PCM zum trockeneisfreien Impfstofftransport

Henri Schmit[1*], Simon Pöllinger[1], Christoph Rathgeber[1], Stefanie Tafelmeier[1], Peter Hoock[1], Stefan Hiebler[1]
Kerstin Müller[2], Christian Hörl[2]

[1] ZAE Bayern, Walther-Meißner-Str. 6, 85748 Garching, Deutschland
henri.schmit@zae-bayern.de

[2] va-Q-tec AG, Alfred-Nobel-Str. 33, 97080 Würzburg, Deutschland
Christian.Hoerl@va-q-tec.com

* Korrespondenzautor

Kurzfassung

Einige Impfstoffe, die gegen COVID-19 entwickelt wurden, benötigen eine Lagertemperatur im Bereich von etwa −60 °C bis −70 °C. Eine Temperierung mit Trockeneis ist aus Sicherheits- und Umweltschutzgründen kritisch zu sehen und in Frachtflugzeugen stark reglementiert. Zur unterbrechungsfreien und energieeffizienteren Einhaltung der Kühlkette könnten stattdessen spezielle Transportbehälter mit Phasenwechselmaterialien (engl. Phase Change Materials, PCM) eingesetzt werden.

Im ersten Schritt wurden die Kandidaten via Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) und in einem Ultratiefkühlschrank mit minimaler Temperatur von −85 °C untersucht. Keiner der Kandidaten kristallisierte zuverlässig ohne Zugabe eines Keimbildners. Nach diesen Tests wurde das Eutektikum $LiBr{\cdot}5H_2O + H_2O$ mit einem passenden Keimbildner als Favorit identifiziert. Thermische Zyklentests in einem Badthermostaten bestätigten, dass dieses PCM zuverlässig oberhalb von −80 °C kristallisiert und ein Schmelzplateau bei -67 °C besitzt. Weitere Tests in Vakuumpaneel-gedämmten Transportboxen der Firma va-Q-tec zeigen, dass die Innentemperatur, in Abhängigkeit des Boxentyps, über 48 Stunden unterhalb von −60 °C gehalten werden kann.

Stichwörter:
Thermische Energiespeicher, Phasenwechselmaterialien, Dynamische Differenzkalorimetrie, Thermische Zyklierung, Impfstofftransport

DKV - Peer Review

Eingegangen am 25.08.2022
Geprüft am 30.09.2022
Angenommen am 30.09.2022

Von Experten aus Forschung und Industrie

1 Einleitung

Einige Impfstoffe, die gegen COVID-19 entwickelt wurden, benötigen eine Lagertemperatur im Bereich von etwa −60 °C bis −70 °C. Für die Logistik ist die Einhaltung dieser Temperaturgrenzen eine große Herausforderung. Eine Temperierung mit Trockeneis ist aus Sicherheits- und Umweltschutzgründen kritisch zu sehen und in Frachtflugzeugen stark reglementiert. Zur unterbrechungsfreien und energieeffizienteren Einhaltung der Kühlkette könnten stattdessen spezielle Transportbehälter mit Phasenwechselmaterialien (engl. Phase Change Materials, PCM), mit einem fest-flüssig Phasenwechsel, eingesetzt werden.

Um die vorgesehene Lagertemperatur einzuhalten, muss ein PCM mit einer Schmelztemperatur zwischen −60 °C und −80 °C gefunden werden, das in Ultratiefkühlschränken bei −80 °C bzw. −86 °C zuverlässig kristallisiert. Aufgrund der i. d. R. höheren volumetrischen Schmelzenthalpie liegt der Fokus auf wässrigen (eutektischen) Lösungen. Erfahrungen aus dem Projekt DiTES4Grid [1] haben gezeigt, dass kommerzielle PCM im Tieftemperaturbereich eine hohe Unterkühlung besitzen und zu Separation neigen können. Da die Inhaltsstoffe von kommerziellen PCM nicht bekannt sind, ist es nicht möglich für diese nach potenziellen Keimbildnern zu suchen, die die Unterkühlung verringern und ebenfalls zu einer besseren Stabilität des PCM führen können. Die gleiche Schwierigkeit besteht bei unbekannten Inhaltstoffen und möglichen Verdickungsmitteln, um die Phasenseparation zu verlangsamen.

Ziel der Arbeit war es daher ein PCM mit den bereits genannten Eigenschaften am ZAE Bayern selbst zu entwickeln, und im Labormaßstab zu testen. Nach erfolgreichem Abschluss der Tests wird das PCM von der va-Q-tec AG in Vakuumpaneel-gedämmten Transportboxen, die mit PCM-gefüllten Kühlakkus bestückt sind, getestet.

2 Materialien und Methoden

2.1 Geräte und Messmethoden im Labormaßstab

Die kalorimetrischen Messungen wurden via Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) durchgeführt. Das verwendete Gerät ist ein DSC Q2000 der Firma TA Instruments. Wie vom Hersteller empfohlen, wurde eine Enthalpie- und Temperaturkalibration mit Indium vorgenommen. Die Kalibration wurde zusätzlich mit Messungen von Gallium und Biphenyl in Bezug auf die Temperaturgenauigkeit und mit deionisiertem Wasser in Bezug auf die Enthalpiegenauigkeit validiert. Die mit dem verwendeten DSC-Gerät erzielte Messgenauigkeit wurde u. a. durch Ringtests an Oktadekan innerhalb einer Arbeitsgruppe der Internationalen Energieagentur (IEA) untersucht [2]. Auf Basis der Kalibration und den Ringtests wird eine Genauigkeit von 5% in den gemessenen Enthalpieänderungen angenommen [3]. Während den Messungen wird die DSC-Messzelle mit dem Inertgas Stickstoff gespült (50 ml min^{-1}).

Proben in der Größenordnung von 10 mg werden flüssig in die DSC-Tiegel gefüllt. Ggf. wird ein fester Keimbildner in den Tiegel dazugegeben. Die DSC-Proben werden anschließend i. d. R. mit einer Geschwindigkeit von 0,5 K min^{-1} vermessen.

Die Analyse größerer Proben mit einer Masse von 80 g wurde in einem Ultratiefkühlschrank Fryka B 35-85 mit einer minimalen Temperatur von −85 °C und einem Volumen von 35 l durchgeführt. Über einen Temperatursensor in den Probenflaschen werden die Abkühl- und Aufheizkurven der untersuchten Materialien aufgezeichnet. Mit einem weiteren Temperatursensor wird die Temperatur der Umgebung im Ultratiefkühlschrank aufgezeichnet. Bild 1 zeigt Probenflaschen mit eingetauchten Temperatursensoren im Ultratiefkühlschrank und den Styroporblock, der mit Trockeneis vorgekühlt wird, um die Aufheizkurven der verschiedenen Proben aufzunehmen.

Die Proben werden in einer handelsüblichen Tiefkühltruhe vorgekühlt und anschließend in den Ultratiefkühlschrank bei −85 °C gegeben. Da sich gleichzeitig mehrere Proben im Ultratiefkühlschrank befanden, die tlw. unterschiedlich schnell kristallisieren, wurden die Proben auch länger als einen Tag bei der Minimaltemperatur von −85 °C gelagert.

Bild 1: links: Ultratiefkühlschrank mit Probenflaschen und Temperatursensoren; rechts: mit Trockeneis vorgekühlter Styroporblock zum Aufnehmen der Aufheizkurven der kristallisierten Proben aus dem Ultratiefkühlschrank

Für thermische Zyklierversuche im Labormaßstab wurde ein Aufbau erstellt, mit dem sechs Proben von 80 g in einem Badthermostaten (LAUDA PRO RP 10100 C) thermisch zykliert werden können (siehe Bild 2). Dazu wird das Material flüssig in tieftemperaturbeständige Kunststofflaschen gefüllt. Die Flaschen werden in ein Gestell gespannt, das in das Ölbad des Badthermostaten getaucht wird (siehe Bild 2). In die Flaschen werden Thermoelemente eingebracht, über die kontinuierlich die Probentemperaturen gemessen und aufgezeichnet werden. Ein Pt-100-Sensor misst zusätzlich die Temperatur der Badflüssigkeit.

Bild 2: links: Laboraufbau zum gleichzeitigen thermischen Zyklieren von 6 Proben; rechts: Gestell mit fixierten tieftemperaturbeständigen Laborflaschen und eingetauchten Thermoelementen

Die Proben wurden im Badthermostaten zwischen −35 °C und −85 °C thermisch zykliert und ein Minimum von 40 Zyklen wurde gefahren. Ziel der Versuche ist es festzustellen, ob die Kristallisation auch während mehreren Zyklen zuverlässig funktioniert, und somit auch das Plateau beim Aufheizen unverändert bleibt.

2.2 Kandidaten

Ziel ist es, ein PCM im Temperaturbereich zwischen −60 °C und −80 °C mit einer möglichst hohen (volumetrischen) Schmelzenthalpie zu finden. Bedingung dabei ist, dass das PCM oberhalb von −80 °C zuverlässig kristallisiert. Durch die große Differenz zwischen anvisierter Schmelztemperatur und Raumtemperatur weisen flüssige PCM einiger Materialklassen, wie z. B. Alkane/Paraffine, bei Raumtemperatur einen hohen Dampfdruck auf. Dadurch kann es zu Verdunstung und dem Entstehen eines zündfähigen Dampf-Luft-Gemisches kommen. Daher und wegen der i. d. R. höheren volumetrischen Schmelzenthalpie liegt der Fokus auf wässrigen (eutektischen) Lösungen. Zudem wurden potenzielle Kandidaten mit erhöhtem Gefährdungspotential, aufwändigerer Handhabung und Lagerung wie bspw. Perchlorate oder Hydroxide von vornherein ausgeschlossen. Dies schließt auch z.B. das Eutektikum im System KOH – H_2O mit einer Schmelztemperatur von −62,8 °C [4] aus, da Kalilauge als

stark ätzende Base bekannt ist. Tabelle 1 gibt einen Überblick über die Kandidaten mit Schmelztemperatur zwischen −60 °C und −80°C.

Tabelle 1: Übersicht der Kandidaten in wässrigen Lösungen: Schmelztemperatur (T_m) und Quellen

Kandidat	T_m / °C	Quelle
$LiCl \cdot 5H_2O + H_2O$	−74,8	[5]
$LiBr \cdot 5H_2O + H_2O$	−67,5	[6]
$K(HCOO) \cdot 1{,}5H_2O + H_2O$	−64,3	[7]
$CH_3COOK \cdot 1{,}5H_2O + H_2O$	−62,0	[8]
$CaCl_2 + CaBr_2 + H_2O$	−65,2	[9]

Im System LiCl – H_2O existiert ein Eutektikum zwischen $LiCl{\cdot}5H_2O$ und H_2O bei einer eutektischen Temperatur von −74,8 °C [5]. Allerdings ist der Bereich um das Eutektikum bekannt für Unterkühlung und Glasbildung [5]. Beim Abkühlen wird die Flüssigkeit unterhalb der eutektischen Temperatur immer viskoser und es kann zum Glasübergang kommen, der die Kristallisation unterbindet. Die Kristallisation kann dann erst beim Aufheizen erfolgen (sog. Kaltkristallisation).

Im System LiBr – H_2O existiert ein Eutektikum zwischen $LiBr{\cdot}5H_2O$ und H_2O mit einer eutektischen Temperatur von −67,5 °C [6]. Im Vergleich zum Eutektikum $LiCl{\cdot}5H_2O + H_2O$ sind die eutektische Temperatur und die Salzmenge höher. Das System LiBr – H_2O ist nicht für Glasbildung bekannt, was einen klaren Vorteil gegenüber dem System LiCl – H_2O darstellt.

Im System K(HCOO) – H_2O existiert ein Eutektikum zwischen $K(HCOO){\cdot}1{,}5H_2O$ und H_2O bei einer eutektischen Temperatur von −64,3 °C [7]. K(HCOO), Kaliumformiat, kommt u. a. in TYFOXIT® F15-50 als Kälteträger zum Einsatz. Diese Flüssigkeiten werden mit niedriger Viskosität beworben, was im Hinblick auf die Kristallisation von Vorteil ist. Zudem ist Kaliumformiat kostengünstiger als die beiden bereits erwähnten Lithiumsalze.

Im System CH_3COOK – H_2O existiert ein Eutektikum zwischen $CH_3COOK{\cdot}1{,}5H_2O$ und H_2O. Allerdings sind die genaue Zusammensetzung und Temperatur nicht bekannt. Danilov et al. [8] geben eine minimale Temperatur von −62 °C an. CH_3COOK kommt ebenfalls als Kälteträger mit niedriger Viskosität zum Einsatz (TYFOXIT® 1.12-1.25). Ähnlich wie Kaliumformiat ist auch Kaliumacetat kostengünstiger als die beiden Lithiumsalze.

$CaCl_2$ – $CaBr_2$ – H_2O ist das einzige ternäre System, das eingehender untersucht wurde. Die untersuchte Zusammensetzung stammt aus dem Patent der Kaneka Corporation [9]: 13,7 Gew.-% $CaCl_2$, 30,8 Gew.-% $CaBr_2$ und 55,5 Gew.-% H_2O. Die Schmelztemperatur beträgt −65.2 °C. Laut Patent unterkühlt das PCM bis −80,7 °C und besitzt somit eine Unterkühlung von 15,5 °C. Im Patent wurden die beiden Salze NH_4Cl und NH_4Br als Keimbildner untersucht. Dabei reduziert NH_4Cl die Unterkühlung effektiver als NH_4Br. Obwohl die angegebene Konzentration und die Keimbildner bereits patentiert sind, lohnt es sich das System anzuschauen, da beide Salze verhältnismäßig günstig sind. Ein Nachteil des ternären Systems ist, dass kein Phasendiagramm aus der Literatur bekannt ist, und dass $CaCl_2{\cdot}6H_2O$ und $CaBr_2{\cdot}6H_2O$ isostrukturell sind und im festen Zustand Mischkristalle bilden [10].

Aufgrund der hohen Unterkühlung die in Vorversuchen bei allen Kandidaten festgestellt wurde, wurde intensiv nach Keimbildnern gesucht, um die Unterkühlung zu verringern. Potenzielle Keimbildner für die verschiedenen Kandidaten wurden zunächst via DSC untersucht. Es konnte nicht für alle Kandidaten funktionierende Keimbildner gefunden werden. Eine Übersicht der Keimbildner zu den jeweiligen Kandidaten ist in Tabelle 2 zu finden. NH_4Cl war als Keimbildner für $CaCl_2 + CaBr_2 + H_2O$ bereits aus der Literatur bekannt. Für die Kandidaten $LiCl \cdot 5H_2O + H_2O$ und $CH_3COOK \cdot 1{,}5H_2O + H_2O$ konnten keine funktionierenden Keimbildner identifiziert werden.

Tabelle 2: Übersicht der Kandidaten und den identifizierten Keimbildner; NH_4Cl war bereits aus der Literatur für $CaCl_2 + CaBr_2 + H_2O$ als Keimbildner bekannt

Kandidat	Keimbildner
$LiCl \cdot 5H_2O + H_2O$	/
$LiBr \cdot 5H_2O + H_2O$	Keim 1, Keim 2
$K(HCOO) \cdot 1{,}5H_2O + H_2O$	Keim 5, Keim 6
$CH_3COOK \cdot 1{,}5H_2O + H_2O$	/
$CaCl_2 + CaBr_2 + H_2O$	NH_4Cl, Keim 4

2.3 Vorgehensweise im Labormaßstab

Die Proben werden zunächst aus laborreinen wasserfreien Ausgangsmaterialien oder Ausgangsmaterialien einer niedrigeren Hydratstufe mit Zugabe von deionisiertem Wasser angemischt.

Der erste Schritt besteht darin zu untersuchen, welche der Kandidaten mit oder ohne Keimbildner in DSC-Messungen bis −90 °C und im Ultratiefkühlschrank bei einer minimalen Temperatur von −85 °C zuverlässig kristallisieren. Die Kandidaten mit zuverlässiger Kristallisation werden im nächsten Schritt in einem Badthermostaten zykliert, um ihre thermische Zyklenstabilität zu untersuchen. Dabei sollen sowohl laborreine als auch technische Ausgangsmaterialien getestet werden, um etwaige Einflüsse der Verunreinigungen von technischen Ausgangsmaterialien zu untersuchen.

Die nach diesem Schritt thermisch zyklenstabilen Kandidaten werden anschließend von va-Q-tec in Kühlakkus in Vakuumpaneel-gedämmten Transportboxen weiterführend untersucht.

2.4 Vorgehensweise bei den Boxentests

Die Boxentests wurden in drei unterschiedlichen va-Q-proof Boxentyen durchgeführt: va-Q-proof 11, va-Q-proof 23 und va-Q-proof 74. Die Transportboxen haben jeweils ein Volumen von 11 l, 23 l und 74 l. Die Vorgehensweise wird im Folgenden am Beispiel der va-Q-proof 23 Transportbox erläutert. Die Box besteht aus sechs Akkus mit abgeschrägten Kanten, die innerhalb der Box einen Kubus formen (siehe Bild 3). Außerdem ist die Box mit Vakuumisolationspaneelen der neusten Generation ausgestattet, um den Wärmeübergang zwischen Umgebung und Boxinhalt möglichst zu verringern.

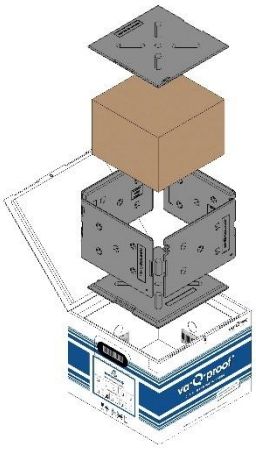

Bild 3: va-Q-proof 23 Transportbox mit sechs va-Q-Akkus die das PCM enthalten

Die gefüllten va-Q-Akkus wurden in einer Spezialklimakammer von Weiss Technik zwischen 24 und 72 Stunden bei −80 °C bis −82 °C vorgekühlt. Alle Testakkus waren bereits nach 24 Stunden vollständig kristallisiert.

Nach erfolgreicher Vorkühlung des Phasenwechselmaterials werden die Akkus in die va-Q-proof 23 Box geladen, ein Tieftemperatursensor innerhalb der Box befestigt und die Box verschlossen. Der Temperatursensor sitzt dabei oben in der Box. Die gängige Kundenqualifizierung hingegen stützt sich auf den Mittelwert von drei Temperatursensoren, die in der Box vertikal verteilt sind, wodurch bessere Performancezeiten erreicht werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zudem alle Boxentests ohne Gut (leer) durchgeführt, da das die „worst-case“ Bedingung für die Box darstellt. Vortemperiertes Gut verbessert generell die Performance aufgrund der zusätzlichen thermischen Masse. Nach Verschließen der Box wird sie wieder in die Klimakammer gepackt und einem konstanten Außentemperaturprofil von +30 °C ausgesetzt. Die konstante Außentemperatur stellt kein reales Temperaturprofil dar, sondern wiederrum ein „worst-case“ Profil, mit vglw. kurzer Testzeit und einem ΔT von >90 K. Für reale Transportbedingungen ist mit deutlich besseren Performancezeiten zu rechnen im Vergleich zu den hier durchgeführten Boxentests, die als „worst-case“ Szenario zu betrachten sind.

Für den temperaturgeführten Transport im Ultratieftemperaturbereich sind für temperatursensible Güter (z.B. Impfstoffe) die Grenzen von −60 °C und −50 °C von Bedeutung. Aus diesem Grund werden die Haltezeiten der Innentemperatur der Transportboxen unterhalb von diesen Temperaturgrenzen ausgewertet.

Verglichen werden die Haltezeiten bei −60 °C mit bereits vorhanden Daten von Trockeneis in den gleichen Boxentypen. Diese Daten wurden allerdings bei einer Außentemperatur von durchschnittlich +30 °C nach dem Temperaturprofil ISTA 7D aufgezeichnet. Außerdem basieren die Daten der Trockeneisversuche auf Mittelwerten von drei Temperatursensoren in der Box, was, wie bereits erwähnt, zu besseren Performancezeiten führt. Es gilt zudem zu beachten, dass sich in einer va-Q-proof 23 Transportbox etwa 15,2 kg PCM befinden, aber (13,0 ± 1,0) kg Trockeneis. In einer va-Q-proof 11 Transportbox befinden sich 9,6 kg PCM oder (7,5 ± 0,5) kg Trockeneis und in einer va-q-proof 74 Transportbox befinden sich 36,0 kg PCM oder (32,0 ± 1,0) kg Trockeneis.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Untersuchung der Kandidaten via DSC und im Ultratiefkühlschrank

Die Kandidaten aus Tabelle 1 wurden via DSC und im Ultratiefkühlschrank untersucht, um herauszufinden, ob eine Kristallisation stattfindet, mit oder ohne Keimbildner. Eine Übersicht der Kristallisationsversuche der Kandidaten via DSC und im Ultratiefkühlschrank ist in Tabelle 3 gelistet.

Tabelle 3: Übersicht der Kristallisationsversuche der Kandidaten via DSC und im Ultratiefkühlschrank: „X“ bedeutet, dass keine Kristallisation stattgefunden hat, „ohne“ bedeutet, dass die Kristallisation ohne Nukleationskeim stattgefunden hat, „Keim“ bedeutet dass die Kristallisation mit dem verwendeten Nukleationskeim stattgefunden hat, „*“ bedeutet, dass die Kristallisation erst nach längerer Haltezeit bei der tiefsten Temperatur stattgefunden hat, „**“ bedeutet, dass die Kristallisation erst beim Aufheizen eingesetzt hat (Kaltkristallisation)

Kandidat	Kristallisation	
	DSC	Ultratiefkühlschrank
$LiCl \cdot 5H_2O + H_2O$	X	X
$LiBr \cdot 5H_2O + H_2O$	Keim 1, Keim 2	ohne*, Keim 2
$K(HCOO) \cdot 1{,}5H_2O + H_2O$	Keim 5**, Keim 6**	Keim 5, Keim 6*
$CH_3COOK \cdot 1{,}5H_2O + H_2O$	X	ohne*
$CaCl_2 + CaBr_2 + H_2O$	ohne**, NH_4Cl, Keim 4	ohne*, NH_4Cl

Das Eutektikum zwischen $LiCl{\cdot}5H_2O + H_2O$ kristallisierte nicht während den DSC-Messungen. Wie bereits erwähnt ist der Konzentrationsbereich um das Eutektikum aus der Literatur bekannt für gute Glasbildung. Glasbildung unterbindet die Kristallisation und ist daher bei PCM unerwünscht. Allerdings erfolgte auch im Ultratiefkühlschrank mit einer Probenmenge von 80 g keine spontane Kristallisation beim Abkühlprozess. Wenn überhaupt, setzt die Kristallisation erst nach mehreren Tagen ein. Da $LiCl{\cdot}5H_2O + H_2O$ nicht zuverlässig bis -85 °C kristallisiert werden kann, scheidet es für weitere Untersuchungen aus.

$LiBr \cdot 5H_2O + H_2O$ kristallisiert sowohl in DSC-Messungen mit Keim 1 und Keim 2 als auch im Ultratiefkühlschrank. Allerdings reduziert Keim 2 die Unterkühlung effektiver als Keim 1. Dafür wurden die weiteren Versuche im Ultratiefkühlschrank mit Keim 2 durchgeführt. Bei den Versuchen im Ultratiefkühlschrank reduziert Keim 2 die Unterkühlung ebenfalls und löst die Kristallisation zuverlässig aus. Bild 4 links zeigt die Abkühlkurven von zwei Proben $LiBr \cdot 5H_2O + H_2O$ mit Keim 2, eine hergestellt aus laborreinem Ausgangsmaterial und eine hergestellt aus technischem Ausgangsmaterial. Für beide Proben ist die Kristallisation durch ein deutliches Plateau erkennbar. Bild 4 rechts zeigt die dazugehörigen Aufheizkurven der beiden Proben mit ausgeprägtem Plateau bei etwa −67 °C. Eine Probe ohne Keimbildner kristallisierte erst nach einer längeren Zeit bei der minimalen Temperatur.

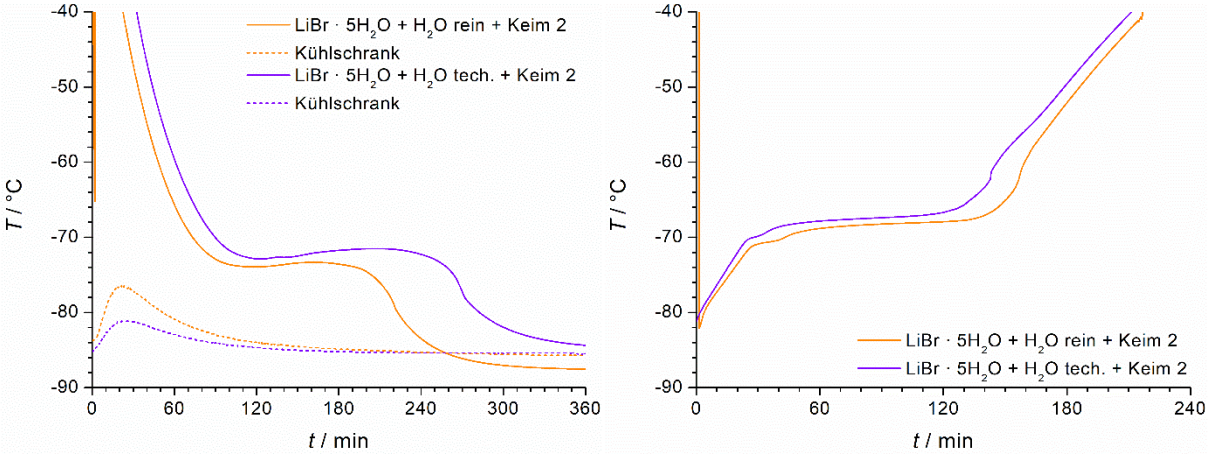

Bild 4: links: Abkühlkurven von zwei Proben $LiBr \cdot 5H_2O + H_2O$ mit Keim 2, eine hergestellt aus laborreinem Ausgangsmaterial (durchgezogene orange Linie) und eine hergestellt aus einem technischem Ausgangsmaterial (durchgezogene violette Linie). Zudem ist für beide Fälle die die Umgebungstemperatur im Ultratiefkühlschrank dargestellt (gestrichelte Linien). Rechts: Aufheizkurven der zwei kristallisierten Proben $LiBr \cdot 5H_2O + H_2O$

Ohne Nukleationskeim ist für $K(HCOO) \cdot 1{,}5H_2O + H_2O$ keine Kristallisation in DSC-Messungen erkennbar. Mit Keim 5 erfolgt die Kristallisation erst beim Aufheizen. Bei Keim 6 war es notwendig die DSC-Probe anzuschmelzen und erneut abzukühlen um beim Aufheizen eine vollständige Kristallisation zu erhalten. Während die Probe mit Keim 5 eine Onset-Temperatur von −60,4 °C besitzt, beträgt die Onset-Temperatur der Probe mit Keim 6 −64,5 °C. Im Ultratiefkühlschrank kristallisiert die Probe mit Keim 5 zuverlässig, die Probe mit Keim 6 erst nach längerer Haltezeit bei der minimalen Temperatur. Beim Aufheizen zeigt sich für beide Proben ein ausgeprägtes Plateau bei etwa −53 °C, und damit deutlich über den −64,3 °C, die in der Literatur angegeben sind. Durch das unterschiedliche Verhalten mikroskopisch und makroskopisch, und die damit verbundene höhere Schmelztemperatur, ist $K(HCOO) \cdot 1{,}5H_2O + H_2O$ kein geeigneter Kandidat für die anvisierte Anwendung unter −60 °C.

Für $CH_3COOK \cdot 1{,}5H_2O + H_2O$ konnte bei DSC-Messungen keine Kristallisation festgestellt werden. Im Ultratiefkühlschrank kristallisierte die Probe erst nach längerer Haltezeit bei der minimalen Temperatur. Ähnlich wie $K(HCOO) \cdot 1{,}5H_2O + H_2O$, zeigt die Probe mit $CH_3COOK \cdot 1{,}5H_2O + H_2O$ ein Plateau bei etwa −53 °C, also deutlicher höher als die −62 °C, die in der Literatur angegeben sind. Damit ist auch $CH_3COOK \cdot 1{,}5H_2O + H_2O$ ungeeignet für die Anwendung als PCM unter −60 °C.

$CaCl_2 + CaBr_2 + H_2O$ kristallisiert in DSC-Messungen ohne Keim erst beim Aufheizen. Mit den bekannten NH_4Cl oder Keim 4 wird die Unterkühlung deutlich reduziert und die Kristallisation findet beim Abkühlen statt. Allerdings sind in allen DSC-Messungen zwei Schmelzübergänge sichtbar, ein Indiz dafür, dass die eutektische Konzentration aus dem Patent nicht genau der tatsächlichen eutektischen Konzentration entspricht. Im Ultratiefkühlschrank kristallisierten Proben ohne Keim und mit NH_4Cl erst bei längerer Haltezeit bei der minimalen

Temperatur. Beim Aufheizen zeigt die Probe mit NH_4Cl kein ausgeprägtes Plateau, die Probe ohne Keimbildner zeigt ein kurzes Plateau bei etwa −66 °C und danach eine langgezogene Schulter. Dies bestätigt die Ergebnisse aus den DSC-Messungen, dass die eutektische Konzentration aus dem Patent die tatsächliche Konzentration nicht genau trifft. Aufgrund des ternären Systems und der bekannten Mischkristallbildung, ist eine Optimierung der Konzentration langwierig und mit erheblichem Aufwand verbunden. Daher wurde dieser Kandidat nicht weiter untersucht.

Neben dem Kristallisationsverhalten spielt die Schmelzenthalpie sowie die Enthalpiedifferenz im Temperaturbereich zwischen −80 °C und −60 °C eine entscheidende Rolle. Je größer diese Werte sind, desto höher ist die erwartete Haltezeit des Transportguts unterhalb von −60 °C. LiBr · $5H_2O$ + H_2O + Keim 2, angemischt mit einem laborreinem Ausgangsmaterial, besitzt eine Schmelzenthalpie von (103 ± 5) J g^{-1}. Der dazugehörige Schmelzübergang beim Heizen in einer DSC-Messung mit einer Heizrate von 0,5 K min^{-1} ist in Bild 5 dargestellt. Zusätzlich befinden sich in Bild 5 die Enthalpiekurven von $CaCl_2$ + $CaBr_2$ + H_2O mit NH_4Cl als Keimbildner sowie eines kommerziellen PCM (Komm1), das nur unter Verwendung von Keim 2 in DSC-Messungen kristallisierte.

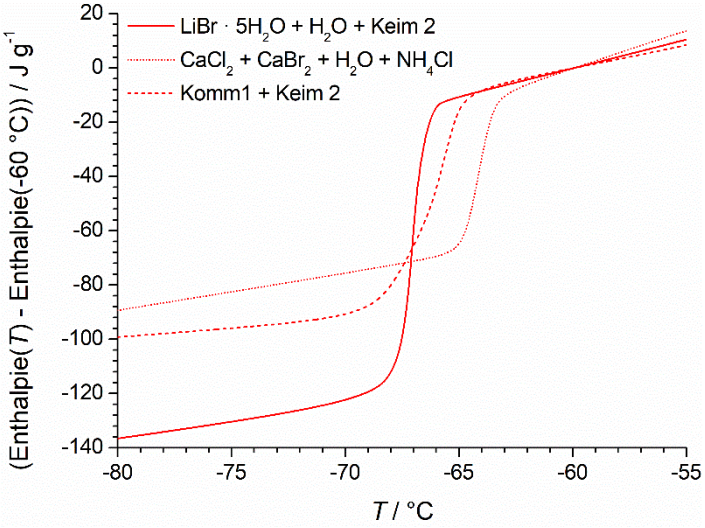

Bild 5: via DSC mit einer Heizrate von 0,5 K min^{-1} bestimmte Enthalpieverläufe von LiBr · $5H_2O$ + H_2O + Keim 2 (durchgezogene rote Linie), $CaCl_2$ + $CaBr_2$ + H_2O + NH_4Cl (gepunktete rote Linie) und Komm1 + Keim 2 (gestrichelte rote Linie). Die Enthalpiekurven wurden bei −60 °C auf einen gemeinsamen Nullpunkt verschoben.

Folgende Enthalpiedifferenzen, die neben der Schmelzenthalpie auch die sensible Wärme im betrachten Temperaturbereich enthalten, können für die 3 PCM im Temperaturbereich zwischen −80 °C und −60 °C aus den Enthalpiekurven in Bild 5 bestimmt werden:

- LiBr · $5H_2O$ + H_2O + Keim 2: (136 ± 7) J g^{-1}
- $CaCl_2$ + $CaBr_2$ + H_2O + NH_4Cl: (89 ± 4) J g^{-1}
- Komm1 + Keim 2: (99 ± 5) J g^{-1}

Die Zahlenwerte bestätigen den optischen Eindruck aus Bild 5: Die Enthalpiedifferenz zwischen −80 °C und −60 °C ist für LiBr · $5H_2O$ + H_2O + Keim 2 wesentlich höher als für die beiden anderen untersuchten PCM. Daher können in der Praxis für LiBr · $5H_2O$ + H_2O + Keim 2 auch längere Haltezeiten unter −60 °C im Vergleich mit den anderen beiden PCM erwartet werden.

Aufgrund der zuverlässigen Kristallisation oberhalb von −80 °C und der vglw. hohen Enthalpiedifferenz wird LiBr · $5H_2O$ + H_2O + Keim 2 weiter auf thermische Zyklenstabilität überprüft.

3.2 Thermische Zyklenstabilität

Aus den vorherigen Untersuchungen ist LiBr · $5H_2O$ + H_2O mit Keim 2 als Favorit hervorgegangen. Vor den Untersuchungen in Kühlakkus in Transportboxen, soll die thermische Zyklenstabilität überprüft werden. Für die Versuche wurde wasserfreies LiBr technischer Reinheit zum Anmischen der Proben verwendet, da PCMs in größerem

Maßstab i. d. R. aus Ausgangsmaterialien technischer Qualität hergestellt werden. Die Temperaturverläufe für LiBr · $5H_2O$ + H_2O tech. + Keim 2 für 40 thermische Zyklen sind in Bild 6 dargestellt.

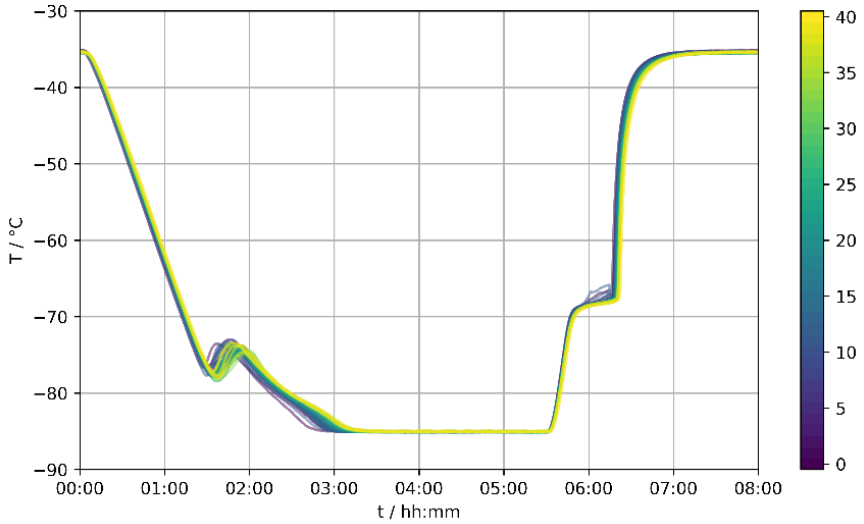

Bild 6: Temperaturverläufe während den thermischen Zyklentests der Probe LiBr · $5H_2O$ + H_2O tech. + Keim 2

In allen Zyklen kristallisiert LiBr · $5H_2O$ + H_2O tech. + Keim 2 mit geringer Unterkühlung oberhalb von −80 °C. Das Plateau beim Schmelzen ist innerhalb der ersten Zyklen etwas variabel, stabilisiert sich aber mit zunehmender Zyklenzahl. Aufgrund der thermischen Zyklenstabilität und der zuverlässigen Kristallisation wird LiBr · $5H_2O$ + H_2O tech. + Keim 2 weitergehend in Kühlakkus in Transportboxen untersucht.

3.3 Ergebnisse Boxentests

LiBr · $5H_2O$ + H_2O + Keim 2, im Folgenden als „−67G“ bezeichnet, wurde in drei handelsüblichen Boxen von va-Q-tec getestet: va-Q-proof 11, va-Q-proof 23 und va-Q-proof 74. Bild 7 zeigt einen Vergleich der Temperaturverläufe im Innenraum von va-Q-proof 11 Boxen, eine ausgestattet mit −67G und die andere mit einem kommerziellen PCM „Komm2“ mit einer Schmelztemperatur von −63 °C. Beide Boxen wurden einer konstanten Außentemperatur von +30 °C ausgesetzt.

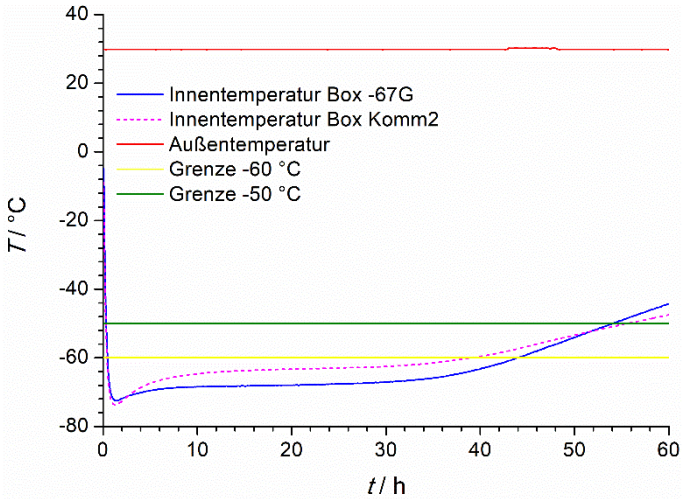

Bild 7: Temperaturverläufe in va-Q-proof 11 Boxen: eine Box ausgestattet mit −67G (durchgezogene blaue Linie) und eine mit einem kommerziellen PCM „Komm2“ (gestrichelte magentafarbene Linie)

In Bild 7 ist zu erkennen, dass die Grenze von −60 °C im Innern der Box mit −67G nach 44,0 h und in der Box mit Komm2 nach 38,9 h überschritten wird. In diesem Temperaturbereich besitzt −67G den Vorteil der niedrigeren Schmelztemperatur im Vergleich zu Komm2. Die Grenze von −50 °C im Innern der Box mit −67G wird nach 54,1 h

überschritten und in der Box mit Komm2 nach 55,6 h. Die Performance von Komm2 im Temperaturbereich bis −50 °C ist in diesem Test also minimal besser.

Bild 8 zeigt beispielhaft den Temperaturverlauf im Innenraum einer va-Q-proof 23 Box bei einer konstanten Außentemperatur von +30 °C. In diesem Beispiel werden die −60 °C im Innenraum nach 51,0 h und die −50 °C nach 61,2 h überschritten.

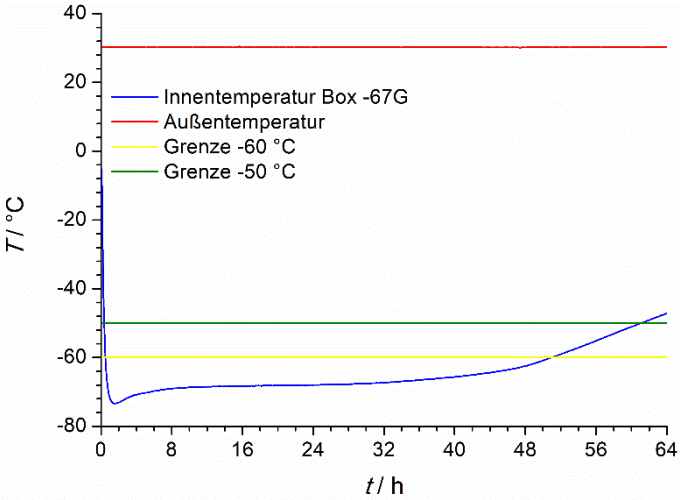

Bild 8: Temperaturverläufe in einer va-Q-proof 23 Box; −60 °C überschritten nach 51,0 h, −50 °C überschritten nach 61,2 h

Für alle Boxentypen wurden mehrere Testdurchläufe durchgeführt um belastbare Mittelwerte für die Haltezeiten bis −60 °C und bis −50 °C zu erhalten. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse mit dem verwendeten PCM ist in Tabelle 4 gelistet. An den Werten ist zu erkennen, dass mit steigendem Innenvolumen der Boxen die Haltezeiten bis −60 °C und −50 °C zunehmen. Mit der kleinsten Box, va-Q-proof 11, wird die Innentemperatur bereits für über 2 Tage unterhalb von −50 °C gehalten. Mit der va-Q-proof 23 Box wird die Innentemperatur für annähernd 2 Tage unter −60 °C gehalten.

Tabelle 4: Übersicht der Boxentests für die 3 Typen va-Q-proof 11, va-Q-proof 23 und va-Q-proof 74 mit der Haltezeit unter −60 °C und unter −50 °C für das getestete PCM bei einer konstanten Außentemperatur von +30 °C. Die Tests mit Trockeneis für die gleichen Boxentypen wurden mit einer durchschnittlichen Außentemperatur von +30 °C nach dem Temperaturprofil ISTA 7D durchgeführt

Boxentyp	Haltezeit PCM		Haltezeit Trockeneis
	−60 °C / h	−50 °C / h	−60 °C / h
proof 11	≥ 42	≥ 54	≥ 126
proof 23	≥ 48	≥ 60	≥ 116
proof 74	≥ 54	≥ 66	> 144

Bei der sogenannten „last-mile-distribution“ von Impfstoffen liegt die Anforderung an die Haltedauer normalerweise zwischen 24 und 48 Stunden. Dies könnte mit der va-Q-proof 11 Box ohne weitere Optimierung bereits realisiert werden. Die Ergebnisse für eine Haltezeit unter −60 °C, die für Trockeneis mit einer durchschnittlichen Außentemperatur von +30 °C nach dem Temperaturprofil nach ISTA 7D, erzielt wurden, sind ebenfalls in Tabelle 4 gelistet. Wie erwartet, sind die Haltezeiten bei allen Boxentypen geringer, wenn PCM statt Trockeneis verwendet wird. Für alle Boxentypen wurden Haltezeiten von mehreren Tagen erzielt, wobei va-Q-proof 23 mit ≥ 116 h (knapp 5 Tage) am schlechtesten abgeschnitten hat. Dieser deutliche Unterschied in der Haltezeit ist auf die

Sublimationsenthalpie von Trockeneis von 573 J g^{-1} [11] zurückzuführen, die wesentlich höher als die Schmelzenthalpie (103 ± 5) J g^{-1} des PCM ist. Einige der Nachteile des Verdampfens von Trockeneis bestehen darin, dass das Trockeneis nur einmalig benutzt werden kann und es aufgrund der hohen Volumenzunahme beim Übergang in die Gasphase aus der Box entweichen muss. So kann die sensible Wärme des CO_2-Gases nicht für die Kühlung genutzt werden. Dies führt außerdem zu Problemen, wenn die Transportbox in geschlossenen Räumen, z.B. Fahr- oder Flugzeugen, gelagert wird. Ein Vergleich der beiden Optionen hängt daher vom konkreten Anwendungsfall ab.

4 Schlussfolgerungen und Zusammenfassung

4.1 Schlussfolgerungen

Ziel der Arbeit war es, ein PCM mit Schmelztemperatur zwischen −60 °C und −80 °C zu identifizieren, das zuverlässig oberhalb von −80 °C kristallisiert, und die Temperatur möglichst lange unterhalb von −60 °C hält. Die Messungen via DSC, mit minimaler Temperatur von −90 °C, und im Ultratiefkühlschrank, mit minimaler Temperatur von −85 °C, haben gezeigt, dass keine (DSC) oder keine zuverlässige (Ultratiefkühlschrank) Kristallisation der untersuchten Kandidaten möglich war. Ein großer und zeitintensiver Teil der Arbeit war daher die Suche nach Keimbildnern, die die Unterkühlung zuverlässig reduzieren. Bei der Entwicklung von PCM basierend auf wässrigen Lösungen insbesondere im (Ultra)Tieftemperaturbereich spielt die Unterkühlung eine zentrale Rolle und ist ein limitierender Faktor aufgrund der minimalen Temperatur der Messgeräte.

Eine weitere wichtige Erkenntnis ist das unterschiedliche Schmelzverhalten mikroskopisch (DSC) und makroskopisch (Ultratiefkühlschrank) der beiden Eutektika $K(HCOO) \cdot 1{,}5H_2O + H_2O$ und $CH_3COOK \cdot 1{,}5H_2O + H_2O$. Während in DSC-Messungen die Schmelztemperatur unter −60 °C lag, war das Schmelzplateau makroskopisch bei ca. −53 °C und damit zu hoch für die angedachte Anwendung. Dies zeigt wie wichtig es ist, PCM in unterschiedlichen Größenordnungen zu untersuchen.

Die Boxentests mit der favorisierten PCM-Mischung ($LiBr \cdot 5H_2O + H_2O$ + Keim 2) haben gezeigt, dass je nach Boxentyp, die Innentemperatur etwa 2 Tage unterhalb von −60 °C gehalten werden kann, bei einer konstanten Außentemperatur von +30 °C. Damit stellen die Transportboxen mit PCM-Kühlakkus bestückt eine interessante Option im Vergleich zum Transport mit Trockeneis dar, insbesondere für die sog. „last-mile-distribution“ und in Fällen wo ein Transport mit Trockeneis nicht möglich ist. Dies gilt etwa in Regionen in denen Trockeneis nicht verfügbar ist oder in Szenarien in denen es regulatorische Einschränkungen gibt.

4.2 Zusammenfassung

Für den trockeneisfreien Impfstofftransport wurde ein PCM mit Schmelztemperatur zwischen −60 °C und −80 °C gesucht, das zuverlässig oberhalb von -80 °C kristallisiert. Es wurden 5 Kandidaten, basierend auf wässrigen Lösungen identifiziert. Keiner der Kandidaten kristallisierte zuverlässig bei DSC-Messungen bis −90 °C und in einem Ultratiefkühlschrank bis −85 °C. Für einige der Kandidaten konnten Keimbildner identifiziert werden. Auch mit Keimbildner kristallisierte nur das Eutektikum $LiBr \cdot 5H_2O + H_2O$ zuverlässig oberhalb von −80 °C im Ultratiefkühlschrank, mit einem Schmelzplateau um −67 °C. Dieses PCM wurde weiter anhand von thermischen Zyklentests in einem Badthermostaten untersucht. Dabei wurde ein Ausgangsmaterial technischer Reinheit benutzt um zusätzlich die Einflüsse auf das Schmelz- und Kristallisationsverhalten zu untersuchen. Das PCM kristallisierte zuverlässig während 40 thermischen Zyklen oberhalb von −80 °C und zeigt ein reproduzierbares Schmelzplateau.

Das Eutektikum $LiBr \cdot 5H_2O + H_2O$ mit Keimbildner wurde in Kühlakkus in Vakuumpaneel-gedämmten Transportboxen von der Firma va-Q-tec getestet. Die vollständig kristallisierten Kühlakkus wurden in Boxen mit unterschiedlichem Volumen getestet: 11 l, 23 l und 74 l. Die Tests mit einer festen Außentemperatur von +30 °C haben gezeigt, dass Haltezeiten von >48 Stunden unterhalb von −60 °C möglich sind. Mit steigendem Volumen steigt auch die Haltezeit unterhalb von −60 °C an. Damit sind die mit PCM ausgestatteten Transportboxen für die sog. „last-mile-distribution“ von Transportgütern bestens geeignet.

Danksagung

Die Verantwortung für den Inhalt liegt bei den Autoren. Das Projekt „coCO2vac“ wird im Rahmen des Förderprogramms Energie vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz unter dem Förderkennzeichen 03EN4012 gefördert.

Nomenklatur

Formelzeichen

T	Temperatur $(°C)$
t	Zeit (min) oder (h)

Indizes

m	Schmelz

Literaturverzeichnis

[1] Krönauer, A., Hiebler, S., Hoock, P., Pöllinger, S., Bailly, F., Laudahn, M., Schlussbericht: Thermische Speicher als verschiebbare Lasten in elektrischen Netzen – DiTES4Grid, FKZ 03ESP330A/B, 2019

[2] IEA SHC Task 42 / ECES Annex 29, „Compact Thermal Energy Storage”, http://task42.iea-shc.org/ (Zugriff am 25.08.2022)

[3] Rathgeber C., Miró L., Cabeza L. F., Hiebler S., Measurement of enthalpy curves of phase change materials via DSC and T-History: When are both methods needed to estimate the behaviour of the bulk material in applications?, Thermochim. Acta, Bd. 596(2014), 79–88

[4] Cohen-Adad, R., Michaud, M., Les équilibres liquid-solide du système binaire eau-potasse, C.R. Hebd. Seanc. Acad. Sci. Paris, 242(2)(1956), 2569-2571

[5] Vuillard G., Kessis, J.J., Équilibres solide-liquide et transformation vitreuse dans le système eau-chlorure de lithium. Bull.Soc.Chim.Fr. Ser.5 (1960), 2063-2067

[6] Kirgintsev, A. N, Trushnikova, L. N., Lavrenteva, V. F., Solubilities of inorganic substances in water (in Russian). Izdatelstvo Khimiya, 1972

[7] Dzuban, A. V., Voskov, A. L., Uspenskaya I.A., Phase diagram of HCOOK-(NH2)2CO-H2O system. J. Chem. Eng. Data, 58(2013), 2440-2448

[8] Danilov, V. P., Frolova, E. A., Kondakov, D. F., Avdushkina, L. I., Bykov, A. V., Orlova, V.T., Low-temperature anti-icing reagents in aqueous salt systems containing acetates and formiates. Theor. Found. Chem. Eng., 46(5)(2012), 528-535

[9] Narahara, R., Cold storage material composition and use thereof (EP 3 763 800 A1). Europäisches Patentamt, 2021

[10] Hiebler, S. et al., Schlussbericht: Entwicklung eines Latenwärmespeichers und eines PCM-Slurry auf Salzhydratbasis mit Phasenwechseltemperatur 15 °C (PC-Cools_S), FKZ 03EP138D, 2017

[11] Giauque, W.F., Egan, C. J., Carbon Dioxie. The Heat Capacity and vapour pressure of the solid. The heat of sublimation. Thermodynamic and spectroscopic values of the entropy, J. Chem. Phys., 5(1937): 45-54