrachtungen des Hydrospeicher im Gesamtsystem eignen (0D-Modell)¹.

Für den Druck p des idealen Gasvolumens gilt

$$p = \varrho RT \quad (2.8)$$

wobei ϱ die Gasdichte, R die spezifische Gaskonstante und T die absolute Temperatur ist. Das Volumen V wird mit Amplitude ΔV harmonisch angeregt

$$V = V_1 + \Delta V \cos \Omega t. \quad (2.9)$$

Üblicherweise werden Hydrospeicher auf einen Druck p_0 vorgefüllt und dann mit dem Systemdruck p_1 beaufschlagt. Der Index 1 beschreibt daher den vorbelasteten, mittleren Arbeitszustand des Gasvolumens. Die Anfangsbedingungen dazu lauten $T = T_1$, $p = p_1$.

Die Kontinuitätsgleichung und Energieerhaltung für das Gasvolumen lauten

$$\begin{aligned} \varrho \frac{dV}{dt} + V \frac{d\varrho}{dt} &= \dot{m}, \\ c_v V \left(\frac{dT}{dt} \varrho + T \frac{d\varrho}{dt} \right) + T \varrho c_p \frac{dV}{dt} &= \dot{Q}, \end{aligned} \quad (2.10)$$

dabei sind c_v und c_p die spezifischen Wärmekapazitäten des Gases, die Größen \dot{Q} und \dot{m} sind je nach Vorzeichen Quell- bzw. Senkenterme für Wärme- und Stoffstrom. Das Verhältnis der Wärmekapazitäten heißt Isentropenexponent $\gamma := c_p/c_v$ und für ideale Gase gilt $R = c_p - c_v$ ². Zunächst wird $\dot{m} := 0$ gesetzt. Der einzige betrachtete Quellterm ist die Wärmeübertragung an die Wand mit Umgebungstemperatur T_u . Die Wärmeübertragung wird mit einem Ansatz nach Newton modelliert

$$\dot{Q} = -\alpha(T - T_u)A, \quad (2.11)$$

wobei der Wärmeübergangskoeffizienten α die Strömungsverhältnisse im Gasvolumen beschreibt³.

Die Gleichungen 2.8 bis 2.11 sind nichtlinear. Um daraus eine Übertragungsfunktion zu ermitteln, werden sie um den Arbeitspunkt linearisiert. Es ist außerdem zweckmäßig alle Zustandsgrößen in den Gleichungen als komplexe

¹ ISERMANN, *Mechatronische Systeme: Grundlagen*, ([36], 2008)

² STEPHAN U. A., *Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen Band 1: Einstoffsysteme*, ([79], 2013)

³ BAEHR UND STEPHAN, *Wärme- und Stoffübertragung*, ([5], 2004)

Zahlen aufzufassen, wobei nur der Realteil eine physikalische Bedeutung hat. Folgender Lösungsansatz wird daher gemacht:

$$\begin{aligned} V &= V_1 + \tilde{V} := V_1(1 + \hat{V}^+ \exp i\Omega t), \\ p &= p_1 + \tilde{p} := p_1(1 + \hat{p}^+ \exp i\Omega t), \\ T &= T_u + \tilde{T} := T_u(1 + \hat{T}^+ \exp i\Omega t), \\ \varrho &= \varrho_1 + \tilde{\varrho} := \varrho_1(1 + \hat{\varrho}^+ \exp i\Omega t). \end{aligned} \quad (2.12)$$

Dabei ist $i = \sqrt{-1}$, und der Superskript $+$ kennzeichnet eine dimensionslose Größe. Setzt man Gl. 2.12 in die Gleichungen 2.8 bis 2.11 ein und vernachlässigt Störungsterme mit Ordnung größer als 1, erhält man folgendes lineares, dimensionsloses Gleichungssystem.

$$\begin{aligned} \hat{p}^+ &= \hat{\varrho}^+ + \hat{T}^+, \\ \hat{\varrho}^+ + \hat{V}^+ &= 0, \\ \hat{p}^+ + \gamma \hat{V}^+ - i \underbrace{\frac{\alpha A}{\Omega \varrho_1 V_1 c_v}}_{:=1/(\Omega^+)} \hat{T}^+ &= 0. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Neben γ taucht ein weiteres dimensionsloses Produkt $\Omega^+ = \tau\Omega$ auf. Es ist das Verhältnis zweier Zeiten, der Anregungszeit $1/\Omega$ und der thermischen Relaxationszeit $\tau = \alpha A / \varrho_1 c_v V_1$ des Gasvolumens¹.

Aus dem algebraischen Gleichungssystem 2.13 kann die Übertragungsfunktion des Gasvolumens, also

$$\frac{\hat{p}^+}{\hat{V}^+} = \frac{\hat{p}V_1}{\hat{V}p_1} = -\frac{1 + \gamma i\Omega^+}{1 + i\Omega^+} \quad (2.14)$$

bestimmt werden. Rotthäuser² gibt das gleiche Übertragungsverhalten für Hydrospeicher an. Das Übertragungsverhalten entspricht dem eines phasenanhaltenden PDT₁-Glieds. Die dimensionslose Steifigkeit des Gasvolumens wird definiert als

$$k^+ := \left| \frac{\hat{p}^+}{\hat{V}^+} \right|. \quad (2.15)$$

Da die Relaxationszeit zu Beginn von Messungen noch nicht bekannt ist, kann die Größe Ω^+ auch als Verhältnis zweier weiterer dimensionsloser Produkte geschrieben werden

$$\frac{1}{\Omega^+} = \frac{\gamma Nu}{Pe} \quad (2.16)$$

¹ Abweichend von [59] aber konsistent mit [61], [65] und [73] wird hier τ mit c_v statt c_p definiert.

² ROTTHÄUSER, „Verfahren zur Berechnung und Untersuchung hydropneumatischer Speicher“, ([73], 1993)

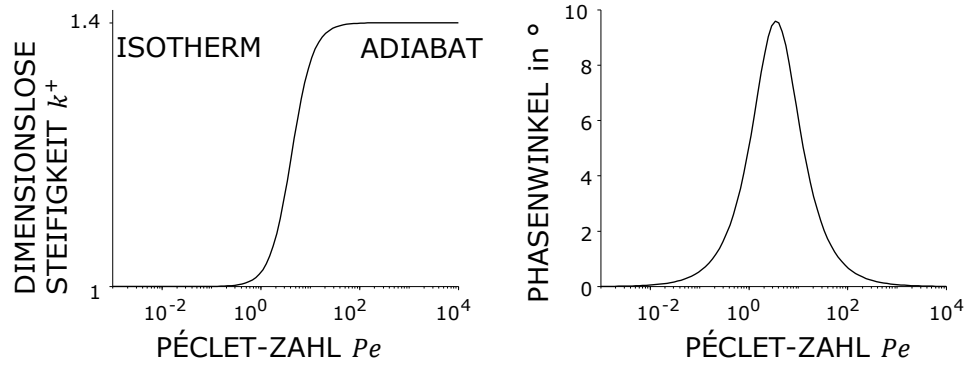


Abbildung 2.3 – Bode-Plot des Übertragungsverhaltens aus Gl. 2.14 nach [59] für $\gamma = 1.4$ ¹.

mit Nusseltzahl

$$Nu := \frac{\alpha V_1/A}{\lambda} \quad (2.17)$$

und Pécletzahl

$$Pe := \frac{\Omega(V_1/A)^2}{\lambda/\rho c_p}. \quad (2.18)$$

Die Nusseltzahl beschreibt die Wärmeübertragung während die Pécletzahl hier als dimensionslose Frequenz verstanden werden kann. Das Übertragungsverhalten von Gl. 2.14 lautet dann

$$k^+ = -\frac{\hat{p}^+}{\hat{V}^+} = \frac{\gamma i Nu / Pe - \gamma}{\gamma i Nu / Pe - 1} \quad (2.19)$$

und ist in Abbildung 2.3 in Abhängigkeit von Pe gezeigt. Messergebnisse werden in dieser Arbeit über Pe aufgetragen. Reine Modellierungsergebnisse werden auch über Ω^+ aufgetragen, da die im Allgemeinen unbekannte Nusseltzahl nicht parametrisiert werden muss.

In Abbildung 2.3 ist ein qualitativer Wechsel von $k^+ = 1$ zu $k^+ = \gamma$ mit einem Maximum in der Phase zu erkennen. Die Rolle der Übergangsfrequenz lässt sich anhand Gl. 2.19 diskutieren. Geht $Pe \rightarrow 0$, ist die Zustandsänderung im Gasvolumen ideal langsam. Es wird bei verschwindender Temperaturdifferenz Wärme zur umgebenden Wand übertragen. Das Gasvolumen ist damit *isotherm*. Ist hingegen $Pe \rightarrow \infty$, so ist die Zustandsänderung ideal schnell und kein Wärmefluss geht aus dem Gasvolumen zur umgebenden Wand. Der Speicher ist *adiabat*. Dazwischen gibt es einen Pe -Bereich, in dem der

¹ Die vollständige Parametrierung für Abbildungen in dieser Arbeit findet sich in Tabelle A.2 im Anhang A.2.

Phasenwinkel zwischen Real- und Imaginärteil von \hat{p}^+/\hat{V}^+ nicht verschwindet. In diesem Bereich wird Wärme bei endlicher Temperaturdifferenz zur Wand übertragen und es kommt zu Dissipationsverlusten.

Bode^{1,2} zeigte, dass, sofern ein System keine Totzeit aufweist, Amplitude und Phase der Übertragungsfunktion eindeutig zusammenhängen³. Der Hydrospeicher weist keine Totzeit auf und im Rahmen der Arbeit werden im Folgenden daher nur Amplitudengänge gezeigt.

Die Steifigkeit von Hydrospeichern hängt mit γ vom eingefüllten Gas und dem Produkt Ω^+ ab. Das hat Auswirkungen für die Praxis, denn die zu isolierenden Anregungen in mobilen Anwendungen liegen um 1 Hz⁴. Die Relaxationszeit τ beträgt hingegen für Hydrospeicher üblicher Baugröße mehrere Sekunden^{5,6}. Hydrospeicher in schwingungstechnischen Anwendungen werden daher immer bei $\Omega^+ > 1$, also adiabat betrieben und damit ist $k^+ = \gamma$. Da für alle Gase $\gamma > 1$ ist⁷, ist die Steifigkeit, verglichen mit der isothermen Zustandsänderung, ungünstig hoch und das Arbeitsvermögen des Hydrospeichers klein. Zahlreiche Arbeiten beschäftigen sich deshalb mit der Senkung dieses Werts. Der folgende Abschnitt gibt dazu einen kurzen Überblick über Forschung und Anwendung.

2.2 Bauraumreduktion von Hydrospeichern

In der Literatur finden sich verschiedene Ansätze zur Bauraumreduktion beziehungsweise zur Steigerung des Arbeitsvermögens von Hydrospeichern. Auch Luftfedern verrichten Arbeit mit Hilfe eines vorgespannten Gases und werden im Folgenden aufgrund der physikalischen Ähnlichkeit teilweise mitbetrachtet.

Korkmaz⁸ nutzt die Volumenänderungsarbeit, um eine dimensionslose Größe zu definieren, die die *Energiekapazität* des Volumens angibt. Im vorangegangenen

¹ BODE, „Amplifier“, ([11], 1937)

² BODE, „Relations Between Attenuation and Phase in Feedback Amplifier Design“, ([12], 1940)

³ Bode veröffentlichte den Zusammenhang kurioserweise zuerst in einem Patent [11]. Die Beziehung von Bode lässt sich auch aus den Kramers-Kronig Relationen für Realteil und Imaginärteil einer Funktion herleiten. Näheres hierzu in [9].

⁴ BAUER, *Hydropneumatische Federungssysteme*, ([8], 2008)

⁵ ROTTHÄUSER, „Verfahren zur Berechnung und Untersuchung hydropneumatischer Speicher“, ([73], 1993)

⁶ POURMOVAHED UND OTIS, „An Experimental Thermal Time-Constant Correlation for Hydraulic Accumulators“, ([65], 1990)

⁷ STEPHAN U. A., *Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen Band 1: Einstoffsysteme*, ([79], 2013)

⁸ KORKMAZ, *Hydrospeicher als Energiespeicher*, ([40], 1982)

Abschnitt ist die Rolle der dimensionslose Steifigkeit k^+ für die Dynamik klar geworden. Sie eignet sich darüber hinaus aber auch als Maß für die Arbeitsfähigkeit (vgl. Abbildung 2.2). Die Steifigkeit k^+ nimmt für isotherme Zustandsänderung den Wert 1 und für adiabate Zustandsänderung den Wert γ an. Eine Reduktion von k^+ entspricht einer Erhöhung des Arbeitsvermögens. Möchte man das Arbeitsvermögen erhöhen ohne die physikalische Struktur des Systems zu ändern, so bleibt eine Änderung des eingefüllten Gases. In Hydrospeichern wird meist Stickstoff mit einem Isentropenexponenten von $\gamma = 1.4$ ¹ verwendet. Abbildung 2.3 zeigt, dass bei adiabater Zustandsänderung $k^+ = \gamma$. Da γ von der Atomzahl des verwendeten Gases abhängt², lässt sich k^+ durch Verwendung eines Gases mit hoher Atomzahl verringern. Die von Korkmaz³ diskutierten Kältemittel mit besonders niedrigen Isentropenexponenten, Freon 113 mit $\gamma = 1.08$ und Freon 114 mit $\gamma = 1.09$, gehören zur Gruppe der Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe (FCKW) mit erheblichem Ozonabbau- und Treibhauspotential⁴. Sie kommen daher für die Verwendung in Hydrospeichern nicht in Frage.

Ersetzt man das Gas durch ein im Betriebsbereich kondensierbares Gas, so ändert man die Zustandsgleichungen im Gleichungssystem 2.13. Korkmaz³ erörtert die Verwendung von Gasen und Stoffgemischen im Nassdampfgebiet. Bei Reinstoffen im Nassdampfgebiet ist die isotherme Zustandsänderung auch eine isobare Zustandsänderung, d.h. $k^+ = 0$. Bei einer adiabaten Zustandsänderung im Nassdampfgebiet ist γ kleiner als für die Zustandsänderung des überhitzten Dampfes⁵. Allerdings scheitert dieser Ansatz an der Verfügbarkeit von Stoffen mit hinreichend hohem Dampfdruck im typischen Betriebsbereich von Hydrospeichern³. Setzt man Stoffgemische ein, ist die isotherme Zustandsänderung nicht mehr isobar⁶. Für die adiabate Zustandsänderung von Stoffgemischen müssen im Einzelfall mit Hilfe der kalorischen Zustandsgrößen Berechnungen für das jeweilige Stoffgemisch angestellt werden.

¹ $\gamma = 1.40$ gilt bei 20° C und 1 bar. Der Wert ändert sich mit Druck und Temperatur [47].

² STEPHAN U. A., *Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen Band 1: Einstoffsysteme*, ([79], 2013)

³ KORKMAZ, *Hydrospeicher als Energiespeicher*, ([40], 1982)

⁴ INSTITUT FÜR ARBEITSSCHUTZ DER DEUTSCHEN GESETZLICHEN UNFALLVERSICHERUNG, *GESTIS-Stoffdatenbank*, ([35], 2021)

⁵ Dies folgt aus Betrachtung der isentropen Zustandsänderung im T,s-Diagramm des entsprechenden Stoffes, vgl. z.B. [79].

⁶ STEPHAN U. A., *Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen - Band 2: Mehrstoffsysteme und chemische Reaktionen*, ([78], 2010)

In anderen Veröffentlichungen^{1,2} und Patenten^{3,4,5,6,7} werden zusätzliche Festkörper im Gasvolumen als Maßnahme zur Steifigkeitsreduktion von Hydrospeichern und Luftfedern betrachtet. Der zusätzliche Festkörper muss mindestens mit einer zusätzlichen Energiegleichung und Zustandsgleichung modelliert werden, ein Wärmeübergang koppelt Festkörper und Gas. Ist der Wärmeübergang zwischen Festkörper und Gas zum Beispiel durch eine große Grenzfläche größer als zur Außenwand, wird im adiabaten Betriebsbereich ein geringerer Anstieg der Temperatur beobachtet (*Isothermisierer*)⁸. Pourmovahed et al.¹, Rexer⁸ und Rexer et al.² untersuchen Schaum als zusätzlichen Festkörper im System. In den Arbeiten wird beobachtet, dass im adiabaten Betriebsbereich der Druckanstieg bei Kompression gegenüber dem Ausgangssystem (und damit die Bauteilsteifigkeit) sinkt.

Das ist zunächst erstaunlich, steigt doch nach Gl. 2.15 die Steifigkeit des Bauteils auf

$$k = \gamma \frac{p_1}{V - V_s}, \quad (2.20)$$

da ein Teil des verfügbaren Volumens V durch den Festkörper mit Volumen V_s eingenommen wird⁸. An dieser Stelle wird klar, dass zwischen dimensionsloser Gassteifigkeit und dimensionsloser Bauteilsteifigkeit unterschieden werden muss. Die dimensionslose Steifigkeit k^+ wird im Folgenden immer mit dem Gasvolumen in der Gleichgewichtslage 1 gebildet und charakterisiert das Antwortverhalten des Gases auf Volumenänderung. Die dimensionslose Bauteilsteifigkeit oder Nettosteifigkeit ist dann

$$k^+ / \varphi, \quad (2.21)$$

wobei die Porosität $\varphi := (V_1 - V_s)/V_1$ das Verhältnis des Gasvolumen zum Gesamtvolumen in der Schwingungslage beschreibt.

Für nach außen adiabaten Betrieb gibt Rexer⁸ für die Gassteifigkeit in einem schaumgefüllten Speicher

$$k^+ = \frac{\gamma + C^+}{1 + C^+}, \quad (2.22)$$

¹ POURMOVAHED U. A., „Experimental evaluation of hydraulic accumulator efficiency with and without elastomeric foam“, ([64], 1988)

² REXER U. A., *Foam accumulators: packaging and weight reduction for mobile applications*, ([70], 2020)

³ KUZNICKI U. A., „Fluid power accumulator using adsorption“, ([44], 2006)

⁴ COAKLEY UND ELLIOT, „Gas strut air spring“, ([17], 2010)

⁵ COAKLEY UND ELLIOT, „An Air Spring“, ([16], 2012)

⁶ COAKLEY UND ELLIOTT, „Air Spring“, ([18], 2011)

⁷ BERG U. A., „Air Spring Comprising Adsorptive Material“, ([10], 2015)

⁸ REXER, „Modellierung und experimentelle Untersuchung eines hydropneumatischen Federbeins mit Schaumpeicher“, ([69], 2018)

an, wobei

$$C^+ := \frac{V_s}{V_1 - V_s} \frac{\varrho_s c_s}{\varrho c_v} = \frac{1 - \varphi}{\varphi} \frac{\varrho_s c_s}{\varrho c_v} \quad (2.23)$$

das Verhältnis der Wärmekapazitäten von Festkörper, Index s, und Gas ist¹. k^+ kann für $C^+ \rightarrow \infty$ minimal den Wert 1 annehmen. Die Zustandsänderung entspricht dann einer isothermen Zustandsänderung. Der Speicher wäre dann jedoch vollständig mit Festkörper gefüllt ($\varphi = 0$) und die Gleichungen für Gase nicht mehr gültig. Es ergibt sich daher ein Optimierungsproblem für die Bauteilsteifigkeit k^+/φ .

Die volumenspezifische Wärmekapazität $\varrho_s c_s$ liegt für die meisten Festkörper bei ca. $\varrho_s c_s = 3 \cdot 10^6 \text{ J}/(\text{m}^3\text{K})^2$. Mit Gl. 2.22 ergibt sich für $\min(k^+/\varphi)$ nach Optimierung

$$k^+/\varphi = 1.141, \quad \varphi = 0.94, \quad (2.24)$$

für einen Speicher, der sonst mit Stickstoff bei 50 bar gefüllt ist. Sowohl der theoretische Wert $k^+ = 1$, aber auch der errechnete Wert für k^+/φ werden im Folgenden als Maßstab verstanden, an der das Potential von Adsorbentien in Hydrospeichern gemessen wird. Tabelle 2.1 zeigt die theoretischen Steifigkeitsminima der bislang besprochenen Maßnahmen.

Tabelle 2.1 – theoretisches Minimum für k^+ bei isothermer und adiabater (isentropen) Zustandsänderung für diverse Modifikationen von Hydrospeichern.

Methoden	k^+ isotherm	k^+ adiabatisch
hochatomiges Gas, [40]	1	1
kondensierbares Gas, [40]	0	$< \gamma$ des überhitzten Dampfes
Isothermisierer, [69]	1	1

Die Arbeiten von Pelz et al.³, Preuß et al.⁴ sowie Hartig und Pelz⁵ stellen dynamische Modelle für Hydrospeicher mit Adsorbentien auf. Die Modelle werden in den Arbeiten allerdings nicht validiert. Wie in Kapitel 4 gezeigt

¹ Im Vorgriff auf Kapitel 4 wird hier eine andere dimensionslose Kennzahl für das Verhältnis der Wärmekapazitäten verwendet als bei Rexer.

² ASHBY, *Materials Selection in Mechanical Design*, ([4], 2005)

³ PELZ, GROSS UND SCHÄNZLE, „Hydrospeicher mit Sorbentien – Verhalten, Modellierung und Diskussion“, ([61], 2017)

⁴ PREUSS, SCHÄNZLE UND PELZ, „Accumulators with sorbent material – an innovative approach towards size and weight reduction“, ([67], 2018)

⁵ HARTIG UND PELZ, „Identification of model uncertainty in the development of adsorption based hydraulic accumulators“, ([31], 2021)

wird, vernachlässigen diese Modelle relevante Teile der Realität. Aussagen der Modelle sind an dieser Stelle daher nicht relevant.

Außer in diesen Arbeiten ist der Einsatz von Adsorbentien in Hydrospeichern durch ein Patent¹ bekannt. Eine quasistatische Modellierung wird angerissen, dynamische Betrachtungen bleiben aus. Für den Einsatz in Luftfedern gibt es ebenfalls Patente^{2,3,4,5}, die das kommerzielle Interesse an der Fragestellung dieser Arbeit belegen. In diesen Patenten wird die Steifigkeitsreduktion einer Luftfeder durch Einbringen von Adsorbentien angesprochen. Eine bessere Schwingungsisolierung bei gleichem Bauraum oder eine reduzierter Bauraum bei gleicher Schwingungsisolierung ist die Folge. Experimentelle Ergebnisse werden angeführt, die eine Steifigkeitsreduktion für die Anwendung im Automobil bei 1 Hz belegen.

In den letzten Jahrzehnten wurden darüber hinaus Forschungsbeiträge verfasst, die sich mit der Frage nach der Steigerung der Energiedichte von Gasspeichern für Erdgas, Methan oder Wasserstoff mit Hilfe von Adsorbentien befassen^{6,7,8,9,10,11}. Diese Systeme unterscheiden sich von dem in dieser Arbeit betrachteten System durch die lange Zykluszeit, geringe Anzahl an Schwingspielen und durch das Einströmen von Gas in den Behälter. Sie sind daher nicht im Fokus dieser Arbeit.

Zusammenfassend fehlt in der Literatur zur Steifigkeitsreduktion in Hydrospeichern und Luftfedern ein validiertes, dynamisches Modell zur Vorhersage der Steifigkeits- und damit der Bauraumreduktion durch Adsorbentien. Im folgenden Kapitel werden zunächst einige Grundlagen zur Adsorption eingeführt. In Kapitel 4 werden die Grundlagen zur Modellbildung verwendet.

¹ KUZNICKI U. A., „Fluid power accumulator using adsorption“, ([44], 2006)

² COAKLEY UND ELLIOT, „Gas strut air spring“, ([17], 2010)

³ COAKLEY UND ELLIOT, „An Air Spring“, ([16], 2012)

⁴ COAKLEY UND ELLIOTT, „Air Spring“, ([18], 2011)

⁵ BERG U. A., „Air Spring Comprising Adsorptive Material“, ([10], 2015)

⁶ BARBOSA MOTA U. A., „A simulation model of a high-capacity methane adsorptive storage system“, ([6], 1995)

⁷ CHANG UND TALU, „Behavior and performance of adsorptive natural gas storage cylinders during discharge“, ([14], 1996)

⁸ MALBRUNOT, VIDAL UND VERMESSE, „Storage of gases at room temperature by adsorption at high pressure“, ([48], 1996)

⁹ VASILIEV U. A., „Adsorbed natural gas storage and transportation vessels“, ([85], 2000)

¹⁰ GIGRAS U. A., „Feasibility of tailoring for high isosteric heat to improve effectiveness of hydrogen storage in carbons“, ([28], 2007)

¹¹ VASILIEV, KANONCHIK UND BABENKO, „Thermal management of the adsorption-based vessel for hydrogenous gas storage“, ([84], 2012)

Kapitel 3

Stand der Technik zur Adsorption

Adsorption ist die Anlagerung von Atomen, Molekülen oder Ionen einer fluiden Phase an eine Phasengrenzfläche. Der umgekehrte Vorgang heißt *Desorption*^{1,2}. Adsorption tritt an allen Festkörpern auf und ist beispielsweise in Schmierfilmen auch makroskopisch bemerkbar³. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Adsorption von Gasen an Festkörpern untersucht. Damit Adsorption merkbar Einfluss auf eine Gasphase hat, muss die Grenzfläche eine ausreichende Größe besitzen und für die Teilchen der Gasphase zugänglich sein. Für Stofftrennung muss zusätzlich eine hinreichende Selektivität gegeben sein¹. Aktivkohle, Molekularsiebe und Silicagel besitzen durch ihre Porosität ausreichend Fläche für technische Anwendungen. Makroporen (> 50 nm) unterstützen den Transportvorgang zu Mikroporen (Größenordnung 1 nm), die die eigentliche Adsorptionsfläche von mehreren hundert m²/g bereitstellen¹. Technische Adsorbentien werden in Abschnitt 3.1 eingeführt.

Die Kräfte, die bei Adsorption für die Bindung der Teilchen an die Oberfläche sorgen, sind anziehende elektrostatische Kräfte aufgrund der permanenten oder augenblicklichen Ladungsverteilung der Moleküle^{1,2}. Die Oberflächen der porösen Festkörper sind endlich und die Kräfte zwischen Teilchen und Oberfläche des Festkörpers werden mit zunehmendem Abstand schwächer. Die erste Molekülschicht wird daher am stärksten gebunden und es wird sich ein Gleichgewicht zwischen der Gasphase und den an das *Adsorbens* adsorbierten Teilchen einstellen. Es bildet sich eine *Adsorbatphase*. Adsorptionsgleichge-

¹ KAST, *Adsorption aus der Gasphase: Ingenieurwissenschaftliche Grundlagen und technische Verfahren*, ([39], 1988)

² RUTHVEN, *Principles of adsorption and adsorption processes*, ([74], 1984)

³ TABOR, „Desorption or ‘Surface Melting’ of Lubricant Films“, ([80], 1941)

wicht und das Stoffsystem *Adsorbens* - *Adsorbat* werden in Abschnitt 3.2 betrachtet.

Die Moleküle des Adsorbats haben mindestens einen translatorischen Freiheitsgrad weniger als in der Gasphase. Da jeder translatorische Freiheitsgrad eines Moleküls die Energie $1/2 k_B T$ besitzt, mit Boltzmannkonstante $k_B = 1.380649 \cdot 10^{-23}$ J/K, wird bei Adsorption Energie frei^{1,2}. Die für dynamische Betrachtungen wichtige Adsorptionsrate ist also nicht nur an Stofftransportprozesse, sondern durch die freiwerdende Energie auch an Wärmetransportprozesse gekoppelt. In Abschnitt 3.3 werden daher die verschiedenen Transportprozesse und ihre Interaktion beschrieben.

3.1 Technische Adsorbentien

Technische Adsorbentien sind aus dem Alltag etwa durch Aktivkohle im Wrasenabzug oder Kieselgel zur Feuchtigkeitskontrolle beim Versand von Konsumgütern bekannt. Es gibt zahlreiche weitere technische Adsorbentien und durch Neuentwicklungen steigt ihre Zahl^{2,3,4}. Im Folgenden werden *Aktivkohle* und *zeolithische Molekularsiebe* kurz vorgestellt, da sie im Rahmen dieser Arbeit verwendet werden.

Aktivkohle wird aus natürlichem oder fossilem, kohlenstoffhaltigen Material gewonnen, indem das Material zunächst verkohlt wird. Das Porensystem wird im Anschluss thermisch oder chemisch geöffnet (Aktivierung). Aktivkohle wird häufig mittels eines Binders aus dem pulverförmigen Rohmaterial zu Formaktivkohle geformt. Aktivkohlen besitzen eine trimodale Porenverteilung, wobei typischerweise Mikroporen den größten Anteil der Fläche ausmachen und Makroporen den Transport ins Korninnere ermöglichen. Die Oberfläche von Aktivkohle ist nichtpolar und damit hydrophob und organophil³.

Zeolithe kommen zwar natürlich vor, werden jedoch für technische Zwecke durch eine großtechnische Synthese hergestellt. Zeolithe sind kristalline AlO_4 - und SiO_4 -Tetraeder, die durch gemeinsame Sauerstoffatome regelmäßige sekundäre Kristallstrukturen bilden. Die Öffnungsweite in den sekundären Kristallstrukturen ist durch den Kristalltyp definiert. Öffnungsweite (*Molekularsieb*), Si/Al-Verhältnis und Austausch von einzelnen Metallkationen

¹ STEPHAN U. A., *Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen Band 1: Einstoffsysteme*, ([79], 2013)

² RUTHVEN, *Principles of adsorption and adsorption processes*, ([74], 1984)

³ KAST, *Adsorption aus der Gasphase: Ingenieurwissenschaftliche Grundlagen und technische Verfahren*, ([39], 1988)

⁴ GIGRAS U. A., „Feasibility of tailoring for high isosteric heat to improve effectiveness of hydrogen storage in carbons“, ([28], 2007)

bestimmen die Adsorptionseigenschaften der Zeolithe. Ist das Si/Al-Verhältnis kleiner als 10, sind Zeolithe hydrophil¹.

Die Kristalle sind ca. 1 – 10 μm groß. Für die technische Anwendung werden die Kristalle daher mit einem Tonbinder zu Pellets oder Kugeln geeigneter Abmessung gebunden. Die Größe der Makroporen, die dabei in den Zwischenräumen entsteht, hängt vor allem von der Größe der Kristalle ab¹.

Da Stoffdaten nicht immer korrekt wiedergegeben werden², sind in Tabelle 3.1 einige konsolidierte Stoffdaten aus Ruthven¹ und Kast³ angegeben.

Tabelle 3.1 – Stoffdaten von Adsorbentien aus [39], [74]

Eigenschaft	Aktivkohle	Zeolithe (13X)
Partikelradius r in mm	-	0.25 - 2.5
wahre Dichte ϱ_s in kg/m^3	2000	2600
Porosität des Partikels φ_{pore}	0.4 - 0.7	0.6
innere Oberfläche in m^2/g	900 - 1200	800 - 1100
\emptyset -Mikroporen in nm	<2	0.9 - 1
\emptyset -Mesoporen in nm	2 - 50	-
\emptyset -Makroporen in nm	>50	150 - 300
spez. Wärmekapazität c_s in kJ/kgK	0.84	0.8 - 0.9
Wärmeleitfähigkeit λ_s in W/mK	0.65	0.58

3.2 Adsorptionsgleichgewicht

Im Folgenden wird zunächst ein thermodynamischer Ansatz zur Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichts verfolgt. Die Ausführungen folgen Kast³ und Ruthven¹. Es wird modellhaft angenommen, dass Gas und Adsorbat jeweils eine diskrete Phase bilden. Zusätzlich muss das Adsorbat thermodynamisch inert sein und nur die zur Adsorption nötigen Kräfte bereitstellen.

Im Gleichgewicht ist die Entropie maximal und die Änderung der Entropie des geschlossenen Gesamtsystems aus Adsorbatphase, Index ad, und Gasphase

¹ RUTHVEN, *Principles of adsorption and adsorption processes*, ([74], 1984)

² Im Lehrbuch [50] sind die spezifischen Wärmekapazitäten für Adsorbentien um einen Faktor 1000 zu niedrig angegeben. Für korrekte Werte siehe [39, 74].

³ KAST, *Adsorption aus der Gasphase: Ingenieurwissenschaftliche Grundlagen und technische Verfahren*, ([39], 1988)

muss verschwinden¹

$$dS + dS_{\text{ad}} = 0. \quad (3.1)$$

Da $S = S(E, V, n)$ und $S_{\text{ad}} = S(E_{\text{ad}}, V_{\text{ad}}, n_{\text{ad}})$ ergibt sich für das totale Differential im Gleichgewicht

$$\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ad}}}\right) dE + \left(\frac{p}{T} - \frac{p_{\text{ad}}}{T_{\text{ad}}}\right) dV - \left(\frac{g}{T} - \frac{g_{\text{ad}}}{T_{\text{ad}}}\right) dn = 0, \quad (3.2)$$

wobei g molare freie Enthalpie heißt und n die Stoffmenge ist. Damit die Änderung der Entropie verschwindet muss jeder der Summanden zu Null werden. Neben thermischem Gleichgewicht $T = T_{\text{ad}}$ und mechanischem Gleichgewicht $p = p_{\text{ad}}$ ergibt sich

$$g_{\text{ad}} = g \quad (3.3)$$

und damit

$$dg_{\text{ad}} = dg. \quad (3.4)$$

Da für ideales Gas $g = g(p, T)$ und für das Adsorbat $g_{\text{ad}} = g_{\text{ad}}(p, T, n)$ folgt aus Gl. 3.4 für $dn = 0$

$$\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_n = \frac{s - s_{\text{ad}}}{\nu - \nu_{\text{ad}}}, \quad (3.5)$$

wobei für die partiellen Ableitungen die molare Entropie s und das molare Volumen ν

$$s = -\left.\frac{\partial g}{\partial T}\right|_p, \quad \nu = \left.\frac{\partial g}{\partial p}\right|_T, \quad (3.6)$$

verwendet wurden². Die molare Entropie lässt sich als Funktion der molaren Enthalpie h und der molaren freien Enthalpie g ausdrücken

$$s = -\frac{g - h}{T}. \quad (3.7)$$

Mit Gl. 3.3 folgt damit

$$\left.\frac{\partial \ln p}{\partial(1/T)}\right|_n = -\frac{h - h_{\text{ad}}}{MR} := \frac{h_{\text{ads}}}{MR}, \quad (3.8)$$

wobei die thermische Zustandsgleichung des idealen Gases und $\nu_{\text{ad}} \rightarrow 0$ verwendet wurden. Die Größe $-h_{\text{ads}} = h - h_{\text{ad}}$ heißt *isostere Adsorptionswärme*³. h_{ads} ist negativ.

¹ STEPHAN U. A., *Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen - Band 2: Mehrstoffsysteme und chemische Reaktionen*, ([78], 2010)

² KAST, *Adsorption aus der Gasphase: Ingenieurwissenschaftliche Grundlagen und technische Verfahren*, ([39], 1988)

³ RUTHVEN, *Principles of adsorption and adsorption processes*, ([74], 1984)

Mit Gl. 3.8 liegt ein Hilfsmittel vor, um aus experimentellen Daten h_{ads} zu bestimmen. Trägt man Daten für p und T für gleiche Bedeckungsgrade (Isothermen) in einer Arrhenius-Darstellung auf, erhält man Abbildung 3.1. An der Steigung der Isothermen kann die isostere Adsorptionswärme abgelesen werden.

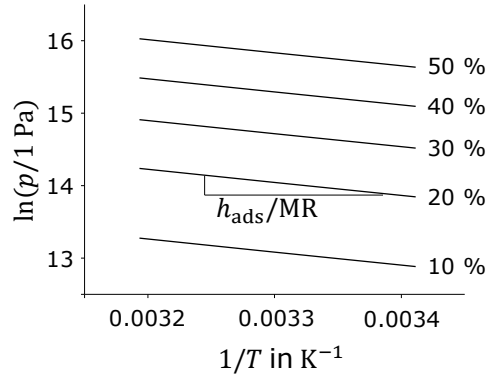


Abbildung 3.1 – Isothermen für verschiedene Beladungen als Stoffmengenanteil bezogen auf die maximale Beladung mit Daten aus Abb. 3.2. Da sich die Steigung der Isothermen mit der Beladung in diesem Beispiel nicht ändert, ist die Wärme der Adsorption konstant.

Interessiert die adsorbierte Stoffmenge im Gleichgewicht, kann aus der Gleichgewichtsbedingung Gl. 3.3 ebenfalls ein Ausdruck gefunden werden. Aus Gl. 3.6 folgt für die Gasphase durch Integration von einem Referenzzustand 0 und der thermischen Zustandsgleichung für ideales Gas

$$g = g_0 + MRT \ln \left(\frac{p}{p_0} \right). \quad (3.9)$$

Für das Adsorbat wird folgender Ansatz gemacht

$$g_{\text{ad}} := g_{\text{ad},*} + MRT \ln \left(\frac{a_{\text{ad}}}{a_{\text{ad},0}} \right), \quad (3.10)$$

wobei a_{ad} Aktivität heißt und * einen zu definierenden Standardzustand beschreibt^{1,2}. Aus Gl. 3.3 folgt mit den molaren freien Enthalpien für Gas und Adsorbat

$$a_{\text{ad}} = \frac{a_*}{p_0} \exp \left(\frac{g_0 - g_{\text{ad},*}}{MRT} \right) p. \quad (3.11)$$

¹ RUTHVEN, *Principles of adsorption and adsorption processes*, ([74], 1984)

² MERSMANN, KIND UND STICHLMAIR, *Thermische Verfahrenstechnik: Grundlagen und Methoden*, ([50], 2005)

Die Aktivität geht für unendlich verdünntes Adsorbat in eine Konzentration x_{ad} über¹, wobei $H'_0 := a_*/p_0$, und es folgt für das Gleichgewicht

$$x_{\text{ad}} = \underbrace{H'_0 \exp\left(\frac{g_0 - g_{\text{ad},*}}{MRT}\right)}_{:=H'} p. \quad (3.12)$$

Setzt man $g_0 - g_{\text{ad},*} = 0$ so wird Gl. 3.12 zu Henrys Gesetz mit Henry-Koeffizient $H' = H'_0$: Die Konzentration in der adsorbierten Phase ändert sich für niedrige Bedeckung linear mit dem Druck.

Man könnte die Referenzzustände auch so definieren, dass $g_0 - g_{\text{ad},*} = -h_{\text{ads}}$. Dann zeigt sich in Gl. 3.12 die Temperaturabhängigkeit des Henry-Koeffizienten H' , wie nach dem Gesetz von van't Hoff zu erwarten ist². Gl. 3.12 heißt deshalb auch Adsorptionsisotherme. Die Adsorptionsisotherme würde auch direkt durch Integration von Gl. 3.8 folgen.

Für niedrige Bedeckungsgrade der Adsorption zeigt sich in der Realität tatsächlich die soeben hergeleitete lineare Abhängigkeit vom Druck, siehe Abb. 3.2. Steigt der Druck jedoch weiter, so ergeben sich andere Verläufe.

Um empirische Gleichgewichtsdaten aus gravimetrischen^{3,4,5} oder volumetrischen^{6,7,8} Messungen abbilden zu können, wurden verschiedene empirische Adsorptionsisothermen vorgeschlagen. Die adsorbierte Stoffmenge wird bei Betrachtung der Messergebnisse üblicherweise auf das *Trockengewicht* des Adsorbens bezogen und nicht der Stoffmengenanteil x_{ad} angegeben⁹.

¹ STEPHAN U. A., *Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen - Band 2: Mehrstoffsysteme und chemische Reaktionen*, ([78], 2010)

² RUTHVEN, *Principles of adsorption and adsorption processes*, ([74], 1984)

³ CAVENATI, GRANDE UND RODRIGUES, „Adsorption Equilibrium of Methane, Carbon Dioxide, and Nitrogen on Zeolite 13X at High Pressures“, ([13], 2004)

⁴ DREISBACH, STAUDT UND KELLER, „High Pressure Adsorption Data of Methane, Nitrogen, Carbon Dioxide and their Binary and Ternary Mixtures on Activated Carbon“, ([23], 1999)

⁵ KÜHL, „Adsorption of sulfur dioxide in carbon nanotubes: gravimetric experiment and molecular dynamics simulation“, ([43], 2018)

⁶ CHOI U. A., „Adsorption Equilibria of Methane, Ethane, Ethylene, Nitrogen, and Hydrogen onto Activated Carbon“, ([15], 2003)

⁷ HIMENO, KOMATSU UND FUJITA, „High-Pressure Adsorption Equilibria of Methane and Carbon Dioxide on Several Activated Carbons“, ([33], 2005)

⁸ PALODKAR U. A., „High pressure adsorption isotherms of nitrogen onto granular activated carbon for a single bed pressure swing adsorption refrigeration system“, ([56], 2017)

⁹ KAST, *Adsorption aus der Gasphase: Ingenieurwissenschaftliche Grundlagen und technische Verfahren*, ([39], 1988)

Im weiteren Verlauf der Arbeit wird die Isotherme von Tóth^{1,2} verwendet. Mit Hilfe der Parameter H_0 und β wird die adsorbierte Stoffmenge, bezogen auf das Trockengewicht, dargestellt als

$$q = q_{\max} \frac{Hp}{[1 + (Hp)^\beta]^{1/\beta}}, \quad (3.13)$$

wobei

$$H = H_0 \exp\left(\frac{-h_{\text{ads}}}{MRT}\right) \quad (3.14)$$

und q_{\max} die maximal adsorbierte Menge ist. In Abb. 3.2 ist Gleichung 3.13 mit Messdaten für N_2 auf 13X Zeolithen angepasst.

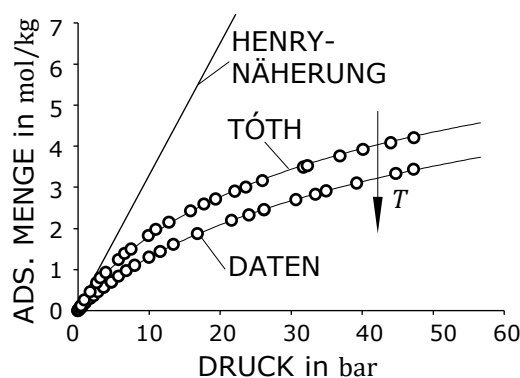


Abbildung 3.2 – Vergleich der Henry-Näherung mit den Adsorptionsisothermen von Tóth, gefittet mit den Messdaten für Stickstoff auf 13X Zeolithen von Cavenati et al. [13] für $T = 298 \text{ K}$ und 323 K .

Bei gravimetrischen Messungen ist das Volumen der Adsorbatphase V_{ad} nicht bekannt und wird daher bei der Auftriebskorrektur vernachlässigt. Vergleichbares gilt für volumetrische Messungen³. Das Volumen der Adsorbatphase ist immer kleiner als das Porenvolumen⁴. Die mit diesen beiden Verfahren ermittelte adsorbierte Menge (*Exzessadsorption*) ist gegenüber der absoluten Adsorption folglich um

$$\frac{V_{\text{ad}}\rho}{Mm_s} \quad (3.15)$$

¹ TÓTH, „Gas-(Dampf-)Adsorption an festen Oberflächen inhomogener Aktivität,III*“, ([81], 1962)

² In den Arbeiten [13, 43] wird als Quelle für die Gleichung fälschlicherweise [82] von 1971 angegeben. Die Originalquelle ist allerdings [81] von Tóth (die auch in [82] zitiert wird).

³ MYERS UND MONSON, „Physical adsorption of gases: the case for absolute adsorption as the basis for thermodynamic analysis“, ([53], 2014)

⁴ DO UND DO, „Adsorption of supercritical fluids in non-porous and porous carbons: analysis of adsorbed phase volume and density“, ([22], 2003)

zu klein^{1,2}. Da dieser Term von der Dichte der Gasphase abhängt, ist der Unterschied zwischen Exzess- und Absolutadsorption mit steigendem Druck ausgeprägter. Wo nicht anders vermerkt, wird in dieser Arbeit daher die absolute Adsorption angegeben.

Für die Verfahrens- und Produktentwicklung ist die Vorhersage von Adsorptionsgleichgewichten von großer Bedeutung^{3,4,5,6}. Für den Henry-Bereich von Gasen auf Aktivkohle können bereits mit kritischem Druck und kritischer Temperatur Henry-Koeffizienten geschätzt werden, allerdings mit erheblicher Unsicherheit von 20 %⁴. Bestimmt man die intermolekularen Wechselwirkungen auf Basis der Brechungsindizes von Gas und Adsorbent, können Adsorptionsisothermen in guter Übereinstimmung mit Messungen berechnet werden^{7,5}. Statt analytischer Ansätze können auch molekulardynamische Simulationen genutzt werden, um Adsorptionsgleichgewichte vorherzusagen^{3,8}.

¹ CAVENATI, GRANDE UND RODRIGUES, „Adsorption Equilibrium of Methane, Carbon Dioxide, and Nitrogen on Zeolite 13X at High Pressures“, ([13], 2004)

² MYERS UND MONSON, „Physical adsorption of gases: the case for absolute adsorption as the basis for thermodynamic analysis“, ([53], 2014)

³ KÜHL, „Adsorption of sulfur dioxide in carbon nanotubes: gravimetric experiment and molecular dynamics simulation“, ([43], 2018)

⁴ MAURER, MARKMANN UND MERSMANN, „A priori Vorhersage von Adsorptionsgleichgewichten“, ([49], 1998)

⁵ AKGÜN UND MERSMANN, „Prediction of single component adsorption isotherms on microporous adsorbents“, ([1], 2008)

⁶ GIGRAS U. A., „Feasibility of tailoring for high isosteric heat to improve effectiveness of hydrogen storage in carbons“, ([28], 2007)

⁷ MERSMANN, KIND UND STICHLMAIR, *Thermische Verfahrenstechnik: Grundlagen und Methoden*, ([50], 2005)

⁸ Alle hier genannten Ansätze sind für Einkomponentenadsorption. Die Vorhersage von Gleichgewichten für Mehrkomponentenadsorption gestaltet sich schwieriger vgl. [50, 49].

3.3 Kinetik der Adsorption

Das in Abschnitt 3.2 eingeführte Adsorptionsgleichgewicht stellt sich an ebenen Oberflächen nach ca. 10^{-5} s ein¹. Die Adsorptionsgeschwindigkeit ist in technischen Systemen mit Anregungsfrequenzen von wenigen Hz also nicht durch die intrinsische Adsorptionskinetik beschränkt, sondern vielmehr durch Stoff- und Wärmetransportwiderstände um das sowie im Adsorbent.

Folgende Transportwiderstände treten bei der Einkomponentenadsorption am Einzelkorn auf^{1,2}:

- (i) *Stofftransportwiderstand in den Poren*
- (ii) *Wärmetransportwiderstand im Korn*
- (iii) *Wärmeübergangswiderstand zum umgebenden Gas*

Zu (i): Ändert sich der Druck außerhalb des Adsorbenskorns, ist der Stofftransportmechanismus in den Poren Strömung oder Knudsen-Diffusion, je nach Verhältnis der freien Weglänge λ der Moleküle zum Durchmesser der Poren d .

Ist die Knudsen Zahl $Kn = \lambda/d \ll 1$, kommt es zur Strömung in den Poren. Nach dem Gesetz von Hagen-Poiseuille nimmt der Massenstrom in einer laminaren Strömung mit steigender Druckdifferenz zu³. Ist hingegen $Kn \approx 1$, stoßen die Moleküle häufiger mit der Porenberandung zusammen als untereinander. Dieser Transportprozess heißt Knudsen-Diffusion. Bei 20° C und 1 bar ist $\lambda = 61.8$ nm für N_2 ¹. λ und Druck sind umgekehrt proportional. Knudsen-Diffusion wird daher in Hydrospeichern bei Drücken von 30 bis zu mehreren hundert bar erst in Mikroporen im Bereich von wenigen nm erwartet.

In der Literatur sind zwei Ansätze zur Modellierung des Stofftransports im Korn verbreitet. Zum Einen können für die verschiedenen Stofftransportprozesse effektive Diffusionskoeffizienten ermittelt werden, auch wenn es sich nicht um Diffusion handelt. Die ortsabhängige Beladung des Adsorbenskorns folgt dann aus dem Fick'schen Gesetz^{2,1}. Zum Anderen kann ein kinetischer Ansatz gemacht werden, der die zeitliche Änderung der mittleren Beladung des Adsorbenskorns, mit der Differenz der Gleichgewichtsbeladung $q^* = q^*(p, T)$ zur aktuellen Beladung \bar{q} ins Verhältnis setzt ('Linear-Driving-Force')¹:

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = k_s(q^* - \bar{q}) \quad (3.16)$$

¹ KAST, *Adsorption aus der Gasphase: Ingenieurwissenschaftliche Grundlagen und technische Verfahren*, ([39], 1988)

² RUTHVEN, *Principles of adsorption and adsorption processes*, ([74], 1984)

³ SPURK, *Fluid mechanics*, ([77], 1997)

Dabei heißt k_s kinetische Konstante.

Sircar und Hufton¹ zeigen, dass für einen technischen Prozess die Kinetik der einzelnen Transportprozesse auf Porenebene durch Mittelung auf Korn- und Behälterebene verloren geht. Das Linear-Driving-Force-Modell stellt daher eine praktische Näherung für die realen Transportprozesse dar. Einzig bei der Ermittlung der kinetischen Konstanten ist Vorsicht geboten. Steigt der Stofftransport im Versuch stark mit der Temperatur an, wird bei der Regression mit dem Linear-Driving-Force-Modell die anfängliche Geschwindigkeit des Stofftransports unterschätzt. Die Regression von Beladungsvorgängen sollte daher mit dem diffusiven Modell durchgeführt werden und mit der Beziehung $k_s = 15D/r^2$ mit der Diffusionskonstanten D auf die kinetische Konstante zurückgerechnet werden².

Mit dem diffusiven Modell kann in Messungen auf den dominanten Transportmechanismus geschlossen werden. Ist der dominante Transportwiderstand in den Mikroporen zu suchen, dann ist die örtliche Beladung über das Adsorbenskorn konstant. Ist hingegen der dominante Widerstand durch die Makroporen gegeben, so ist die Beladung im Adsorbenskorn ortsabhängig. Letzteres ist experimentell erkennbar durch den Einfluss des Partikelradius r auf die Beladungszeit r^2/D .³

Zu (ii): Bei Adsorption wird Wärme freigesetzt. Die lokale Temperatur des Korns steigt und hat nach Gl. 3.12 Einfluss auf das lokale Adsorptionsgleichgewicht. Die Wärmeleitung beeinflusst folglich die lokale Adsorptionsrate. Kinetik und Gleichgewicht sind gekoppelt.

Zu (iii): Verglichen mit dem Wärmeleitwiderstand im Korn, ist allerdings der Wärmeübergangswiderstand zum umgebenden Gas höher, da für die Biot-Zahl

$$Bi = Nu \frac{\lambda}{\lambda_s} \approx 0.4 \quad (3.17)$$

gilt, wobei λ und λ_s die Wärmeleitfähigkeit für Gas und Adsorbens sind und $Nu \approx 10$ konservativ für eine umströmte Kugel geschätzt wurde⁴. Das Adsorbenskorn ist daher näherungsweise isotherm mit anderer Temperatur als das umgebende Gas. Für Schüttungen können auf Basis der Zusammenhänge für das Einzelkorn Korrekturen angewendet werden⁴.

¹ SIRCAR UND HUFTON, „Why Does the Linear Driving Force Model for Adsorption Kinetics Work?“, ([76], 2000)

² XIAO U. A., „Adsorption equilibria and kinetics of CH₄ and N₂ on commercial zeolites and carbons“, ([87], 2017)

³ RUTHVEN, *Principles of adsorption and adsorption processes*, ([74], 1984)

⁴ VDI-GESELLSCHAFT VERFAHRENSTECHNIK UND CHEMIEINGENIEURWESEN, *VDI-Wärmeatlas*, ([86], 2013)

Kapitel 4

Modellbildung

“To me, a formula is a baked idea. Words are ideas in the oven.”

— JUDEA PEARL¹

Um das Potential zur Steifigkeitsreduktion von Hydrospeichern mit Adsorbentien diskutieren zu können, ist ein Modell des Systems nötig. In den beiden vorangegangenen Kapiteln wurde die dimensionslose Steifigkeit k^+ als wichtige frequenzabhängige Kenngröße von Hydrospeichern eingeführt und die Modellierung der Adsorption kurz angerissen. Auf dieser Grundlage wird in diesem Kapitel ein Modell für Hydrospeicher mit Adsorbentien hergeleitet. Teile des Modells beruhen auf den Arbeiten von Pelz et al.², Preuß et al.³, Hartig und Pelz⁴ sowie Rexer⁵. Die speziellen Modelle der genannten Arbeiten lassen sich aus dem hier hergeleiteten allgemeinen Modell ableiten. Das prinzipielle Vorgehen bei der Modellierung wurde bereits in Kapitel 2 aufgezeigt. Das auf Erhaltungsgleichungen basierende Modell wird zunächst entdimensioniert. Die beim Entdimensionieren gefundenen Systemparameter werden auf ihren Einfluss auf die dimensionslose Steifigkeit k^+ hin untersucht. Da die Anregung von Hydrospeichern in hydro-pneumatischen Federungen mit

¹ PEARL UND MACKENZIE, *The book of why: The new science of cause and effect*, ([58], 2018)

² PELZ, GROSS UND SCHÄNZLE, „Hydrospeicher mit Sorbentien – Verhalten, Modellierung und Diskussion“, ([61], 2017)

³ PREUSS, SCHÄNZLE UND PELZ, „Accumulators with sorbent material – an innovative approach towards size and weight reduction“, ([67], 2018)

⁴ HARTIG UND PELZ, „Identification of model uncertainty in the development of adsorption based hydraulic accumulators“, ([31], 2021)

⁵ REXER, „Modellierung und experimentelle Untersuchung eines hydropneumatischen Federbeins mit Schaumspeicher“, ([69], 2018)

kleiner Amplitude um einen Gleichgewichtspunkt geschieht, können die beschreibenden Systemgleichungen durch ihre lineare Version im Frequenzraum ersetzt werden. Dies erleichtert, wie in Kapitel 2 gesehen, die mathematische Behandlung erheblich.

Naphtali und Polinski¹ wendeten aus diesem Grund bereits 1963 Frequenzgangmessungen zur Charakterisierung von Adsorption an. Eine Übersicht über seitdem erschienene Arbeiten zur Frequenzgangmethode in der Verfahrenstechnik, bieten Reyes und Iglesias² sowie Giesy und LeVan^{3,4}. Bei der Frequenzgangmethode wird die Druckantwort eines Gasvolumens mit Adsorbentien auf harmonische Volumenänderung gemessen und über die Frequenz aufgetragen. Aufgrund dieser Ähnlichkeit haben die beschreibenden Differentialgleichungen im Folgenden Ähnlichkeit zu den Modellen von Jordi und Do⁵. Das Ziel bei Hydrospeichern mit Adsorbentien ist jedoch die Reduktion der Druckantwort und nicht die Identifikation der Transportmechanismen im Gasvolumen wie bei der Frequenzgangmethode. Somit wird dieses Kapitel mit einer Diskussion über die Auswirkungen des Systemdrucks auf die Nettosteifigkeit k^+/φ abgeschlossen.

4.1 Modell

Betrachtet wird das materielle Gasvolumen aus Abbildung 4.1. Das Gas ist kalorisch und thermisch ideal. Diese Annahme ist auch für hohe Drücke legitim, denn der in Hydrospeichern häufig verwendete Stickstoff verhält sich bei 300 K bis 100 bar nahezu ideal^{6,7}. Das Gas ist durch ein nichtpermeables Trennelement vom Öl getrennt.

Es wird angenommen, dass die thermodynamischen Zustandsgrößen nur von der Zeit abhängen. Insbesondere die Gastemperatur ist somit als räumlich gemittelt zu betrachten. Im Gasvolumen befinden sich Adsorbentien. Die

¹ NAPHTALI UND POLINSKI, „A novel Technique for Characterization of Adsorption Rates on heterogeneous Surfaces“, ([54], 1963)

² REYES UND IGLESIA, „Frequency response techniques for the characterization of porous catalytic solids“, ([71], 1994)

³ GIESY UND LEVAN, „Contributions to frequency response models for mass transfer in adsorbents“, ([27], 2014)

⁴ Der Hinweis auf die Literatur zur Frequenzantwortmethode stammt aus der Masterarbeit von Benedict Depp [21]

⁵ JORDI UND DO, „Analysis of the Frequency Response Method applied to non-isothermal Sorption studies“, ([38], 1994)

⁶ NELSON UND OBERT, „Laws of corresponding states“, ([55], 1955)

⁷ Bis ca. 100 bar und bei 300 K ist für Stickstoff die Abweichung von $p/(\rho RT) = 1$ ca. 1 %. Bis 200 bar beträgt die Abweichung ca. 6 % [47].

Beladung und Temperatur der Adsorbentien sind nicht vom Ort abhängig.

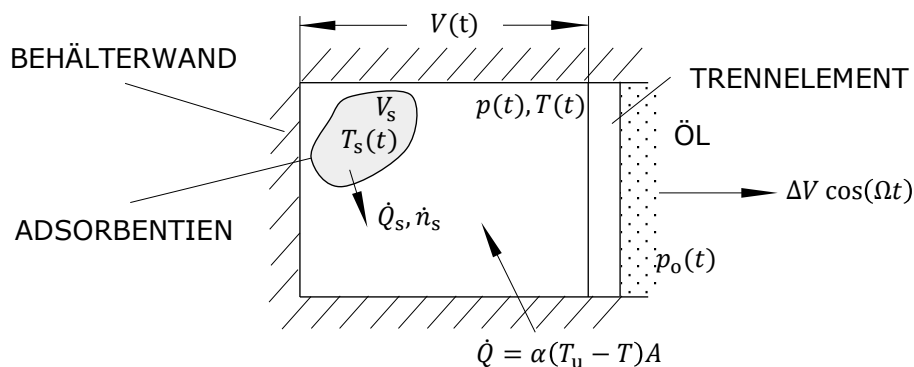


Abbildung 4.1 – Modell eines Hydrospeichers mit Adsorbentien angelehnt an Pelz et al. [61]

Da ein Teil des Volumens V vom Adsorbens und der Adsorbatphase eingenommen wird, gilt für das Gasvolumen $V_g = V - V_s$. Für das Gas lässt sich, unter Verwendung der kalorischen Zustandsgleichungen für die Kontinuitätsgleichung und Energiegleichung, das in Kapitel 2 hergeleitete Gleichungssystem 2.10 finden. In den Gleichungen treten Quellterme für Wärme \dot{Q} und Masse \dot{m} auf.

In das in Abb. 4.1 betrachtete Gas fließt Wärme aus der Wand und den Adsorbentien. Für beide Wärmeströme wird analog zu Kapitel 2 und der Literatur zu Hydrospeichern^{1,2,3,4} ein Ansatz nach Newton mit Wärmeübergangskoeffizient α bzw. α_s gemacht. Die Wand hat die Umgebungstemperatur T_u und ist damit eine unendlich große Wärmesenke. Der Wärmestrom aus der Wand hängt von der Differenz von Gastemperatur zur Umgebungstemperatur $T - T_u$ ab, der Wärmestrom aus dem Adsorbens von der Differenz der Gastemperatur zur Temperatur des Adsorbens $T - T_s$.

Anders als in Kapitel 2 gibt es hier zusätzlich einen Massenstrom aus dem Adsorbens in das Gas. Dieser hängt von der zeitlichen Änderung der Stoffmenge n im Adsorbens und der molaren Masse des Gases ab.

¹ POURMOVAHED UND OTIS, „Effects of Thermal Damping on the Dynamic Response of a Hydraulic Motor-Accumulator System“, ([66], 1984)

² ROTHÄUSER, „Verfahren zur Berechnung und Untersuchung hydropneumatischer Speicher“, ([73], 1993)

³ VAN DER WESTHUIZEN UND SCHALK ELS, „Comparison of different gas models to calculate the spring force of a hydropneumatic suspension“, ([83], 2015)

⁴ HO UND AHN, „Modeling and simulation of hydrostatic transmission system with energy regeneration using hydraulic accumulator“, ([34], 2010)

Es ergibt sich

$$\begin{aligned} \varrho \frac{dV_g}{dt} + V_g \frac{d\varrho}{dt} &= -M \frac{dn}{dt}, \\ c_v V_g \left(\frac{dT}{dt} \varrho + T \frac{d\varrho}{dt} \right) + T \varrho c_p \frac{dV_g}{dt} &= -\alpha(T - T_u)A - \alpha_s(T - T_s)A_s. \end{aligned} \quad (4.1)$$

Für das Gas soll zusätzlich die thermische Zustandsgleichung $p = \varrho RT$ für ideales Gas gelten.

Das Adsorbat ist im Gleichgewicht mit dem Gas in den Poren und es gilt daher näherungsweise für die auf die Trockenmasse bezogene adsorbierte Stoffmenge $q = q(p, T_s)$. Die Isotherme $q(p, T_s)$ wird zunächst nicht genauer spezifiziert. Die gesamte adsorbierte Stoffmenge im Gleichgewicht n_* hängt darüber hinaus noch von der Trockenmasse des Adsorbens m_s ab:

$$n_* = m_s q(p, T_s). \quad (4.2)$$

Das Gleichgewicht stellt sich für das gesamte Korn im Allgemeinen nicht sofort ein. Es wird daher der Linear-Driving-Force-Ansatz für die tatsächlich adsorbierte Stoffmenge n gemacht (vgl. Kapitel 3):

$$\frac{dn}{dt} = k_s(n_* - n). \quad (4.3)$$

Für das Adsorbens gilt ebenfalls die Energieerhaltung. Die innere Energie soll lediglich von der Temperatur abhängig sein, wobei die spezifische Wärmekapazität des Adsorbens c_s konstant angenommen wird. Als Fluss muss der Wärmestrom aus dem Gas berücksichtigt werden. Zusätzlich tritt ein Quellterm durch die bei der Adsorption freiwerdenden Bindungsenthalpie $-h_{\text{ads}}$ auf. Die Energiegleichung für das Adsorbens lautet demnach

$$m_s c_s \frac{dT_s}{dt} = -h_{\text{ads}} \frac{dn}{dt} - \alpha_s(T_s - T)A_s. \quad (4.4)$$

Die Anfangsbedingungen des Hydrospeichers nach Belastung auf den Arbeitsdruck p_1 sind

$$T(t=0) = T_s(t=0) = T_u, \quad p(t=0) = p_1 \quad \text{und} \quad n(t=0) = n_*(p_1, T_u). \quad (4.5)$$

Das Volumen wird harmonisch mit der Kreisfrequenz Ω und Amplitude ΔV angeregt und es gilt

$$V = V_1 + \Delta V \cos \Omega t. \quad (4.6)$$

4.2 Entdimensionierung und Linearisierung

Im Folgenden soll das gewöhnliche Differentialgleichungssystem Gl. 4.1 bis Gl. 4.6 entdimensioniert werden, um die Anzahl der Veränderlichen zu reduzieren. Folgende, mit + gekennzeichnete, dimensionslose Größen werden eingeführt:

$$\varrho^+ := \varrho/\varrho_1, p^+ := p/p_1, T^+ := T/T_u, V^+ := V_g/(V_1 - V_s), T_s^+ := T_s/T_u. \quad (4.7)$$

Die Zeit t wird mit der Kreisfrequenz der Anregung Ω entdimensioniert $t^+ := \Omega t$ und für die Zeitableitung folgt

$$\frac{d}{dt} = \Omega \frac{d}{dt^+}. \quad (4.8)$$

Die adsorbierte Stoffmenge wird mit der Stoffmenge des Gases im Volumen zum Zustand 1 entdimensioniert:

$$n^+ := \frac{M}{\varrho_1(V_1 - V_s)} n. \quad (4.9)$$

Unter Verwendung dieser Größen wird aus Gl. 4.1 bis Gl. 4.6

$$\begin{aligned} p^+ &= \varrho^+ T^+, \\ \varrho^+ \frac{dV^+}{dt^+} + V^+ \frac{d\varrho^+}{dt^+} &= -\frac{dn^+}{dt^+}, \\ V^+ \left(\frac{dT^+}{dt^+} \varrho^+ + T^+ \frac{d\varrho^+}{dt^+} \right) + T^+ \varrho^+ \gamma \frac{dV^+}{dt^+} &= -\frac{1}{\Omega^+} (T^+ - 1) - \frac{1}{\Omega^+ \mu} (T^+ - T_s^+), \\ n_*^+ &= q^+(p^+, T_s^+), \\ \frac{dn^+}{dt} &= \frac{\delta}{\Omega_+} (n_*^+ - n^+), \\ C^+ \frac{dT_s^+}{dt^+} &= E_A^+ \frac{dn^+}{dt^+} - \frac{1}{\Omega^+ \mu} (T_s^+ - T^+), \end{aligned} \quad (4.10)$$

wobei die Anfangsbedingungen zu

$$T^+(0) = T_s^+(0) = 1, p(0) = 1 \text{ und } n^+(0) = n_*^+(1, 1) \quad (4.11)$$

werden.

Die Entdimensionierung ergibt drei Zeitskalenverhältnisse

$$\Omega^+ := \tau \Omega, \mu := \frac{\tau_s}{\tau}, \delta := k_s \tau, \quad (4.12)$$

mit den thermischen Relaxationszeiten

$$\tau := \frac{c_v(V_1 - V_s)\varrho_1}{\alpha A}, \quad \tau_s := \frac{c_v(V_1 - V_s)\varrho_1}{\alpha_s A_s} \quad (4.13)$$

und drei weitere dimensionslose Parameter

$$E_A^+ := \frac{-h_{\text{ads}}(\gamma - 1)}{MRT_1}, \quad C^+ := \frac{m_s c_s}{c_v(V_1 - V_s)\varrho_1}, \quad \gamma := \frac{c_p}{c_v}, \quad (4.14)$$

sowie die dimensionslose Adsorptionsisotherme

$$q^+(p^+, T_s^+) := \frac{m_s M}{\varrho_1(V_1 - V_s)} q(p, T). \quad (4.15)$$

Die dimensionslose Kreisfrequenz Ω^+ ist bereits aus Kapitel 2 bekannt und ist das Produkt aus der thermischen Relaxationszeit τ des Gasvolumens zur umgebenden Wand und der Kreisfrequenz der Anregung. Der dimensionslose Parameter μ setzt die Relaxation des Gasvolumens zu den Adsorbentien und die Relaxation zur Wand ins Verhältnis. δ ist das Produkt aus der kinetischen Zeitkonstante des Linear-Driving-Force-Modells k_s und der Relaxationszeit zur Umgebung τ . Die drei Zeitverhältnissen Ω^+ , μ , δ geben, bei bekannter Anregungsfrequenz, die Bedeutung der drei Widerstände, Wärmeübergang zur Umgebung, Wärmeübergang zum Adsorbens und Transportwiderstand ins Adsorbenskorn vor.

Der Parameter E_A^+ setzt die Wärme der Adsorption mit der inneren Energie beim Zustand 1 ins Verhältnis und ist ein Maß dafür, wie stark die innere Energie bei Adsorption erhöht wird, vergleiche Pelz et al.¹. C^+ ist schließlich das Verhältnis aus der Wärmekapazität der Adsorbentien zur Wärmekapazität des Gasvolumens.

Im Weiteren wird das Gleichungssystem 4.10 um den Arbeitspunkt 1 linearisiert. Bislang blieb das entdimensionierte Adsorptionsgleichgewicht bei der Diskussion der dimensionslosen Kennzahlen unberücksichtigt. Dies wird jetzt nachgeholt.

Das linearisierte Adsorptionsgleichgewicht lautet

$$\tilde{n}_*^+ = \frac{\partial n_*^+}{\partial p^+} \tilde{p}^+ + \frac{\partial n_*^+}{\partial T_s^+} \tilde{T}_s^+, \quad (4.16)$$

wobei \sim kleine Abweichungen um den Gleichgewichtspunkt 1 angibt. Die erste partielle Ableitung in Gl. 4.16 lautet

$$\frac{\partial n_*^+}{\partial p^+} = \frac{p_1 m_s M}{(V_1 - V_s)\varrho_1} \frac{\partial q(p, T_s)}{\partial p} := H^+ \quad (4.17)$$

¹ PELZ, GROSS UND SCHÄNZLE, „Hydrospeicher mit Sorbentien – Verhalten, Modellierung und Diskussion“, ([61], 2017)

Betrachtet man die in Kapitel 3 eingeführten Gleichungen für das Adsorptionsgleichgewicht, das Henry-Gesetz (Gl. 3.12) und die Isotherme nach Tóth (Gl. 3.13), zeigt sich zumindest näherungsweise eine Temperaturabhängigkeit für n_* von

$$n_* \propto \exp\left(\frac{-h_{\text{ads}}}{MRT_s}\right) = \exp\left[\frac{E_A^+}{T_s^+(\gamma-1)}\right]. \quad (4.18)$$

Für die zweite partielle Ableitung in Gl. 4.16 kann man daher schreiben

$$\frac{\partial n_*^+}{\partial T_s^+} := -H^+ \frac{E_A^+}{\gamma-1}. \quad (4.19)$$

Beim Linearisieren des Adsorptionsgleichgewichts ist ein neuer dimensionsloser Parameter H^+ zum Vorschein gekommen. Dieser beschreibt die Änderung der adsorbierten Stoffmenge bei Druckänderung bezogen auf die Stoffmenge des Gases im Gleichgewicht¹.

Linearisiert man die restlichen dimensionslosen Gleichungen mit dem Ansatz

$$\begin{aligned} p^+ &= 1 + \tilde{p}^+ = \text{Re}(1 + \hat{p}^+ \exp i\Omega t), & T^+ &= 1 + \tilde{T}^+ = \text{Re}(1 + \hat{T}^+ \exp i\Omega t), \\ \varrho^+ &= 1 + \tilde{\varrho}^+ = \text{Re}(1 + \hat{\varrho}^+ \exp i\Omega t), & V^+ &= 1 + \tilde{V}^+ = \text{Re}(1 + \hat{V}^+ \exp i\Omega t), \\ T_s^+ &= 1 + \tilde{T}_s^+ = \text{Re}(1 + \hat{T}_s^+ \exp i\Omega t), \\ n^+ &= n_*^+(1, 1) + \tilde{n}^+ = \text{Re}(1 + \hat{n}^+ \exp i\Omega t) \end{aligned} \quad (4.20)$$

und transformiert gleichzeitig in den Frequenzraum, so erhält man bei Vernachlässigung aller Störterme mit Ordnung größer Eins:

$$\begin{aligned} \hat{p}^+ &= \hat{\varrho}^+ + \hat{T}^+, \\ \hat{V}^+ + \hat{\varrho}^+ &= -\hat{n}^+, \\ \hat{p}^+ + \gamma \hat{V}^+ &= -\frac{1}{i\Omega^+} \hat{T}^+ - \frac{1}{i\Omega^+ \mu} (\hat{T}^+ - \hat{T}_s^+), \\ \left(i + \frac{\delta}{\Omega^+}\right) \hat{n}^+ &= \frac{\delta}{\Omega^+} H^+ \left(\hat{p}^+ - \frac{E_A^+}{\gamma-1} \hat{T}_s^+\right), \\ C^+ \hat{T}_s^+ &= E_A^+ \hat{n}^+ - \frac{1}{i\Omega^+ \mu} (\hat{T}_s^+ - \hat{T}^+), \end{aligned} \quad (4.21)$$

wobei das linearisierte Adsorptionsgleichgewicht 4.16 in den Linear-Driving-Force-Ansatz eingesetzt wurde. Das algebraische Gleichungssystem 4.21 für

¹ Dieser Parameter wird auch von Reyes et al. [72] und Pelz et al. [61] gefunden. Letztere Autoren verwenden jedoch schon vor Linearisierung ein lineares Adsorptionsgleichgewicht das nur vom Druck abhängt und interpretieren diesen Parameter daher als das Verhältnis aus adsorbierter und freier Gasmasse. Diese Interpretation ist nur bei Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit der Adsorption gültig.

den eingeschwungenen Zustand lässt sich nun einfach lösen und die Übertragungsfunktion \hat{p}^+/\hat{V}^+ bestimmen. Der resultierende Ausdruck ist aufgrund seiner Länge in Anhang A.1 zu finden.

4.3 Diskussion

Der im vorangegangenen Abschnitt gefundene Ausdruck für das Übertragungsverhalten von Hydrospeichern mit Adsorbentien wird im Folgenden diskutiert. Abbildung 4.2 zeigt $k^+ = |\hat{p}^+/\hat{V}^+|$ aus dem linearen Gleichungssystem 4.21 und nichtlinearem Gleichungssystem 4.10 für zwei verschiedene Werte von δ . Alle anderen Parameter sind gleich (vgl. Anhang A.2). Das nichtlineare Modell (Anregung $\Delta V/V_1 = 0.05$) und das lineare Modell zeigen in beiden Fällen eine gute Übereinstimmung.

Für $\delta = 10$ in Abb. 4.2 (links) ergeben sich vier Bereiche in der Steifigkeit, die folgendermaßen interpretiert werden können:

- (i) isotherme Zustandsänderung des Gasvolumens, Adsorption
- (ii) Gasvolumen adiabat nach außen, Isothermisierung des Gasvolumens durch Adsorbentien, Adsorption
- (iii) Gasvolumen adiabat nach außen, Isothermisierung des Gasvolumens durch Adsorbentien, keine Adsorption
- (iv) Gasvolumen adiabat, keine Adsorption

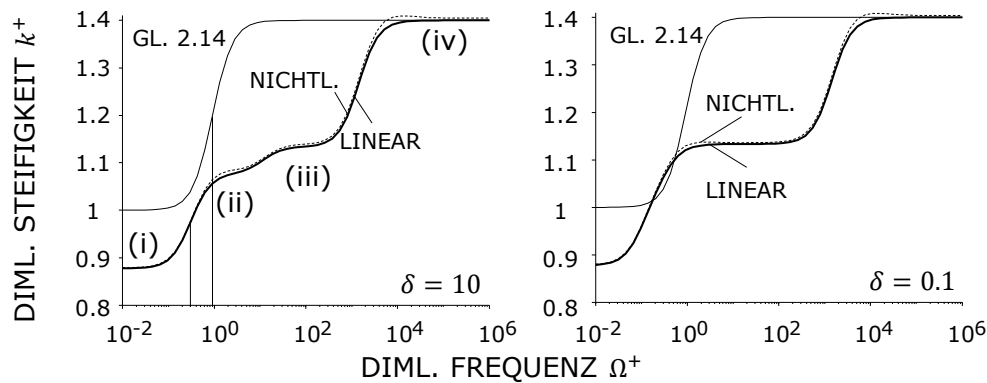


Abbildung 4.2 – Steifigkeit des Modells für zwei verschiedene Werte von δ . Vergleich von nichtlinearem Gl. 4.10 und linearem Gl. 4.21 Modell. Zusätzlich ist zum Vergleich Gl. 2.14 für ein Gasvolumen ohne Adsorbentien eingetragen.

Jeder wirksame Transportwiderstand führt zu einem Anstieg der Steifigkeit, bis schließlich $k^+ = \gamma$ erreicht ist. In Abbildung 4.2 (links) ist durch den Pfeil angedeutet, dass die erste Relaxationszeit des Modells mit Adsorbentien, also der Übergang vom isothermen zum nach außen adiabaten Verhalten, größer ist als im Modell ohne Adsorbentien nach Gl. 2.14. Ursache dieser Linksverschiebung des Übergangs von (i) nach (ii) im Frequenzbereich ist die größere Relaxationszeit des Systems durch die Wärmekapazität des Adsorbens und der zusätzlich durch Adsorption freigesetzten Wärme.

Ändert sich das Verhältnis der Zeitskalen Ω^+ , μ , δ , wird unter Umständen einer der Transportwiderstände unwirksam. Ist z.B. $\delta = 0.1$, siehe Abb. 4.2 (rechts), findet für $\Omega^+ > \delta$ kaum noch Adsorption statt und Bereich (ii) verschwindet. Es stellt sich daher die Frage, wie die Zeitskalen im Hydrospeicher zueinander stehen.

Die wärmeübertragende Fläche der Adsorbentien ist aufgrund der Körnung und Porosität der Adsorbentien immer größer als die der Wand des Hydrospeichers. Daher ist die thermische Relaxationszeit des Gases τ_s zu den Adsorbentien kleiner als die thermische Relaxationszeit nach außen. Es handelt sich um den gleichen Transportprozess mit größerer Fläche, vgl. Anhang A.2. Für δ ist eine solch einfache Abschätzung nicht möglich. Messergebnisse aus der Literatur müssen herangezogen werden. Xiao et al.¹ geben für Stickstoff auf 13X Zeolithen für die Konstante $k_s > 5 \text{ s}^{-1}$ an. In dieser Arbeit wurde für Messungen (vgl. Kapitel 5) ein, für hydro-pneumatische Federbeine ungewöhnlich kleiner, Speicher mit Relaxationszeit von ca. $\tau = 2 \text{ s}$ verwendet. Die thermische Relaxationszeit ist in der Praxis meist größer² und es ergibt sich daher $\delta = k_s \tau > 10$. Der Stofftransportwiderstand wird also erst für größere Frequenzen relevant. Für Stickstoff auf 4A Zeolithe gilt allerdings $k_s \approx 0.05 \text{ s}^{-1}$ und damit $\delta = 0.1$ ¹. Dies muss bei der Wahl der Adsorbentien berücksichtigt werden. Das Verhältnis von δ und μ wird bei der Auswertung der Messdaten noch diskutiert.

Da jeder Transportwiderstand zu einem Anstieg in der Steifigkeit führt, kann mit dem Frequenzgang alleine nicht auf die Art der gekoppelten Transportprozesse im Adsorbenskorn geschlossen werden. In der eingangs zu diesem Kapitel erwähnten Literatur zur Frequenzantwortmethode zur Charakterisierung der Adsorption ist dies bekannt. Jordi und Do³ schreiben: *“An artefact of the frequency response method is that the generic nature of the frequency response*

¹ XIAO U. A., „Adsorption equilibria and kinetics of CH₄ and N₂ on commercial zeolites and carbons“, ([87], 2017)

² BAUER, *Hydropneumatische Federungssysteme*, ([8], 2008)

³ JORDI UND DO, „Analysis of the Frequency Response Method applied to non-isothermal Sorption studies“, ([38], 1994)

spectrum may be similar for different causative mechanisms. This finding calls for extreme care in the analysis of the frequency response data.“ Die Steifigkeit k^+ kann für verschiedene Effekte unter Umständen den gleichen Verlauf zeigen.

Fest steht allerdings, dass für Hydrospeicher mit Adsorbentien, die nach außen adiabat betrieben werden, der Fall (ii) erstrebenswert ist, da sowohl Adsorption als auch Isothermisierung durch Adsorbentien auftritt. Fall (i) tritt in der Praxis nicht auf. Fall (iii) ließe sich auch ohne Material mit ausgeprägten Adsorptionseigenschaften (z.B. Schaum) durch Isothermisierung erreichen. Fall (ii) wird daher im Folgenden noch ausführlicher betrachtet.

4.4 Grenzbetrachtungen des Übertragungsverhaltens

Aus der gefundenen allgemeinen Übertragungsfunktion können durch Grenzbetrachtung Modelle aus anderen Veröffentlichungen gefunden werden. Setzt man $E_A^+ = 0$, $H^+ = 0$, $C^+ = 0$, $\delta \rightarrow \infty$, $\mu \rightarrow 0$ erhält man Gl. 2.14 für einen Hydrospeicher ohne Adsorbentien, die zu Beginn dieser Arbeit hergeleitet wurde. Für $\Omega^+ \rightarrow 0$ folgt für die Steifigkeit

$$k^+ = \frac{1}{1 + H^+} = \left(1 + \frac{m_s R T_1 \partial q / \partial p}{V_1 - V_s}\right)^{-1}. \quad (4.22)$$

Gleichung 4.22 wurde von Reyes et al.¹ für die Frequenzantwortmethode sowie von Pelz et al.² für Hydrospeicher mit Adsorbentien ebenfalls angegeben. Mit Gl. 4.22 steht ein Hilfsmittel zur Bestimmung von $\partial q / \partial p$ aus der Druckantwort eines Volumens bei sehr niedrigen Frequenzen zur Verfügung.

Für die weiteren Betrachtungen ist Fall (ii) in Abb. 4.2 interessant: Das Gasvolumen ist adiabat nach außen ($\Omega^+ \gg 1$), das Korn im thermischen Gleichgewicht mit dem Gas ($\mu \rightarrow 0$) und Transportlimitierung im Korn tritt nicht auf ($\delta \rightarrow \infty$). Für dieses Plateau ergibt sich aus Gl. 4.21

$$k^+ = \frac{C^+ + \gamma + E_A^+ H^+ (E_A^+ + \gamma) / (\gamma - 1)}{C^+ + 1 + C^+ H^+ + E_A^+ H^+ (E_A^+ + 2 - \gamma) / (\gamma - 1)}. \quad (4.23)$$

Setzt man $E_A^+ = 0$, $H^+ = 0$ und $C^+ = 0$, ergibt sich der erwartete Wert γ für die adiabate Druckantwort eines Gasvolumens ohne Adsorbentien wie

¹ REYES U. A., „Frequency Modulation Methods for Diffusion and Adsorption Measurements in Porous Solids“, ([72], 1997)

² PELZ, GROSS UND SCHÄNZLE, „Hydrospeicher mit Sorbentien – Verhalten, Modellierung und Diskussion“, ([61], 2017)

im Modell von Pelz und Buttenbender¹. Setzt man $E_A^+ = 0$ und $H^+ = 0$, folgt Gl. 2.22 von Rexer² für schaumgefüllte Hydrospeicher. Für $C^+ = 0$, also verschwindende Wärmekapazität der Adsorbentien, ergibt sich das von Hartig und Pelz³ gefundene Modell für Hydrospeicher mit Adsorbentien mit vernachlässigter Wärmekapazität der Adsorbentien. In Abbildung 4.3 sind die drei soeben diskutierten Grenzfälle nochmals für den gesamten Frequenzbereich dargestellt. Das Modell von Pelz et al.⁴ lässt sich aus Gl. 4.21 hingegen nicht direkt herleiten. Die Ursache dafür lässt sich an den von den Autoren gemachten Annahmen sehen (vgl. Tabelle 4.1). Pelz et al. gehen für das Adsorptionsgleichgewicht lediglich von einer Druckabhängigkeit aus und ignorieren die wichtige Temperaturabhängigkeit.

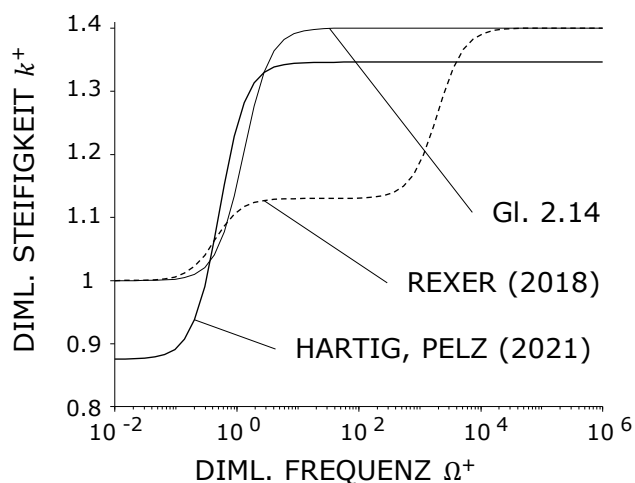


Abbildung 4.3 – Steifigkeit des Modells 4.21: Für $E_A^+ = 0$, $H^+ = 0$, $C = 0$, $\mu \rightarrow 0$ folgt Gl. 2.14, für $E_A^+ = 0$, $H^+ = 0$, $C \neq 0$, $\mu < 1$ das Modell von Rexer [69] und für $E_A^+ \neq 0$, $H^+ \neq 0$, $C = 0$, $\mu \rightarrow 0$ das Modell von Hartig und Pelz [31].

¹ PELZ UND BUTTENBENDER, „The dynamic stiffness of an air-spring“, ([59], 2004)

² REXER, „Modellierung und experimentelle Untersuchung eines hydropneumatischen Federbeins mit Schaumspeicher“, ([69], 2018)

³ HARTIG UND PELZ, „Identification of model uncertainty in the development of adsorption based hydraulic accumulators“, ([31], 2021)

⁴ PELZ, GROSS UND SCHÄNZLE, „Hydrospeicher mit Sorbentien – Verhalten, Modellierung und Diskussion“, ([61], 2017)

Tabelle 4.1 – Annahmen der Modelle für Hydrospeicher mit Adsorbentien und isothermisierendem Material im Vergleich.

	Pelz et al. [61]	Rexer [69]	Hartig u. Pelz [31]	Gl. 4.21
WÜ Umgebung	$\alpha\Delta T$	$\alpha\Delta T$	$\alpha\Delta T$	$\alpha\Delta T$
WÜ Feststoff	unendlich schnell	$\alpha_s\Delta T$	unendlich schnell	$\alpha_s\Delta T$
Wärmekapazität Feststoff	-	c_s	-	c_s
Adsorptions- gleichgewicht	$q(p)$	-	$q(p, T)$	$q(p, T_s)$
Stofftransport	unendlich schnell	-	unendlich schnell	$k_s\Delta n$

4.5 Einfluss der Parameter

Bereich (ii) in Abb. 4.2 ist der günstigste, in der Praxis auftretende Fall für Hydrospeicher mit Adsorbentien, also der mit der niedrigsten Steifigkeit. Bereich (i) tritt bei der Anwendung von Hydrospeichern in Federbeinen nicht auf, da $\Omega^+ > 1$ (vgl. Kapitel 2). Bereich (iii) entspricht dem bereits bekannten Hydrospeicher mit Isothermisierer. Bereich (ii) soll daher im Weiteren näher untersucht werden. Sind die Zeitverhältnisse Ω^+, μ, δ so, dass Gl. 4.23 im Betriebsbereich des Hydrospeichers mit Adsorbentien gilt, d.h. $\mu \rightarrow 0, \delta \rightarrow \infty$, bestimmen alleine die dimensionslosen Parameter H^+, E_A^+, C^+ und γ die dimensionslose Steifigkeit k^+ im Bereich (ii). Nachstehend wird mit Gl. 4.23 eine Parameterstudie für H^+, E_A^+ und C^+ durchgeführt.

Zunächst werden nur H^+ und C^+ betrachtet. Beide Parameter H^+ und C^+ beeinflussen die dimensionslose Steifigkeit k^+ , siehe Abb. 4.4. Es sind Isolinien von k^+ für $\gamma = 1.4$ und $E_A^+ = 0.55$ dargestellt. Es zeigen sich zwei verschiedene Bereiche, in denen der eine Parameter kaum einen Einfluss auf k^+ hat. Hängt k^+ v.a. von C^+ ab, ist das System wärmelimitiert. Eine niedrigere Steifigkeit kann nur durch eine größere Wärmekapazität der Adsorbentien (oder eine Senkung der Wärmekapazität des Gases) erzielt werden. Hängt k^+ v.a. von H^+ ab, ist das System adsorptionslimitiert. Die dimensionslose Steifigkeit lässt sich dort nur reduzieren, wenn z.B. die Steigung der Adsorptionsisotherme vergrößert wird, also mehr Adsorption bei einer Druckänderung stattfindet.

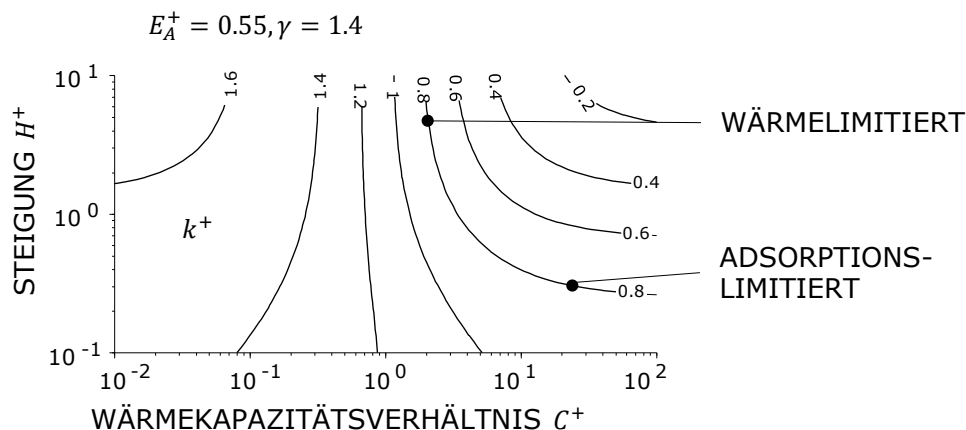


Abbildung 4.4 – Parameterstudie für Bereich (ii), Gl. 4.23. Variiert werden die dimensionslose Steigung der Adsorptionsisotherme H^+ und das Wärmekapazitätsverhältnisses C^+ . Scharparameter ist die Steifigkeit k^+ .

Betrachtet man nun die Abhängigkeit von allen drei Parametern, vgl. Abb. 4.5, erkennt man auch dort das soeben eingeführte Konzept der Limitierung durch bestimmte physikalische Effekte, d.h. Parameter. Bei niedrigen E_A^+ bestimmt v.a. C^+ die Höhe von k^+ . Die Wärmekapazität der Adsorbentien nimmt die Kompressionswärme des Gasvolumens auf. Da bei steigendem E_A^+ auch C^+ steigen muss, um auf einer Isolinie zu bleiben, puffert C^+ auch die Wärme der Adsorption.

Bei hohen E_A^+ und niedrigem C^+ gibt es paradoxerweise einen Bereich, in dem eine Steigerung der dimensionslosen Wärme E_A^+ eine niedrigere Steifigkeit zur Folge hat. Bei Kompression des Gasvolumens steigt der Druck und Gas adsorbiert. Die Adsorptionswärme wird frei, die Temperatur im Gas steigt und der Druck steigt wiederum durch Temperaturerhöhung. Eine höhere Adsorptionswärme müsste daher eigentlich einen Anstieg der Steifigkeit zur Folge haben. In diesem Bereich muss es somit zu einem anderen Effekt kommen.

Nach Le Chatelier versucht das, sich im Gleichgewicht befindende System den Zwang der Kompression zu minimieren. In diesem Fall minimiert nicht Adsorption den Druckanstieg, da die Wärme der Adsorption verhältnismäßig groß ist. Vielmehr muss es zu einer Phasenverschiebung von Druckanstieg und Adsorption kommen. Bei steigendem Druck findet nicht Adsorption sondern Desorption statt. Die Wärme die für die Desorption nötig ist, kommt aus dem Gasvolumen und bremst den Druckanstieg. Dieser Effekt wurde bereits von

Hartig und Pelz¹ gefunden.

In der Parameterstudie mit E_A^+ und H^+ limitiert bei hohen H^+ die freiwerdende Adsorptionswärme die Steifigkeitsreduktion. Bei niedrigen H^+ ist das System durch Adsorption limitiert.

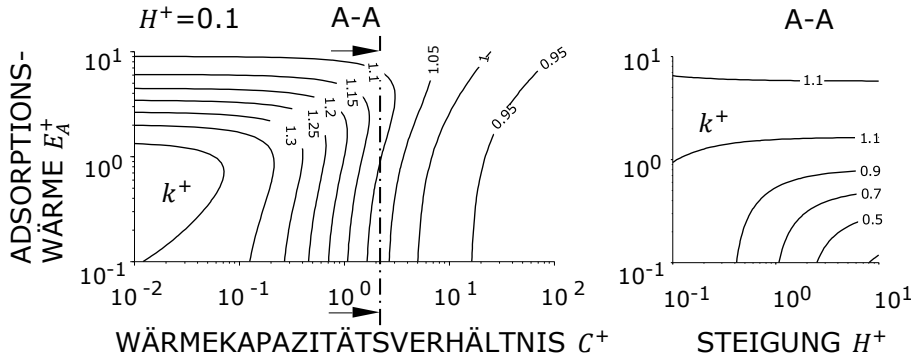


Abbildung 4.5 – Parameterstudie für Gl 4.23. Variiert werden die dimensionslose Steigung der Adsorptionsisotherme H^+ , das Wärmekapazitätsverhältnis C^+ und die dimensionslosen Adsorptionswärme E_A^+ . Scharparameter ist die Steifigkeit k^+ .

Im betrachteten Parametergebiet zeigt sich kein Minimum in k^+ . Alle drei Parameter bestimmen die Steifigkeit. Die Maximierung von C^+ und H^+ und Minimierung von E_A^+ ist daher hinreichend zur Minimierung von k^+ . Die drei genannten Parameter werden nachfolgend ausführlicher betrachtet.

4.6 Parametrierung unter Beachtung des Systemdrucks

Bei der Auslegung von Hydrospeichern in hydro-pneumatischen Federungen sind zwei wichtige Gesichtspunkte die nötige Federkraft und die erwartete Arbeit, die am Gas verrichtet wird². Um an einem Hydrospeicher durch Einbringen von Adsorbentien die gleiche Arbeit bei weniger Bauraum verrichten zu können, muss, wie in Kapitel 2 hergeleitet, k^+/φ kleiner als γ sein.

Die Federkraft einer hydro-pneumatischen Federung ist, neben der Fläche des Hydraulikzylinders, v.a. vom Systemdruck abhängig. Hydrospeicher in hydro-pneumatischen Federungen werden deshalb bei 30 bis 200 bar betrieben². Es

¹ HARTIG UND PELZ, „Identification of model uncertainty in the development of adsorption based hydraulic accumulators“, ([31], 2021)

² BAUER, *Hydropneumatische Federungssysteme*, ([8], 2008)

stellt sich die Frage, wie sich k^+ und k^+/φ für verschiedene Systemdrücke p_1 ändern.

Im vorangegangenen Abschnitt wurde der Einfluss der drei Parameter dimensionsloses Wärmekapazitätsverhältnis C^+ , dimensionslose Steigung der Adsorptionsisotherme am Arbeitspunkt H^+ und dimensionslose Wärme der Adsorption E_A^+ auf k^+ diskutiert. Es wird nun zunächst der Einfluss des Systemdrucks p_1 auf die Parameter besprochen. Dazu sind Gleichgewichtsdaten für die Adsorption nötig. Gleichgewichtsdaten sind jedem Stoffsystem eigen und müssen gemessen werden. Die folgenden Betrachtungen werden mit Daten von Cavenati et al.¹ am Stoffsystem Stickstoff-13X Zeolithe durchgeführt. Cavenati et al. haben die Adsorptionsisotherme des Stoffsystems bis ca. 50 bar gemessen. Es wird, um den Betriebsbereich für Hydrospeicher abzudecken, mit Hilfe der Isotherme von Tóth, Gl. 3.13 eine Extrapolation für Drücke $p_1 = 0$ bis 200 bar bei $T_1 = 300$ K durchgeführt. Für Drücke weit über 50 bar sind Ergebnisse im Folgenden daher qualitativ zu verstehen.

E_A^+ hängt v.a. von der isosteren Wärme der Adsorption h_{ads} und dem Isentropenexponent γ ab. Die isostere Wärme der Adsorption ändert sich nach Gleichung 3.8 im Allgemeinen mit der Oberflächenbeladung des Adsorbens und bei gleichbleibender Temperatur somit auch mit dem Druck. Die Ursachen dafür sind die mit Beladung zunehmenden intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen der Adsorbatphase und eine Abnahme der intermolekularen Kräfte zwischen Adsorbat und Adsorbent². Die Verringerung bleibt für Messungen von Stickstoff auf Aktivkohle auch bei Drücken bis 60 bar innerhalb einer Größenordnung^{2,3}. Für Stickstoff auf 13X Zeolithen bleibt die Wärme der Adsorption nahezu konstant, vgl. Abb. 3.1. Der Isentropenexponent γ nimmt bei 300 K mit dem Druck von 1.4 bei 1 bar auf 1.67 bei 200 bar zu, siehe Abb. 4.6 (links)⁴. Die damit verbundene Änderung von E_A^+ ist in Abb. 4.6 (rechts) gezeigt.

Das dimensionslose Verhältnis der Wärmekapazitäten ist definiert als

$$C^+ := \frac{m_s c_s}{c_v (V_1 - V_s) \rho_1} = \frac{m_s c_s (\gamma - 1) T_1}{(V_1 - V_s) p_1}, \quad (4.24)$$

wobei von der thermischen Zustandsgleichung für ideales Gas und $R/c_v = \gamma - 1$

¹ CAVENATI, GRANDE UND RODRIGUES, „Adsorption Equilibrium of Methane, Carbon Dioxide, and Nitrogen on Zeolite 13X at High Pressures“, ([13], 2004)

² CHOI U. A., „Adsorption Equilibria of Methane, Ethane, Ethylene, Nitrogen, and Hydrogen onto Activated Carbon“, ([15], 2003)

³ CZERNY, BÉNARD UND CHAHINE, „Adsorption of nitrogen on granular activated carbon: experiment and modeling“, ([19], 2005)

⁴ LEMMON, MCLINDEN UND FRIEND, „Thermophysical Properties of Fluid Systems“, ([47], 1997)

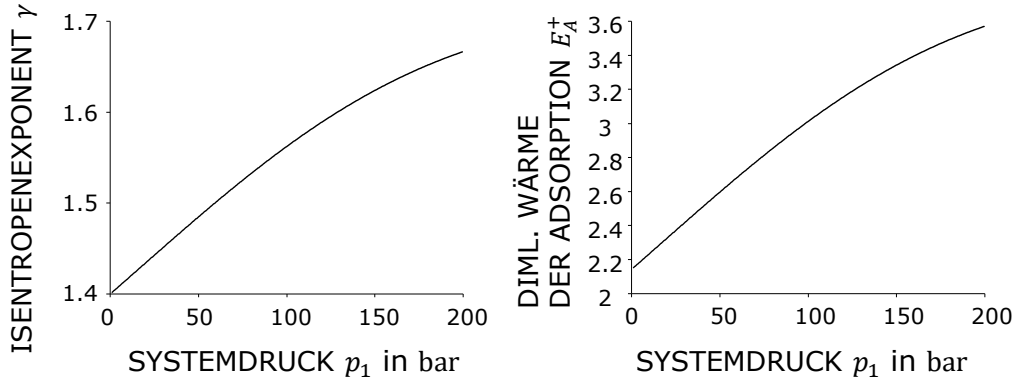


Abbildung 4.6 – Abhängigkeit der Parameter γ und E_A^+ vom Systemdruck für $\varphi = 0.6$ (vollständige Füllung mit 13X Zeolithen).

Gebrauch gemacht wurde.

Bislang wurde immer von der Wärmekapazität des Adsorbens gesprochen. Die Wärmekapazität c_s ist allerdings zusammengesetzt aus der Wärmekapazität des Feststoffes und der der Adsorbatphase¹. Die Beladung q steigt mit dem Systemdruck und damit auch die Wärmekapazität der Adsorbatphase c_{ad} . Für ein über das Korn gemitteltes \bar{c}_s ergibt sich

$$\bar{c}_s = c_s + c_{ad}Mq. \quad (4.25)$$

Die spezifische Wärmekapazität c_{ad} liegt zwischen dem Wert der Gasphase und dem Wert der Flüssigphase¹.

Das Adsorbens nimmt das Volumen V_s aus Festkörper und Adsorbatphase ein. Das Volumen der Adsorbatphase kann aus der adsorbierten Masse Mm_sq und der Dichte von flüssigem Stickstoff ϱ_l abgeschätzt werden². Es folgt für V_s

$$V_s = \frac{m_s}{\varrho_s} + \frac{m_sqM}{\varrho_l}, \quad (4.26)$$

wobei ϱ_s die wahre Dichte des Feststoffes ist. Setzt man nun den Gasvolumenanteil φ und \bar{c}_s sowie V_s in C^+ ein, ergibt sich

$$C^+ = \frac{\varrho_s \bar{c}_s (\gamma - 1) T_1}{p_1 (1 + Mq\varrho_s/\varrho_l)} \frac{1 - \varphi}{\varphi}. \quad (4.27)$$

Damit das Volumen der Adsorbentien kleiner ist als das Volumen des Hydro-speichers, muss der Gasvolumenanteil φ immer größer sein als die Porosität

¹ KAST, *Adsorption aus der Gasphase: Ingenieurwissenschaftliche Grundlagen und technische Verfahren*, ([39], 1988)

² CAVENATI, GRANDE UND RODRIGUES, „Adsorption Equilibrium of Methane, Carbon Dioxide, and Nitrogen on Zeolite 13X at High Pressures“, ([13], 2004)

der Adsorbentien φ_{pore} . Nach Tabelle 3.1 beträgt die Porosität der 13X Zeolithe $\varphi_{\text{pore}} = 0.6$. Füllt man den Hydrospeicher vollständig mit Adsorbentien, also $\varphi = 0.6$, und trägt C^+ für Drücke bis 200 bar auf, erhält man Abb. 4.7 (links). C^+ zeigt eine starke Druckabhängigkeit.

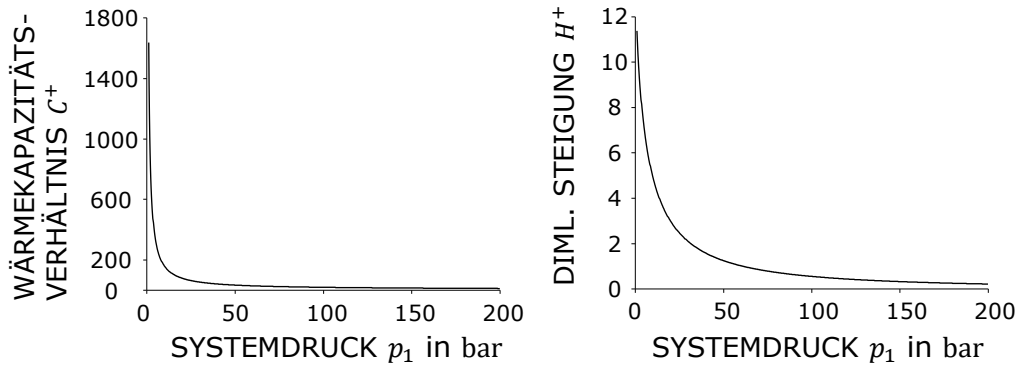


Abbildung 4.7 – Abhängigkeit der Parameter C^+ und H^+ vom Systemdruck für $\varphi = 0.6$ (vollständige Füllung mit Adsorbentien).

Für H^+ kann man mit den obigen Betrachtungen für V_s schreiben

$$H^+ = \frac{RT_1 \varrho_s M}{1 + Mq\varrho_s/\varrho_1} \frac{1 - \varphi}{\varphi} \frac{\partial q(p, T_s)}{\partial p}, \quad (4.28)$$

wobei von der thermischen Zustandsgleichung für ideales Gas Gebrauch gemacht wurde. Der Systemdruck hat den größten Einfluss auf die Steigung der Adsorptionsisothermen. Es ergibt sich für H^+ für Drücke bis 200 bar der Verlauf in Abb. 4.7 (rechts). Auch hier ist eine Druckabhängigkeit zu erkennen.

Es stellt sich nun die Frage, wie die Druckabhängigkeit der Parameter den Verlauf von k^+ und k^+/φ in Gl. 4.23 beeinflussen. Abb. 4.8 zeigt dazu die dimensionslose Steifigkeit in Abhängigkeit des Systemdrucks und des Gasvolumenanteils φ . Für einen gegebenen Gasvolumenanteil steigt k^+ mit steigendem Druck. Bei gegebenem Systemdruck sinkt k^+ mit der eingefüllten Menge an Adsorbentien.

Abb. 4.9 zeigt die Nettosteifigkeit in Abhängigkeit des Systemdrucks und des Gasvolumenanteils φ . Zusätzlich dargestellt ist der Bereich $k^+/\varphi > \gamma$, also der Bereich, in dem ein mit Adsorbentien gefüllter Speicher eine höhere Nettosteifigkeit als ein nur mit Gas gefüllter Speicher hat. Es zeigt sich, dass Adsorbentienpeicher bei jedem Druck bis 200 bar eine kleinere Nettosteifigkeit haben als herkömmliche Hydrospeicher. Die Reduktion der Nettosteifigkeit durch Adsorbentien ist bei niedrigen Drücken allerdings weitaus größer als bei hohen.

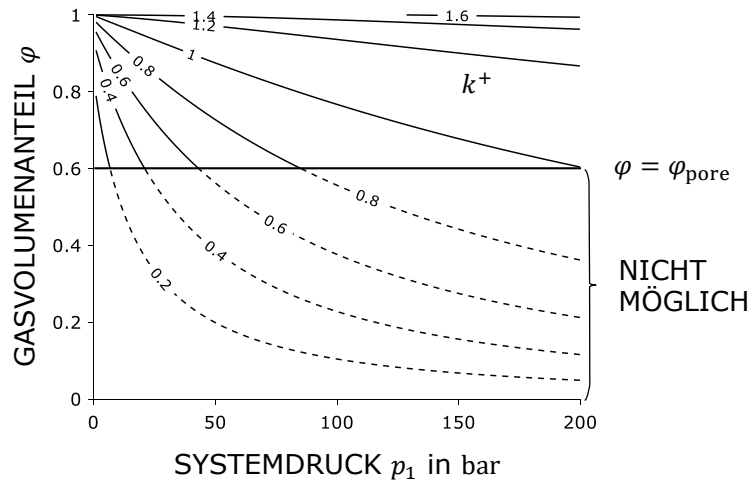


Abbildung 4.8 – Dimensionslose Steifigkeit k^+ in Abhängigkeit des Systemdrucks p_1 und des Gasvolumenanteils φ . Ein Gasvolumenanteil $\varphi < \varphi_{\text{pore}}$ ist geometrisch nicht möglich und daher gestrichelt dargestellt.

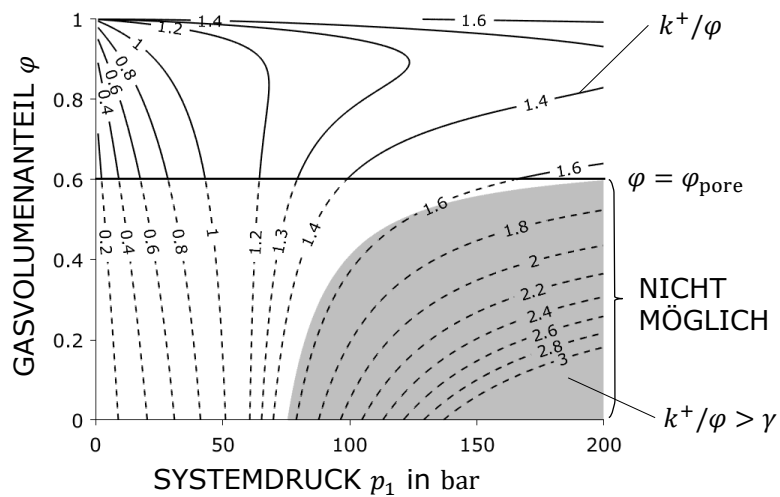


Abbildung 4.9 – Nettosteifigkeit k^+/φ in Abhängigkeit des Systemdrucks p_1 und des Gasvolumenanteils φ . Ein Gasvolumenanteil $\varphi < \varphi_{\text{pore}}$ ist geometrisch nicht möglich und daher gestrichelt dargestellt. Der Bereich $k^+/\varphi > \gamma$ in dem eine Adsorbentienfüllung schlechter ist als eine konventioneller Speicher, ist grau dargestellt.

Mit Hilfe von Abb. 4.9 kann auch die Frage beantwortet werden, welche Menge Adsorbentien einzufüllen ist, um bei einem gegebenen Systemdruck die kleinste Nettosteifigkeit zu erhalten. Bei Drücken von 0 bis 50 bar ist eine Dosis-Wirkungsbeziehung zwischen eingefüllter Adsorbensmenge und Höhe der Nettosteifigkeit zu erkennen. Mit steigender Füllmenge, also sinkendem φ , sinkt auch k^+/φ . Bei Drücken größer 50 bar hingegen wechselt jede Isolinie der Nettosteifigkeit ihre Richtung, was auf einen Extremwert der Nettosteifigkeit hindeutet. In Abb. 4.10 ist daher die Nettosteifigkeit in Abhängigkeit des Gasvolumenanteils für 50 bar und 100 bar aufgetragen. Es ergibt sich ein Extremwert für die Nettosteifigkeit bei 100 bar, bei 50 bar hingegen nicht.

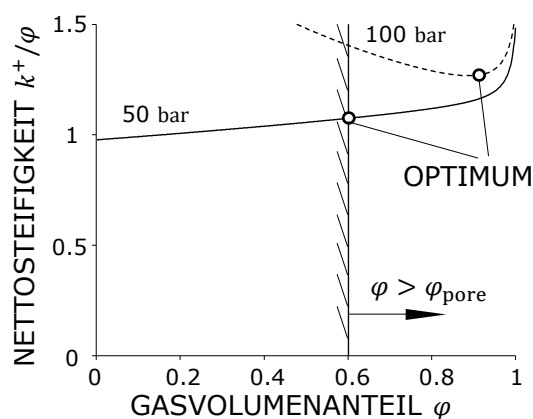


Abbildung 4.10 – Nettosteifigkeit k^+/φ in Abhängigkeit des Gasvolumenanteils φ für 50 bar und 100 bar. Ein Gasvolumenanteil $\varphi < \varphi_{\text{pore}}$ ist geometrisch nicht möglich.

Die Betrachtungen in diesem Abschnitt sind für Stickstoff auf 13X Zeolithen durchgeführt worden. Für andere Stoffe zeigt sich prinzipiell gleiches Verhalten, wobei sich die Zahlenwerte ändern.

4.7 Fazit zur Modellbildung

Ein um den Arbeitspunkt linearisiertes Modell wurde für harmonische Anregung gelöst und das Übertragungsverhalten von Hydrospeichern mit Adsorbentien bestimmt. Das Übertragungsverhalten ist abhängig von drei dimensionslosen Zeitskalenverhältnissen und vier weiteren dimensionslosen Parametern. Die Zeitskalenverhältnisse bestimmen, welcher der drei folgenden Transportwiderstände bei der jeweiligen Anregungsfrequenz wirksam ist: Wärmeübergang

nach außen, Wärmeübergang zum Korn und Stofftransportwiderstand ins Korn.

Wie in Kapitel 2 gezeigt, sind Hydrospeicher in hydro-pneumatischen Federbeinen als adiabat anzunehmen. Es zeigt sich außerdem, dass im für Federanwendung wichtigen Frequenzbereich von 1 Hz und bei den in dieser Arbeit betrachteten Adsorbentien der Stofftransportwiderstand vernachlässigt werden kann. Aufgrund der großen wärmeübertragenden Oberfläche wurde ideal schneller Wärmeübergang zum Adsorbenskorn angenommen.

Hydrospeicher mit Adsorbentien sind mit diesen Annahmen lediglich dominiert von Adsorption, der Wärmekapazität der Adsorbentien und der freiwerdenden Adsorptionswärme. Bei Kompression kommt es zu Adsorption von Gasmolekülen und die Wärmekapazität der Adsorbentien mildert den Temperaturanstieg durch freiwerdende Adsorptionswärme und Kompression ab. Insgesamt zeigt sich eine kleinere dimensionslose Steifigkeit als für konventionelle, nur mit Gas gefüllte, Hydrospeicher.

Die Ergebnisse des Modells unterscheiden sich deutlich von denen der Modelle von Pelz et al.¹ und Hartig und Pelz² für Hydrospeicher mit Adsorbentien. Hartig und Pelz vernachlässigen die Wärmekapazität der Adsorbentien und erhalten nur eine kleine Steifigkeitsreduktion. Pelz et al. vernachlässigen neben der Wärmekapazität der Adsorbentien auch die Temperaturabhängigkeit der Adsorption und erhalten für den adiabaten Betriebsbereich sogar eine Steifigkeitserhöhung. Änderungen in den Modellannahmen haben daher einen großen Einfluss auf die Aussagen bezüglich des Potentials von Adsorbentien zur Bauraumreduktion.

Adsorption ist stark druckabhängig und so zeigt sich bei Parametrierung des Modells eine starke Abhängigkeit der dimensionslosen Steifigkeit k^+ und der Nettosteifigkeit k^+/φ vom Systemdruck. Füllt man einen Hydrospeicher vollständig mit 13X Zeolithen, so ergibt sich $k^+/\varphi = 1.07$ bei einem Systemdruck von 50 bar. Vergleicht man das Volumen mit dem eines konventionellen Hydrospeichers mit gleicher Nettosteifigkeit, ergibt sich

$$\frac{V_1}{V_{1,\text{konv}}} = \frac{k^+/\varphi}{\gamma} = 0.72 \quad (4.29)$$

und damit eine mögliche Bauraumreduktion von 28 %. Bei 100 bar ist hingegen lediglich eine Bauraumreduktion von 19 % möglich.

¹ PELZ, GROSS UND SCHÄNZLE, „Hydrospeicher mit Sorbentien – Verhalten, Modellierung und Diskussion“, ([61], 2017)

² HARTIG UND PELZ, „Identification of model uncertainty in the development of adsorption based hydraulic accumulators“, ([31], 2021)

Kapitel 5

Experimente

Um das theoretische Modell aus Kapitel 4 zu validieren, wurden im Rahmen dieser Arbeit Frequenzgangmessungen mit harmonischer Anregung an einem Speicherprüfstand durchgeführt. Gegenüber anderen Testsignalen und Methoden der Systemidentifikation zeichnet sich die Frequenzgangmessung durch hohe Genauigkeit und die Abbildung mehrerer Resonanz- und Übergangsfrequenzen aus¹. Zusätzlich zu diesen Messungen werden Adsorptionsisothermen und Isosteren der vermessenen Adsorbentien mit einer gravimetrischen Apparatur bestimmt. Letztere Daten werden in Kapitel 6 zur Parametrierung des Modells verwendet und mit den Frequenzgangmessungen verglichen.

5.1 Prüfstand, Prüfobjekt und Ablauf der Messungen

Der in dieser Arbeit verwendete modulare Prüfstand für kommerzielle Hydraulikspeicher ist im Rahmen der Masterarbeit von Rexer² entstanden und wurde von Rexer et al.³ erstmals vorgestellt. Der Hydrospeicher für Messungen mit Adsorbentien wurde im Rahmen der Bachelorarbeit von Hartmann⁴ ausgelegt. Die Messungen mit Adsorbentien wurden im Rahmen der Bachelorarbeit

¹ ISERMANN, *Mechatronische Systeme: Grundlagen*, ([36], 2008)

² REXER, „Modellierung und experimentelle Untersuchung eines hydropneumatischen Federbeins mit Schaumspeicher“, ([69], 2018)

³ REXER U. A., *Foam accumulators: packaging and weight reduction for mobile applications*, ([70], 2020)

⁴ HARTMANN, „Konstruktion eines Sorptionsspeichers und Entwicklung eines Prüfverfahrens“, ([32], 2018)

von Yaunan¹ durchgeführt. Nachfolgend sind Details zum Prüfstand und den Messungen aus diesen Arbeiten zusammengestellt.

Der grundsätzliche Aufbau des Prüfstands ähnelt einem hydropneumatischen Federbein, siehe Abb. 5.1. Ein einfach wirkender Hydraulikzylinder (Hänchen 5011710A) wird von einer servohydraulischen Einachs-Prüfmaschine (MTS Hydropulser 850) weg-geregt verfahren und ein Ölvolumen (Shell Tellus S2 HLP 46) wird in den Speicher geleitet. Zusätzlich ist die Anlage niveaugeregelt, sodass der Lastdruck p_1 über ein 3-3-Wege-Ventil eingestellt werden kann. Der

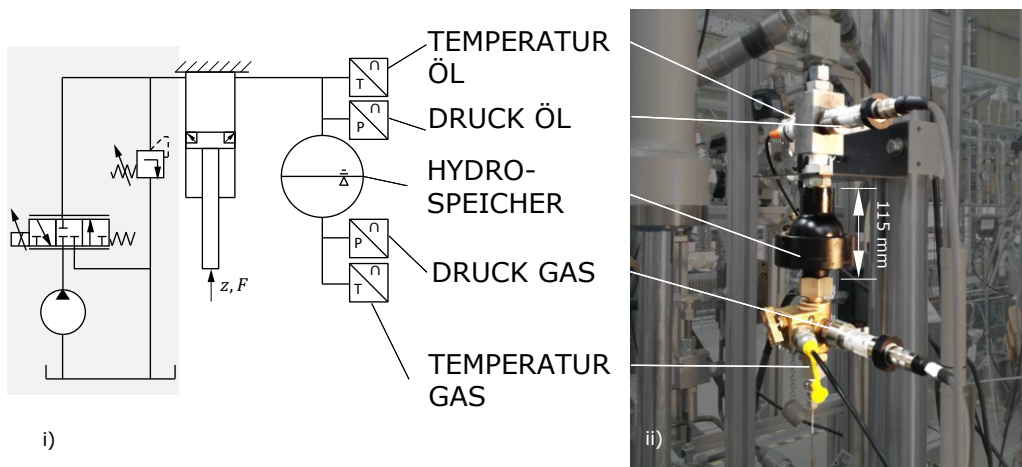


Abbildung 5.1 – Modularer Speicherprüfstand (Sicherheitskreis nicht dargestellt, vollständiger Schaltplan siehe Anhang B.2)

Volumenstrom wird aus der gemessenen Verschiebung z des Zylinders durch Multiplikation mit der Fläche des Zylinders ermittelt. Der Druck im Gas p_g wird in einem gassseitigen Messanschluss (HYDAC GSB450-1-1-0-1-350) gemessen. Diese beiden Messwerte genügen zur Ermittlung der Steifigkeit k . Zusätzlich werden die Temperatur in Öl und Gas sowie der Druck im Öl gemessen². Alle Signale werden im selben Datenerfassungsgerät (dSpace DS1103) mit einer Abtastrate von 1 kHz aufgezeichnet. Der Prüfstand steht in einer untemperierten Versuchshalle.

Gemessen wurde mit Hilfe eines Schraub-Membran-Hydrospeichers (HYDAC SBO500-0,1A6/112U-500AK). Die Gasseite dieses Speichers ist durch eine große Öffnung zugänglich und kann daher leicht mit Feststoffen gefüllt werden, siehe Abb. 5.2. Der Hydrospeicher ist so eingebaut, dass die Gasseite nach

¹ YAUNAN, „Experimentelle Validierung eines dynamischen Modells für Druckspeicher“, ([88], 2019)

² Andere Prüfstandsdaten, die zur Überwachung nötig sind, werden ebenfalls aufgezeichnet, sind hier jedoch nicht aufgeführt.

unten zeigt. Eine Entlüftung des Öls am höchsten Punkt ist damit leicht möglich.



Abbildung 5.2 – Füllung des Hydrospeichers mit Adsorbentien. Im Hintergrund sind links das Speicheroberteil und rechts die Mutter zu sehen.

Das Volumen des Hydrospeichers wurde mit der Annahme von $Nu = 3^1$ so ausgelegt, dass ein annähernd isothermer Zustand bei einer Anregungsfrequenz von 0.002 Hz erreicht werden kann. Aus den Messungen ist ersichtlich, dass dieses Ziel nicht ganz erreicht wurde (vgl. Abschnitt 5.4). Das Nennvolumen des Hydrospeichers beträgt 0.1 l. Durch eine Verdrängungsmessung mit Öl wurde ein tatsächliches Gasvolumen inkl. Messanschluss in vorgefüllter Lage von $V_0 = 0.092$ l bestimmt.

Die harmonische Anregung fand bei Frequenzen von 0.002 Hz bis 20 Hz, jeweils bei Amplituden von 4 ml und 8 ml statt. Die Frequenzgangmessungen wurden, abgesehen von Vorversuchen, bei zwei unterschiedlichen Druckniveaus ($p_1 = 25$ bar und 50 bar) durchgeführt. Der Hydrospeicher wurde in allen Messungen mit Stickstoff mit einer 99.999 %igen Reinheit nach DIN EN ISO 14175: N1 Typ 5.0 vorgefüllt. Vorfüll- und Lastdruckverhältnis wurde nach Murrenhoff² zu $p_0/p_1 = 0.8$ gewählt. Bei den Amplituden von 4 ml war näherungsweise lineares Systemverhalten gegeben ($\Delta V/V_1 < 10$ %). Die ersten nichtlinearen Effekte begannen bei einer Amplitude von 8 ml aufzutreten (vgl. Abb. 5.3).

¹ PELZ UND BUTTENBENDER, „The dynamic stiffness of an air-spring“, ([59], 2004)

² MURRENHOF, *O+P Konstruktions-Jahrbuch 2006/2007*, ([52], 2006)

Die Ermittlung des Frequenzgangs ist an eine Methode von Puff¹ zur Charakterisierung von Luftfedern angelehnt. Um ein Abklingen der Anfangsbedingungen zu garantieren, wird eine Anzahl von vollen Schwingungen aufgezeichnet und jeweils die vorletzte volle Schwingung zur Ermittlung der Steifigkeit verwendet. Um die nötige Messzeit zu begrenzen, wurden, abweichend zu Puff, bei Messfrequenzen kleiner gleich 0.1 Hz zwei statt drei Schwingungszyklen gemessen. Bei Frequenzen größer 0.1 Hz wurden die empfohlenen fünf vollen Schwingungen gemessen.

Die Steifigkeit wird dann nach Puff mit der *Rechteckmethode* aus der p - V -Hysterese der vorletzten Schwingung mit

$$k = \frac{p_{\max} - p_{\min}}{V_{\max} - V_{\min}} \quad (5.1)$$

ermittelt, wobei die Bezeichnung der Größen in Abb. 5.3 zu finden ist.

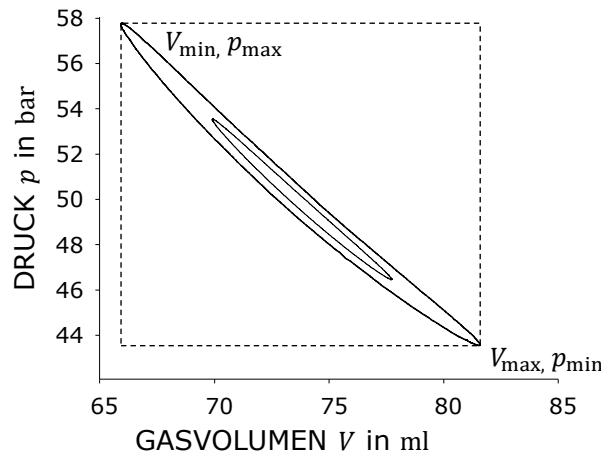


Abbildung 5.3 – p - V -Hysterese zur Ermittlung der Steifigkeit bei 0.1 Hz für 4 ml und 8 ml. Bei 8 ml ist an der nicht-elliptischen Form der Hysterese die beginnende Nichtlinearität zu erkennen.

Die Adsorbentien wurden als lose Schüttung in die Gasseite des Hydrospeichers eingefüllt². Um die Sensorik im Messanschluss vor entstehendem Staub durch Abrieb zu schützen, wurde ein Feinstaubfilter (Klasse F7), gestützt durch 2 Edelstahl-Drahtgitter, in die gasseitige Zugangsbohrung eingebaut, vgl. Abb. 5.4.

¹ PUFF, *Entwicklung einer Prüfspezifikation zur Charakterisierung von Luftfedern: FAT 223*, ([68], 2009)

² Das Volumen der eingebrachten Adsorbentienmenge (ca. 15 ml) ist kleiner als das Volumen in Gleichgewichtslage und beeinträchtigt daher nicht die Membran oder Messung durch mechanisches Stützen.

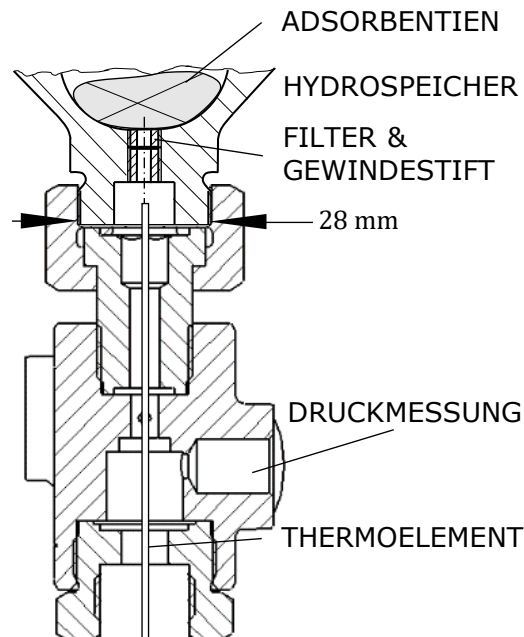


Abbildung 5.4 – Schnitt durch den Messanschluss.

Der typische Ablauf der Messungen war:

- (i) Einsetzen eines neuen Filters in den Hydrospeicher
- (ii) Ggf. Befüllung mit Adsorbentien auf Gasseite
- (iii) Montage des Hydrospeichers
- (iv) Montage des Hydrospeichers im Prüfstand
- (v) Befüllen mit Stickstoff auf Vorfülldruck p_0
- (vi) Einstellen des Lastdrucks p_1
- (vii) Systembetrieb (1 Hz), Ruhezeit (20 min), Entlüften (ggf. mehrmals)
- (viii) Vorfülldruck prüfen und Lastdruck neu einstellen
- (ix) Frequenzgangmessung von 0.002 Hz bis 20 Hz ohne Pause

5.2 Untersuchte Materialien

Erste Vorversuche mit dem Hydrospeicherprüfstand wurden mit Laboraktivkohle (2.5 mm Körnung) bei 7 bar durchgeführt. Bei den Messungen des Übertragungsverhaltens wurde eine Steifigkeitsabsenkung beobachtet. Die Experimente konnten allerdings nicht reproduziert werden. Es wird vermutet, dass Stickstoff in Sackporen kondensiert ist und die Adsorptionsfähigkeit des Materials geringer wurde, sodass keine Steifigkeitsabsenkung mehr zu beobachten war.

Um geeignete Adsorbentien zu identifizieren, wurden daher Prozesse recherchiert, in denen Stickstoff wechselnd ad- und wieder desorbiert wird:

- (i) In der Druckwechseladsorption (*Pressure-Swing-Adsorption*) werden verschiedene stickstoffselektive Zeolithe eingesetzt, um bei Druckerhöhung mit Sauerstoff angereicherte Luft zu erhalten. Nach Abzug der sauerstoffreichen Luft bei konstantem Druck wird bei Druckveringerung der Stickstoff wieder desorbiert¹.

Aufgrund ihrer Ad- und Desorptionseigenschaften für Stickstoff werden Zeolith-Kristalle vom Typ NaX mit einer Porenweite von 1 nm (Handelsname 13X) sowie CaA und NaA Kristalle mit Porenweite von 0.5 nm (Handelsname 5A) für die Druckwechseladsorption verwendet^{2,3}. Im Rahmen dieser Arbeit wurden diese Typen mit unterschiedlicher Zusammensetzung untersucht, siehe Abb. 5.5.

- (ii) In Luftfedern wird Aktivkohle eingesetzt, um das Packaging im Achsbereich zu verbessern (vgl. Abschnitt 2.2). Luft mit einem hohen Stickstoffanteil wird in der Luftfeder wechselnd ad- und wieder desorbiert.

Aktivkohlepatronen für den Einsatz in Luftfedern (Vibracoustic C8 RS HA Kolben, HH-AR-0521-502) wurden in dieser Arbeit untersucht. Die Aktivkohle ist mit einem Binder zu Hohlzylindern geformt (\varnothing 100 mm \times 90 mm, Innenbohrung \varnothing 20 mm). Eine Patrone wiegt ca. 340 g. Für die Messungen wurden die Patronen mit einem Mörser gemahlen, um nicht die Gummimembran im Hydrospeicher zu beschädigen.

Alle Adsorbentien lagerten in luftdichten Kunststoffgefäßen. Für die Messungen wurden 7.5 g Adsorbentien mit einer Laborwaage bei Umgebungsbedingungen abgewogen. Der Unterschied zwischen Trockenmasse und Adsorbentien mit bei Umgebungsbedingungen adsorbierter Luft beträgt 0.1 g.

¹ SIRCAR UND HANLEY, „Production of oxygen enriched air by rapid pressure swing adsorption“, ([75], 1995)

² RUTHVEN, *Principles of adsorption and adsorption processes*, ([74], 1984)

³ BASF, *BASF Molecular Sieve Brochure*, ([7], 2015)

Durch die Luftfeuchtigkeit war beim Wiegen eine Gewichtszunahme bei den hydrophilen Zeolithen zu beobachten. Die Zeit zwischen Behälteröffnung und Wiegen wurde daher möglichst kurz gehalten. Bei Befüllen und Montage des Hydrospeichers war durch die Montagezeit eine Adsorption von Wasser nicht zu vermeiden.

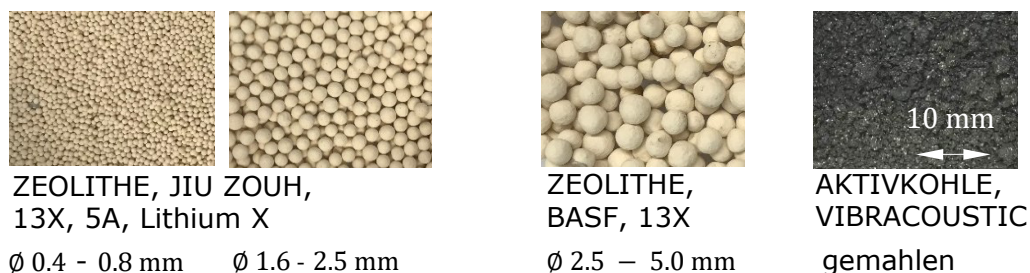


Abbildung 5.5 – verwendete Adsorbentien

Für die Zeolithe des Herstellers Jiu Zouh und die Aktivkohle von Vibraoustic wurden von der Arbeitsgruppe Schneider des Fachbereichs Chemie der TU Darmstadt gravimetrische Messungen von Adsorptionsisothermen durchgeführt. Die Messapparatur (Rubotherm, Baureihe IsoSORP) basiert auf einer Wägezelle, die mittels Magnetlager in einer Druckkammer gehalten wird. Der selbe Prüfaufbau wurde in der Arbeit von Kühl¹ verwendet und dort gegenüber der Herstellerkonfiguration leicht modifiziert. Über den Strom des Magnetlagers kann die Masse des Messaufbaus inklusive Probe bestimmt werden. Mit einem Titanantriebskörper wird die Dichte des Gases gemessen. Zudem werden Druck und Temperatur in der Zelle erfasst.

Der Prüfaufbau wird bei einer konstanten Temperatur gehalten. Beginnend im Vakuum wird automatisiert Gas eingebracht, bis der zu messende Druck eingestellt ist. Nach ca. 30 min ist das Gleichgewicht erreicht, das Gewicht ändert sich also nicht mehr und der nächste Messpunkt bei einem höheren Druck wird angefahren.

Die Messung einer Isotherme gliedert sich in drei Teilmessungen: (i) Zuerst muss der Messaufbau mit einer Heliummessung kalibriert werden, indem Masse und Volumen der Wägezelle bestimmt werden. Hierzu werden Kalibrationsmessungen aus einer Datenbank verwendet. (ii) Die Proben werden vor Beginn der Messungen bei 150° C über Nacht in einem Vakuumofen ausgeheizt. Danach werden die Proben in die Wägezelle eingebracht und nochmals über Nacht bei 150° C in der Wägezelle ausgeheizt. Im Anschluss

¹ KÜHL, „Adsorption of sulfur dioxide in carbon nanotubes: gravimetric experiment and molecular dynamics simulation“, ([43], 2018)

wird mit Helium das Volumen und die Masse der Probe bestimmt. Wie in der Literatur üblich¹, wird angenommen, dass Helium nicht adsorbiert und in alle Hohlräume der Probe eindringen kann. (iii) Bei der eigentlichen Messung wird das Messgas (hier Stickstoff) verwendet und wieder die Masse an jedem Messpunkt bestimmt.

Die Messungen wurden in 17 Schritten bis 40 bar durchgeführt. Zusätzlich wurde in 8 Schritten die Desorptionsisotherme aufgezeichnet. Für beide Proben wurden Isothermen bei 20° C, 50° C und 100° C aufgenommen. Für alle Messungen stimmen Adsorption und Desorption überein und es ist keine Hysterese zu beobachten.

Die Exzessadsorption kann aus der gemessene Masse unter Berücksichtigung des Auftriebs von Probenbehälter und Probe bestimmt werden. Zur Ermittlung der Exzessadsorption wurden Skripte aus der Arbeit von Kühl² verwendet.

In dieser Arbeit interessiert die Absolutadsorption, die sich um das bei der Auftriebskorrektur vernachlässigte Volumen der adsorbierten Phase von der Exzessadsorption q_{exc} unterscheidet. Nach Cavenati et al.¹ lässt sich die Absolutadsorption q bestimmen aus

$$\frac{q}{q_{\text{exc}}} = 1 + \frac{\varrho}{\varrho_1 - \varrho}, \quad (5.2)$$

wobei ϱ die Gasdichte ist und die Dichte der adsorbierten Phase ϱ_1 mit der Dichte des Messgases am Siedepunkt bei 1 bar abgeschätzt wird. Die Isotherme nach Tóth Gl. 3.13 wird auf die Messdaten angepasst. Die Parameter sind in Tabelle 5.1 zu finden.

Die absoluten Adsorptionsisothermen sind in Abb. 5.6 im Vergleich mit den Messungen bei 20° C aufgetragen. Zusätzlich ist zum Vergleich die Isotherme nach Tóth für 13X Zeolithe aus Abb. 3.2 eingezeichnet.

Aus den Messdaten für die drei Temperaturen lassen sich auch Isosteren, also Kurven gleicher Beladung, bestimmen. In Abb. 5.7 sind beispielhaft die Isosteren für Aktivkohle aufgetragen. Daraus lässt nach Gl. 3.8 für beide Materialien die isostere Wärme der Adsorption bestimmen. Die Werte sind ebenfalls in Tabelle 5.1 zu finden.

¹ CAVENATI, GRANDE UND RODRIGUES, „Adsorption Equilibrium of Methane, Carbon Dioxide, and Nitrogen on Zeolite 13X at High Pressures“, ([13], 2004)

² KÜHL, „Adsorption of sulfur dioxide in carbon nanotubes: gravimetric experiment and molecular dynamics simulation“, ([43], 2018)

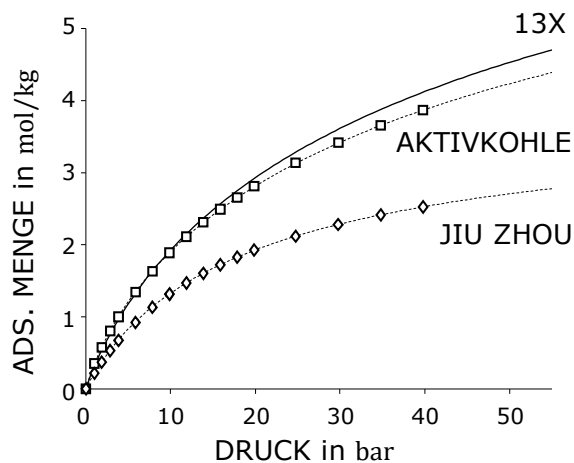


Abbildung 5.6 – Adsorptionsisothermen der in dieser Arbeit vermessenen Adsorbentien bei 20° C. Gestrichelt dargestellt ist jeweils die auf die Messdaten angepasste Isotherme von Tóth. Zum Vergleich ist die Isotherme für 13X Zeolithe von Cavenati et al. [13] durchgezogen eingezeichnet.

Tabelle 5.1 – Parameter der vermessenen Adsorbentien für das Modell von Tóth, Gl. 3.13. Zum Vergleich die Parameter für 13X Zeolithe von Cavenati et al. [13].

Eigenschaft	Aktivkohle	Jiu Zhou	13X aus [13]
wahre Dichte ρ_s in kg/m ³	1815	2276	-
$-h_{\text{ads}}$ in kJ/mol	16.10	18.73	14.94
q_{max} in mol/kgPa	9.68	3.98	9.84
$H_0 \cdot 10^{10}$ in 1/Pa	6.21	2.72	8.00
β	0.58	0.86	0.66

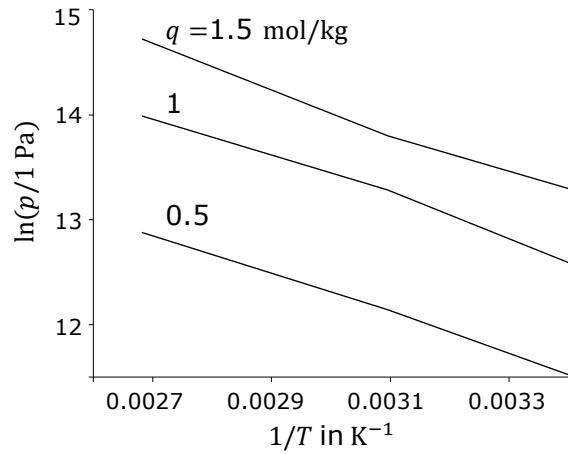


Abbildung 5.7 – Isosteren für Aktivkohle (zur besseren Verdeutlichung durchgezogen)

5.3 Entdimensionierung der Messdaten

Für die Entdimensionierung der gemessenen Steifigkeit k mit p_1 und Gasvolumen $V_1 - V_s$ nach Gl. 2.15

$$k^+ = k \frac{V_1 - V_s}{p_1} \quad (5.3)$$

muss das Volumen in Gleichgewichtslage 1 bestimmt werden. Lediglich das Volumen in der vorgefüllten Lage 0 ist bekannt. Ist die Zustandsänderung von 0 nach 1 genügend langsam, kann Isothermie vorausgesetzt werden und V_1 kann mit Zustandsgleichungen bestimmt werden.

Für einen Speicher ohne Adsorbentien gilt dann mit der Annahme eines idealen Gases und $V_s = 0$

$$k^+ = k \frac{V_1}{p_1} = k \frac{p_0 V_0}{p_1^2}. \quad (5.4)$$

Der Druck p_1 wird über alle Messfrequenzen gemittelt. Für einen Speicher mit Adsorbentien sind die Zustände von Gas und Adsorbentien gekoppelt. Mit der Adsorptionsisotherme $q = q(p, T)$ gilt

$$V_1 - V_s(p_1, T_1) = \frac{m_1 RT_1}{p_1} \quad (5.5)$$

mit

$$m_1 = \frac{p_0 [V_0 - V_s(p_0, T_0)]}{RT_0} - m_s [q(p_1, T_1) - q(p_0, T_0)]. \quad (5.6)$$

Dieser Wert für $V_1 - V_s$ kann dann in Gl. 5.3 eingesetzt werden. Wie schon bei der Parametrierung in Abschnitt 4.6 wird das Feststoffvolumen inkl. adsorbierter Phase V_s mit Gl. 4.26 nach Cavenati et al.¹ mit der Dichte von flüssigem Stickstoff abgeschätzt. Die dafür notwendige wahre Dichte der Adsorbentien wird für Zeolithe des Herstellers Jiu Zhou und Aktivkohle aus den Messungen der Adsorptionsisothermen bestimmt (Tabelle 5.1). Für 13X-Zeolithe wird $\rho_s = 2600 \text{ kg/m}^3$ verwendet (vgl. Tabelle 3.1). Die Adsorptionsisothermen werden mit den Parametern aus Tabelle 5.1 und Gl. 3.13 bestimmt.

Die Nettosteifigkeit k^+/φ wird mit dem Gasvolumenanteil

$$\varphi = \frac{V_1 - V_s}{V_1} \quad (5.7)$$

berechnet. Die Péclet-Zahl Pe nach Gl. 2.18 wird ebenfalls mit dem Gasvolumen $V_1 - V_s$ gebildet.

5.4 Diskussion des Prüfstands und der Messunsicherheit

Damit aus der Druckantwort des Gasvolumens auf Volumenänderungen das Frequenzverhalten ermittelt werden kann, muss das Gasvolumen harmonisch verändert werden. Zwei Bedingungen sind dazu einzuhalten: (i) Der Einachsprüfstand muss die Kolbenstange gegen den Widerstand des Hydrospeichers immer harmonisch verschieben können. (ii) Die Nachgiebigkeit der Leitungen zwischen Zylinderausgang und Hydrospeichereingang muss vernachlässigbar klein sein.

Punkt (i) lässt sich mit dem gemessenen Weg der Kolbenstange überprüfen. Der Formfaktor für ein beliebiges periodisches Signal ist

$$X_f = \frac{\text{RMS}}{\text{AVR}} \quad (5.8)$$

wobei RMS der quadratische Mittelwert und AVR der Mittelwert des absoluten Wertes des Signals ist². Bei der höchsten, hier betrachteten Anregung von 8 ml, 10 Hz und dem höchsten Lastdruck von 50 bar beträgt der Formfaktor $X_f = 1.1089$. Der Formfaktor unterscheidet sich von dem eines Sinussignals um 0.166 %.

¹ CAVENATI, GRANDE UND RODRIGUES, „Adsorption Equilibrium of Methane, Carbon Dioxide, and Nitrogen on Zeolite 13X at High Pressures“, ([13], 2004)

² PATZELT UND SCHWEINZER, *Elektrische Messtechnik*, ([57], 2013)

Punkt (ii) kann mit Hilfe der Kontinuitätsgleichung untersucht werden. Der Unterschied im Massenstrom zwischen zwei Stellen 1 und 2 einer Rohrleitung ist

$$\Delta \dot{m} = \int_1^2 \frac{\partial}{\partial t} (\varrho A) dx \quad (5.9)$$

Nach kurzem Umformen folgt für den Volumenstrom des Öls die *Druckaufbaugleichung*¹

$$\Delta \dot{V} = V \mathcal{H}_E \frac{dp}{dt} \quad (5.10)$$

mit der effektiven Nachgiebigkeit \mathcal{H}_E

$$\mathcal{H}_E := \mathcal{H}_\varrho + \mathcal{H}_A = \frac{1}{\varrho} \frac{d\varrho}{dp} + \frac{1}{A} \frac{dA}{dp} \approx \frac{1}{\varrho} \frac{d\varrho}{dp}, \quad (5.11)$$

wobei im Folgenden die Nachgiebigkeit der Stahlleitung vernachlässigt wird. Für Öl gilt²

$$\mathcal{H}_\varrho = 1/1.6 \text{ GPa}. \quad (5.12)$$

Für eine Anregung von 8 ml, 10 Hz und einem Ölvolumen von 12 ml in der Rohrleitung zwischen Kolben und Hydrospeicher ergibt sich

$$\Delta \dot{V} = 0.4 \text{ ml/s}. \quad (5.13)$$

Das entspricht ca. 0.1 % des Nennvolumenstroms. Die Nachgiebigkeit zwischen Kolben und Hydrospeicher ist zu vernachlässigen, sofern das Öl entlüftet wurde.

Der Gasdruck wird nicht direkt im Hydrospeicher, sondern in einem Messanschluss gemessen (vgl. Abb. 5.4). Im Strömungspfad zwischen Gasseite des Hydrospeichers liegen ein Filter und ggf. die Adsorbentien. Um den Einfluss der Adsorbentien auf den Druck zu ermitteln, können Druck im Gas und Druck im Öl verglichen werden. Da mechanisches Gleichgewicht zwischen Öl und Gas gelten muss, sollten beide näherungsweise gleich sein. In Abb. 5.8 ist die Differenz der Maxima von Öldruck p_o und Gasdruck p_g für drei verschiedene Messungen aufgetragen. Es zeigt sich, dass sich bei hohen Frequenzen Öl- und Gasdruck unterscheiden. Die Unterschiede treten auch im Speicher ohne Feststoff auf und müssen somit auf dynamische Effekte im Gas und den Ölleitungen zurückgeführt werden. Die Abweichungen treten allerdings bei eingefüllten Adsorbentien bereits bei kleineren Frequenzen auf. Die maximale tolerierte Abweichung wird auf 1 % des Druckmesswerts festgesetzt. In den

¹ PELZ, Vorlesung Grundlagen der Turbomaschinen und Fluidsysteme

² FINDEISEN UND HELDUSER, *Ölhydraulik: Handbuch der hydraulischen Antriebe und Steuerungen*, ([26], 2015)

folgenden Diagrammen werden daher alle Messpunkte größer 10 Hz für Messungen ohne Feststoff und Zeolithe bzw. 3 Hz für Messungen mit Aktivkohle verworfen.

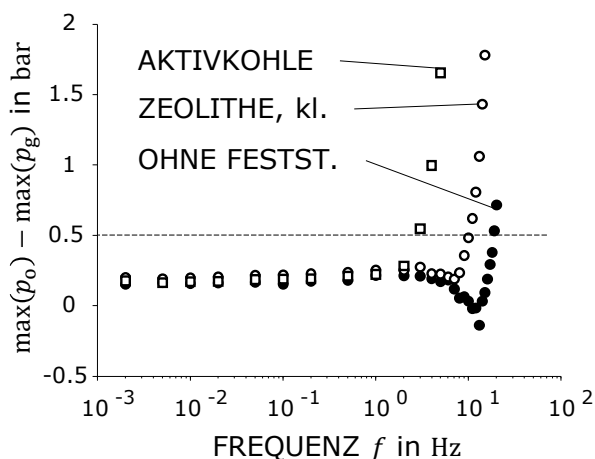


Abbildung 5.8 – Druckunterschied zwischen Öl und Gas bei 50 bar und 8 ml Anregung. Der Wert für 1 % Druckunterschied zwischen Sensor in Öl und Gas ist gestrichelt eingezeichnet.

Der Einfluss des Filters auf die Steifigkeitsmessungen kann aus Leermessungen mit und ohne Filter bestimmt werden. In Abb. 5.9 ist die dimensionslose Steifigkeit für Messungen mit und ohne Filter aufgetragen. Die dimensionslose Steifigkeit der Messungen mit Filter ist geringfügig kleiner als die der Messungen ohne Filter, liegt jedoch noch innerhalb der Unsicherheit (siehe weiter unten).

Die Dichtigkeit des Hydrospeichers über den Messzeitraum war gegeben. Die Gasmenge, bestimmt aus Druck- und Temperatur vor und nach den Messungen, war gleich.

Um das Übertragungsverhalten mit dem des Modells vergleichen zu können, muss Linearität des untersuchten Systems gegeben sein. Wie bereits in Abb. 5.3 angemerkt, ist dies für Anregungen von 4 ml voll und für 8 ml näherungsweise gegeben. Auch eine Analyse des Antwortfrequenzspektrums des Gasdrucks zeigte außer der Anregungsfrequenz keine nennenswerten Frequenzanteile. Das untersuchte System ist daher als linear zu betrachten.

Eine Leermessung wurde 3 Monate nach der ersten Messung wiederholt. Dimensionsbehaftete und dimensionslose Steifigkeit beider Messungen liegen aufeinander, siehe Abb. 5.10. Zusätzlich wurde zum Test der dimensionslosen Steifigkeit eine Messung mit höherem Vorfülldruck durchgeführt. Wie zu erwarten, zeigt sich ein Unterschied in der dimensionsbehafteten Steifigkeit.

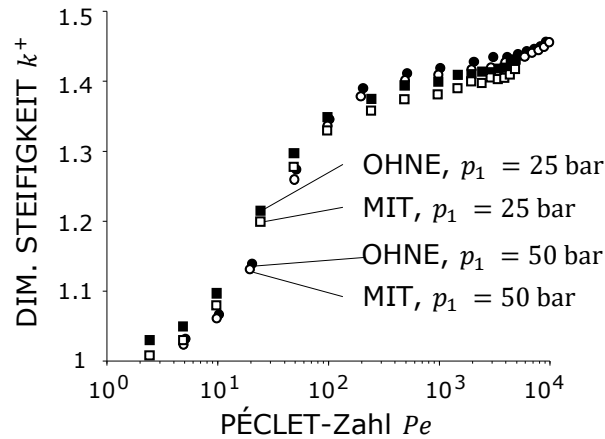


Abbildung 5.9 – Dimensionslose Steifigkeit des leeren Hydrospeichers bei 8 ml Anregung für 25 und 50 bar, jeweils mit und ohne Filter.

Die dimensionslose Steifigkeit ist hingegen geeignet solche Unterschiede zu korrigieren.

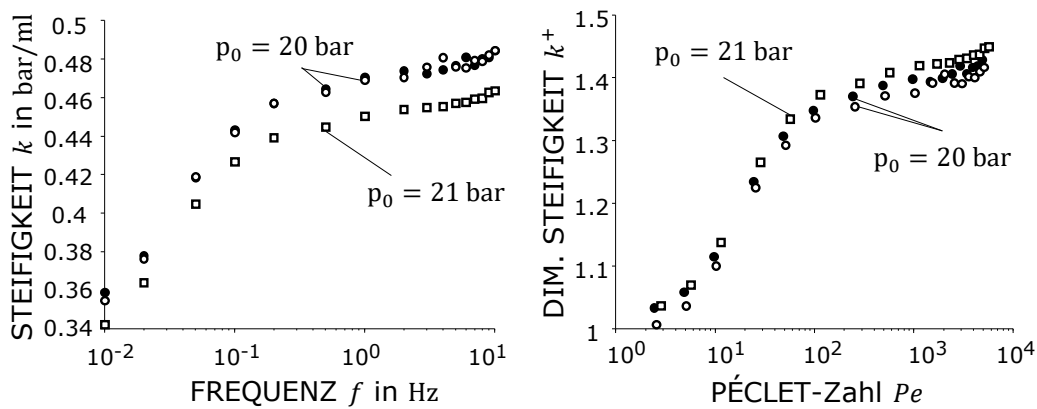


Abbildung 5.10 – Vergleich von Steifigkeit und dimensionsloser Steifigkeit einer Leermessung bei 25 bar. Zwischen den Messungen mit Vorfülldruck $p_0 = 20$ bar lagen ca. 3 Monate. Zusätzlich ist eine Messung mit $p_0 = 21$ bar aufgetragen.

Eine Liste der verwendeten Sensoren inkl. Messunsicherheit findet sich in Tabelle B.1 in Anhang B.1. Die lineare Fortpflanzung der Messunsicherheit wurde mit Metas.UncLib¹ durchgeführt. Die Unsicherheit in der Steifigkeit

¹ ZEIER, HOFFMANN UND WOLLENSACK, „Metas.UncLib —a measurement uncertainty calculator for advanced problems“, ([89], 2012)

ist für die Messungen bei 25 bar am größten, da die Unsicherheit der Druckmessung am stärksten ins Gewicht fällt. Die relative Unsicherheit beträgt bei 25 bar für die dimensionsbehaftete Steifigkeit k ca. 0.3 % und für die dimensionslose Steifigkeit k^+ sowie die Nettosteifigkeit k^+/φ ca. 1.2 %.

5.5 Messergebnisse

In Abbildung 5.11 sind die Steifigkeitsverläufe der Messungen bei 25 bar und 50 bar für die in Abschnitt 5.2 vorgestellten Materialien gezeigt. Zum Vergleich ist zusätzlich die Messung eines leeren Speichers aufgetragen. Für 25 bar ist die Steifigkeit k erwartungsgemäß niedriger als für 50 bar. Die Steifigkeitsverläufe zeigen alle einen Anstieg der Steifigkeit mit der Frequenz. Da der Übergang auch bei Leermessung auftritt, handelt es sich hierbei um den Übergang von isothermer Zustandsänderung des Gases zur nach außen adiabaten Zustandsänderung.

Die Steifigkeit der größten Zeolithe zeigt für Frequenzen ab 5 Hz einen weiteren Anstieg der Steifigkeit, also eine weitere Übergangsfrequenz z.B. von mit dem Gas isothermen Adsorbentien zu adiabaten Adsorbentien. Für die Zeolithe mit kleiner und mittlerer Partikelgröße zeigt sich kein Unterschied in den Verläufen bei beiden Drücken. Ein Einfluss der Diffusion durch das Korn kann für diese also ausgeschlossen werden.

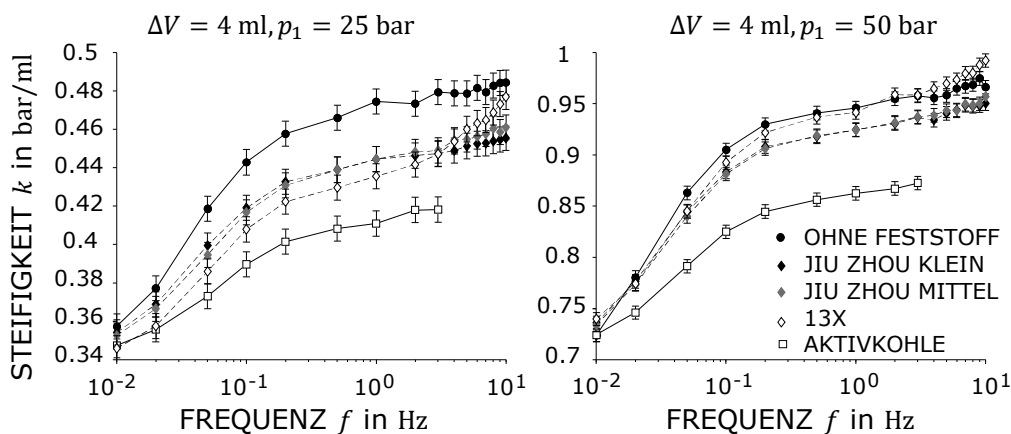


Abbildung 5.11 – Dimensionsbehaftete Steifigkeit k für die verschiedenen Adsorbentien bei 25 und 50 bar.

Bei 25 bar ist im Bereich von 1 Hz (adiabater Bereich) eine signifikant niedrigere Steifigkeit der Messungen mit Zeolithen und Aktivkohle im Vergleich zur Leermessung zu sehen. Bei 50 bar ist die relative Steifigkeitsreduktion

durch Adsorbentien geringer als bei 25 bar. Aktivkohle zeigt auch bei 50 bar eine deutliche Steifigkeitsreduktion. Die drei vermessenen Zeolithe zeigen hingegen keine Reduktion.

Trägt man die dimensionslose Steifigkeit k^+ der soeben diskutierten Messdaten auf, ergibt sich Abb. 5.12. In der dimensionslosen Steifigkeit ist für beide Drücke ein deutlicher Unterschied zwischen Messungen mit Adsorbentien und Messungen ohne Adsorbentien sichtbar. Dies liegt an der Entdimensionierung mit dem Gasvolumen $V_1 - V_s$, dass nach Gl. 5.5 durch die Adsorption vom Vorfüllzustand zum Lastzustand geringer als das eines reinen Gases ist.

Die dimensionslose Steifigkeit hat bei dem Speicher ohne Adsorbentien für die kleinsten Pe -Zahlen den Wert 1. Für hohe Pe -Zahlen liegt der Wert bei ungefähr 1.4. Dies deckt sich mit der Modellvorstellung aus Kapitel 2.

Die dimensionslose Steifigkeit für das Gasvolumen mit Adsorbentien ist ein dimensionsloses Maß für die Druckantwort und damit die Größe, die zur Charakterisierung von Adsorbentien eingesetzt werden kann¹, vgl. Kapitel 4. Für alle Messungen mit Adsorbentien ist für kleine Pe -Zahlen $k^+ \approx 0.93$. Dies ist nach Gl. 4.22 ein Indiz dafür, dass die Steigung der Adsorptionsisothermen $\partial q/\partial p$ für alle untersuchten Stoffe innerhalb der gleichen Größenordnung liegt. Für größere Pe zeigt sich zwischen den Messungen mit Zeolithen und den Messungen mit Aktivkohle eine größere Differenz in k^+ als bei kleinen Pe . Bei diesen Frequenzen ist folglich ein weiterer Effekt zu beobachten, der für die beiden Stoffklassen unterschiedlich groß ist.

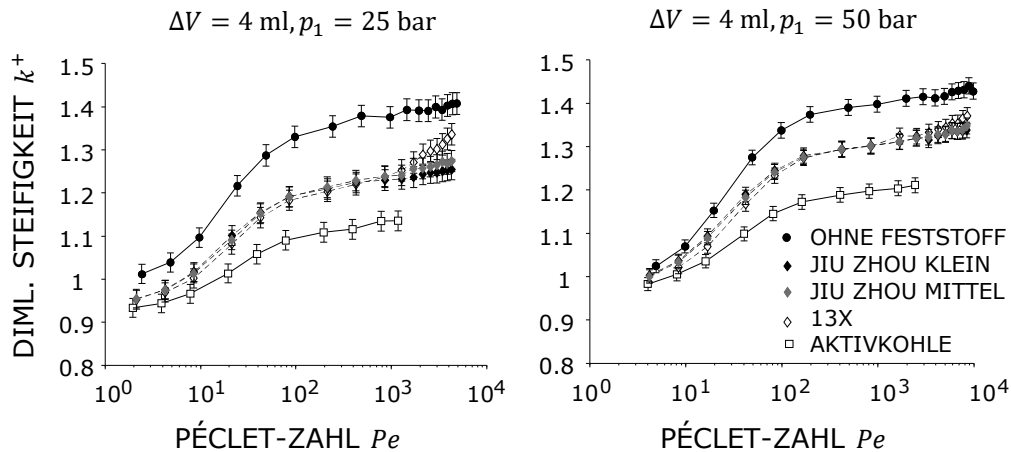


Abbildung 5.12 – Dimensionslose Steifigkeit k^+ für die verschiedenen Adsorbentien bei 25 und 50 bar.

¹ REYES UND IGLESIA, „Frequency response techniques for the characterization of porous catalytic solids“, ([71], 1994)

Zuletzt kann für die Messungen aus der dimensionslosen Steifigkeit die Nettosteifigkeit ermittelt werden, vgl. 5.13. Die Nettosteifigkeit ist ein Maß für das Antwortverhalten des Hydrospeichers (im Unterschied zum Antwortverhalten des Gasvolumens). Erwartungsgemäß sind die Unterschiede zwischen der Nettosteifigkeit des leeren Speichers und der der Messungen mit Adsorbentien geringer als bei der dimensionslosen Steifigkeit, da die Volumina der Adsorbentien und Adsorbatphase berücksichtigt werden. Es zeigt sich eine Reduktion der Nettosteifigkeit der Messungen mit Adsorbentien ggü. der Referenzmessung ohne Adsorbentien.

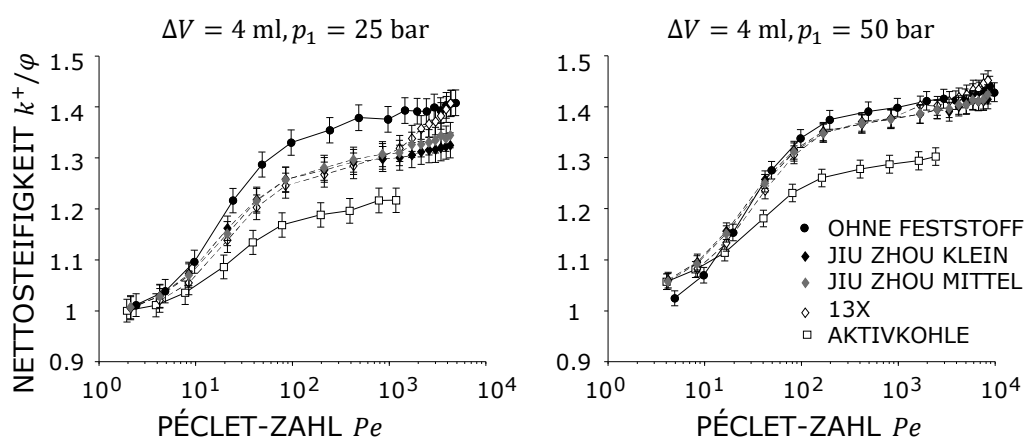


Abbildung 5.13 – Nettosteifigkeit k^+/φ für die verschiedenen Adsorbentien bei 25 und 50 bar.

Das Verhältnis der Nettosteifigkeiten von der Messung mit Aktivkohle und der Leermessung liegt im adiabaten Bereich bei 87 % bei 25 bar und 92 % bei 50 bar. Es würden sich bei gleichem Volumen V_1 mit diesen Adsorbentien also 13 % bzw. 8 % Bauraum einsparen lassen.

5.6 Fazit zu den Experimenten

Mit einem einfachen Prüfaufbau konnte das Übertragungsverhalten von Hydrospeichern mit Adsorbentien gemessen werden. Bei der Entdimensionierung der Messdaten ist die Zustandsänderung der Adsorbatphase zu berücksichtigen. Die dimensionslose Nettosteifigkeit von Hydrospeichern mit Adsorbentien ist in den Untersuchungen geringer als die Steifigkeit des konventionellen Hydrospeichers. Die Steifigkeitsreduktion ist abhängig vom Systemdruck. Mit dem besten getesteten Material, einer Aktivkohle, lassen sich bei 25 bar 13 % Bauraum und bei 50 bar 8 % Bauraum einsparen. Die Höhe dieses Effektes

liegt deutlich unter den Vorhersagen des Modells aus Kapitel 4. Im Folgenden Kapitel werden Modell und Messungen genauer miteinander verglichen.

Kapitel 6

Diskussion

“Der Meßkünstler findet nicht selten bei der Anwendung seiner Schlüsse auf die Natur, merkliche Abweichungen von dem, was er nach seiner Rechnung hätte erwarten sollen. Es ist nicht sehr schwer den Grund hiervon im allgemeinen anzugeben, und einzusehen, daß es nicht die Schuld der Mathematik sein kann. Er abstrahiert sich gleichsam von dieser Welt eine eigne, von welcher er die Gesetzbücher gleichsam selbst in Händen hat.”

— GEORG CHRISTOPH LICHTENBERG¹

Eingangs wurde die Frage nach dem Potential von Adsorbentien zur Bauraumreduktion von Hydrospeichern gestellt. In Kapitel 4 wurde zur Beantwortung dieser Frage ein auf Vorgängerarbeiten von Pelz et al.², Hartig und Pelz³ und Rexer⁴ basierendes Modell aufgestellt. Die Messungen aus Kapitel 5 werden im Folgenden mit diesem Modell verglichen.

Das dynamische Verhalten von Hydrospeichern mit Adsorbentien ist gekennzeichnet durch eine Vielzahl von Stoff- und Wärmetransportphänomenen. Zur Modellierung mussten Annahmen getroffen werden. Abweichungen zwischen

¹ LICHTENBERG, *Betrachtungen über einige Methoden, eine gewisse Schwierigkeit in der Berechnung der Wahrscheinlichkeit beym Spiel zu heben*, (1770)

² PELZ, GROSS UND SCHÄNZLE, „Hydrospeicher mit Sorbentien – Verhalten, Modellierung und Diskussion“, ([61], 2017)

³ HARTIG UND PELZ, „Identification of model uncertainty in the development of adsorption based hydraulic accumulators“, ([31], 2021)

⁴ REXER, „Modellierung und experimentelle Untersuchung eines hydropneumatischen Federbeins mit Schaumspeicher“, ([69], 2018)

Modell und Messung werden daher anhand der Annahmen des Modells diskutiert. Es zeigt sich, dass die dem Modell zugrunde liegenden gewöhnlichen Differentialgleichungen nicht ausreichen, um das Problem zu beschreiben. Mit einem weiteren Modell wird gezeigt, dass partielle Differentialgleichungen nötig sind, um das Verhalten von Hydrospeichern mit Adsorbentien auf der Basis von Materialparametern vorherzusagen. Das Modell aus Kapitel 4 und das Modell aus diesem Kapitel können als obere und untere Grenze zur Abschätzung des Potentials zur Bauraumreduktion dienen.

6.1 Modellvalidierung

Die im vorangegangenen Kapitel diskutierten Steifigkeitskurven sollen im Folgenden mit dem Modell aus Kapitel 4 verglichen werden. Dabei reicht der Vergleich mit einer der diskutierten Größen k , k^+ oder k^+/φ . Im Folgenden wird k^+ über Pe gezeigt. Es werden insgesamt vier Messungen diskutiert: mit Aktivkohle und mit den Zeolithen des Herstellers Jiu Zhou bei jeweils 25 und 50 bar. Für diese beiden Materialien sind im Rahmen dieser Arbeit Adsorptionsisothermen gemessen worden und eine Parametrierung ist mit kleiner Unsicherheit möglich.

Bei der Parametrierung des Modells wird wie folgt vorgegangen: Zum Vergleich des Modells Gl. 2.14 mit den Messungen ohne Feststoff wird die Nusseltzahl Nu an die Messdaten angepasst. Für die Messungen mit Adsorbentien wird diese auf Leermessungen angepasste Nu -Zahl ebenfalls verwendet. Die Parameter h_{ads} , ϱ_s und $\partial q/\partial p$ werden mit Werten aus den gemessenen Adsorptionsisothermen parametrisiert. Die Herkunft aller Werte in den dimensionslosen Größen C^+ , H^+ und E_A^+ für das Modell Gl. 4.21 ist in Anhang A.2 zu finden.

Trägt man die gemessene dimensionslose Steifigkeit k^+ bei 3 Hz wie in Abbildung 4.5 für die vier Messungen über die Parameter C^+ , H^+ und E_A^+ auf, erhält man Abbildung 6.1. Es ist kein Widerspruch mit den qualitativen Aussagen des Modells zu erkennen. Eine niedrige Wärme der Adsorption, eine hohe Wärmekapazität und eine große Steigung der Adsorptionsisotherme begünstigen den Effekt der Steifigkeitsreduktion durch Adsorbentien im adiabaten Betriebsbereich.

Für das Modell mit Adsorbentien Gl. 4.21 wird, wie in Abschnitt 4.3 diskutiert, der Einfluss der Kinetik vernachlässigt, also $\delta \rightarrow \infty$. Für das Adsorbens Korn wird thermisches Gleichgewicht mit dem Gasvolumen angenommen, also $\mu \rightarrow 0$. In Anhang A.2 findet sich dazu eine Diskussion. Für Leermessung und Messung mit Zeolithen bei 25 bar ergibt sich Abb. 6.2 (links), für Leermessung und Messung mit Aktivkohle bei 50 bar ergibt sich Abb. 6.2 (rechts).

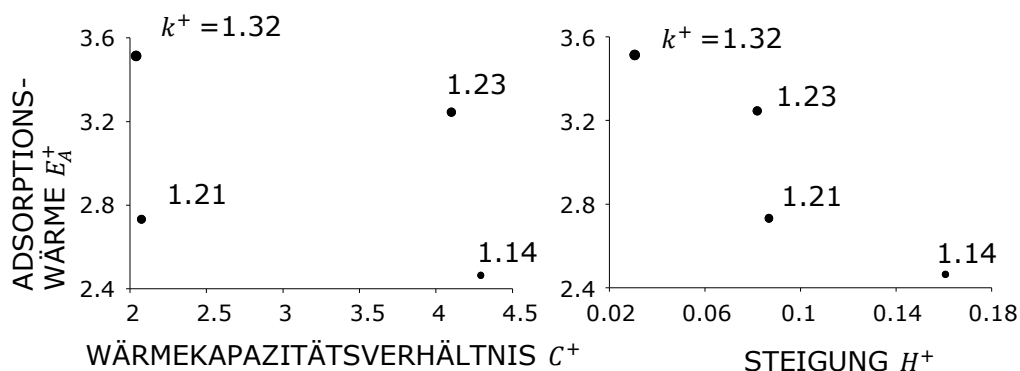


Abbildung 6.1 – Gemessene dimensionslose Steifigkeit in Abhängigkeit der Parameter. Die Größe der Datenpunkte varriert mit dem Wert von k^+ .

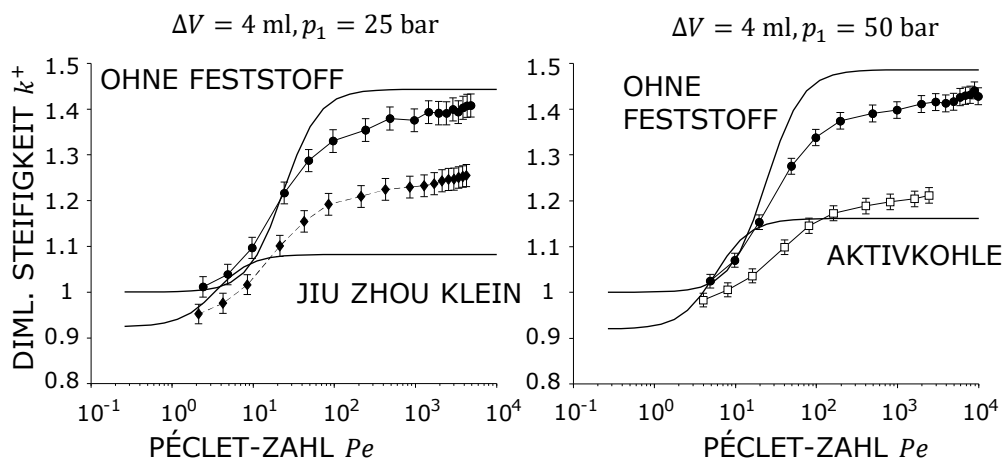


Abbildung 6.2 – Validierung des Modells für Leermessung und Zeolithe des Herstellers Jiu Zhou (links) und Aktivkohle (rechts)

Die Validierung wird anhand dreier Gesichtspunkte vorgenommen: (i) Dimensionslose Steifigkeit am Endwert bei niedrigen Frequenzen, (ii) dimensionslose Steifigkeit bei hohen Frequenzen und (iii) Übergangsfrequenz und Verlauf des Übergangs von isothermem zu adiabatem Verhalten. Steifigkeit am Endwert meint den Steifigkeitswert bei der kleinsten bzw. größten gemessenen Frequenz, verglichen mit dem Steifigkeitswert des Modells für $Pe \rightarrow 0$ beziehungsweise $Pe \rightarrow \infty$.

Für Speicher ohne Adsorbentien ist für beide Drücke eine Übereinstimmung bei niedrigen Frequenzen zu erkennen. Der Endwert bei hohen Frequenzen wird vom Modell überschätzt. Die Übergangsfrequenz, die den Übergang vom isothermen zum adiabaten Verhalten kennzeichnet, ist durch die Anpassung

der Nusseltzahl an die Messdaten getroffen. Der Übergangsbereich ist in den Messungen jedoch flacher als vom Modell vorhergesagt.

Für Speicher mit Zeolithen stimmen der Endwert der Steifigkeit von Messung und Modell für kleine Frequenzen überein. Dies bestätigt nach Gl. 4.22 den Wert von H^+ und damit die Messungen der Adsorptionsisothermen. Der Endwert der dimensionslosen Steifigkeit k^+ bei hohen Frequenzen wird vom Modell hingegen unterschätzt. Ein weiterer großer Unterschied zwischen Modell und Messung besteht darin, dass das Modell eine kleinere Übergangsfrequenz als in der Leermessung vorhersagt. Um kurz Kapitel 4 zu rekapitulieren: Der Übergang zwischen isothermer Zustandsänderung zu nach außen adiabater Zustandsänderung im Modell Gl. 4.21 ist gegenüber dem Modell Gl. 2.14 zu kleineren Frequenzen verschoben. Die Ursache dafür ist in der größeren Wärmekapazität des Volumens mit Adsorbentien sowie in der freigesetzten Adsorptionswärme zu suchen. Diese Linksverschiebung ist in den Messdaten nicht zu erkennen.

Für Messungen mit Aktivkohle sind für die Endwerte der Steifigkeit andere Beobachtungen als bei den Zeolithen zu machen. Die Steifigkeit für kleine und große Frequenzen wird vom Modell unterschätzt. Wie bei den Zeolithen stimmen Übergangsfrequenz und Verlauf von Messung und Modell nicht überein.

Es stellt sich die Frage, woran der zu geringe Wert der Steifigkeit und die zu kleine Übergangsfrequenz im Modell liegt. Der Unterschied zwischen Modell und Messung kann nach Berücksichtigung von Messunsicherheit nur an einem vernachlässigten Teil der Realität bei der Modellbildung liegen¹.

Zu Beginn dieses Abschnitts wurde die Adsorptionskinetik vernachlässigt und angenommen, dass die Adsorbentien im thermischen Gleichgewicht mit dem umgebenden Gas stehen. Diese Annahmen werden zunächst überprüft. In Kapitel 4 wurde gezeigt, dass jeder dieser beiden Transportwiderstände einen Anstieg in der Steifigkeit zur Folge hat, sofern sich die charakteristische Zeit des Effekts genügend von der anderer Effekte unterscheidet. Da in den Messdaten nur ein Anstieg in der Steifigkeit beobachtet wird, kommt nur eine Überlagerung zweier Effekte in Frage.

Sind die thermischen Relaxationszeiten des Gases nach außen als auch zu den Adsorbentien gleich, also $\mu = 1$, ergibt das Modell bei hohen Frequenzen $k^+ \approx \gamma$, vgl. Abb. 6.3. Die Effekte der eingebrachten Adsorbentien entfallen im adiabaten Betriebsbereich und es ergibt sich, anders als in den Messdaten, die Druckantwort eines reinen Gases.

Die Parametrierung der Kinetik der Adsorption wurde bereits in Kapitel 4 diskutiert und mit Literaturdaten geschlussfolgert, dass für diese Arbeit

¹ PELZ, „Introduction“, ([60], 2021)

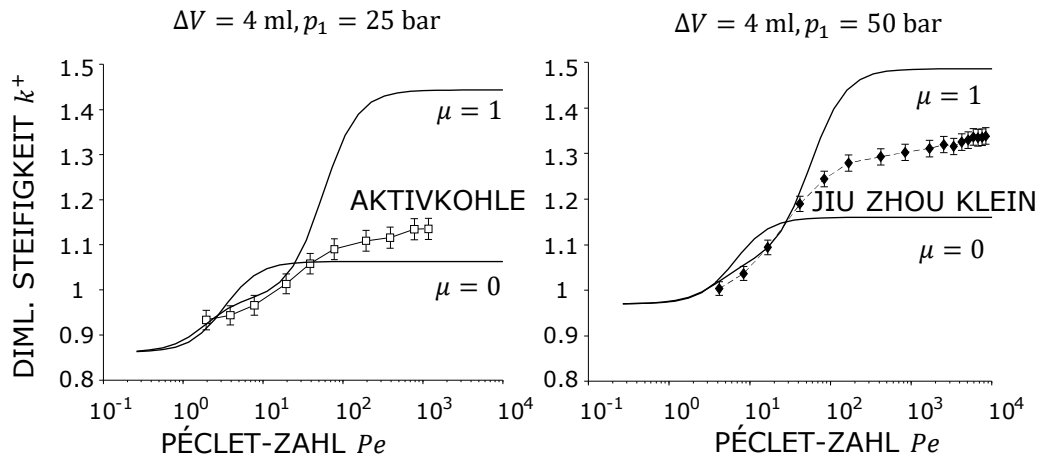


Abbildung 6.3 – Validierung des Modells für Aktivkohle (links) und Zeolithe des Herstellers Jiu Zhou (rechts) für verschiedene Werte des Relaxationszeitverhältnisses μ . Bei $\mu = 1$ ist die thermische Relaxationszeit des Gasvolumens zu den Adsorbentien und nach außen gleich. Bei $\mu = 0$ sind die Adsorbentien im thermischen Gleichgewicht mit dem Gas.

$\delta \rightarrow \infty$ gilt. Wird trotzdem das Verhältnis von Zeitkonstante der Kinetik und Übergangsfrequenz des Hydrospeichers δ variiert, ergibt sich Abb. 6.4. Sichtbar ist, dass δ für den gegebenen Parameterbereich nur einen Einfluss im isothermen Betriebsbereich des Speichers zeigt. Die Erklärung findet man, wenn man die Parameter des Speichers ($E_A^+ = 3.3$, $H^+ = 0.1$, $C^+ = 4.1$) in Abb. 4.5 sucht. In diesem Parameterbereich hat lediglich die Wärmekapazität einen Einfluss auf die Steifigkeit des Modells bei hohen Frequenzen.

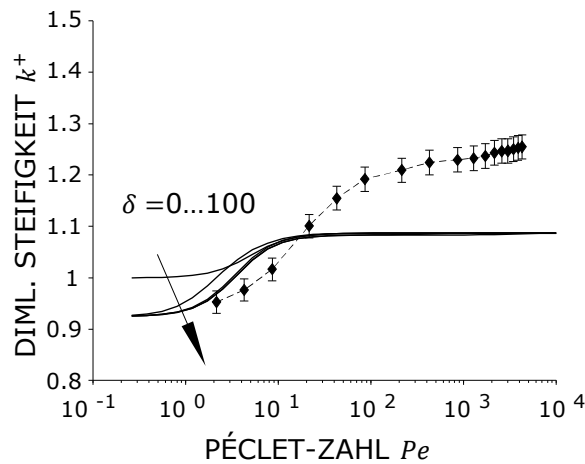


Abbildung 6.4 – Variation von δ für Zeolithe von Jiu Zhou bei 25 bar und Vergleich mit Messung.

Man könnte dem Modell an dieser Stelle Glauben schenken und die Wärmekapazität so lange verringern, bis Steifigkeit von Modell und Messdaten für Aktivkohle und Zeolithe im Endwert bei großen Frequenzen übereinstimmen. Mehrere Widersprüche blieben dann jedoch unberücksichtigt.

Erstens zeigen Leermessung und Messung mit Adsorbentien, anders als das Modell vorhersagt, keine signifikante Verschiebung der Übergangsfrequenz. Zweitens ist der Übergang vom isothermen zum adiabaten Bereich in allen Messungen weniger steil als im Modell. Die Ursache für die Unterschätzung der Steifigkeit und der unveränderten Relaxationszeit für Messungen mit Adsorbentien ist in einer anderen bei der Modellierung getroffenen Vereinfachung zu suchen. Der folgende Abschnitt widmet sich der bei der Modellierung getroffenen Annahme ortsunabhängiger Zustandsgrößen.

6.2 Einfluss von Temperaturgrenzschichten

Um das Modell mathematisch handhabbar zu machen, wurde in Kapitel 4 die Annahme ortsunabhängiger Zustandsgrößen gemacht. Der Wärmeübergang wurde mit einem Ansatz nach Newton und gemittelten Temperaturen abge-

bildet. Zahlreiche Autoren zeigen theoretisch^{1,2,3,4} und experimentell^{5,6,7,8,4}, dass in harmonisch angeregten Gasvolumina der Wärmeübergang an der Grenzfläche zwischen Gas und Festkörper durch die Ausbildung von transienten Temperaturgrenzschichten im Gas dominiert wird⁹. Wärmeleitung, Temperaturerhöhung durch Kompression und Konvektion treten simultan auf und führen zu frequenzabhängigen und zeitlich abhängigen Temperaturgrenzschichten. Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über den Einfluss von Temperaturgrenzschichten auf das dynamische Verhalten harmonisch angeregter Gasvolumina gegeben.

Die Wand des Gasvolumens ist für technische Anwendungen nahezu isotherm⁴. In Wandnähe wird mit steigender Frequenz ein immer kleinerer Teil des Gasvolumens von der konstanten Wandtemperatur T_w beeinflusst und die Grenzschichtdicke wird mit der Frequenz kleiner. Die Temperaturamplitude im Gas außerhalb der Grenzschicht und damit die räumlich gemittelte Amplitude der Gastemperatur steigt¹.

Diese Zusammenhänge führen zu einem Effekt, der aus der Theorie für stationären Wärmeübergang nicht sofort ersichtlich ist: Der tatsächliche Wärmestrom an der Wand und die räumlich gemittelte Gastemperatur \bar{T} ändern ihre Phasenbeziehung zueinander. Daraus folgt, dass der lokale, tatsächliche Wärmestrom in die Wand und der Wärmestrom, der mit dem Ansatz von Newton für die gemittelte Gastemperatur bestimmt wird, unterschiedliche zeitliche Verläufe zeigen¹.

Dieser Gedanke wird in Abb. 6.5 mit Ergebnissen von Pelz und Buttenbender³ veranschaulicht. Die obere bewegte Wand hat die konstante Umgebungstemperatur T_w , die untere Wand bei $z = 0$ ist adiabat. Zunächst besitzt das Gas sein größtes Volumen (durchgezogene Linie). Das Temperaturprofil der

¹ PFRIEM, „Der periodische Wärmeübergang bei kleinen Druckschwankungen“, ([62], 1940)

² PLESSET UND PROSPERETTI, „Bubble Dynamics and Cavitation“, ([63], 1977)

³ PELZ UND BUTTENBENDER, „The dynamic stiffness of an air-spring“, ([59], 2004)

⁴ LEKIĆ, „Fluid flow and heat transfer in a helium gas spring: Computational fluid dynamics and experiments“, ([46], 2011)

⁵ ANNAND UND PINFOLD, „Heat Transfer in the Cylinder of a Motored Reciprocating Engine“, ([2], 1980)

⁶ LAWTON, „Effect of Compression and Expansion on Instantaneous Heat Transfer in Reciprocating Internal Combustion Engines“, ([45], 1987)

⁷ KORNHAUSER, „Gas-Wall Heat Transfer During Compression and Expansion“, ([42], 1989)

⁸ KORNHAUSER UND SMITH, „Application of a Complex Nusselt Number to Heat Transfer During Compression and Expansion“, ([41], 1994)

⁹ Hinweise zu einigen Literaturstellen kamen von Benedict Depp.

¹ Die Idee zur Abbildung stammt von Benedict Depp. Hinweise zur einfacheren Darstellung des Sachverhaltes kamen von Manuel Rexer.

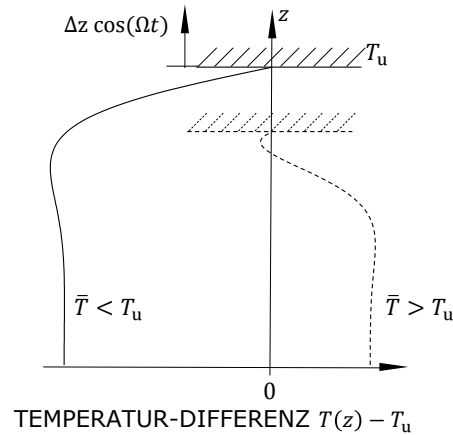


Abbildung 6.5 – Entstehen von transienten Temperaturgrenzschichten. Die Abbildung stammt aus [30]¹.

Temperaturdifferenz $\Delta T_{\text{lokal}} = T(z) - T_u$ ist wie gezeigt. Die Temperatur $T(z)$ der Fluidelemente in der Nähe der Wand wird stark von der Wandtemperatur T_u beeinflusst. Der lokale Temperaturgradient an der Wand führt zu einem lokalen Wärmestrom \dot{Q}_{lokal} in das Gasvolumen, wobei Wärme von der wärmeren Wand auf das kühlere Fluid übertragen wird. Die Mittelung von $T(z)$ über den Querschnitt ergibt $\bar{T} < T_u$. Das ist konsistent mit dem Ansatz nach Newton für das gemittelte Gasvolumen.

Bei der Kompression verrichtet die bewegende Wand Arbeit am Gas, wodurch sich der Druck über den gesamten Querschnitt erhöht. Die Temperatur steigt im Allgemeinen an. Allerdings ändert sich die Temperatur des Gases in der Nähe der Wand nicht so schnell wie weiter entfernt von der Wand. Zu einem späteren Zeitpunkt des Kompressionszyklus (gestrichelt) ist $\bar{T} > T_u$, wobei der Temperaturgradient ∇T in der wandnahen Zone immer noch auf einen Wärmefluss von der lokal wärmeren Wand hinweist. Insgesamt besteht also eine Phasendifferenz zwischen tatsächlichem Wärmestrom und globaler Temperaturdifferenz. Der Ansatz nach Newton und der lokale Wärmestrom liefern für diesen Zeitpunkt unterschiedliche Werte.

Hartig et al. zeigen durch Auswertung von Messdaten für Hydrospeicher ohne Adsorbentien, dass Temperaturgrenzschichten in Hydrospeichern auftreten und das Übertragungsverhalten beeinflussen². Besonders der Übergang von isothermem Verhalten bei niedrigen Frequenzen zum Verhalten bei hohen Frequenzen verläuft anders als in Gl. 2.14. In Abb. 6.6 ist Gl. 2.14 und das Modell

² HARTIG U. A., *Effects of Unsteady Heat Transfer on Behaviour of Commercial Hydro-Pneumatic Accumulators*, ([30], 2020)

von Pelz und Buttenbender¹, das die Entstehung von Grenzschichten in einem harmonisch angeregten Gasvolumen berücksichtigt, aufgetragen. Für das Modell mit Grenzschichten ist der auf das isentrope Verhalten zurückzuführende sanftere Übergang von $k^+ = 1$ nach $k^+ = 1.4$ zu erkennen.

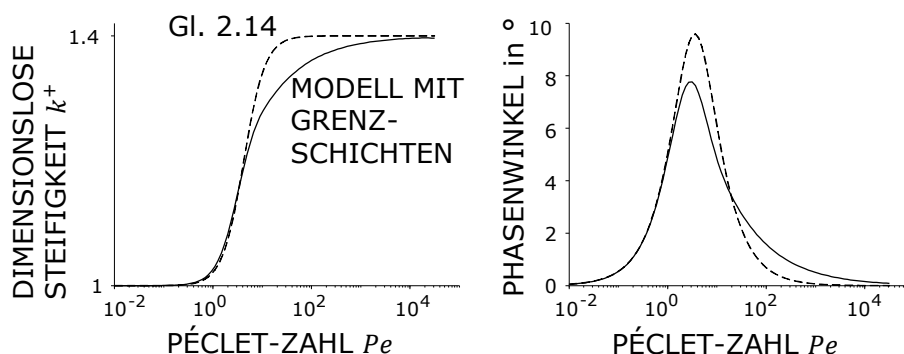


Abbildung 6.6 – Übertragungsfunktion nach Gl. 2.14 im Vergleich mit einem Modell unter Berücksichtigung von Grenzschichten aus [59].

Das Auftreten instationärer Temperaturgrenzschichten ist aus zwei Gründen relevant für Hydrospeicher mit Adsorbentien: Erstens sind, anders als im Modell, die freiwerdende Adsorptionswärme und der Einfluss der Adsorbentien durch Isothermisierung nicht für das ganze Gasvolumen gegeben, sondern beschränken sich mit zunehmender Frequenz auf einen immer kleiner werdenden Bereich um das Korn. Zweitens wird, anders als beim Wärmeübergang nach Newton, das Gasvolumen für hohe Frequenzen nicht adiabat (vgl. $\Omega \rightarrow \infty$ in Gl. 2.13). Stattdessen wird Wärme periodisch in Wand- und Adsorbentien transportiert². Die Zustandsänderung ist für hohe Frequenzen lediglich isentrop. Beide Effekte könnten die Abweichung zwischen Modell und Messung erklären. Im Folgenden wird das Modell von Pelz und Buttenbender um Adsorbentien erweitert.

6.3 Modell unter Berücksichtigung von Grenzschichten

Um die Auswirkungen von Grenzschichten im Gas auf die vorhergesagte Steifigkeit zu untersuchen, wird im Folgenden auf der Basis des eindimen-

¹ PELZ UND BUTTENBENDER, „The dynamic stiffness of an air-spring“, ([59], 2004)

² Nach Pfriedm [62] gilt dies sogar für unendlich große Anregungsfrequenz.

sionalen Modells von Pelz und Buttenbender¹ für eine harmonisch bewegte Wand in einem Gasvolumen, ein Modell für Hydrospeicher mit Adsorbentien hergeleitet und mit den Messdaten verglichen. Kontinuitätsgleichung und Energiegleichung nehmen für das Gas aufgrund der Ortsabhängigkeit eine andere Form an, als im gewöhnlichen Differentialgleichungssystem 4.1. Partielle Ableitungen nach Ort und Zeit treten auf und aufgrund der bewegten Membran muss auch der Impulssatz berücksichtigt werden.

Wegen der komplizierten Geometrie durch Schüttung kugelförmiger Adsorbentienpartikel und einer sich in mehr als einer Raumrichtung bewegenden Membran im Hydrospeicher müssen zur Beschreibung des Problems Vereinfachungen getroffen werden.

Das Gasvolumen in Abb. 6.7 wird daher betrachtet. Die obere Wand bewegt sich harmonisch um die Ausgangslage h_1 während die untere Wand vollständig aus Adsorbentien besteht. Bei Pelz und Buttenbender ist die untere Wand adiabatisch und nicht permeabel. Das Modell lässt sich entweder als Näherung für einen Speicher, in dem durch die Massenkraft der Schwere die Adsorbentien in einer Schüttung mit Abstand zur Wand liegen, oder als Näherung des Verhaltens in direkter Umgebung eines Adsorbentienkorns verstehen. Temperatur und Beladung der Adsorbentien sind ortsunabhängig, da nur der Einfluss von Temperaturgrenzschichten im Gas auf die Steifigkeit betrachtet werden soll. Zur Ermittlung der dimensionslosen Steifigkeit interessiert der Druck am Ort $z = h$.

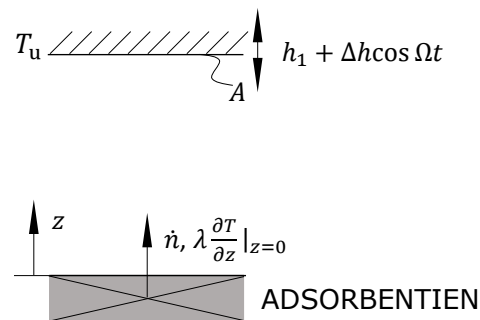


Abbildung 6.7 – betrachtetes Gasvolumen

An den Rändern $z = 0$ und $z = h$ sollen folgende Randbedingungen für das

¹ PELZ UND BUTTENBENDER, „The dynamic stiffness of an air-spring“, ([59], 2004)

Geschwindigkeitsprofil u und Temperaturprofil T im Gasvolumen gelten:

$$\begin{aligned}
 z = 0 : & & -\rho u A &= M \frac{\partial n}{\partial t}, \\
 z = h : & & u &= -\Delta h \Omega \sin \Omega t, \\
 z = 0 : & & c_s m_s \frac{\partial T}{\partial t} &= -h_{\text{ads}} \frac{\partial n}{\partial t} + \lambda \frac{\partial T}{\partial z} A, \\
 z = h : & & T &= T_u
 \end{aligned} \tag{6.1}$$

Das Gasvolumen ist an der unteren Wand $z = 0$ an das Adsorbens gekoppelt. Der Massenstrom $-\rho u A$ zur Wand wird adsorbiert und die isostere Wärme der Adsorption $-h_{\text{ads}}$ wird frei. Die Adsorptionswärme geht in die Energiegleichung des Adsorbens ein und erhöht die innere Energie der Adsorbentien und geht als Wärmestrom $\lambda \partial T / \partial z$ in das Gas. Für das Adsorptionsgleichgewicht wird Gl. 4.2 verwendet.

Zur Bestimmung des Drucks an $z = h$ müssen nach Pelz und Buttenbender¹ die Gleichungen für Massenerhaltung, Energieerhaltung und Impulssatz im Gasvolumen zusammen mit einer Zustandsgleichung für das Gas gelöst werden. Kontinuitätsgleichung, z-Komponente der Navier-Stokes-Gleichung² sowie Energiegleichung lauten

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho u}{\partial z} &= 0, \\
 \rho \frac{\partial u}{\partial t} + \rho u \frac{\partial u}{\partial z} &= -\frac{\partial p}{\partial z} + \hat{\eta} \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}, \\
 c_v \rho \frac{\partial T}{\partial t} + c_v \rho u \frac{\partial T}{\partial z} - \frac{p}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial t} - \frac{p u}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial z} &= \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}, \\
 p &= \rho R T.
 \end{aligned} \tag{6.2}$$

Der Vollständigkeit halber ist die Zustandsgleichung für thermisch ideales Gas auch angegeben. Die Viskosität $\hat{\eta}$ beinhaltet im Allgemeinen die Scher-
viskosität η und die Druckzähigkeit η_D

$$\hat{\eta} = \frac{4}{3}\eta + \eta_D \tag{6.3}$$

wobei im Folgenden von der Stokeschen Hypothese, also $\eta_D = 0$ Gebrauch gemacht werden soll². Im Weiteren wird das Gleichungssystem 6.1 und 6.2

¹ PELZ UND BUTTENBENDER, „The dynamic stiffness of an air-spring“, ([59], 2004)

² SPURK, *Fluid mechanics*, ([77], 1997)

entdimensioniert und zu einem Eigenwertproblem, zur Bestimmung der dimensionslosen Steifigkeit k^+ , vereinfacht. Es tauchen in der Lösung wieder die dimensionslosen Parameter C^+ , E_A^+ und H^+ auf.

Das Gleichungssystem 6.2 wird nach Pelz und Buttenbender¹ zunächst mit

$$\begin{aligned} u(z, t) &= \tilde{u}(z, t), \\ T(z, t) &= T_1 + \tilde{T}(z, t), \\ \varrho(z, t) &= \varrho_1 + \tilde{\varrho}(z, t), \\ p(z, t) &= p_1 + \tilde{p}(z, t) \end{aligned}$$

um einen Arbeitspunkt linearisiert. Da keine Randbedingungen für Dichte und Druck gegeben sind, werden diese aus dem Gleichungssystem eliminiert. Es ergibt sich für Impulssatz und Energiegleichung

$$\begin{aligned} \varrho_1 \frac{\partial^2 \tilde{u}}{\partial t^2} &= p_1 \frac{\partial^2 \tilde{u}}{\partial z^2} - \varrho_1 R \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial \tilde{T}}{\partial t} \right) + \hat{\eta} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \left(\frac{\partial \tilde{u}}{\partial t} \right) \\ c_v \varrho_1 \frac{\partial \tilde{T}}{\partial t} + p_1 \frac{\partial \tilde{u}}{\partial z} &= \lambda \frac{\partial^2 \tilde{T}}{\partial z^2}. \end{aligned} \quad (6.4)$$

Mit dem Ansatz

$$\tilde{u}(z, t) = i\Delta h\Omega \exp i\Omega t \hat{u}^+(z^+) \quad (6.5)$$

$$\tilde{T}(z, t) = T_1 \exp i\Omega t \hat{T}^+(z^+) \quad (6.6)$$

wobei \hat{u}^+ und \hat{T}^+ die dimensionslose, komplexe Geschwindigkeits- und Temperaturamplitude sind, kann das Gleichungssystem 6.4 entdimensioniert und Orts- und Zeitverhalten separiert werden¹. Es folgen die ODEs

$$\begin{aligned} h^+(\kappa^2 + i\gamma Pe \hat{P}r) \frac{d^2 \hat{u}^+}{d(z^+)^2} + \gamma Pe^2 h^+ \hat{u}^+ - \kappa^2 \frac{d\hat{T}^+}{dz^+} &= 0, \\ \gamma \frac{d^2 \hat{T}^+}{d(z^+)^2} - iPe \hat{T}^+ - i(\gamma - 1) Pe h^+ \frac{d\hat{u}^+}{dz^+} &= 0. \end{aligned} \quad (6.7)$$

Dabei ist $z^+ = z/h_1$ die dimensionslose Koordinate, Pe die bereits bekannte Péclet-Zahl und γ der Isentropenexponent. Pe wird mit $V_1 - V_s = Ah_1$ gebildet. Zudem erscheinen noch¹ der dimensionslose Plattenabstand

$$\kappa = \frac{\sqrt{\gamma RT_1} h_1}{\lambda / \varrho_1 c_p} \quad (6.8)$$

¹ PELZ UND BUTTENBENDER, „The dynamic stiffness of an air-spring“, ([59], 2004)

und die dimensionslose Amplitude der Platte

$$h^+ = \Delta h / h_1 \quad (6.9)$$

sowie die Prandtl-Zahl

$$\hat{P}r = \frac{\hat{\eta}}{\lambda/c_p} = \frac{4}{3} \frac{4\gamma}{9\gamma - 5}. \quad (6.10)$$

Bislang wurde nur das Gleichungssystem 6.2 betrachtet. Natürlich müssen auch die Randbedingungen 6.1 um Zustand 1 linearisiert werden und es folgt

$$\begin{aligned} z = 0 : & \quad -\varrho_1 \tilde{u} A = M \frac{\partial \tilde{n}}{\partial t}, \\ z = h_1 : & \quad \tilde{u} = -\Delta h \Omega \sin \Omega t, \\ z = 0 : & \quad c_s m_s \frac{\partial \tilde{T}}{\partial t} = -h_{\text{ads}} \frac{\partial \tilde{n}}{\partial t} + \lambda \frac{\partial \tilde{T}}{\partial z} A, \\ z = h_1 : & \quad \tilde{T} = 0. \end{aligned} \quad (6.11)$$

Nur Geschwindigkeit, Temperatur und Stoffmengenänderung tauchen als Veränderliche auf. Entdimensioniert man $\partial \tilde{n} / \partial t$ mit

$$\tilde{n}^+ = \frac{M}{\varrho_1 h_1 A} \tilde{n} \quad (6.12)$$

kann das linearisierte Adsorptionsgleichgewicht (vgl. Gl. 4.16)

$$\frac{\partial \tilde{n}^+}{\partial t^+} = H^+ \left(\frac{\partial \tilde{q}^+}{\partial t^+} + \frac{\partial \tilde{T}^+}{\partial t^+} \right) - H^+ \frac{E_A^+}{\gamma - 1} \frac{\partial \tilde{T}^+}{\partial t^+} \quad (6.13)$$

$$= H^+ \left(-h^+ \frac{\partial \tilde{u}^+}{\partial z^+} + \frac{\partial \tilde{T}^+}{\partial t^+} \right) - H^+ \frac{E_A^+}{\gamma - 1} \frac{\partial \tilde{T}^+}{\partial t^+} \quad (6.14)$$

eingesetzt werden, wobei von der entdimensionierten Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial \tilde{q}^+}{\partial t^+} = -h^+ i \exp i \Omega t \frac{\partial \hat{u}^+}{\partial z^+} = -h^+ \frac{\partial \tilde{u}^+}{\partial z^+} \quad (6.15)$$

Gebrauch gemacht wurde.

Es ergibt sich für die entdimensionierten und vom Zeitverhalten separierten Randbedingungen

$$\begin{aligned} -h^+ \hat{u}^+(0) &= \hat{n}^+, \\ \hat{u}^+(1) &= 1, \\ C^+ \hat{T}^+(0) &= E_A^+ \hat{n}^+ + \frac{\gamma}{iPe} \left(\frac{d\hat{T}^+}{dz^+} \right)_0, \\ \hat{T}^+(1) &= 0, \end{aligned} \quad (6.16)$$

mit

$$\hat{n}^+ = H^+ \left[\hat{T}^+(0) - h^+ \left(\frac{d\hat{u}^+}{dz^+} \right)_0 - \frac{E_A^+}{\gamma - 1} \hat{T}^+(0) \right], \quad (6.17)$$

wobei wieder die aus Kapitel 4 bekannten dimensionslosen Größen C^+ und E_A^+ erscheinen. C^+ wird mit $V_1 - V_s = Ah_1$ gebildet.

Gleichungen 6.7 und 6.16 können nun mit einem Exponentialansatz auf ein Eigenwertproblem zurückgeführt werden und algebraisch unter Berücksichtigung der Randbedingungen gelöst werden¹.

Die dimensionslose Steifigkeit k^+ ergibt sich nach Pelz und Buttenbender¹ aus

$$k^+ = \left| \frac{\hat{p}^+}{h^+} \right| = \left| - \left(\frac{d\hat{u}^+}{dz^+} \right)_1 \right| \quad (6.18)$$

mit der Druckamplitude

$$\hat{p}^+ = \hat{T}^+ - h^+ \frac{d\hat{u}^+}{dz^+}. \quad (6.19)$$

Vergleicht man die Steifigkeit dieses 1D-Modells mit der des 0D-Modells Gl. 4.21 aus Kapitel 4, erhält man Abbildung 6.8. Die dimensionslose Steifigkeit

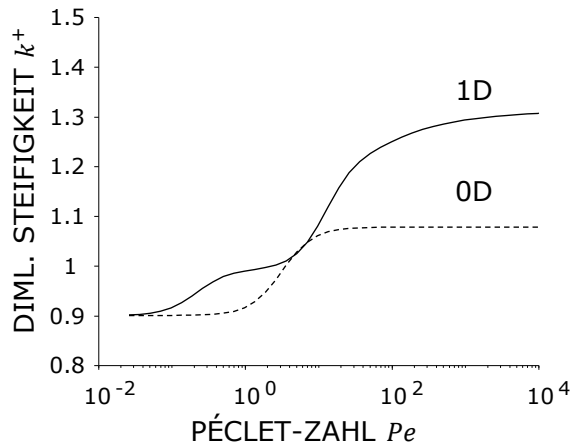


Abbildung 6.8 – Steifigkeit für das Modell Gl. 4.21 aus Kapitel 4 (0D) und das (1D) Modell.

k^+ ist für 1D und 0D-Modell bei sonst gleicher Parametrierung für $Pe \rightarrow 0$ gleich. Für $Pe \rightarrow \infty$ ist die Steifigkeit des 1D-Modells größer als die des 0D-Modells. Der Übergang des 1D-Modells von isothermer zu isentroper Zustandsänderung ist weniger steil als im 0D-Modell. Für das 1D-Modell

¹ PELZ UND BUTTENBENDER, „The dynamic stiffness of an air-spring“, ([59], 2004)

zeigt sich ein weiterer Anstieg der Steifigkeit zwischen $Pe = 0.1$ und $Pe = 1$. Dieser lässt sich bei Betrachtung der Temperaturverläufe im Modell erklären. In Abb. 6.9 sind die Temperaturamplituden für das Modell von Pelz und Buttenbender sowie das mit den Randbedingungen Gl. 6.1 erweiterte Modell für verschiedene Pe -Zahlen aufgetragen. Klar erkennbar ist die Ausbildung von Temperaturgrenzschichten an den Wänden. Die Temperaturamplitude für das Modell mit Adsorbentien bei $z^+ = 1$ ist für hohe Pe -Zahlen geringer, als die Temperaturamplitude für das Modell ohne Adsorbentien. Dies führt zu einer geringeren Steifigkeit k^+ für das Modell mit Adsorbentien. An der Wand mit Adsorbentien steigt die Temperaturamplitude zunächst mit Pe und verharret mit $Pe \rightarrow \infty$ dort. Der Anstieg der Temperaturamplitude trifft genau mit dem Anstieg der Steifigkeit bei $Pe = 0.1$ zu $Pe = 1$ in Abb. 6.8 zusammen.

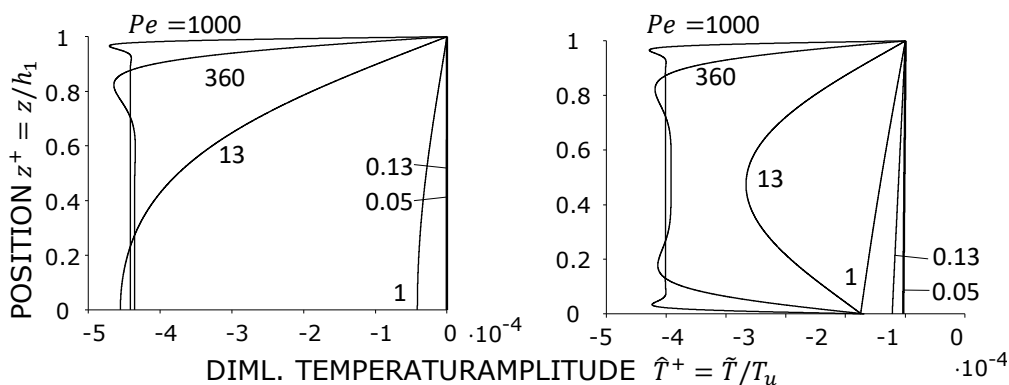


Abbildung 6.9 – Temperaturamplituden für das Modell von Pelz und Buttenbender (links) sowie das mit den Randbedingungen Gl. 6.1 erweiterte Modell (rechts).

Stellt man wie in Abb. 6.2 die sich aus dem Randwertproblem ergebende dimensionslose Steifigkeit über der Péclet-Zahl dar und trägt die Messergebnisse ein, ergibt sich Abb. 6.10.

Betrachtet man zunächst das Modell für leeren Speicher und Speicher mit Adsorbentien, fällt eine leichte Verschiebung der Übergangsfrequenz auf, jedoch umgekehrt als beim 0D-Modell. Das 1D-Modell mit Adsorbentien zeigt zudem eine Steifigkeitsreduktion gegenüber dem 1D-Modell ohne Adsorbentien.

Wird die Modellkurve für den leeren Speicher mit den Messdaten ohne Feststoff verglichen, so fällt auf, dass die beiden Kurven gegeneinander verschoben sind. Dies liegt daran, dass der Wärmeübergang im 1D-Modell durch die Grenzschichten abgebildet wird und nicht wie im 0D-Modell aus Kapitel 4 als Parameter gefittet wird. Wie Pelz und Buttenbender zeigen, kann man durch

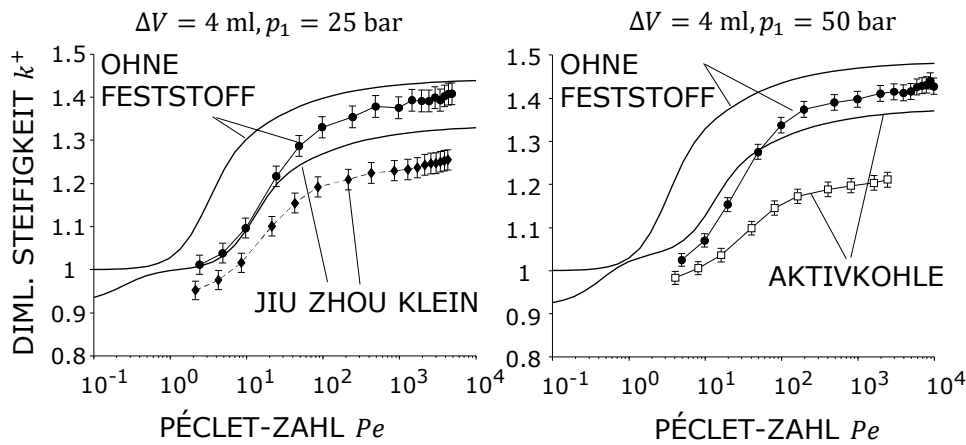


Abbildung 6.10 – Validierung des 1D-Modells von Pelz und Buttenbender [59] erweitert mit Gl. 6.1 für die Messungen mit und ohne Adsorbentien

Vergleich der Lösung von Gl. 6.2 mit Gl. 2.14 eine Nusselt-Zahl bestimmen¹. Sie erhalten $Nu = 3$. Dieser Wert unterscheidet sich deutlich von dem in dieser Arbeit gefundenen $Nu \approx 18$. Das liegt an der teilweise in der Realität stattfindenden Durchmischung von Grenzschichten, vgl. Lekić² und Hartig et al.³. An den Umkehrpunkten von Kompression zu Expansion lösen sich die Grenzschichten teilweise von den Wänden und Wirbel bilden sich aus². Durchmischung durch Wirbel findet in einem 1D-Modell nicht statt. Vergleicht man Messung und Modell für Zeolithe und Aktivkohle, so stimmt lediglich die Form der Kurve überein. Für den isentropen Betriebsbereich überschätzt das 1D-Modell die Steifigkeit. Im Gegensatz dazu ist beim 0D-Modell aus Kapitel 4 für Hydrospeicher mit Adsorbentien eine Unterschätzung der gemessenen Steifigkeit im isentropen Betriebsbereich zu sehen. Ähnlich verhält es sich bei der Verschiebung der Übergangsfrequenz des Modells mit Adsorption im Vergleich zum Referenzmodell: Beim 0D-Modell ist eine Verschiebung der Übergangsfrequenz zu kleineren Frequenzen zu beobachten, beim 1D-Modell eine Verschiebung zu höheren Frequenzen. Aufgrund der oben diskutierten, im 1D-Modell fehlenden Durchmischung der laminaren Temperatur-Grenzschichten, stellen das 0D-Modell aus Kap. 4 und das 1D-Modell aus diesem Kapitel Grenzfälle des tatsächlich auftretenden Verhaltens dar. In der Realität wird es zur Ausbildung von ausgeprägten

¹ Diese Nusseltzahl ist nach den oben gemachten Betrachtungen nur für $Pe \rightarrow 0$ gültig.

² LEKIĆ, „Fluid flow and heat transfer in a helium gas spring: Computational fluid dynamics and experiments“, ([46], 2011)

³ HARTIG U. A., *Effects of Unsteady Heat Transfer on Behaviour of Commercial Hydro-Pneumatic Accumulators*, ([30], 2020)

Temperaturgrenzschichten kommen, die sich jedoch durch das Entstehen von Wirbeln an den Umkehrpunkten der Membran teilweise wieder durchmischen werden.

Um für gegebene Parameter C^+ , E_A^+ und H^+ die obere Grenze der dimensionslosen Steifigkeit abschätzen zu können, kann Abb. 4.5 auch für das 1D-Modell erstellt werden, vgl. Abb. 6.11. Für E_A^+ und H^+ ändert sich kaum etwas. E_A^+ und C^+ stehen jedoch in einem anderen Verhältnis als bisher zueinander. E_A^+ hat für jeden Wert von C^+ einen Einfluss auf die Steifigkeit.

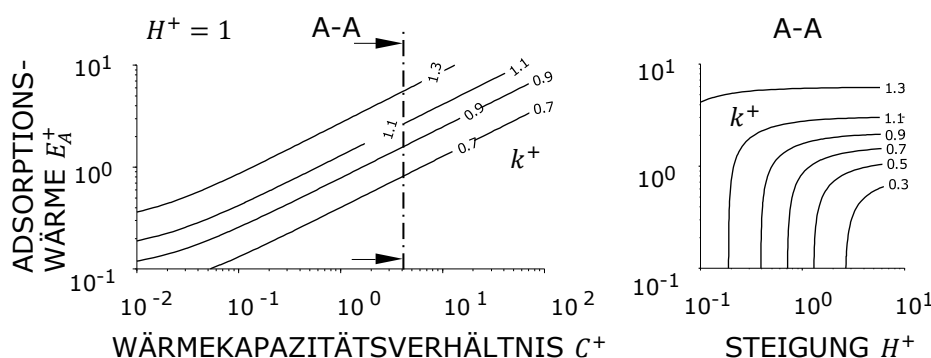


Abbildung 6.11 – Parameterstudie für das 1D-Modell analog zu Abb. 4.5. Scharparameter ist die dimensionslose Steifigkeit k^+ .

6.4 Fazit zur Diskussion

Das Modell aus Kapitel 4 wurde mit den Messdaten aus Kapitel 5 verglichen. Für Frequenzen $\rightarrow 0$ zeigt sich für Zeolithe eine gute Übereinstimmung der dimensionslosen Steifigkeit von Modell und Experiment. Für Frequenzen $\rightarrow \infty$ unterschätzt das Modell für Zeolithe und Aktivkohle die Steifigkeit. Unstimmigkeiten ergeben sich auch für den Übergang zwischen diesen beiden Extremwerten. Abweichungen zwischen Modell und Messung müssen an Annahmen des Modells liegen. Eine starke Annahme in Kapitel 4 war die Ortsunabhängigkeit der Zustandsgrößen (0D-Modell).

Um den Einfluss von Grenzschichten im Gas abzuschätzen, wurde auf Basis einer Literaturrecherche zum Wärmeübergang in periodisch angeregten Gasvolumen, ein Modell um Adsorbentien erweitert. Dieses zweite Modell berücksichtigt die Ausbildung von Temperaturgrenzschichten im Gas in eine Raumdimension (1D-Modell). Für hohe Anregungsfrequenzen tritt in periodisch angeregten Gasvolumen nicht, wie in Kapitel 2 eingeführt, adiabates

Verhalten auf, sondern isentropes. Mit dem Modell kann der qualitative Verlauf der gemessenen Steifigkeit erklärt werden. Da in der Realität allerdings eine Mischung der Temperaturgrenzschicht auftritt, überschätzt das Modell die Steifigkeit.

Mit dem 1D-Modell und dem 0D-Modell aus Kapitel 4 liegen nun zwei Modelle vor, die die Extremfälle *vollständige Durchmischung des Gases* und *Grenzschichten ohne Durchmischung* beschreiben. Der Wert für die dimensionslose Steifigkeit von Hydrospeichern mit Adsorbentien für hohe Frequenzen muss zwischen diesen beiden Extremfällen liegen. Die dimensionslosen Größen E_A^+ , C^+ und H^+ beeinflussen in beiden Fällen die dimensionslose Steifigkeit und sind daher zur Beschreibung des System geeignet.

Beide Modelle ließen sich in einem Modell, das mindestens zwei Raumrichtungen berücksichtigt, zusammenbringen. Die resultierenden partiellen Differentialgleichungen müssten dann numerisch mit einer Orts- und Zeitdiskretisierung gelöst werden.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

7.1 Zusammenfassung

Hydrospeicher werden in mobilen Anwendungen in hydro-pneumatischen Federungen eingesetzt. Der Speicher ist ein Druckbehälter mit komprimiertem Gas, an dem das Hydrauliksystem zyklisch Arbeit verrichten kann. Das Gas dient als Feder.

Am Institut für Fluidsystemtechnik entstand 2017 die Idee durch Adsorption, also druckabhängige Anlagerung von Molekülen an ein hochporöses Material wie Aktivkohle, die Druckantwort von Hydrospeichern auf Volumenänderung zu reduzieren. Hydrospeicher könnten bei gleicher Schwingungsisolation des Federbeins kleiner und leichter gebaut werden, was zu günstigeren Bauteilen mit geringerem Bauraumbedarf führen würde. Dem Effekt der Adsorption wirkt allerdings die bei Adsorption freiwerdende Wärme entgegen.

Zu Beginn der Arbeit wurden daher zwei einander bedingende Forschungsfragen aufgestellt:

- (i) *Wie groß ist das Potential zur Bauraumreduktion durch Adsorbentien in Hydrospeichern?*
- (ii) *Wie lassen sich Hydrospeicher mit Adsorbentien adäquat modellieren?*

Zur Beantwortung der ersten Frage wurde die dimensionslose Nettosteifigkeit des Hydrospeichers als Maßstab für Bauraumreduktion in Schwingungsanwendungen eingeführt. Je niedriger die Nettosteifigkeit, desto größer das Potential zur Bauraumreduktion. Die Steifigkeit konventioneller Hydrospeicher zeigt im Frequenzverlauf zwei Bereiche. Die Zustandsänderung im Hydrospeicher wechselt von isothermer Zustandsänderung bei kleinen Frequenzen zu isentroper Zustandsänderung bei hohen Frequenzen. Interessant für die Praxis ist der isentrope Betriebsbereich.

Die Nettosteifigkeit kann durch Modellierung der dynamischen Druckantwort auf Volumenänderung berechnet werden. Hydrospeicher mit Adsorbentien werden durch eine Vielzahl an Transportprozessen und -widerständen dominiert, die miteinander interagieren. Die Modellunsicherheit durch unzulässige Vereinfachungen ist daher sehr groß. Dies wird an der Modellhistorie zum Hydrospeicher mit Adsorbentien sichtbar:

Pelz et al.¹ präsentierten 2017 ein Modell basierend auf kontinuumsmechanischen Erhaltungsgleichungen sowie Materialgleichungen für Gas und Adsorption. Für die Adsorption wurde lediglich Druckabhängigkeit angenommen. Das Modell zeigte allerdings eine Erhöhung der Steifigkeit für den in der Praxis relevanten Betriebsbereich, das Gegenteil des gewünschten Effekts. Hartig und Pelz² erweiterten das Modell um die Temperaturabhängigkeit der Adsorption. Für den relevanten Frequenzbereich wurde eine kleine Steifigkeitsreduktion gegenüber konventionellen Hydrospeichern gezeigt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden weitere Transportphänomene identifiziert. Mit einem Modell wurde ihr Einfluss auf den relevanten Betriebsbereich untersucht. Auf Basis des Modells wurden schließlich drei dimensionslose Größen bestimmt, die die Höhe der Nettosteifigkeit im angedachten System erheblich beeinflussen: Dimensionslose Änderung der adsorbierten Stoffmenge mit dem Druck H^+ , dimensionslose Wärme der Adsorption E_A^+ und dimensionslose Wärmekapazität der Adsorbentien C^+ .

Der Einfluss der Parameter zeigt sich qualitativ in den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen. Das Modell unterschätzt für den relevanten Betriebsbereich jedoch die Nettosteifigkeit. Des Weiteren unterscheidet sich der Übergang von isothermer zu isentroper Zustandsänderung zwischen Modell und Messung, was jedoch für die Anwendung weniger relevant ist.

Grund dafür ist die bei der Modellierung gemachte Annahme der Ortsunabhängigkeit der Zustandsgrößen. Das System wird wesentlich durch die Ausbildung dynamischer Temperaturgrenzschichten beeinflusst. Bei hohen Anregungsfrequenzen sind Hydrospeicher, anders als in der Literatur angenommen wird, nicht adiabat sondern lediglich isentrop. Die Beschreibung des Wärmeübergangs zur Umgebung und zu den Adsorbentien mit dem Ansatz von Newton führt zu einem Verhalten, das so nicht in den Messdaten zu erkennen ist.

Ein zweites Modell mit ortsabhängigen Zustandsgrößen wurde aufgestellt und gelöst. Das Modell kann die Verläufe der Messungen qualitativ vorhersagen.

¹ PELZ, GROSS UND SCHÄNZLE, „Hydrospeicher mit Sorbentien – Verhalten, Modellierung und Diskussion“, ([61], 2017)

² HARTIG UND PELZ, „Identification of model uncertainty in the development of adsorption based hydraulic accumulators“, ([31], 2021)

Die Steifigkeit wird wegen in der Realität auftretenden Mischungseffekten durch Wirbelausbildung allerdings überschätzt. Mit beiden Modellen dieser Arbeit liegen Hilfsmittel zur Bestimmung einer unteren und oberen Grenze der Nettosteifigkeit von Hydrospeichern mit Adsorbentien vor.

Der übliche Betriebsdruckbereich hydro-pneumatischer Federungen liegt bei 30 bar bis einigen hundert bar. Die Nettosteifigkeit ist, bedingt durch die Druckabhängigkeit der dimensionslosen Größen, stark druckabhängig und es zeigt sich, dass das größte Potential zur Bauraumreduktion bei niedrigen Drücken im Bereich weniger bar liegt. Für die untere Grenze des üblichen Betriebsdruckbereichs ergeben sich ca. 13 % mögliche Bauraumreduktion. Für die obere Grenze zeigt sich hingegen eine Bauraumvergrößerung.

Hat ein hydropneumatisches Federbein ein Volumen von knapp 1 l und wird bei 30 bar betrieben, so könnte es mit Adsorbentien auf 0.83 l bei ungefähr gleicher Steifigkeit, also gleicher Funktion, verkleinert werden. Für die Eingangs erwähnten Richtlinie 2014/68/EU für Druckgeräte¹ wäre dann das Produkt aus maximalem Druck und Volumen unter 25 bar l. Neben dem eingesparten Bauraum würden Kosten durch die in der Verordnung vorgeschriebenen Entwurfs- und Prüfmethode entfallen.

7.2 Ausblick

Einerseits deuten Messungen und die Modelle aufgrund der Druckabhängigkeit der Adsorption auf ein kleines Potential von Adsorbentien zur Bauraumreduktion in Hydrospeichern hin. Andererseits kann ohne Einschränkung die Modellierung auch für andere Systeme, in denen Gas als Feder wirkt, angewendet werden. Luftfedern werden beispielsweise bei nur wenigen bar betrieben. Für diese Anwendungen zeigen die Modelle eine mögliche Bauraumreduktion von mindestens 20 %. Mit den in dieser Arbeit gefundenen dimensionslosen Größen, kann die Materialauswahl und -entwicklung für solche Anwendungen zukünftig geleitet werden.

Die Untersuchungen in dieser Arbeit unterstreichen den Einfluss von instationären Temperaturgrenzschichten auf die dynamische Druckantwort von Gasen. Bei der Entwicklung von Hydrospeichern und Luftfedern sollten zukünftig immer das orts- und zeitabhängige Temperaturfeld berücksichtigt werden.

Ganz allgemein hat diese Arbeit auch gezeigt, dass bei Neuentwicklungen von Produkten mit zahlreichen gekoppelten Wärme- und Stofftransportpro-

¹ EUROPÄISCHES PARLAMENT UND RAT DER EUROPÄISCHEN UNION, *RICHTLINIE 2014/68/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 15. Mai 2014 zur Harmonisierung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über die Bereitstellung von Druckgeräten auf dem Markt*, ([25], 2014)

zessen, Modellierung und Versuch Hand in Hand gehen müssen. Um das zu entwickelnde System zu verstehen, das Potential einer Idee abzuschätzen und die Entwicklungsrichtung vorzugeben, braucht der Mensch kausale Modelle. Bedingt durch die Natur des Menschen sind kausale Modelle gegenüber dem tatsächlichen Zusammenhang allerdings immer reduziert. Messungen dienen daher als Korrektiv menschlichen Wissens.

Literatur

- [1] U. Akgün und A. Mersmann. „Prediction of single component adsorption isotherms on microporous adsorbents“. In: *Adsorption* 14.2-3 (2008), S. 323–333.
- [2] W. J. D. Annand und D. Pinfeld. „Heat Transfer in the Cylinder of a Motored Reciprocating Engine“. In: *SAE Technical Paper Series*. SAE International, 400 Commonwealth Drive, Warrendale, PA, United States, 1980.
- [3] H. Arendt. *Denken ohne Geländer: Texte und Briefe*. 9. Auflage. Bd. 4823. Serie Piper. München, Berlin und Zürich: Piper, 2017.
- [4] M. F. Ashby. *Materials Selection in Mechanical Design*. 3. Aufl. s.l.: Elsevier professional, 2005.
- [5] H. D. Baehr und K. Stephan. *Wärme- und Stoffübertragung*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2004.
- [6] J. P. Barbosa Mota, E. Saadjan, D. Tondeur und A. E. Rodrigues. „A simulation model of a high-capacity methane adsorptive storage system“. In: *Adsorption* 1.1 (1995), S. 17–27.
- [7] BASF. *BASF Molecular Sieve Brochure*. Sep. 2015.
- [8] W. Bauer. *Hydropneumatische Federungssysteme*. VDI-Buch. Berlin und Heidelberg, 2008.
- [9] J. Bechhoefer. „Kramers–Kronig, Bode, and the meaning of zero“. In: *American Journal of Physics* 79.10 (2011), S. 1053–1059.
- [10] J. Berg, J. Gras, M. Wolf und E. Moog. „Air Spring Comprising Adsorptive Material“. US20150217620A1. 2015.
- [11] H. W. Bode. „Amplifier“. US2123178A. 1937.
- [12] H. W. Bode. „Relations Between Attenuation and Phase in Feedback Amplifier Design“. In: *Bell System Technical Journal* 19.3 (1940), S. 421–454.

- [13] S. Cavenati, C. A. Grande und A. E. Rodrigues. „Adsorption Equilibrium of Methane, Carbon Dioxide, and Nitrogen on Zeolite 13X at High Pressures“. In: *Journal of Chemical & Engineering Data* 49.4 (2004), S. 1095–1101.
- [14] K. J. Chang und O. Talu. „Behavior and performance of adsorptive natural gas storage cylinders during discharge“. In: *Applied Thermal Engineering* 16.5 (1996), S. 359–374.
- [15] B.-U. Choi, D.-K. Choi, Y.-W. Lee, B.-K. Lee und S.-H. Kim. „Adsorption Equilibria of Methane, Ethane, Ethylene, Nitrogen, and Hydrogen onto Activated Carbon“. In: *Journal of Chemical & Engineering Data* 48.3 (2003), S. 603–607.
- [16] J. Coakley und A. S. Elliot. „An Air Spring“. WO002012052776A1. 2012.
- [17] J. Coakley und A. S. Elliot. „Gas strut air spring“. US020180045264A1. 2010.
- [18] J. Coakley und A. Elliott. „Air Spring“. US9784330B2. 2011.
- [19] A. M. Czerny, P. Bénard und R. Chahine. „Adsorption of nitrogen on granular activated carbon: experiment and modeling“. In: *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 21.7 (2005), S. 2871–2875.
- [20] J. F. DeFranco, C. J. Neill und R. B. Clariana. „A cognitive collaborative model to improve performance in engineering teams-A study of team outcomes and mental model sharing“. In: *Systems Engineering* 14.3 (2011), S. 267–278.
- [21] B. Depp. „Axiomatisch und axiomatisch-empirische Modellierung: Vergleich am Beispiel eines Adsorptionsspeichers“. Master-Thesis. Darmstadt: Technische Universität Darmstadt, 2020.
- [22] D. Do und H. Do. „Adsorption of supercritical fluids in non-porous and porous carbons: analysis of adsorbed phase volume and density“. In: *Carbon* 41.9 (2003), S. 1777–1791.
- [23] F. Dreisbach, R. Staudt und J. U. Keller. „High Pressure Adsorption Data of Methane, Nitrogen, Carbon Dioxide and their Binary and Ternary Mixtures on Activated Carbon“. In: *Adsorption* 5.3 (1999), S. 215–227.
- [24] R. Emden. „Why do we have Winter Heating?“ In: *Nature* 141.3577 (1938), S. 908–909.

- [25] Europäisches Parlament und Rat der Europäischen Union. *RICHTLINIE 2014/68/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 15. Mai 2014 zur Harmonisierung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über die Bereitstellung von Druckgeräten auf dem Markt*. 2014.
- [26] D. Findeisen und S. Helduser. *Ölhydraulik: Handbuch der hydraulischen Antriebe und Steuerungen*. 6., neu bearb. Aufl. VDI-Buch. Berlin: Springer Vieweg, 2015.
- [27] T. J. Giesy und M. D. LeVan. „Contributions to frequency response models for mass transfer in adsorbents“. In: *Chemical Engineering Science* 116 (2014), S. 745–751.
- [28] A. Gigras, S. K. Bhatia, A. V. Anil Kumar und A. L. Myers. „Feasibility of tailoring for high isosteric heat to improve effectiveness of hydrogen storage in carbons“. In: *Carbon* 45.5 (2007), S. 1043–1050.
- [29] I. M. Greca und M. A. Moreira. „Mental, physical, and mathematical models in the teaching and learning of physics“. In: *Science Education* 86.1 (2002), S. 106–121.
- [30] J. Hartig, B. Depp, M. Rexer und P. F. Pelz. *Effects of Unsteady Heat Transfer on Behaviour of Commercial Hydro-Pneumatic Accumulators*. <https://arxiv.org/pdf/2012.06526>. 2020.
- [31] J. Hartig und P. F. Pelz. „Identification of model uncertainty in the development of adsorption based hydraulic accumulators“. In: *Mastering Uncertainty in Mechanical Engineering*. Hrsg. von P. F. Pelz, P. Groche, M. Pfetsch und M. Schäffner. Berlin, Heidelberg: Springer Nature, 2021, S. 169–174.
- [32] A. Hartmann. „Konstruktion eines Sorptionsspeichers und Entwicklung eines Prüfverfahrens“. Bachelor-Thesis. Darmstadt: Technische Universität Darmstadt, 2018.
- [33] S. Himeno, T. Komatsu und S. Fujita. „High-Pressure Adsorption Equilibria of Methane and Carbon Dioxide on Several Activated Carbons“. In: *Journal of Chemical & Engineering Data* 50.2 (2005), S. 369–376.
- [34] T. H. Ho und K. K. Ahn. „Modeling and simulation of hydrostatic transmission system with energy regeneration using hydraulic accumulator“. In: *Journal of Mechanical Science and Technology* 24.5 (2010), S. 1163–1175.
- [35] Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung. *GESTIS-Stoffdatenbank*. 16. Mai 2021.

- [36] R. Isermann. *Mechatronische Systeme: Grundlagen*. 2., vollst. neu bearb. Aufl. Berlin: Springer, 2008.
- [37] A. Johnson. *Hitting the brakes: Engineering design and the production of knowledge*. Durham: Duke University Press, 2009.
- [38] R. G. Jordi und D. D. Do. „Analysis of the Frequency Response Method applied to non-isothermal Sorption studies“. In: *Chemical Engineering Science* 49 (1994), S. 957–979.
- [39] W. Kast. *Adsorption aus der Gasphase: Ingenieurwissenschaftliche Grundlagen und technische Verfahren*. Weinheim: VCH, 1988.
- [40] F. Korkmaz. *Hydrospeicher als Energiespeicher*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1982.
- [41] A. A. Kornhauser und J. L. Smith. „Application of a Complex Nusselt Number to Heat Transfer During Compression and Expansion“. In: *Journal of Heat Transfer* 116.3 (1994), S. 536–542.
- [42] A. A. Kornhauser. „Gas-Wall Heat Transfer During Compression and Expansion“. Dissertation. Massachusetts Institute of Technology, 1989.
- [43] F. Kühl. „Adsorption of sulfur dioxide in carbon nanotubes: gravimetric experiment and molecular dynamics simulation“. Dissertation. Darmstadt: Technische Universität Darmstadt, 2018.
- [44] S. Kuznicki, W. Kaboord, R. Briggs, R. Lyman, O. Talu und J. Hummelt. „Fluid power accumulator using adsorption“. US7152932B2. 2006.
- [45] B. Lawton. „Effect of Compression and Expansion on Instantaneous Heat Transfer in Reciprocating Internal Combustion Engines“. In: *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part A: Power and Process Engineering* 201.3 (1987).
- [46] U. Lekić. „Fluid flow and heat transfer in a helium gas spring: Computational fluid dynamics and experiments“. Dissertation. Twente: Universiteit Twente, 2011.
- [47] E. W. Lemmon, M. O. McLinden und D. G. Friend. „Thermophysical Properties of Fluid Systems“. In: *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database 69*. Hrsg. von P. Linstrom und W.G. Mallard. Gaithersburg MD: National Institute of Standards and Technology, 1997.
- [48] P. Malbrunot, D. Vidal und J. Vermesse. „Storage of gases at room temperature by adsorption at high pressure“. In: *Applied Thermal Engineering* 16.5 (1996), S. 375–382.

- [49] S. Maurer, B. Markmann und A. Mersmann. „A priori Vorhersage von Adsorptionsgleichgewichten“. In: *Chemie Ingenieur Technik - CIT* 70.9 (1998), S. 1104–1105.
- [50] A. Mersmann, M. Kind und J. Stichlmair. *Thermische Verfahrenstechnik: Grundlagen und Methoden*. 2., wesentlich erw. und aktualisierte Aufl. Chemische Technik Verfahrenstechnik. Berlin: Springer, 2005.
- [51] I. Mudawar. „Assessment of high-heat-flux thermal management schemes“. In: *IEEE transactions on components and packaging technologies* 24.2 (2001), S. 122–141.
- [52] H. Murrenhoff, Hrsg. *O+P Konstruktions-Jahrbuch 2006/2007*. O+P Ölhydraulik und Pneumatik. Mainz: Vereinigte Fachverlage, 2006.
- [53] A. L. Myers und P. A. Monson. „Physical adsorption of gases: the case for absolute adsorption as the basis for thermodynamic analysis“. In: *Adsorption* 20.4 (2014), S. 591–622.
- [54] L. M. Naphtali und L. M. Polinski. „A novel Technique for Characterization of Adsorption Rates on heterogeneous Surfaces“. In: *The Journal of Physical Chemistry* 67.2 (1963).
- [55] L. Nelson und E. F. Obert. „Laws of corresponding states“. In: *AIChE Journal* 1.1 (1955), S. 74–77.
- [56] A. V. Palodkar, K. Anupam, Z. Roy, B. B. Saha und G. N. Halder. „High pressure adsorption isotherms of nitrogen onto granular activated carbon for a single bed pressure swing adsorption refrigeration system“. In: *Heat and Mass Transfer* 53.10 (2017), S. 3155–3166.
- [57] R. Patzelt und H. Schweinzer. *Elektrische Meßtechnik*. Springer-Verlag, 2013.
- [58] J. Pearl und D. Mackenzie. *The book of why: The new science of cause and effect*. First edition. New York: Basic Books, 2018.
- [59] P. Pelz und J. Buttenbender. „The dynamic stiffness of an air-spring“. In: *ISMA2004 International Conference on Noise & Vibration Engineering*. 2004, S. 20–22.
- [60] P. F. Pelz. „Introduction“. In: *Mastering Uncertainty in Mechanical Engineering*. Hrsg. von P. F. Pelz, P. Groche, M. Pfetsch und M. Schäffner. Berlin, Heidelberg: Springer Nature, 2021, S. 1–25.
- [61] P. F. Pelz, T. F. Groß und C. Schänzle. „Hydrospeicher mit Sorbentien – Verhalten, Modellierung und Diskussion“. In: *O+P – Ölhydraulik und Pneumatik* 61 (2017), S. 42–49.

- [62] H. Pfriem. „Der periodische Wärmeübergang bei kleinen Druckschwankungen“. In: *Forschung auf dem Gebiet des Ingenieurwesens A* 11.2 (1940), S. 67–75.
- [63] M. S. Plesset und A. Prosperetti. „Bubble Dynamics and Cavitation“. In: *Annual Review of Fluid Mechanics* 9 (1977), S. 145–185.
- [64] A. Pourmovahed, S. A. Baum, F. J. Fronczak und N. H. Beachley. „Experimental evaluation of hydraulic accumulator efficiency with and without elastomeric foam“. In: *Journal of Propulsion and Power* 4.2 (1988), S. 185–192.
- [65] A. Pourmovahed und D. R. Otis. „An Experimental Thermal Time-Constant Correlation for Hydraulic Accumulators“. In: *Journal of Dynamic Systems, Measurement, and Control* 112.1 (1990), S. 116–121.
- [66] A. Pourmovahed und D. R. Otis. „Effects of Thermal Damping on the Dynamic Response of a Hydraulic Motor-Accumulator System“. In: *Journal of Dynamic Systems, Measurement, and Control* 106.1 (1984), S. 21–26.
- [67] N. Preuß, C. Schänzle und P. F. Pelz. „Accumulators with sorbent material – an innovative approach towards size and weight reduction“. In: *11th International Fluid Power Conference* (2018), S. 504–517.
- [68] M. Puff. *Entwicklung einer Prüfspezifikation zur Charakterisierung von Luftfedern: FAT 223*. Hrsg. von Forschungsvereinigung Automobiltechnik e.V. 2009.
- [69] M. Rexer. „Modellierung und experimentelle Untersuchung eines hydro-pneumatischen Federbeins mit Schaumspeicher“. Master-Thesis. Darmstadt: Technische Universität Darmstadt, 2018.
- [70] M. Rexer, P. Kloft, F. Bauer, J. Hartig und P. F. Pelz. *Foam accumulators: packaging and weight reduction for mobile applications*. 2020.
- [71] S. C. Reyes und E. Iglesia. „Frequency response techniques for the characterization of porous catalytic solids“. In: *Catalysis*. Hrsg. von J. J. Spivey und S. K. Agarwal. Bd. 11. A Specialist periodical report. Cambridge, England: Royal Society of Chemistry, 1994, S. 51–92.
- [72] S. C. Reyes, J. H. Sinfelt, G. J. DeMartin, R. H. Ernst und E. Iglesia. „Frequency Modulation Methods for Diffusion and Adsorption Measurements in Porous Solids“. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 101.4 (1997), S. 614–622.
- [73] S. Rotthäuser. „Verfahren zur Berechnung und Untersuchung hydro-pneumatischer Speicher“. Dissertation. RWTH Aachen, 1993.

- [74] D. M. Ruthven. *Principles of adsorption and adsorption processes*. A Wiley-Interscience publication. New York: Wiley, 1984.
- [75] S. Sircar und B. F. Hanley. „Production of oxygen enriched air by rapid pressure swing adsorption“. In: *Adsorption* 1.4 (1995), S. 313–320.
- [76] S. Sircar und J. R. Hufton. „Why Does the Linear Driving Force Model for Adsorption Kinetics Work?“ In: *Adsorption* 6.2 (2000), S. 137–147.
- [77] J. H. Spurk. *Fluid mechanics*. Berlin: Springer, 1997.
- [78] P. Stephan, F. Mayinger, K. Schaber und K. Stephan. *Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen - Band 2: Mehrstoffsysteme und chemische Reaktionen*. 15., neu bearbeitete Auflage. Springer-Lehrbuch. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010.
- [79] P. Stephan, K. Schaber, K. Stephan und F. Mayinger. *Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen Band 1: Einstoffsysteme*. 19., ergänzte Aufl. 2013. Springer-Lehrbuch. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [80] D. Tabor. „Desorption or ‘Surface Melting’ of Lubricant Films“. In: *Nature* 147.3733 (1941), S. 609–610.
- [81] J. Tóth. „Gas-(Dampf-)Adsorption an festen Oberflächen inhomogener Aktivität, III*“. In: *Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae* 32 (1962), S. 39–57.
- [82] J. Tóth. „State Equations of the Solid-Gas Interface Layers“. In: *Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae* 69 (1971), S. 311–328.
- [83] S. F. van der Westhuizen und P. Schalk Els. „Comparison of different gas models to calculate the spring force of a hydropneumatic suspension“. In: *Journal of Terramechanics* 57 (2015), S. 41–59.
- [84] L. L. Vasiliev, L. E. Kanonchik und V. A. Babenko. „Thermal management of the adsorption-based vessel for homogeneous gas storage“. In: *Journal of Engineering Physics and Thermophysics* 85.5 (2012), S. 987–996.
- [85] L. L. Vasiliev, L. E. Kanonchik, D. A. Mishkinis und M. I. Rabetsky. „Adsorbed natural gas storage and transportation vessels“. In: *International Journal of Thermal Sciences* 39.9-11 (2000), S. 1047–1055.
- [86] VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, Hrsg. *VDI-Wärmeatlas*. 11., bearb. und erw. Aufl. Springer Reference. Berlin: Springer Vieweg, 2013.

- [87] G. Xiao, Z. Li, T. L. Saleman und E. F. May. „Adsorption equilibria and kinetics of CH₄ and N₂ on commercial zeolites and carbons“. In: *Adsorption* 23.1 (2017), S. 131–147.
- [88] S. Yaunan. „Experimentelle Validierung eines dynamischen Modells für Druckspeicher“. Bachelor-Thesis. Darmstadt: Technische Universität Darmstadt, 2019.
- [89] M. Zeier, J. Hoffmann und M. Wollensack. „Metas.UncLib —a measurement uncertainty calculator for advanced problems“. In: *Metrologia* 49.6 (2012), S. 809–815.

Anhang A

Modell

A.1 Übertragungsfunktion des vollständigen Modells

Nach Lösen des algebraischen Gleichungssystems 4.21 ergibt sich:

$$\frac{\hat{p}^+}{\hat{V}^+} = -\frac{Z}{N} \quad (\text{A.1})$$

mit

$$\begin{aligned} Z = & \Omega^+ \gamma + \delta i - \Omega^+ - \delta \gamma i - C^+ \Omega^{+2} i - \Omega^{+2} \gamma i + \Omega^{+2} \gamma^2 i \\ & - C^+ \Omega^+ \delta - \Omega^+ \delta \gamma + C^+ \Omega^{+2} \gamma i - C^+ \Omega^{+2} \mu i + \Omega^+ \delta \gamma^2 + C^+ \Omega^{+2} \gamma \mu i \\ & + C^+ \Omega^+ 3 \gamma \mu - C^+ \Omega^{+3} \gamma^2 \mu + C^+ \Omega^+ \delta \gamma - C^+ \Omega^+ \delta \mu + E_A^{+2} H^+ \Omega^+ \delta \\ & + E_A^+ H^+ \Omega^+ \delta \gamma + C^+ \Omega^+ \delta \gamma \mu + E_A^{+2} H^+ \Omega^+ \delta \mu - C^+ \Omega^{+2} \delta \gamma \mu i \\ & + C^+ \Omega^{+2} \delta \gamma^2 \mu i + E_A^{+2} H^+ \Omega^{+2} \delta \gamma \mu i \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

und

$$\begin{aligned} N = & \Omega^+ \gamma - \Omega^+ \delta - \Omega^+ - C^+ \Omega^+ \delta + \Omega^+ \delta \gamma + C^+ \Omega^{+3} \mu - C^+ \Omega^{+3} \gamma \mu - C^+ H^+ \Omega^+ \delta \\ & + 2E_A^+ H^+ \Omega^+ \delta + C^+ \Omega^+ \delta \gamma - C^+ \Omega^+ \delta \mu + E_A^{+2} H^+ \Omega^+ \delta + C^+ H^+ \Omega^+ \delta \gamma \\ & - E_A^+ H^+ \Omega^+ \delta \gamma - C^+ H^+ \Omega^+ \delta \mu \\ & + C^+ \Omega^+ \delta \gamma \mu + E_A^{+2} H^+ \Omega^+ \delta \mu + C^+ H^+ \Omega^+ \delta \gamma \mu + \delta i + H^+ \delta i - \delta \gamma i \\ & - C^+ \Omega^{+2} i + \Omega^{+2} \gamma i - \Omega^{+2} i - H^+ \delta \gamma i + C^+ \Omega^{+2} \gamma i - C^+ \Omega^{+2} \mu i - C^+ \Omega^{+2} \delta \mu i \\ & + C^+ \Omega^{+2} \gamma \mu i + C^+ \Omega^{+2} \delta \gamma \mu i + E_A^{+2} 2H^+ \Omega^{+2} \delta \mu i \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

A.2 Parametrierung der Modelle

Relaxationszeiten des Gasvolumens

Im folgenden wird die Größe von μ für die Messungen aus Kapitel 5 diskutiert. Der Parameter μ setzt die Relaxation des Gasvolumens zu den Adsorbentien und die Relaxation nach außen ins Verhältnis:

$$\mu = \frac{\tau_s}{\tau} = \frac{\alpha A}{\alpha_s A_s}. \quad (\text{A.4})$$

Die Wärmeübergangskoeffizienten α_s und α beschreiben den Wärmeübergang Gas-Festkörper bei ähnlichen Strömungsbedingungen und liegen daher beide in der gleichen Größenordnung von 10 W/m²K bis 100 W/m²K¹.

Die wärmeübertragende Fläche des Hydrospeichers A beträgt 88 cm², vgl. Tab. A.1. Nimmt man an, dass die wärmeübertragende Fläche eines kugelförmigen Adsorbenspartikels mit Durchmesser d lediglich die Kugeloberfläche ist, ergibt sich für die gesamte Fläche

$$A_s = \text{Partikelanzahl} \cdot d^2 \pi. \quad (\text{A.5})$$

Es wurden bei den Messungen 7.5 g Adsorbentien eingefüllt. Für die Zeolithe des Herstellers Jui Zouh (durchschnittlicher Durchmesser 2.17 mm) wurde mit einer Stichprobe von 20 Kugeln eine scheinbare Dichte von 1108 kg/m³ ermittelt. Dies entspricht 1265 eingefüllten Adsorbenskugeln. Es folgt

$$A_s = 187 \text{ cm}^2 \quad (\text{A.6})$$

und damit

$$\mu = \frac{\alpha A}{\alpha_s A_s} \approx \frac{A}{A_s} = 0.47. \quad (\text{A.7})$$

Für die Zeolithe mit Durchmesser 0.4 mm wird mit obiger Rechnung $\mu = 0.13$ und für die gemahlene Aktivkohle muss μ noch sehr viel kleiner sein.

Obige Rechnung ist allerdings konservativ, da nicht nur die Kugeloberfläche am Wärmeübergang beteiligt sein wird, sondern auch die Fläche der Poren des Adsorbenskorns. Daher gilt für die zur Modellvalidierung verwendeten Messungen mit Aktivkohle und Zeolithen mit Durchmesser 0.4 mm näherungsweise $\mu \rightarrow 0$.

¹ MUDAWAR, „Assessment of high-heat-flux thermal management schemes“, ([51], 2001)

Verwendete Parameter

Größe	Herkunft
A	88 cm ² aus techn. Zeichnung
c_s	800 kJ/kgK aus Tab. 3.1
c_v, c_p	aus [47]
γ	c_p/c_v
h_{ads}	gem. Isosteren (Tab. 5.1)
λ	aus [47]
m_s	Wägung vor Einfüllen
M	aus [47]
Nu	Anpassung von Gl. 2.19 an Leermessung
Ω	Messung
p_1	Messung
$\partial q/\partial p$	Gl. 3.13 mit Tab. 5.1
R	aus [47]
T_1	Messung
ϱ_1	ideale Gasgleichung mit p_1, T_1, R
$V_1 - V_s$	Gl. 5.5 mit $V_0 = 92$ ml

Tabelle A.1 – Herkunft der Parameter der dimensionslosen Größen $E_A^+, C^+, H^+, Nu, \gamma, Pe$.

Abbildung	Parameter
2.3	$\gamma = 1.4, Nu = 3$
4.2	$C^+ = 2, E_A^+ = 0.5, H^+ = 0.14, \delta = 10$ bzw. $0.1, \gamma = 1.4, \mu = 0.001$
4.3	sofern in Bildunterschrift nicht anders angegeben, wie in Abb. 4.2
4.4	$E_A^+ = 0.55, \gamma = 1.4$
4.5	$\gamma = 1.4$ sowie $H^+ = 0.1$ (links) und $C^+ = 2.15$ (rechts)
4.6, 4.7, 4.8, 4.9, 4.10	γ aus [47] und Gl. 3.13 für 13X mit Tab. 5.1 bei $T_1 = 300$ K, $c_s = 800$ J/kgK, $c_v = c_{ad} = 800.7$ J/kgK, $\varrho_s = 2600$ kg/m ³ , $\varrho_l = 807$ kg/m ³ , $R = 331.8$ J/kgK
6.2	ohne, links: $\delta = 10000, \gamma = 1.44, \mu = 0, Nu = 18$ mit, links: $C^+ = 4.1, E_A^+ = 3.25, H^+ = 0.08, \delta = 10000, \gamma = 1.44, \mu = 0, Nu = 18$ ohne, rechts: $\delta = 10000, \gamma = 1.49, \mu = 0, Nu = 18$ mit, rechts: $C^+ = 2.07, E_A^+ = 2.73, H^+ = 0.09, \delta = 10000, \gamma = 1.49, \mu = 0, Nu = 18$
6.3	links: $C^+ = 4.29, E_A^+ = 2.47, H^+ = 0.16, \delta = 10000, \gamma = 1.44, \mu = 0$ oder $10, Nu = 18$ rechts: $C^+ = 4.07, E_A^+ = 3.56, H^+ = 0.03, \delta = 10000, \gamma = 1.49, \mu = 0$ oder $10, Nu = 18$
6.4	δ wie beschrieben, sonst wie in Abb. 6.2 (links)
6.8	$C^+ = 4.25, E_A^+ = 3.25, H^+ = 0.11, \gamma = 1.44$ 0D zusätzlich: $\delta = 10000, \mu = 0, Nu = 18$ 1D zusätzlich: $\hat{P}r = 0.96, h^+ = 0.001, \kappa = 3.10 \cdot 10^6$
6.5	wie 1D in 6.8
6.10	wie in Abb. 6.2 und zusätzlich $h^+ = 0.001$ sowie: $\hat{P}r = 0.96, \kappa = 3.39 \cdot 10^6$ (links, ohne) $\hat{P}r = 0.96, \kappa = 3.21 \cdot 10^6$ (links, mit) $\hat{P}r = 0.95, \kappa = 7.15 \cdot 10^6$ (rechts, ohne) $\hat{P}r = 0.95, \kappa = 6.66 \cdot 10^6$ (rechts, mit)
6.11	$\hat{P}r = 0.96, h^+ = 0.02, \kappa = 2.98 \cdot 10^6, \gamma = 1.4, Pe = 5000$ sowie $H^+ = 1$ (links) und $C^+ = 4.45$ (rechts)

Tabelle A.2 – Parameter der Modelle in den Abbildungen.

Anhang B

Experiment

B.1 Auflistung der Sensoren

Messgröße	Sensor	Sensorprinzip	Messbereich	Unsicherh.
Druck Öl	Keller PA 23	piezoresistiv	0 ... 100 bar	$\pm 0.2\%$ FS
Druck Gas*	Keller PA 23	piezoresistiv	0 ... 100 bar	± 0.051 bar
Temperatur Öl	Hydac ETS 4100	thermisch-elektrische Widerstandsänd.	-25 ... 100 °C	$\pm 0.4\%$ FS
Temperatur Gas	HM Typ K	thermoelektr.	-25 ... 150 °C	± 1.5 °C
Weg	MTS	Induktiver	-177.5 ... 177.5	$\pm 0.5\%$
Hydropulser	LVDT/14	Wegaufnehmer	mm	MW

Tabelle B.1 – Verwendete Sensoren mit Wirkprinzip, Messbereich und Messfehler. Der mit * markierte Sensor wurde im Rahmen der Arbeit kalibriert.

B.2 Hydraulikschaltplan

Im Folgenden sind die im Speicherprüfstand verwendeten Komponenten und der Hydraulikschaltplan gezeigt. Beides wurde aus Rexer [69] mit kleinen Änderungen übernommen.

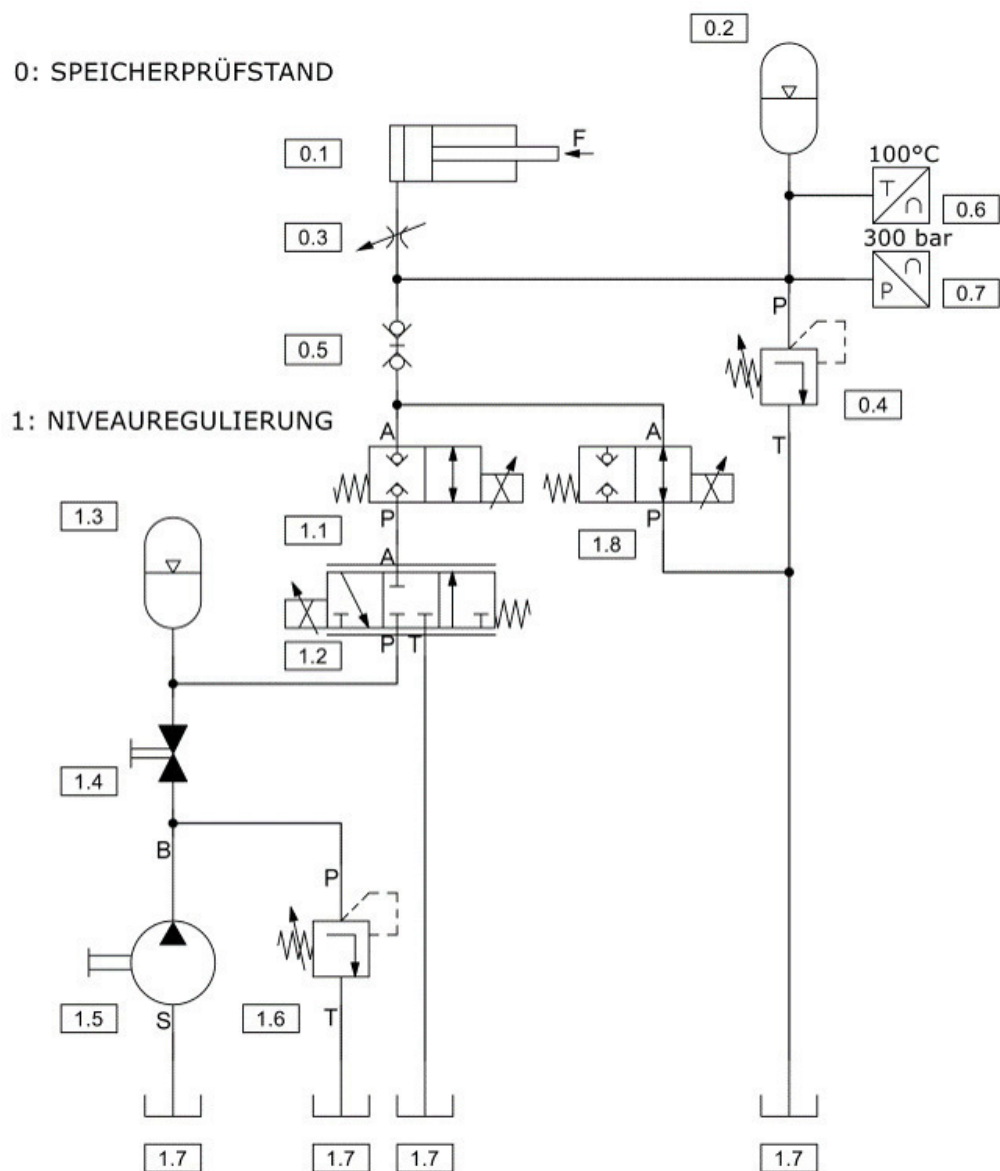


Abbildung B.1 – Hydraulikschaltplan des Speicherprüfstands übernommen aus [69]

Nr.	Teil	Hersteller	Bezeichnung
1.8	2/2 Wegesitzventil NO	HYDAC	2WSE 6 BE2 H01-24DG/V
1.1	2/2 Wegesitzventil NC	HYDAC	2WSE 6 E2 H01-24DG/V
1.2	4/3 Wegeventil	BOSCH	811404141
0.3	Überdruckventil (Öl)	HYDAC	DB08A-01-SB3-N-330 V
0.1	Zylinder	Hänchen	5011710A
	Messtechnischer Anschluss (Gas)	HYDAC	GSB450-1-1-0-1-350
	Stickstoff Druckminderer		
0.2	Speicher	HYDAC	SBO500-0,1A6/112U-500AK
	Flachkopfkupplung	CEJN	564 6 205 6 BLC
1.5	Pumpe	Hans E. Winkelmann GmbH	1/2344-00/00

Tabelle B.2 – Verwendete Bauteile im Speicherprüfstand (Nummerierung bezieht sich auf den Hydraulikschaltplan Abbildung B.1).