



DECHEMA-Kolloquium „Thermische Energiespeicherung“

Thermochemische Energiespeicherung mittels Feststoff-Gasreaktionen

Antje Wörner und Henner Kerskes

Frankfurt – 01. Dezember 2011



Deutsches Zentrum
für Luft- und Raumfahrt e.V.
in der Helmholtz-Gemeinschaft

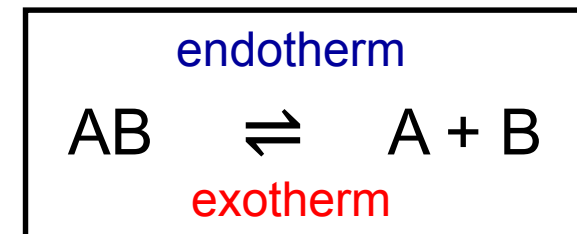


Thermochemische Speicherung von Wärme

Prinzip und Potenziale

- Reversible Feststoff-Gasreaktion
- Nutzung der Reaktionsenthalpie:
 - (1) Endotherme Reaktion (Zersetzung) – Beladung
 - (2) Trennung der Reaktanden
 - (3) Exotherme Reaktion (Bildung) – Entladung

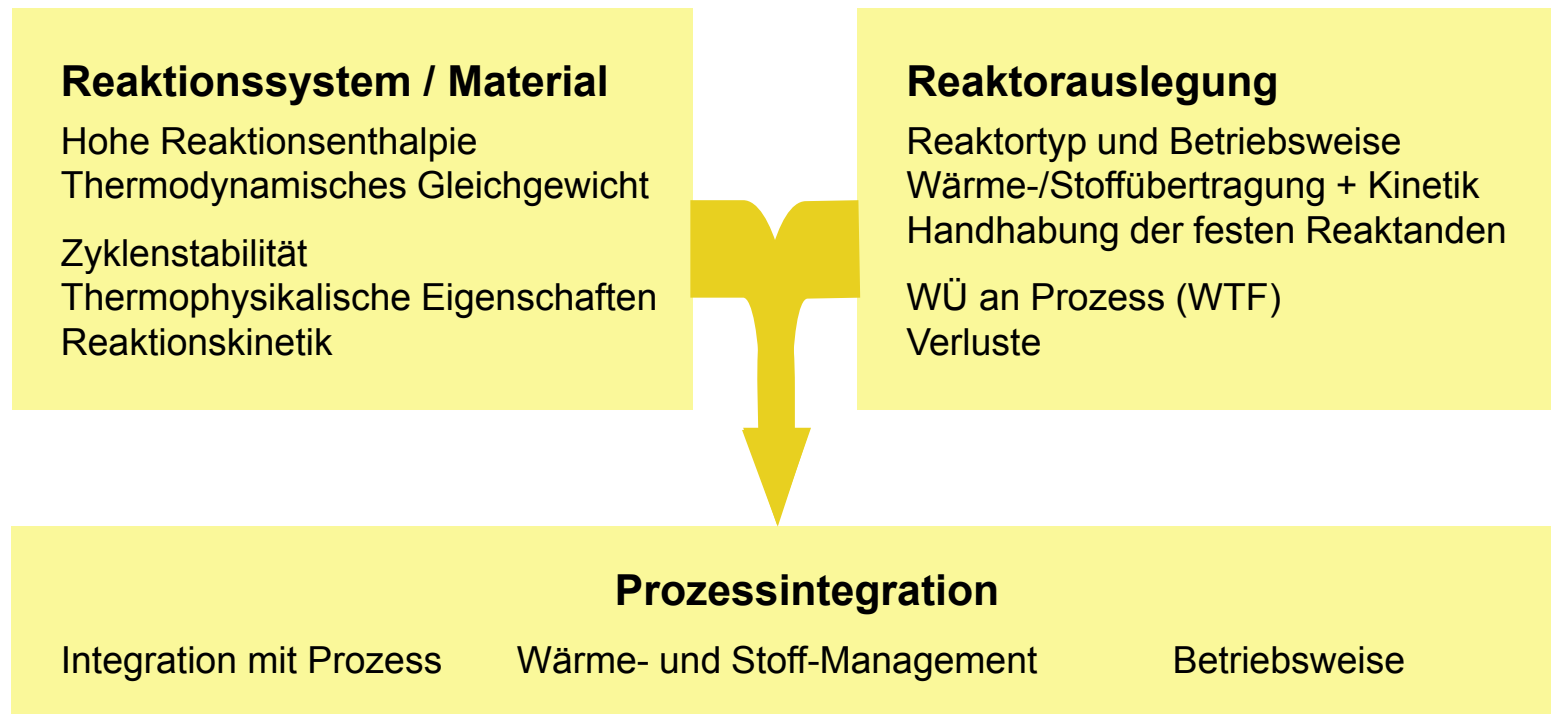
- Hohe Speicherdichte
- Verlustfreie und Langzeit-Speicherung
- Entkopplung von Leistung und Kapazität
- Möglichkeit zur Wärmetransformation
- Anwendbarkeit über einen weiten Temperaturbereich (unter Umgebungstemperatur bis über 1000°C)





Thermochemische Speicherung von Wärme (TCS)

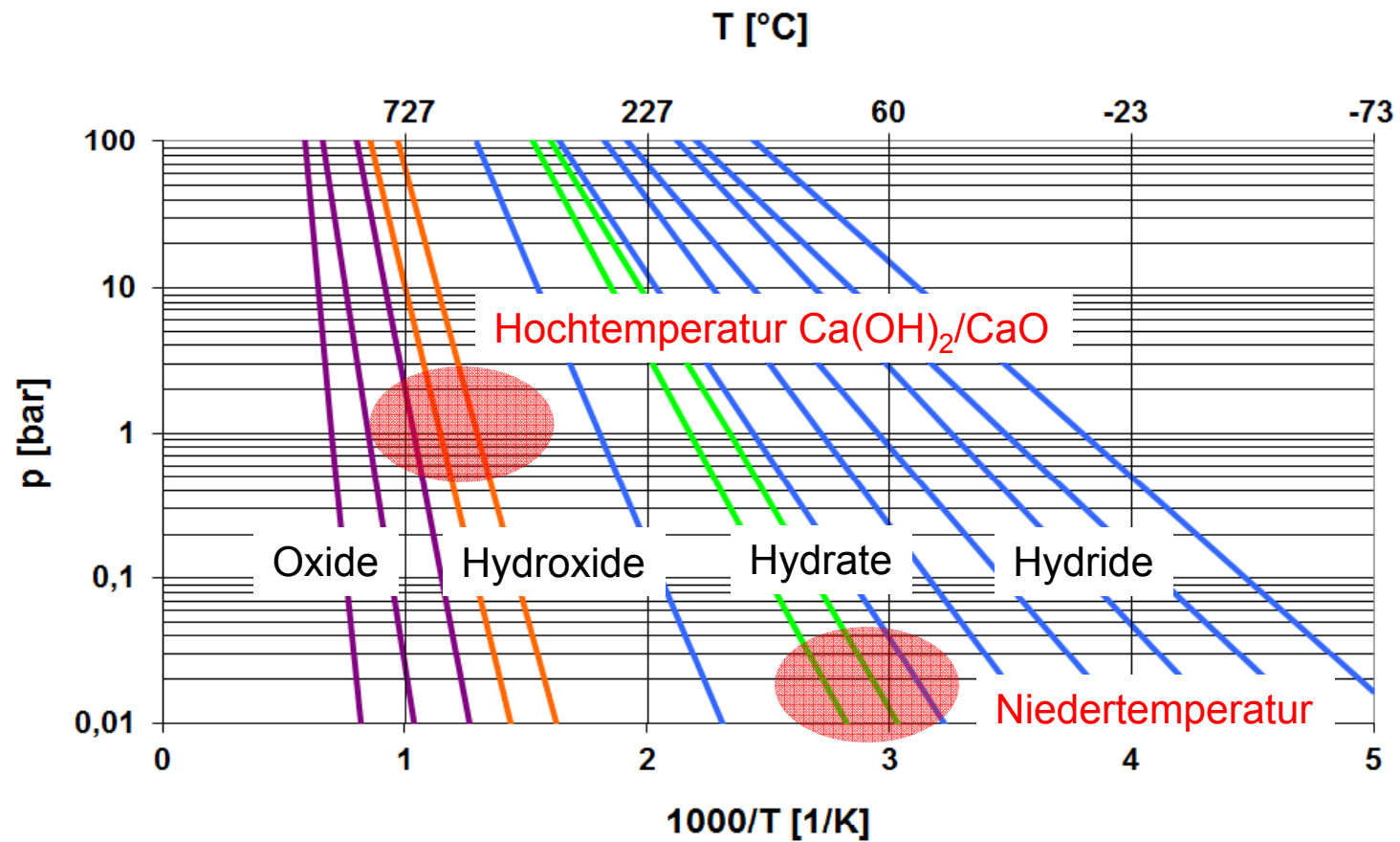
Herausforderungen





Thermochemische Speicherung von Wärme

Reaktionssysteme





Thermochemische Energiespeicherung mittels Feststoff-
Gasreaktionen

Hochtemperaturanwendungen

Antje Wörner



Deutsches Zentrum
für Luft- und Raumfahrt e.V.
in der Helmholtz-Gemeinschaft



Vorteile

- Bekanntes Reaktionssystem
- Geringe Materialkosten, gute Verfügbarkeit
- Vollständige Reversibilität
- Hohe Reaktionsenthalpie (~ 100 kJ/mol)



Anwendung

- Industrielle Prozesswärme und solare Kraftwerkstechnik
- Temperaturbereich 300 – 700°C

Theoretisch erreichbare Speicherdichten

T_{GG} [1 bar]	ΔH [1 bar]	Speicherdichte *		
		Feststoff <i>kWh/m³</i>	Feststoff + Gas <i>kWh/m³</i>	Massenbezogen <i>kWh/t</i>
°C	<i>kJ/mol</i>			
521	100	410	323	373

*Schüttdichte 0.5



Charakterisierung Speichermaterial

Chemische Eigenschaften

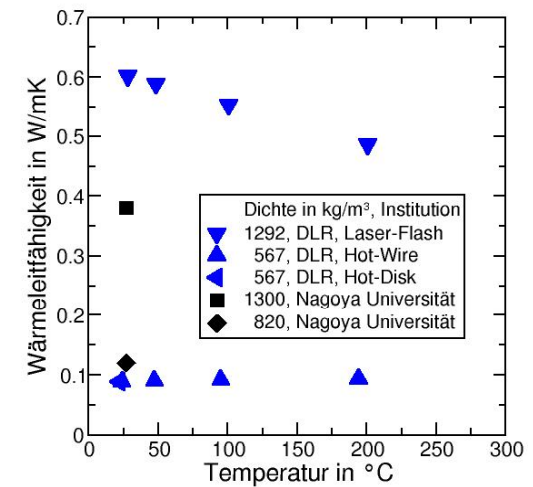
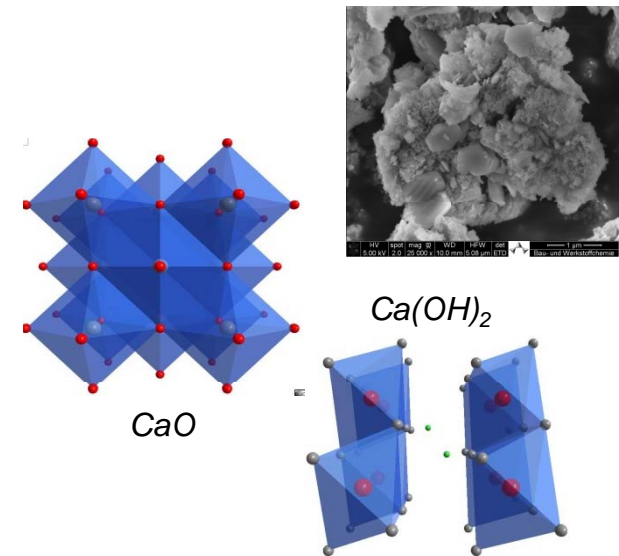
- Zusammensetzung, Morphologie
- Stabilität

Thermophysikalische Eigenschaften der Schüttung

- Wärmeleitfähigkeit
- Wärmekapazität

Partikel / Schüttung

- Partikelgrößenverteilung, innere Porosität
- Mechanische Festigkeit
- Dichte, Permeabilität





Charakterisierung Speichermaterial

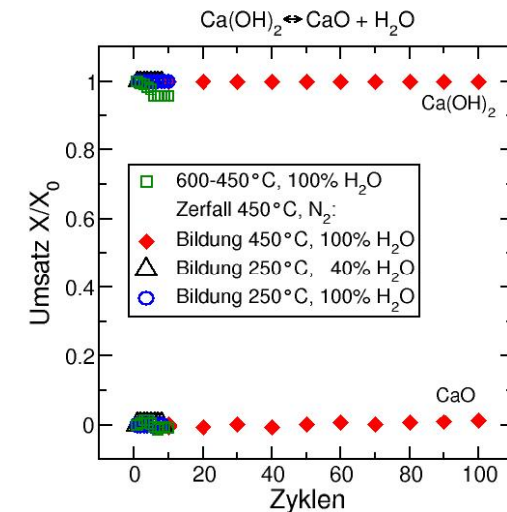
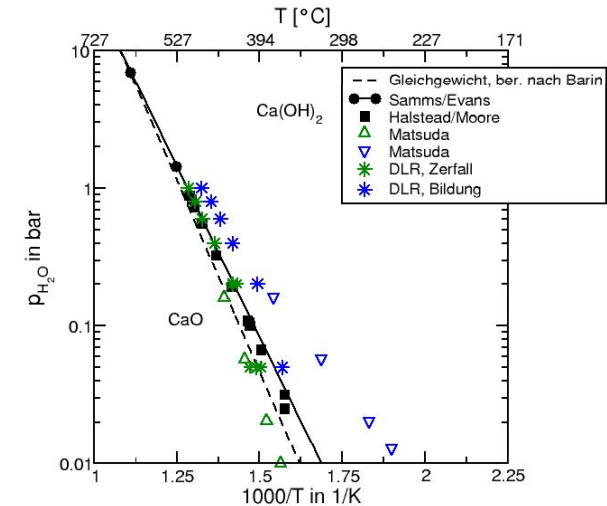
Reaktionstechnische Eigenschaften

- Thermodynamisches Gleichgewicht
- Reversibilität der Reaktion
- Zyklenstabilität
- Reaktionsgeschwindigkeit

Modell für die intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit

$$\frac{dX}{dt} = A \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \cdot f(p, p_{\text{eq}}(T)) \cdot f(X)$$

} } }
 Arrhenius-Term Druck-Term Mechanismus





Speichermaterial – Reaktionsbett

- Intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt die theoretisch erreichbare thermische Leistung des Speichers
- Thermophysikalische und Schüttungs-Eigenschaften beeinflussen das reale Verhalten des Reaktionsbettes
- Verbesserung der Funktionalität des Speichermaterials durch
 - Zusatz von Dotiersubstanzen
 - Veränderung der Morphologie
 - Mischung mit Funktionsmaterialien



Reaktorkonzepte

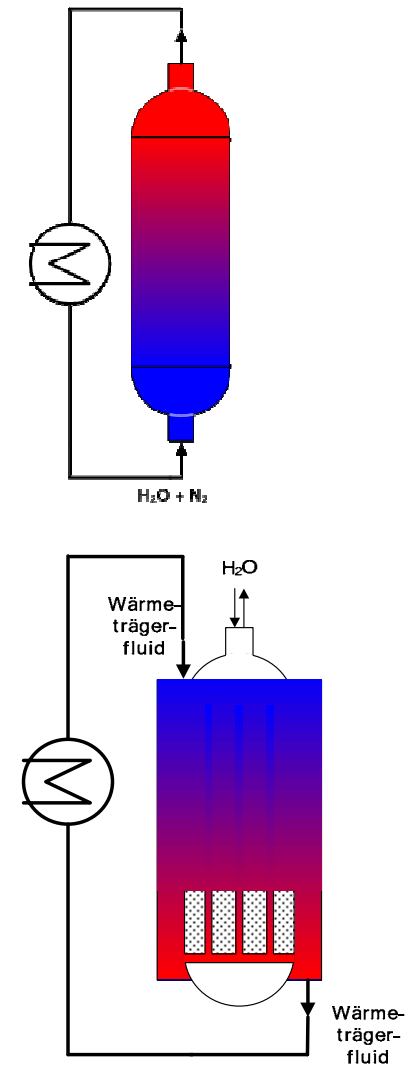
Wärmeübertragung

Direkter Kontakt zwischen Feststoff und WTF

- Kein Limitierung durch Wärmeleitfähigkeit
- Hohe Speicherdichte erreichbar (kWh/m^3)
- Hoher Druckverlust:
WTF und Reaktionsgas durchströmen Reaktor

Indirekter Kontakt – Wärmeübertrager

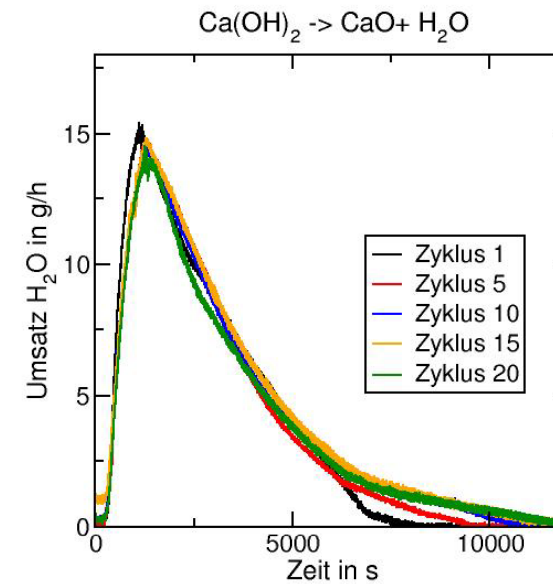
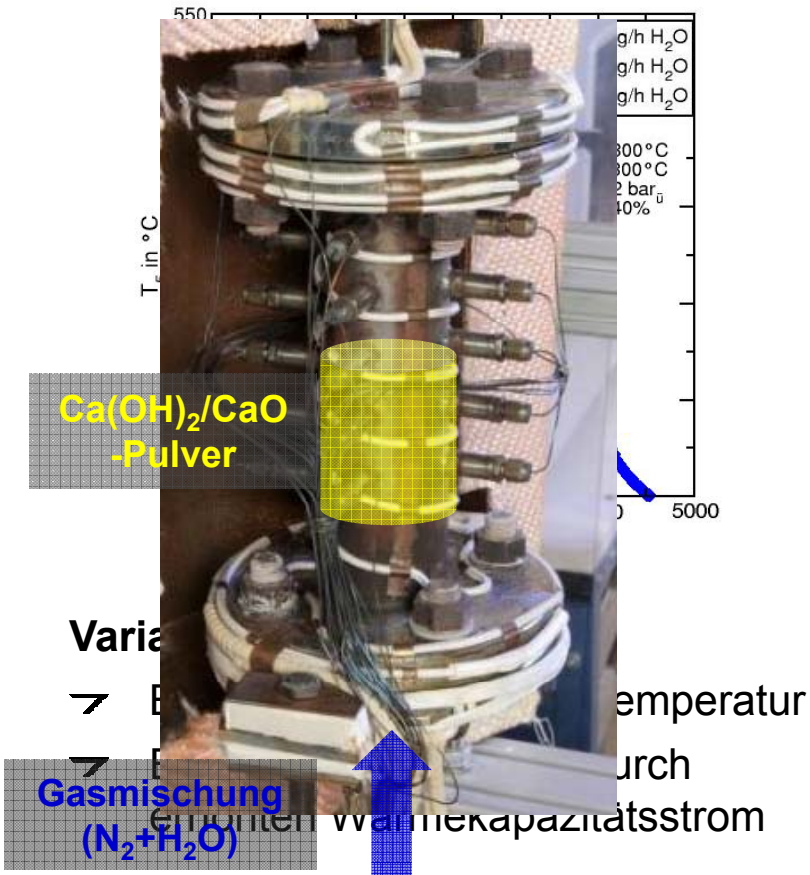
- Trennung von WTF und Reaktionsgas
- Reaktionsdruck einstellbar (keine Gasmischungen)
- Geringer Druckverlust des WTF
- Wärmeübertragungsstruktur notwendig





Direkt beheiztes Reaktorkonzept

Laborreaktor (100W)



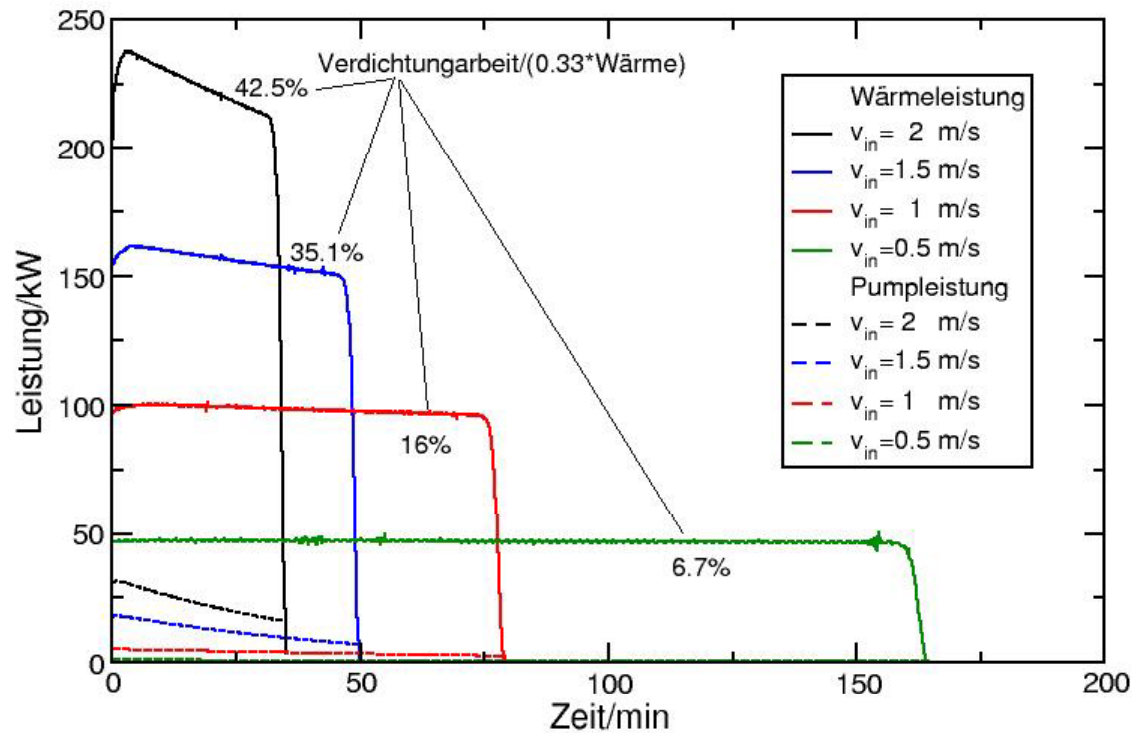
Zyklentests

- Fast vollständiger Umsatz (< 90%)
- > 25 Zyklen durchgeführt
- Agglomeration des Materials



Direkt beheiztes Reaktorkonzept

Reaktorsimulation Festbett (100kWh)



$Q_R = 100 \text{ kWh}$

$Q_{th} = 123 \text{ kWh}$

$H/B = 0.5$

$\epsilon = 0.5$

$d_p = 1 \text{ mm}$

$T_0 = T_{eq}$

$\Delta T = 200^\circ \text{C}$

$p_{out} = 1 \text{ bar}$

$X_{N_2} = 0.654$

- Hohe Pumpleistungen zur Durchströmung des Festbettes erforderlich
- Auflockerung des Reaktionsbettes notwendig → alternativer Reaktor

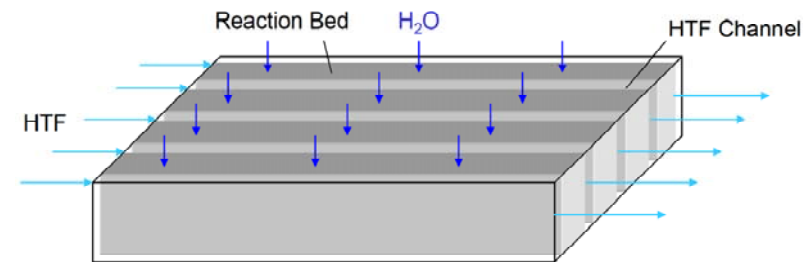


Indirekt beheiztes Reaktorkonzept

Auslegungsbeispiel

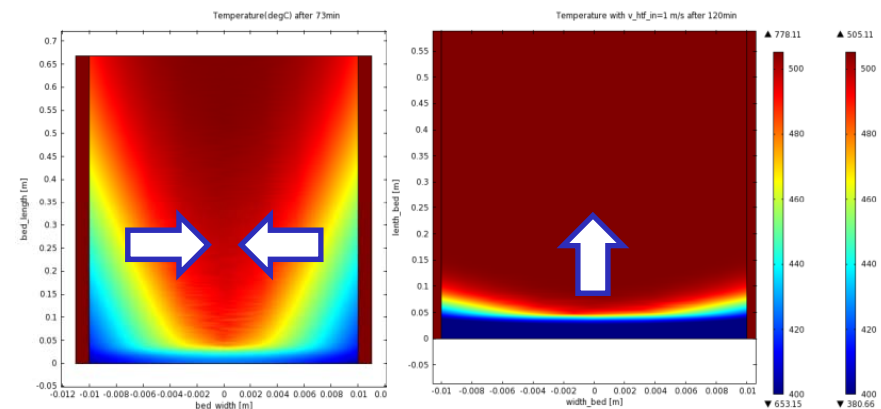
Design-Prinzipien

- Plattenwärmeübertrager
- Trennung von Reaktionsgas und WTF
- WTF und Dampf im Kreuzstrom
 - Lange Seite für WTF
 - Kurze Seite für Dampf (Permeabilität)



Betriebsweisen

- Hohe Spitzenleistung (breite Reaktionsfront)
- Konstante Leistung (scharfe Reaktionsfront)



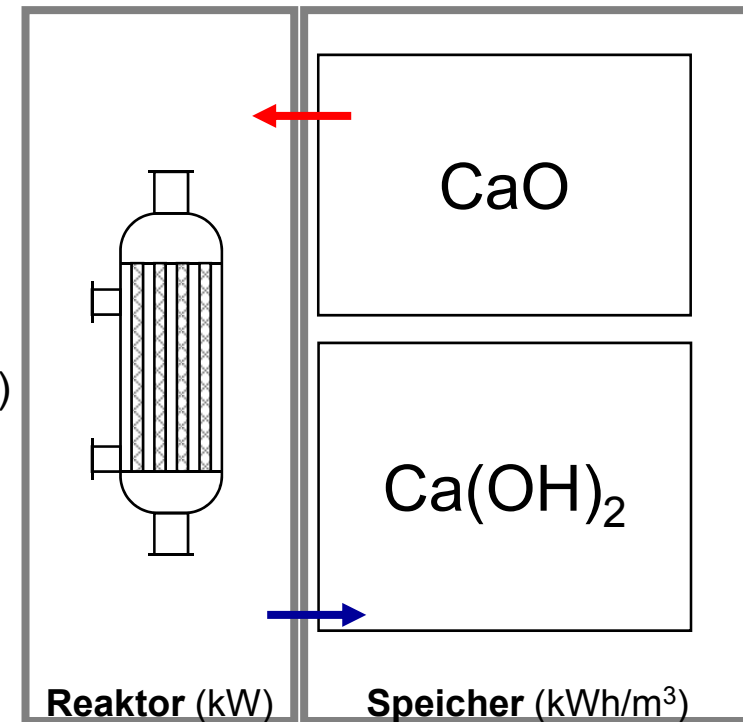


Bewegtes Reaktionsbett

Potenziale und Herausforderungen

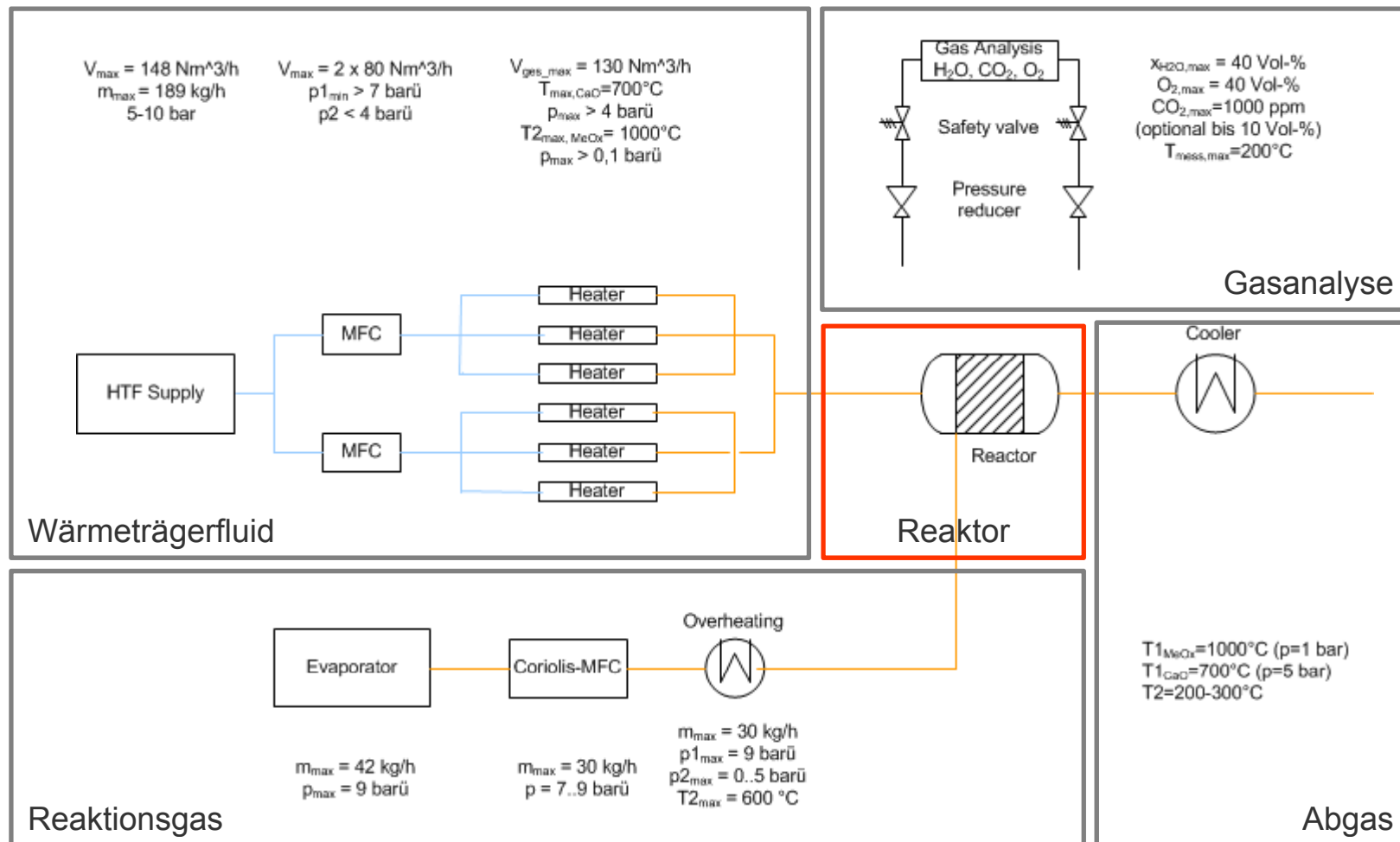
Trennung von Leistung und Kapazität

- Begrenzung der benötigten Wärmeübertragungsfläche
- Optimierter Wärme- und Stofftransport
- ⇒ Bewegung der Partikel
- ⇒ Verbesserte Funktionalität der Partikel (mechanische Stabilität, Fließeigenschaften)





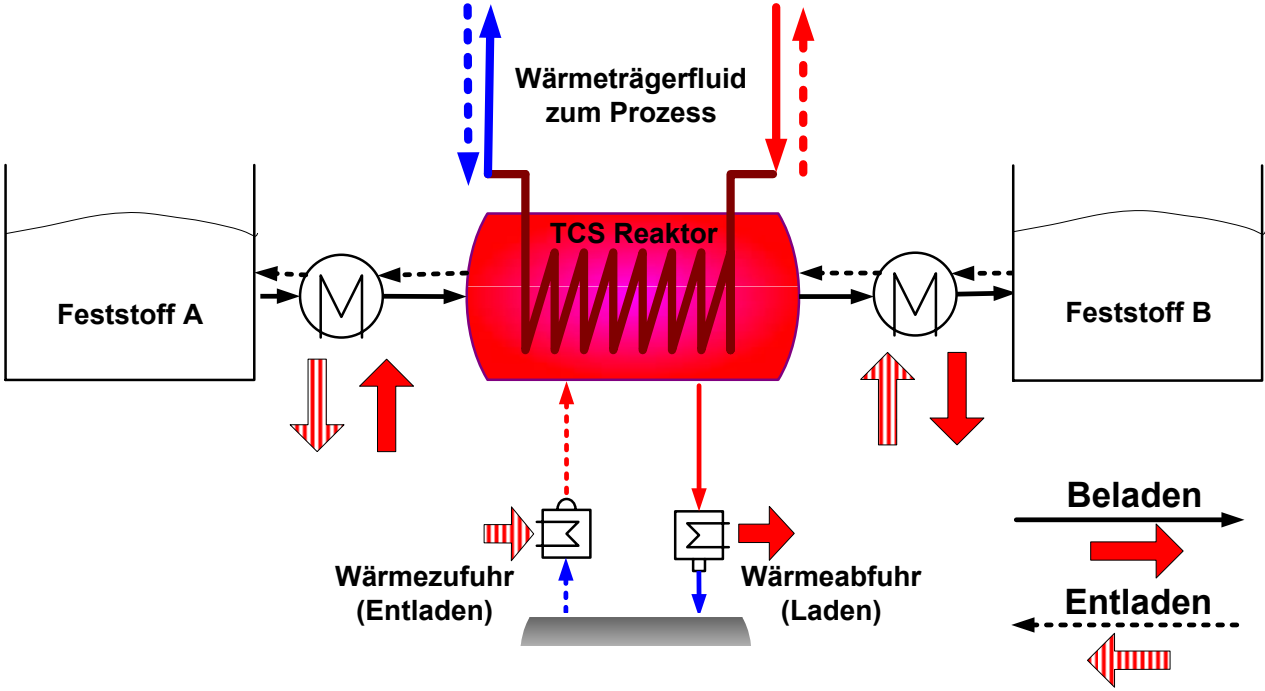
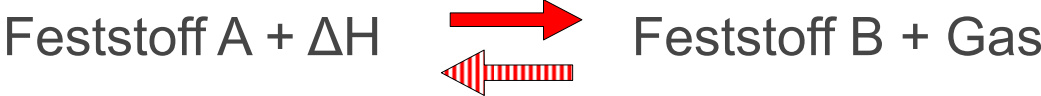
Pilotanlage (10 kW)





Systemintegration

Offener / geschlossener Kreislauf

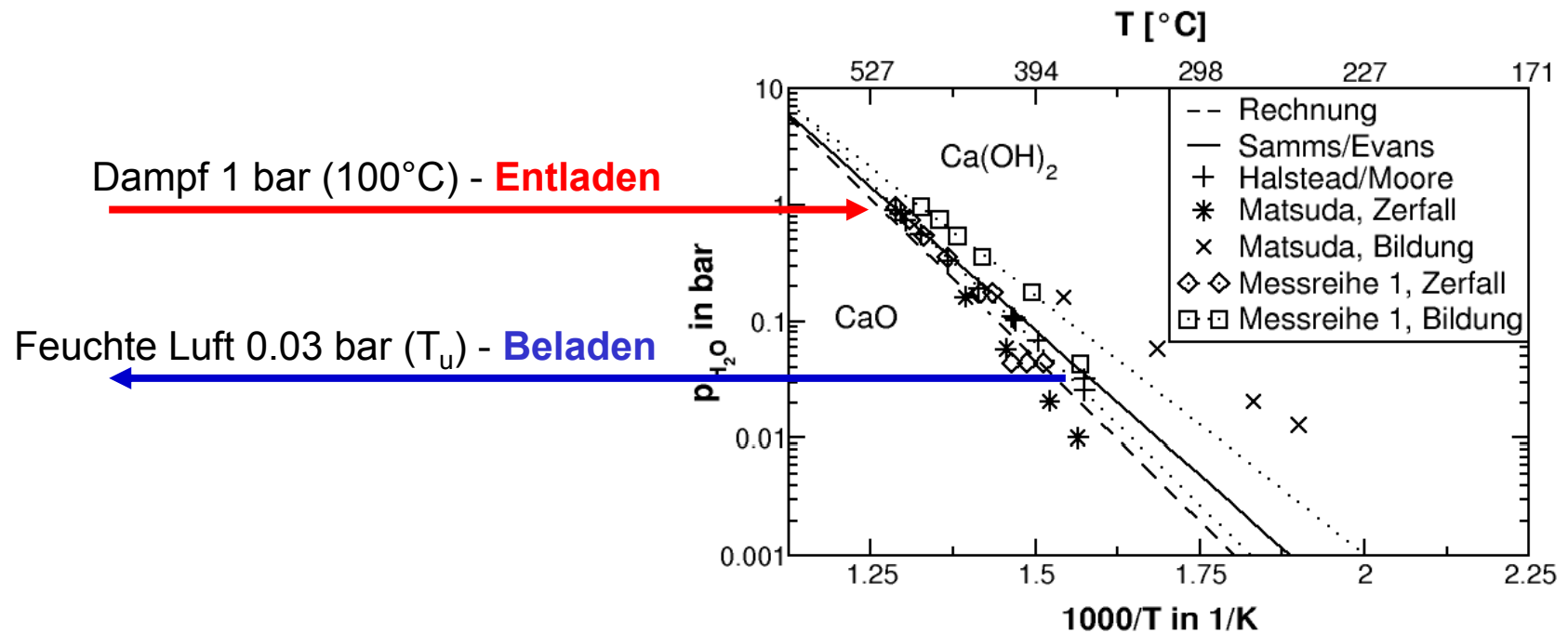




Systemintegration

Wärmetransformation

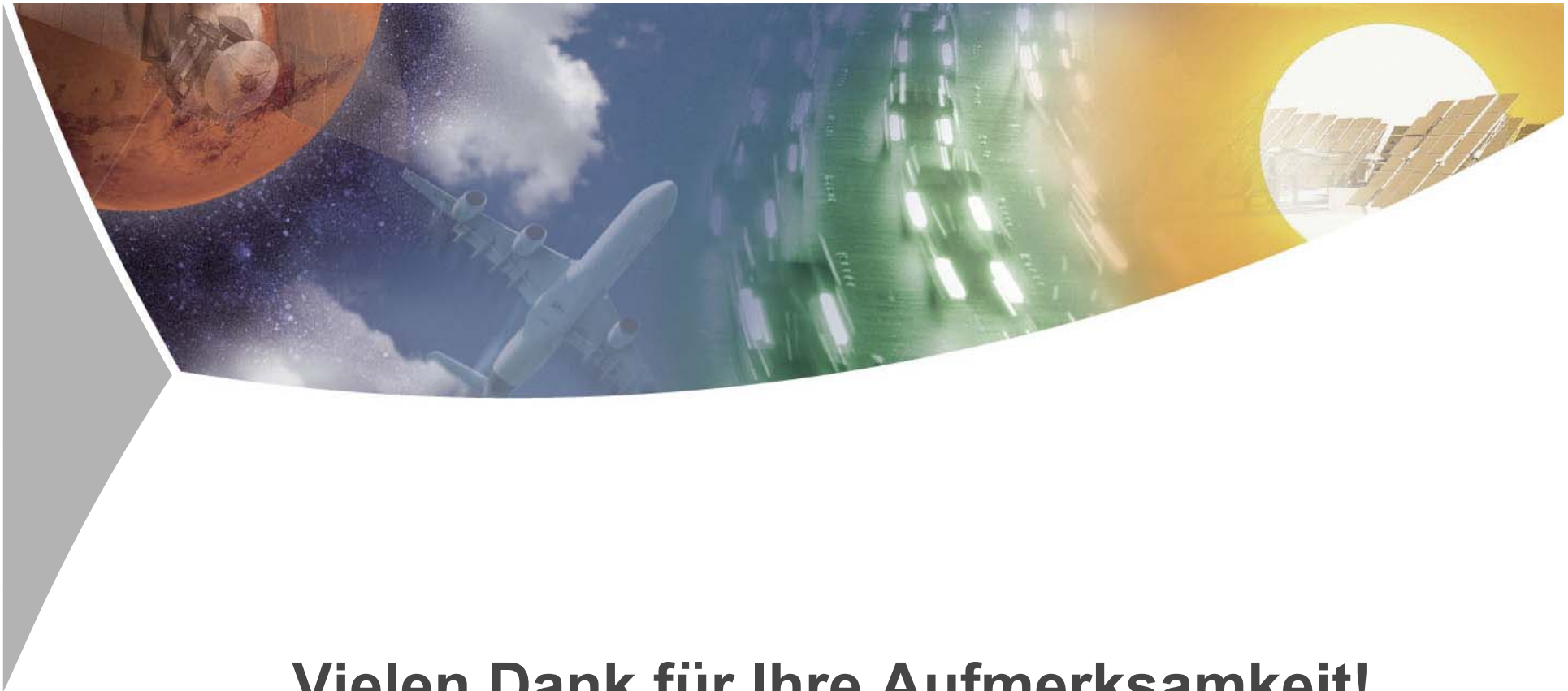
- GG-Temperatur hängt vom (Partial-) Druck des Dampfes ab
- Beladung und Entladung des Speichers auf unterschiedlichen Temperaturniveaus





Fazit Hochtemperaturanwendungen

- Verbesserung der Funktionalität des Materials in Bezug auf thermophysikalische, kinetische und mechanische Eigenschaften basierend auf den reaktortechnischen Anforderungen
- Entwicklung geeigneter Reaktorkonzepte und Betriebsweisen für einen optimalen Einsatz thermochemischer Speicher
- Entkopplung von Leistung und Kapazität des Speichers nur mit bewegtem Reaktionsbett möglich
 - Großes Potenzial zur Kostenreduktion
 - Hohe technologische Herausforderungen
- Intelligente stoffliche und thermische Integration des Speichersystems in den Prozess



Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!



**Deutsches Zentrum
für Luft- und Raumfahrt e.V.**
in der Helmholtz-Gemeinschaft