

# **Thermochemische Sorptionsspeicher: Potential und Grenzen neuer Materialien und Prozesse**

**Andreas Hauer**

**Bayerisches Zentrum für angewandte Energieforschung (ZAE Bayern)  
Abt. Technik für Energiesysteme und erneuerbare Energien**

**Roger Gläser**

**Institut für Technische Chemie und Institut für Nichtklassische Chemie e.V.  
Universität Leipzig**

**Speicherprinzip**

**Anwendungsbeispiel (I):  
Mobiler Adsorptionsspeicher**

**Poröse Sorptionsspeicher:  
Von Zeolithen zu Hybrid- und Kompositmaterialien**

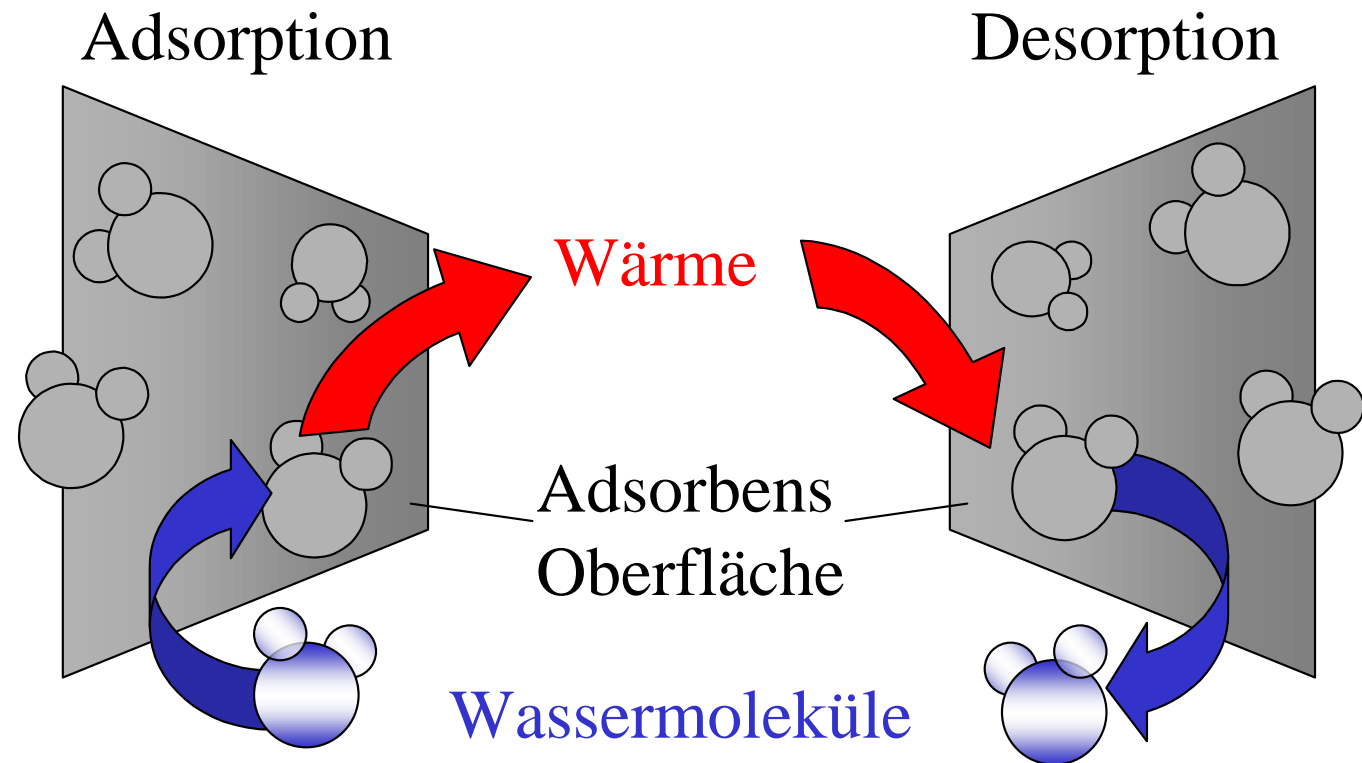
**Anwendungsbeispiel (II):  
Adsorptiver Geschirrspüler**

**Zusammenfassung**

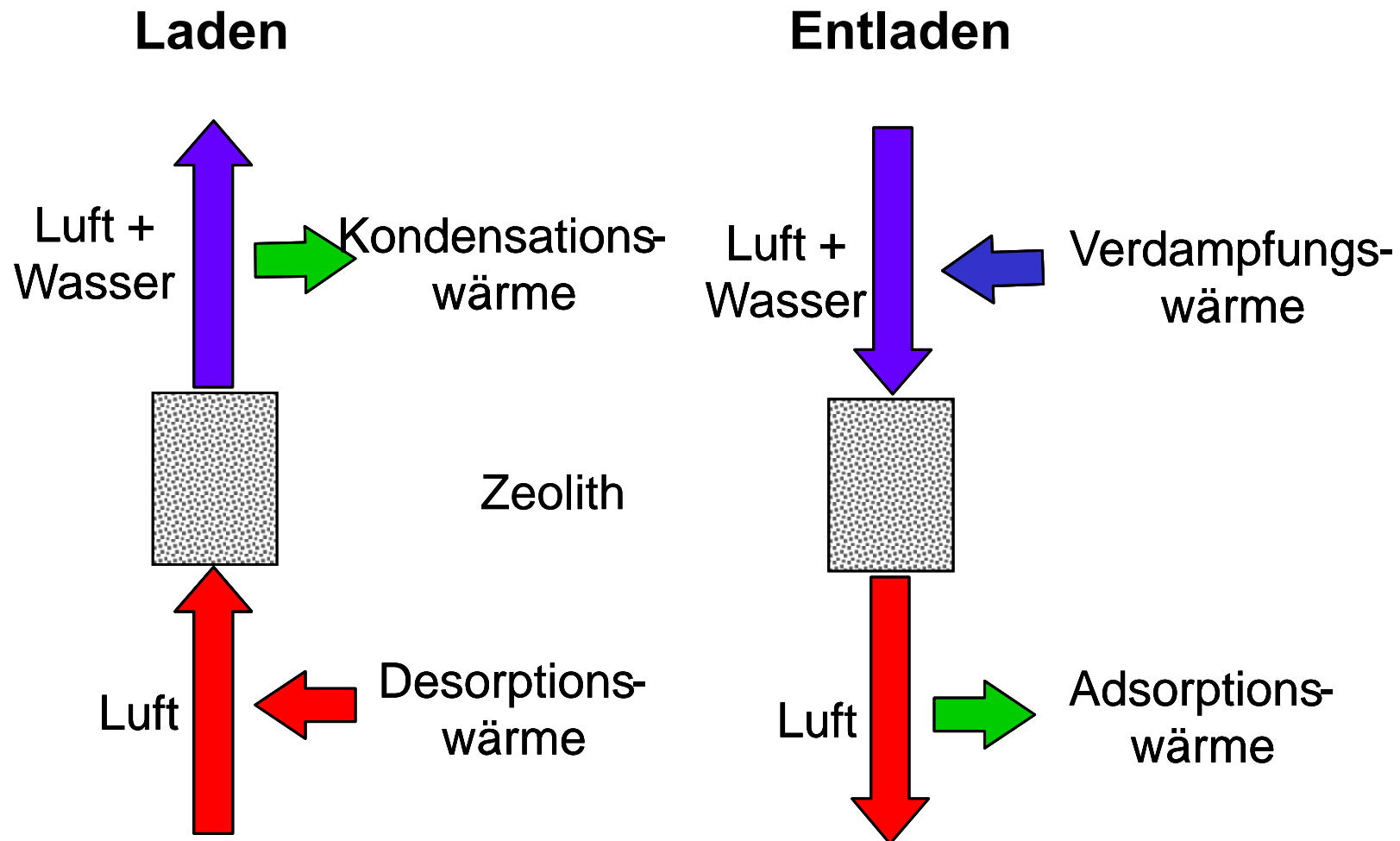
## Sorptionsprozesse

### Adsorption

An der Oberfläche mikro-poröser Materialien

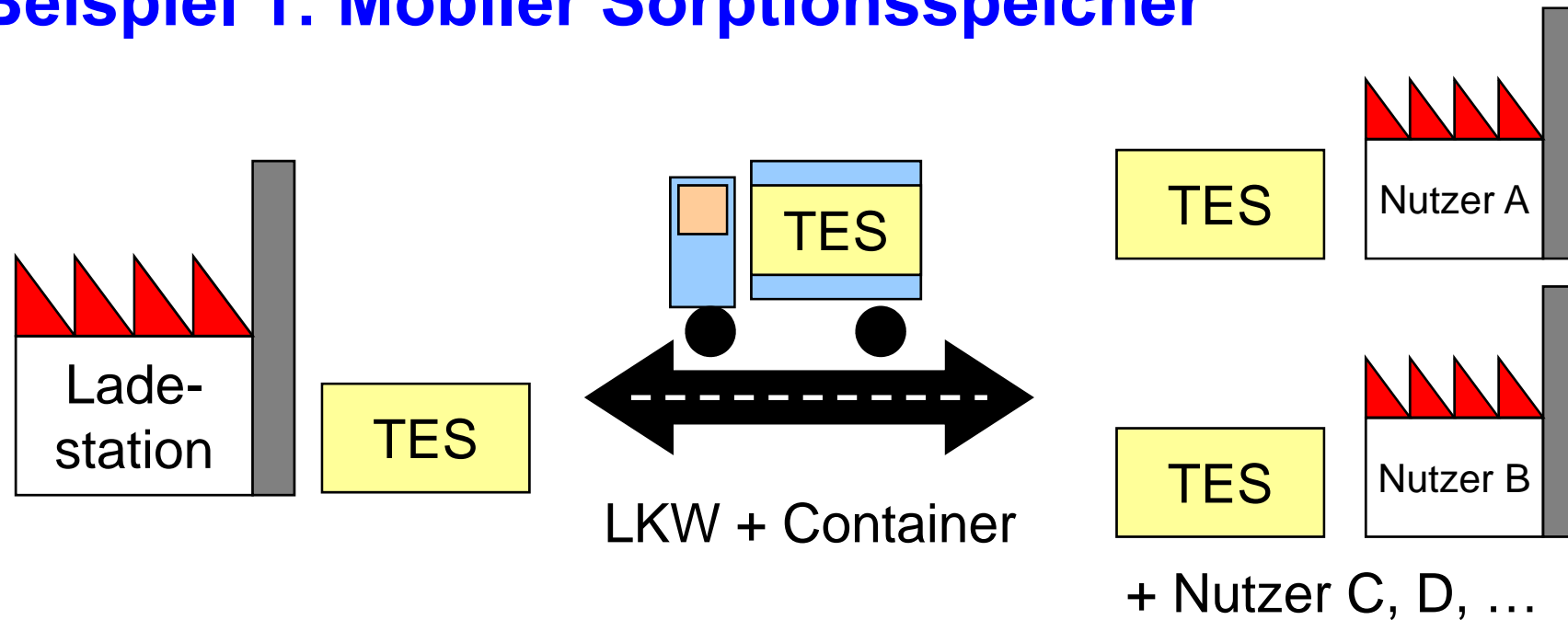


## Offener Adsorptionsspeicher



## **Anwendungsbeispiel (I): Mobiler Adsorptionsspeicher**

## Beispiel 1: Mobiler Sorptionsspeicher



- **BHKW**
- **Müllverbrennung**
- **Metallverarbeitende Industrie**
- ....

- **Ind. Prozesse**
- **Gebäude**
- **Trocknung**
- ...

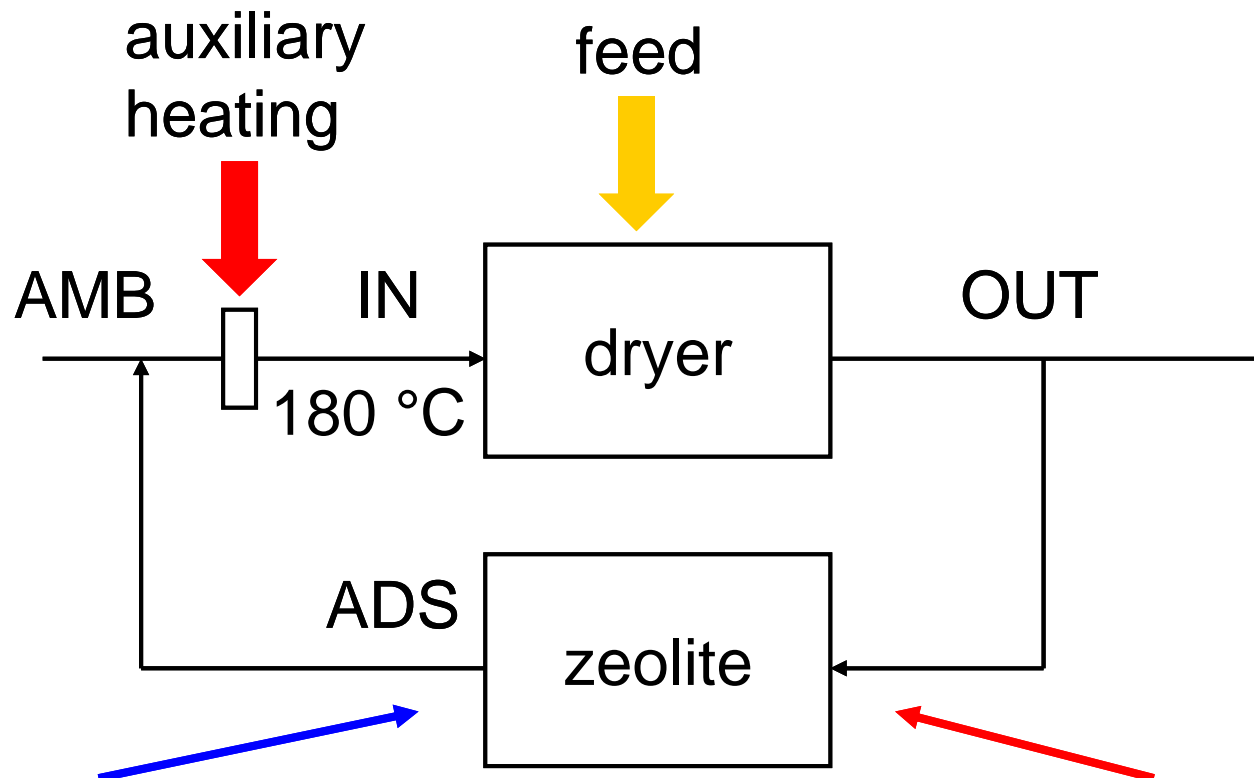
## Untersuchte Abwärmequellen



### Müllverbrennung

- Dampf von der Extraktionsturbine 150°C
- Abnahme reduziert Stromproduktion
- Optional: Abgasstrom 250 °C
- Non-stop Betrieb

## Nutzung der gespeicherten Wärme in einem Trocknungsprozess (z.B. Stärketrocknung)

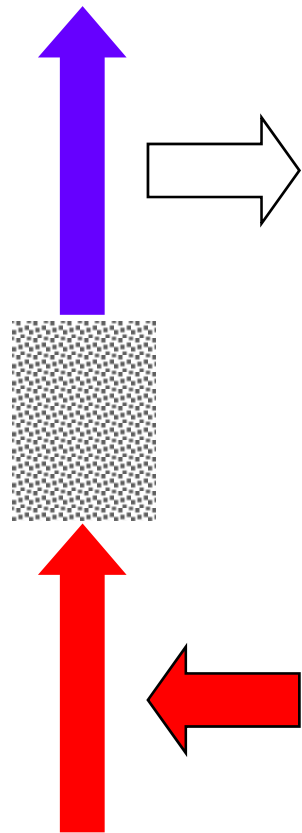


**Outlet air from Zeolite container**  
185 °C / < 3% rel. Humidity

**Inlet air to zeolite container**  
58 °C / 64% rel. Humidity



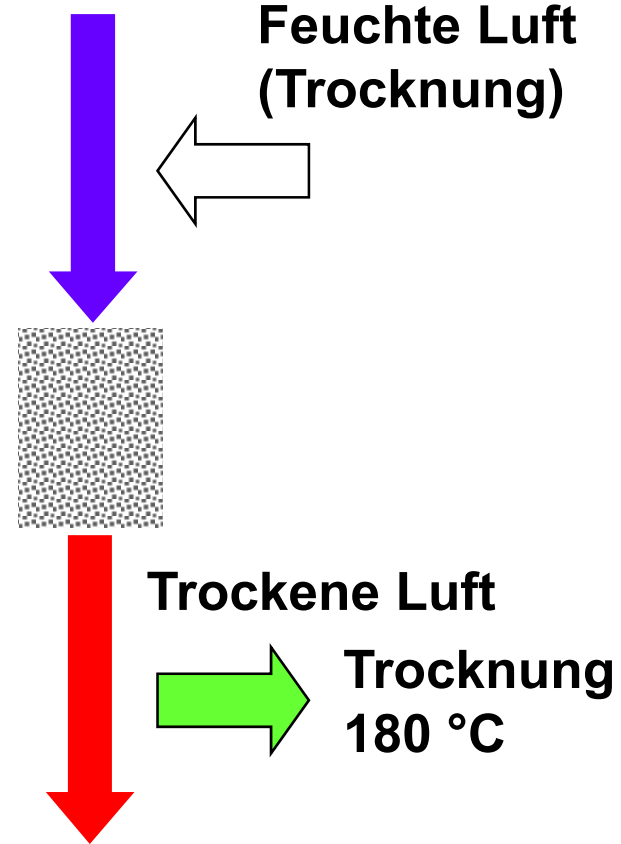
**Laden**



**Zeolith**

**Abwärme  
150 °C**

**Entladen**



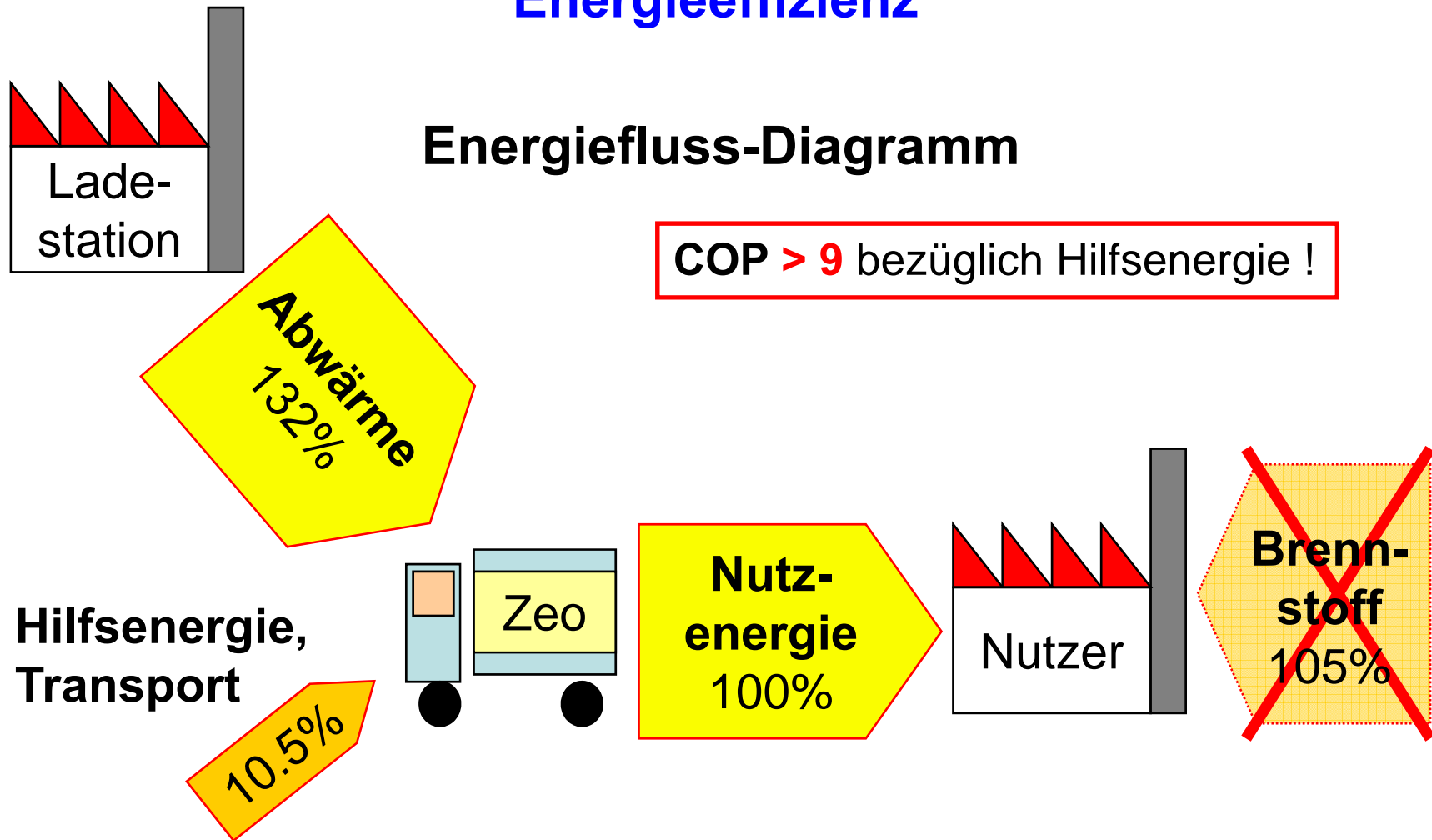
**Feuchte Luft  
(Trocknung)**

**Trockene Luft**

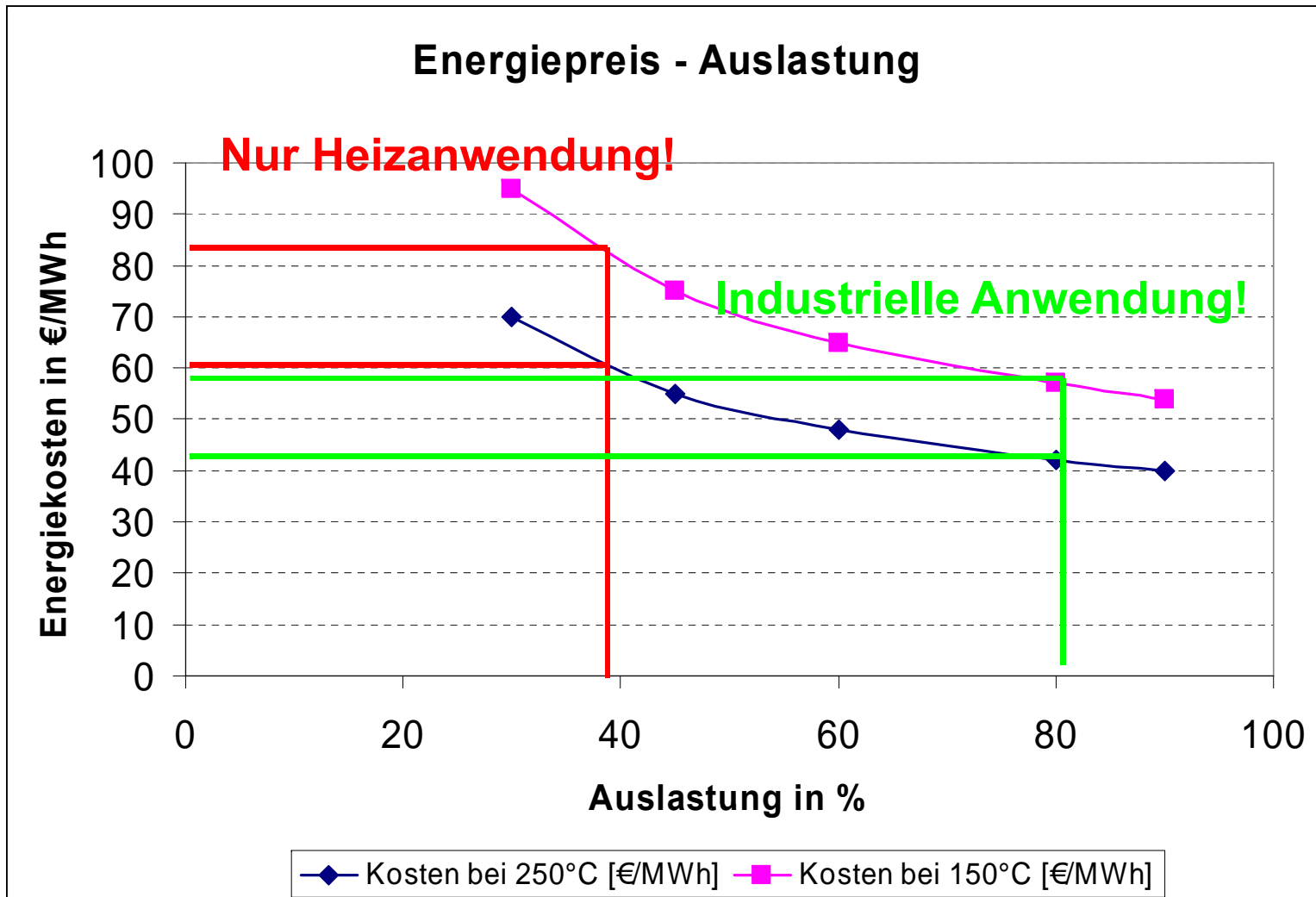
**Trocknung  
180 °C**

## Energieeffizienz

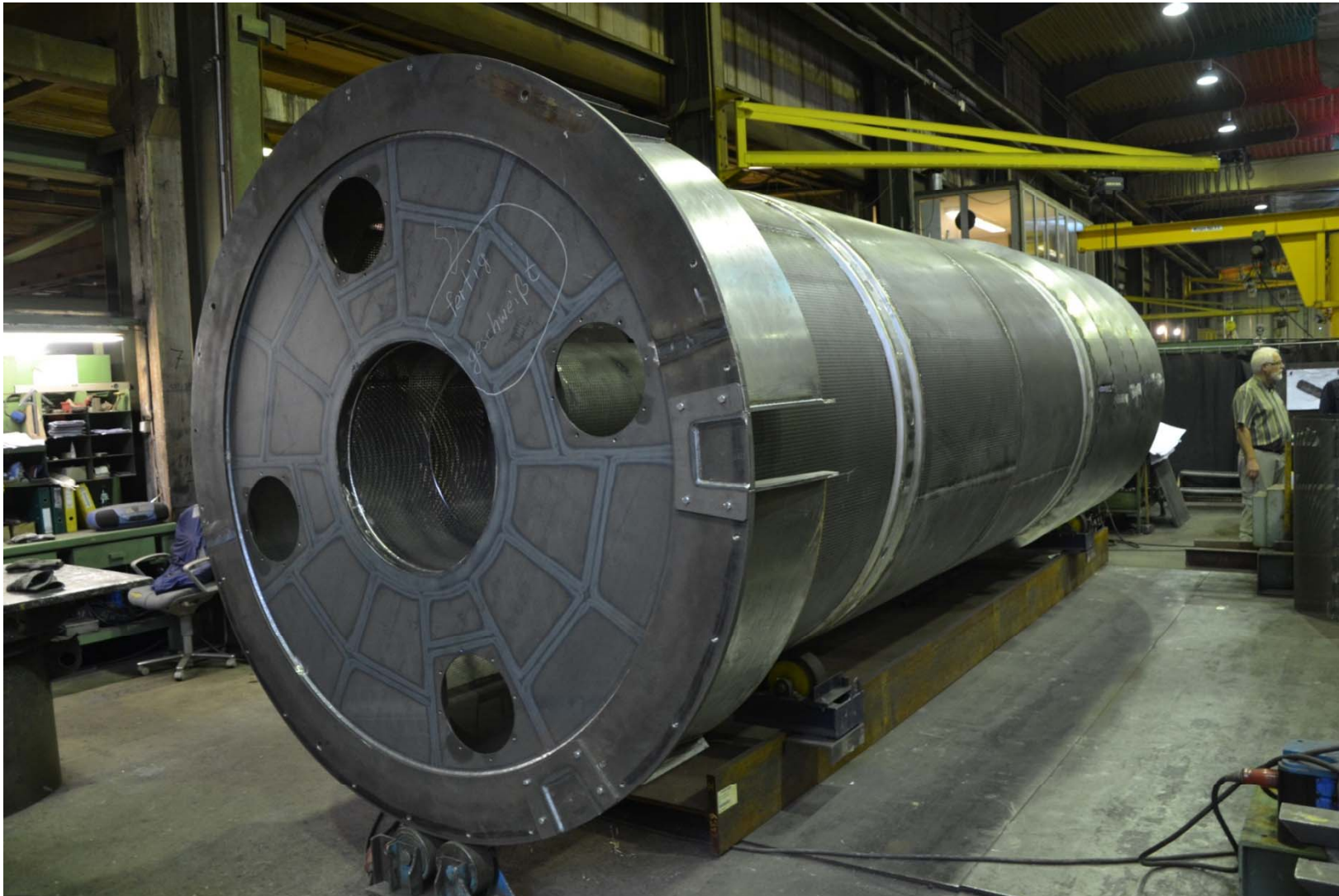
### Energiefluss-Diagramm



## Wirtschaftlichkeit



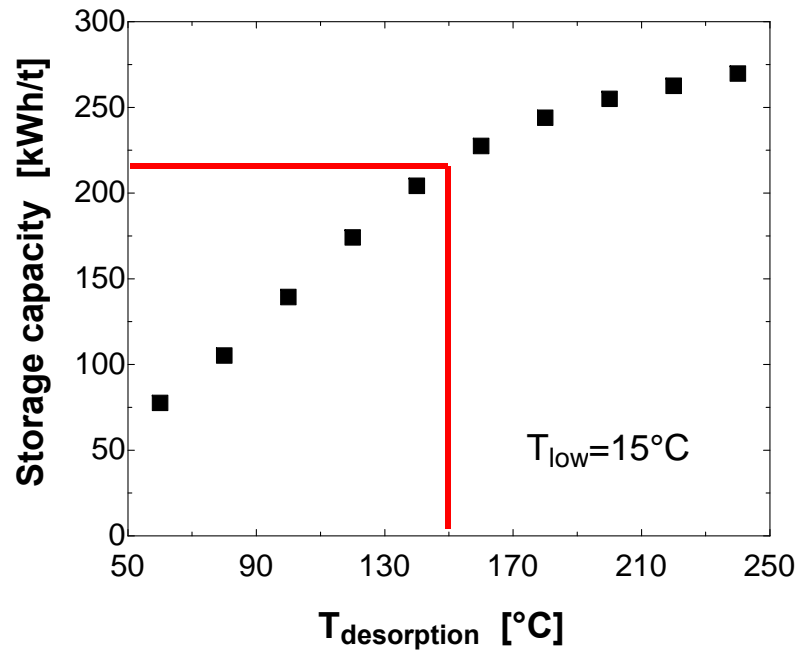
## Demonstrationsvorhaben:



## Demonstrationsvorhaben:

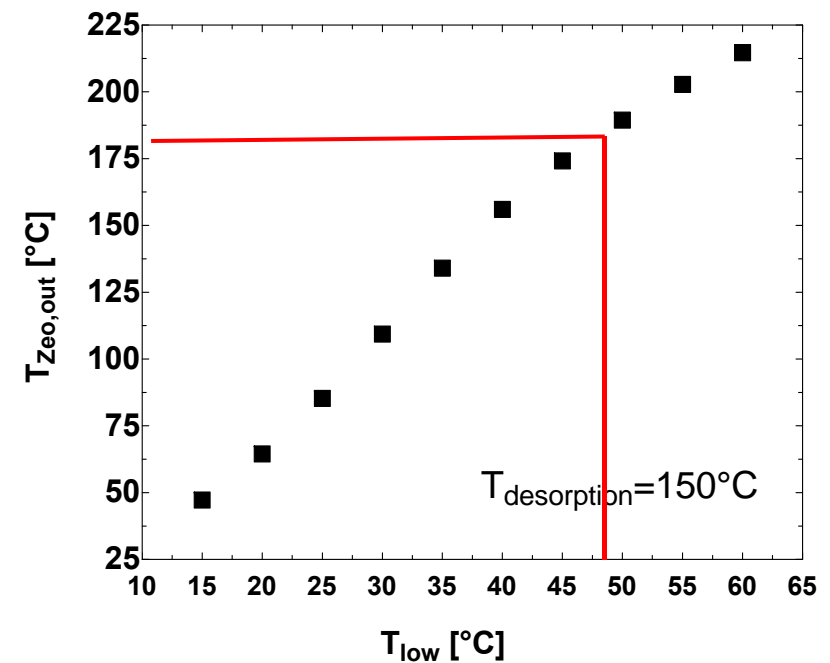


## Abhängigkeiten von den Randbedingungen der Anwendung (Zeolith 13X)



Speicherkapazität steigt mit steigender Temperatur der Abwärme

Entladetemperatur hängt ab von der Temperatur der NT-Wärme



**„Wunschzettel“ für das Material:**

- **Vollständige Desorption bei niedrigen Temperaturen**
- **Hoher Temperaturhub beim Entladen**
- **Hohe Speicherkapazität**
- **Hohe Stabilität (mechanisch / hydro-thermal)**
- **Niedriger Preis**



**Poröse Sorptionsspeicher:  
Von Zeolithen zu Hybrid- und Kompositmaterialien**



## Sorptionsspeicher: Status 2001

Working pair	Application	Temperature range (low/high temperature source)	COP/exergetic efficiency	Remark
AC/methanol	Icemaker	-25°C/130°C -10°C/110°C	0.15 (net COP)	Collector equipped with boosters
AC/methanol	Icemaker	-6°C/28°C -24.5°C/87°C <sup>a</sup>	0.08-0.12 (solar COP)	Ice production of 5.2 kg in isolation between 18 and 28 MJ/m <sup>2</sup>
AC/methanol	Icemaker	-5°C/25°C 25°C/110°C <sup>a</sup>	0.12 (net solar COP)	6 kg of ice/m <sup>2</sup> of collector
AC/methanol	Air-conditioning	5°C/20°C 30°C/80°C <sup>a</sup>	0.35	Two adsorbers, mass recovery (isothermal), SPC 89 W/kg ads., cooling output 3.5 kW
Zeolite NaX/water and AC AC35/methanol	Air-conditioning	25°C/35°C 105°C/220°C for NaX/water 25°C/35°C 35°C/100°C for AC35/methanol <sup>a</sup>	1.06	Three adsorbers, cascading cycle with two different heat recovery phases
Zeolite (NaX)/water	Icemaker	-5°C/25°C 25°C/110°C <sup>a</sup>	0.30	
Zeolite (NaX)/water	Icemaker	-10°C/170°C +10°C/170°C	0.44/0.21 0.48/0.11	Absorption machine
Zeolite (NaX)/water	Cold storage	-10°C/170°C +10°C/170°C	0.10 (solar COP)	12 m <sup>3</sup> of cold stored, average daily gross production of ice of 7 kg/m <sup>2</sup>
Zeolite (NaX)/water	Air-conditioning	22°C/42°C 60°C/200°C <sup>a</sup>	0.75	Two adsorbers, SPC 19.6 kg ads., cooling output 1 kW
CaCl <sub>2</sub> + NH <sub>3</sub> (Wor-soe-Schmidt)	Icemaker		0.10 (solar COP)	No rectifying column, initial temperature of water is 0°C

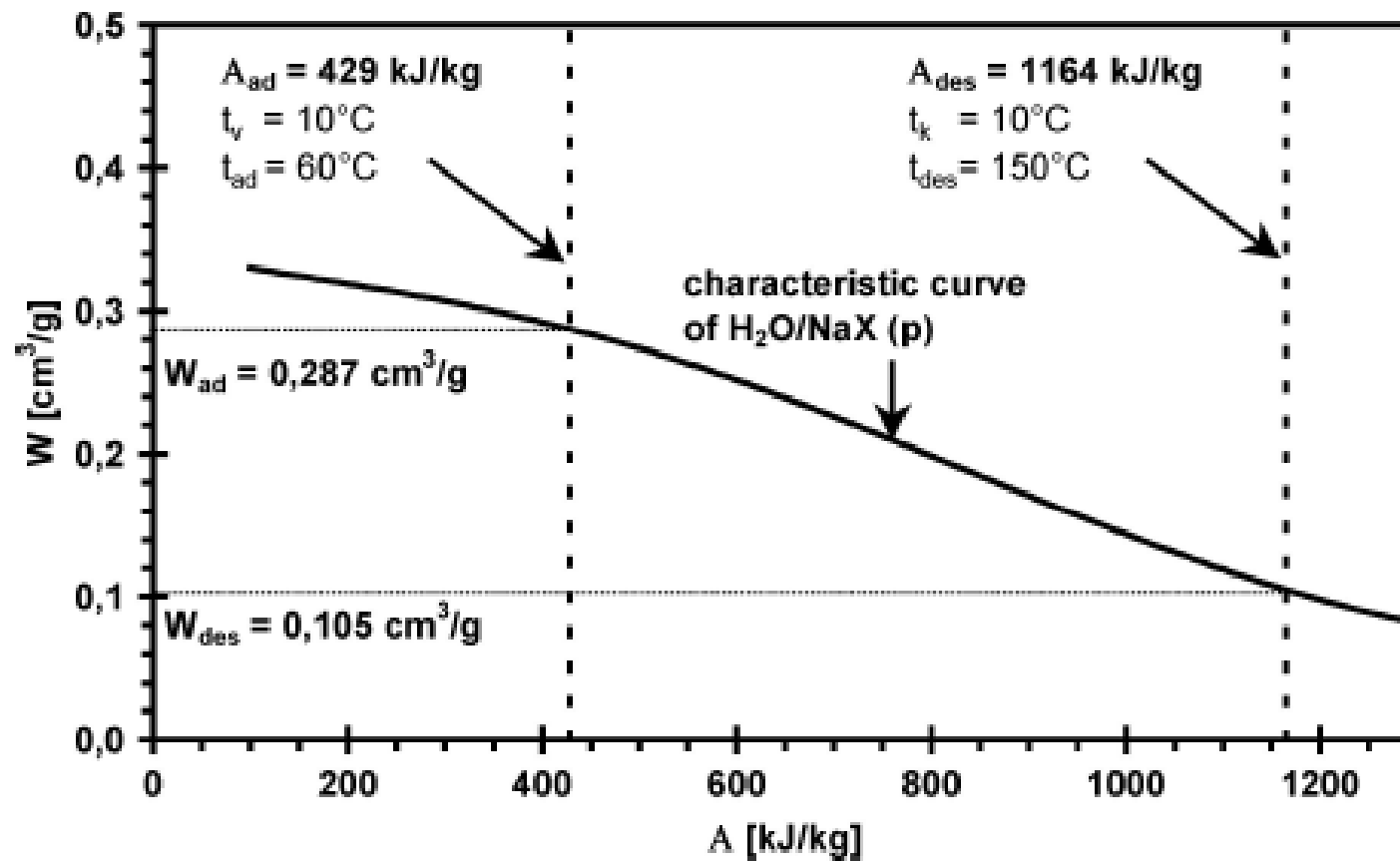
<sup>a</sup>  $T_{ev}/T_{cd}$  and  $T_{ads}/T_{des}$ .

## Poröse Sorptionsspeicher

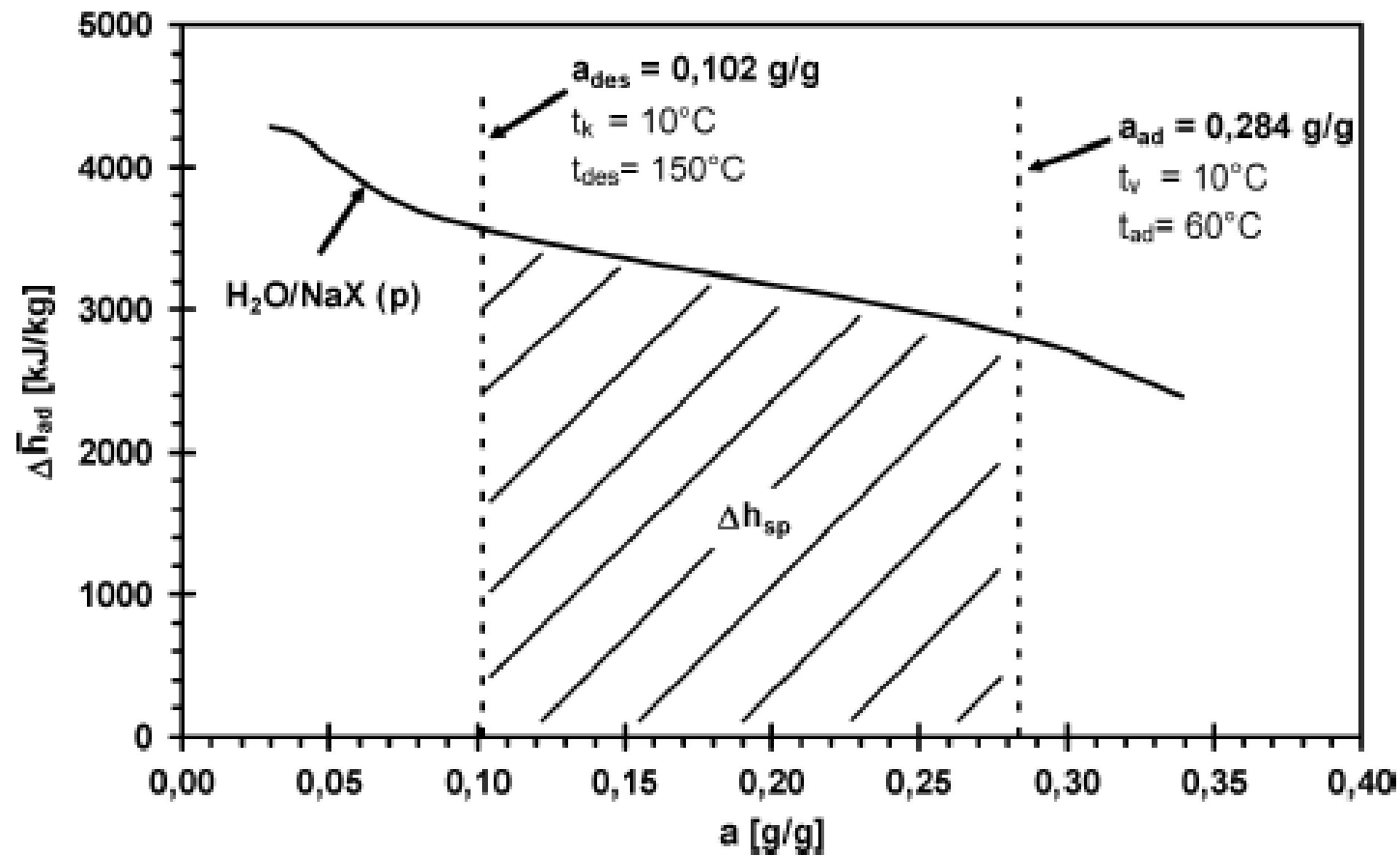
- Oberflächenhydrophilie / Sorptionszentren
- Porosität / Texturelle Eigenschaften
- Stabilität / Regenerierbarkeit
- Geringe Dynamik der Forschung



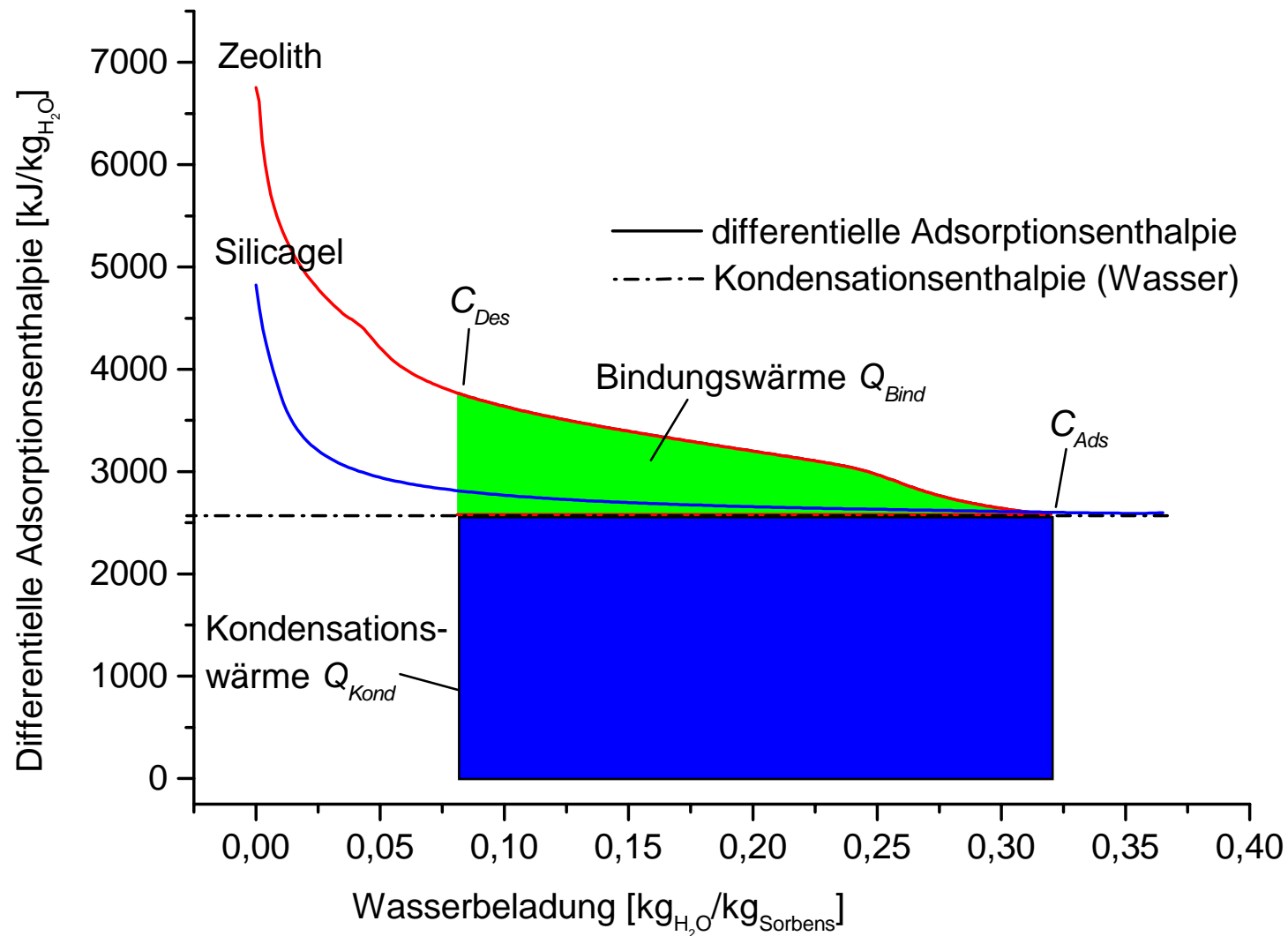
## Poröse Sorptionsspeicher (II)



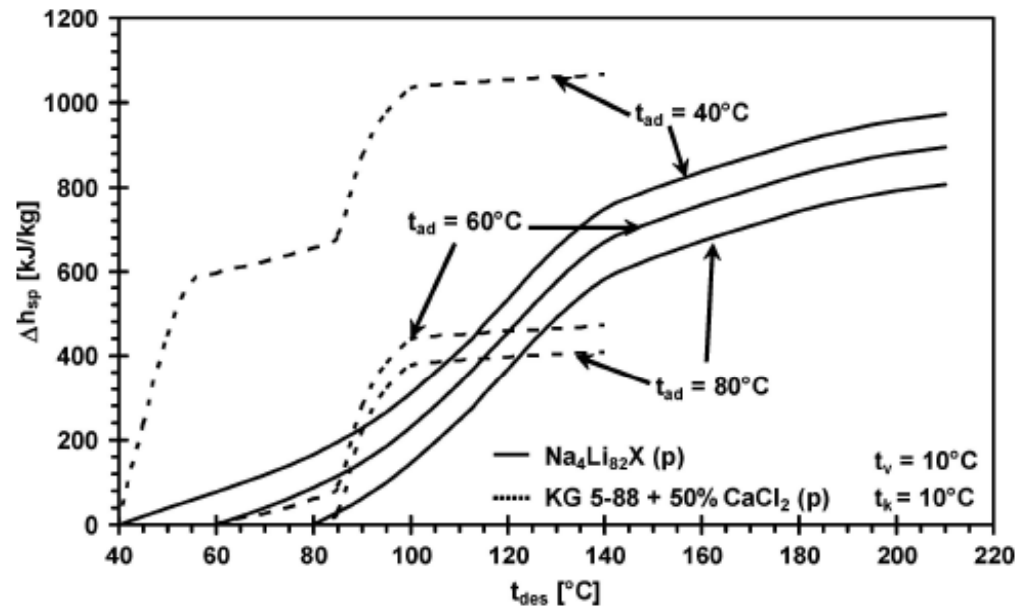
## Poröse Sorptionsspeicher (II)



## Poröse Sorptionsspeicher (II)



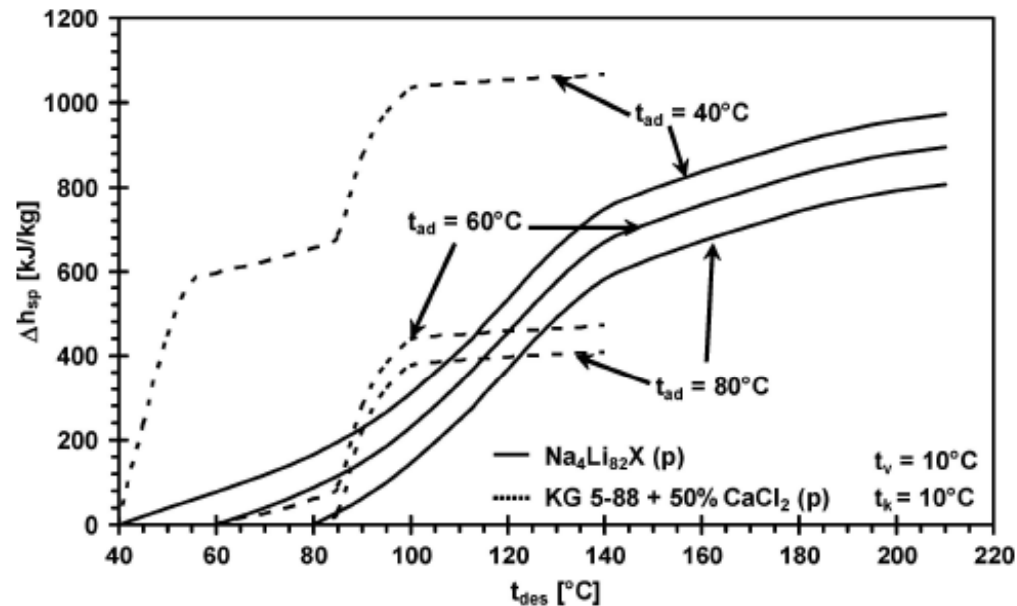
# Poröse Sorptionsspeicher (III)



Storage material	$\Delta h_{sp}$ [kJ/kg]			$\Delta h_{sp}/\Delta h_{spH_2O}$ [%]		
	313 K	333 K	353 K	313 K	333 K	353 K
Water	125	210	294	100	100	100
H <sub>2</sub> O/NaLiX <sup>1</sup>	972	893	807	778	425	274
H <sub>2</sub> O/KG5-88 + CaCl <sub>2</sub> <sup>2</sup>	1064	470	409	851	224	139

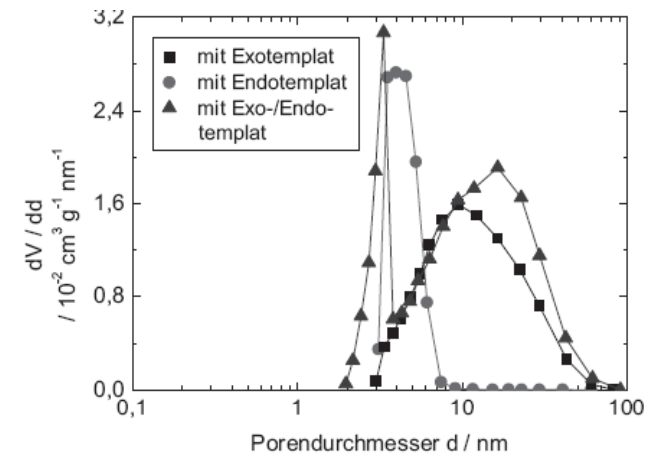
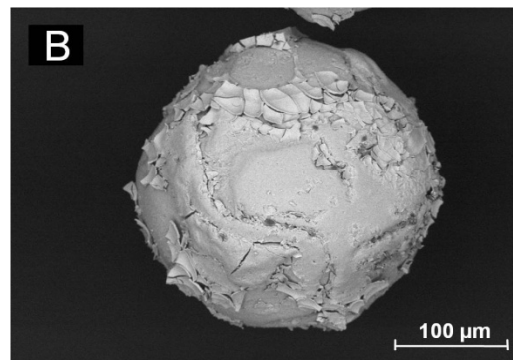
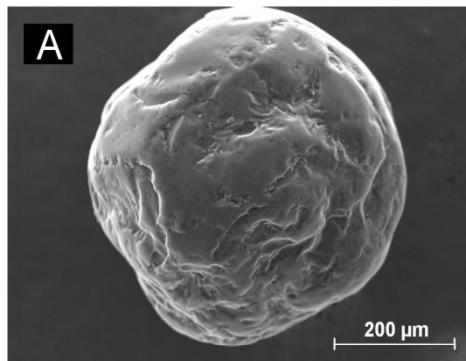
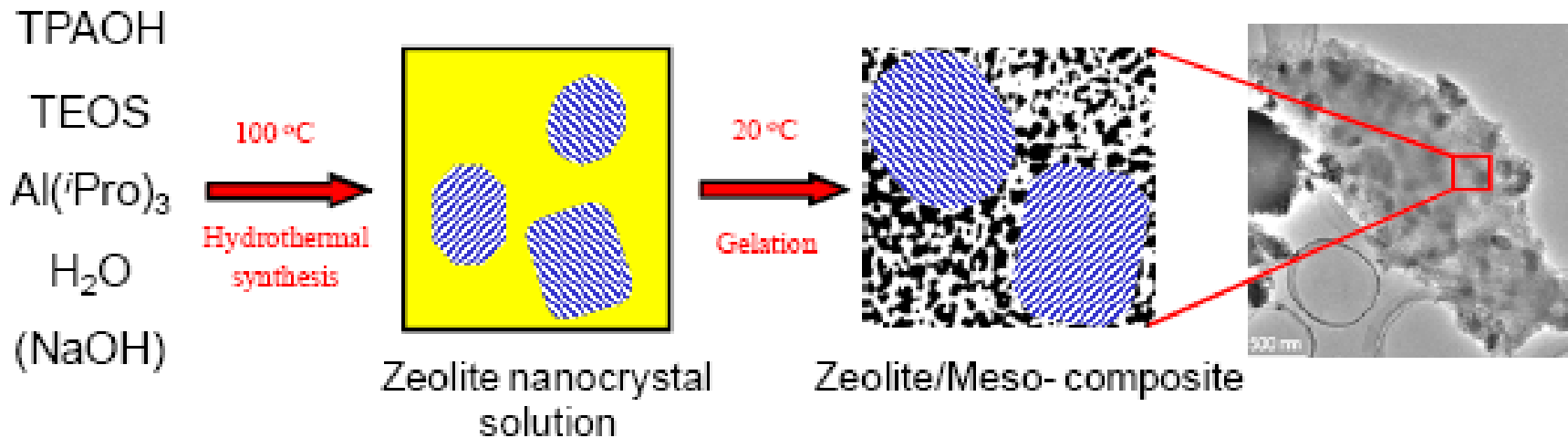
<sup>1</sup>T<sub>des</sub> = 483 K; <sup>2</sup>T<sub>des</sub> = 413 K.

## Poröse Sorptionsspeicher (III)



Sample	$\rho_Q$ (kJ/kg adsorbens at 313 K)	$\rho_Q$ (kJ/kg adsorbens at 333 K)
LiLSX	1184	1091
NaLSX	1033	950
SAPO-34	997	547
Attapulgate/ $\text{CaCl}_2$	8/1	330

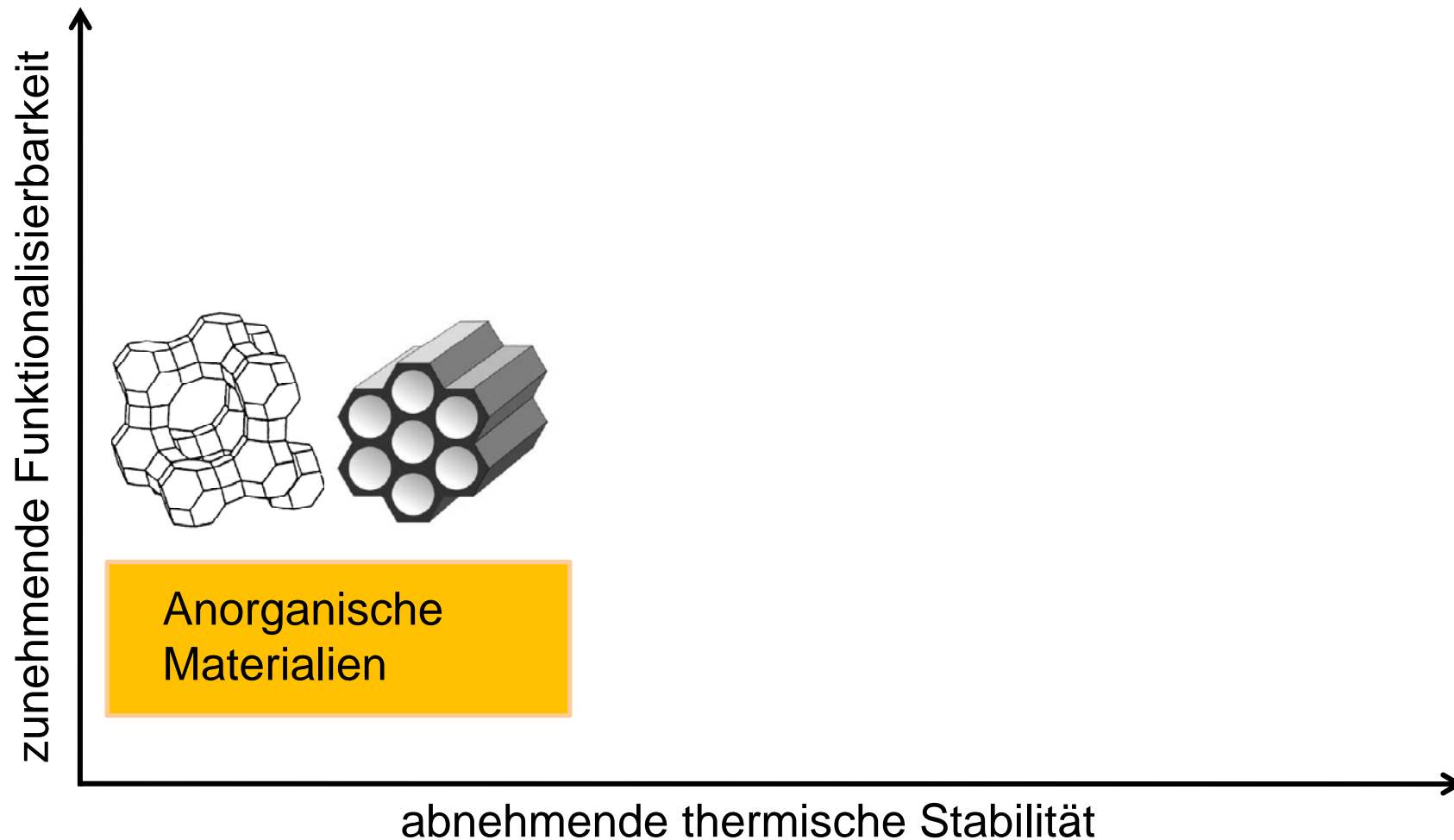
# Hierarchisch strukturierte Adsorbentien



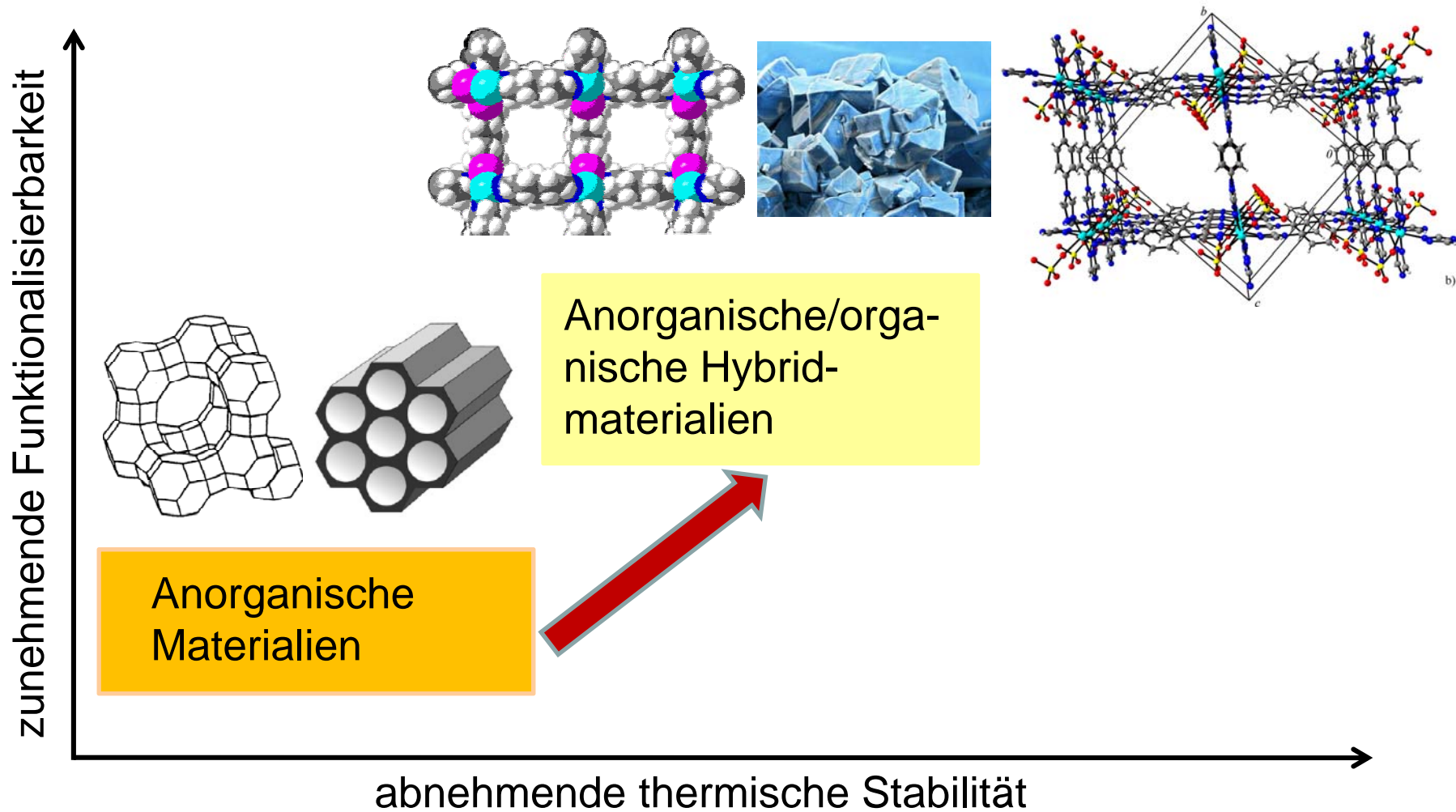
J. Wang, J.C. Groen, W. Yue, W. Zhou, M.-O. Coppens, *Chem. Commun.* 44 (2007) 4653;  
 P. With, A. Heinrich, M. Lutecki, S. Fichtner, B. Böhringer, R. Gläser, *Chem. Ing. Tech.* 82 (2010) 905.



## Poröse Materialien mit einstellbarer Funktionalität

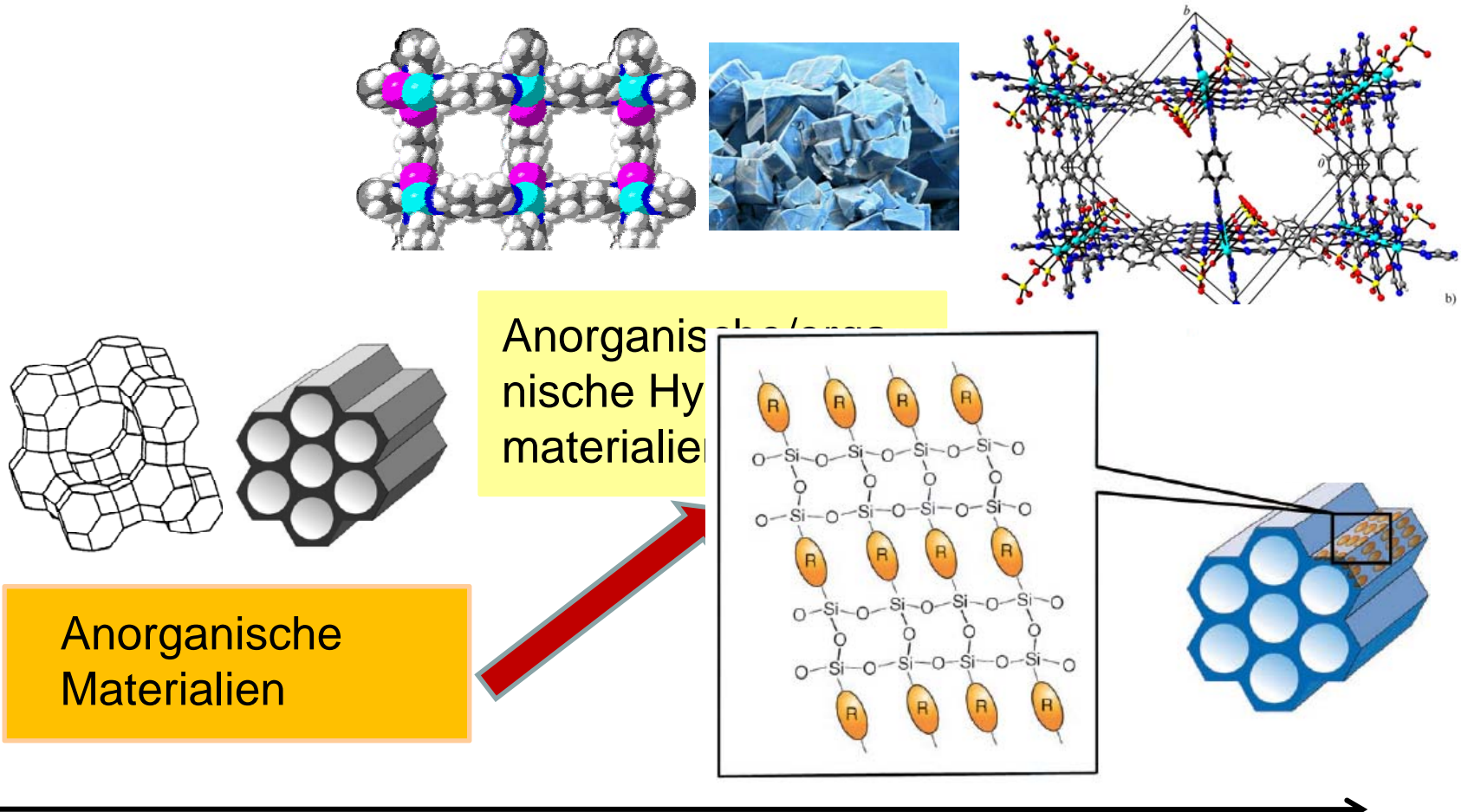


# Poröse Materialien mit einstellbarer Funktionalität



# Poröse Materialien mit einstellbarer Funktionalität

zunehmende Funktionalisierbarkeit

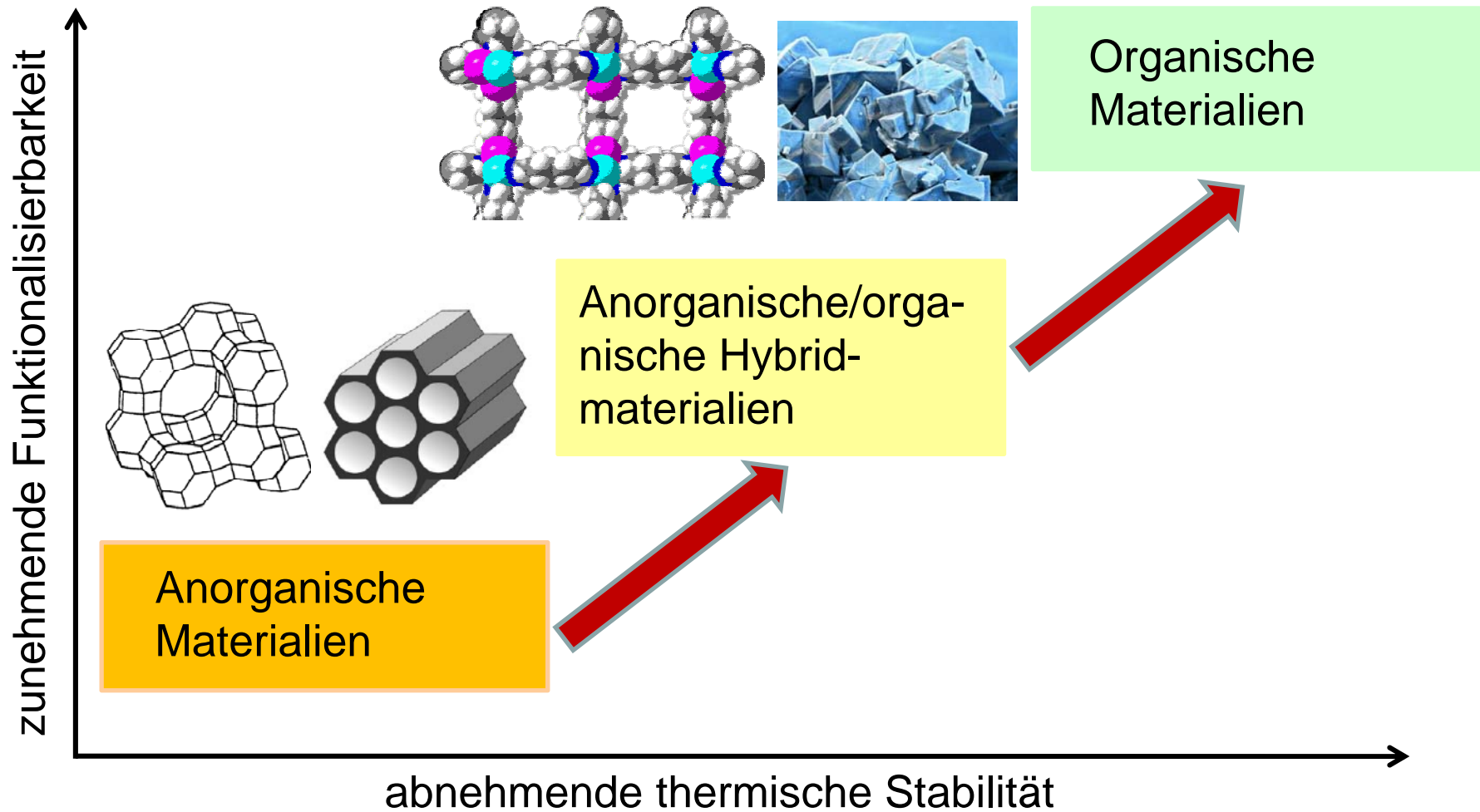


Anorganische Materialien

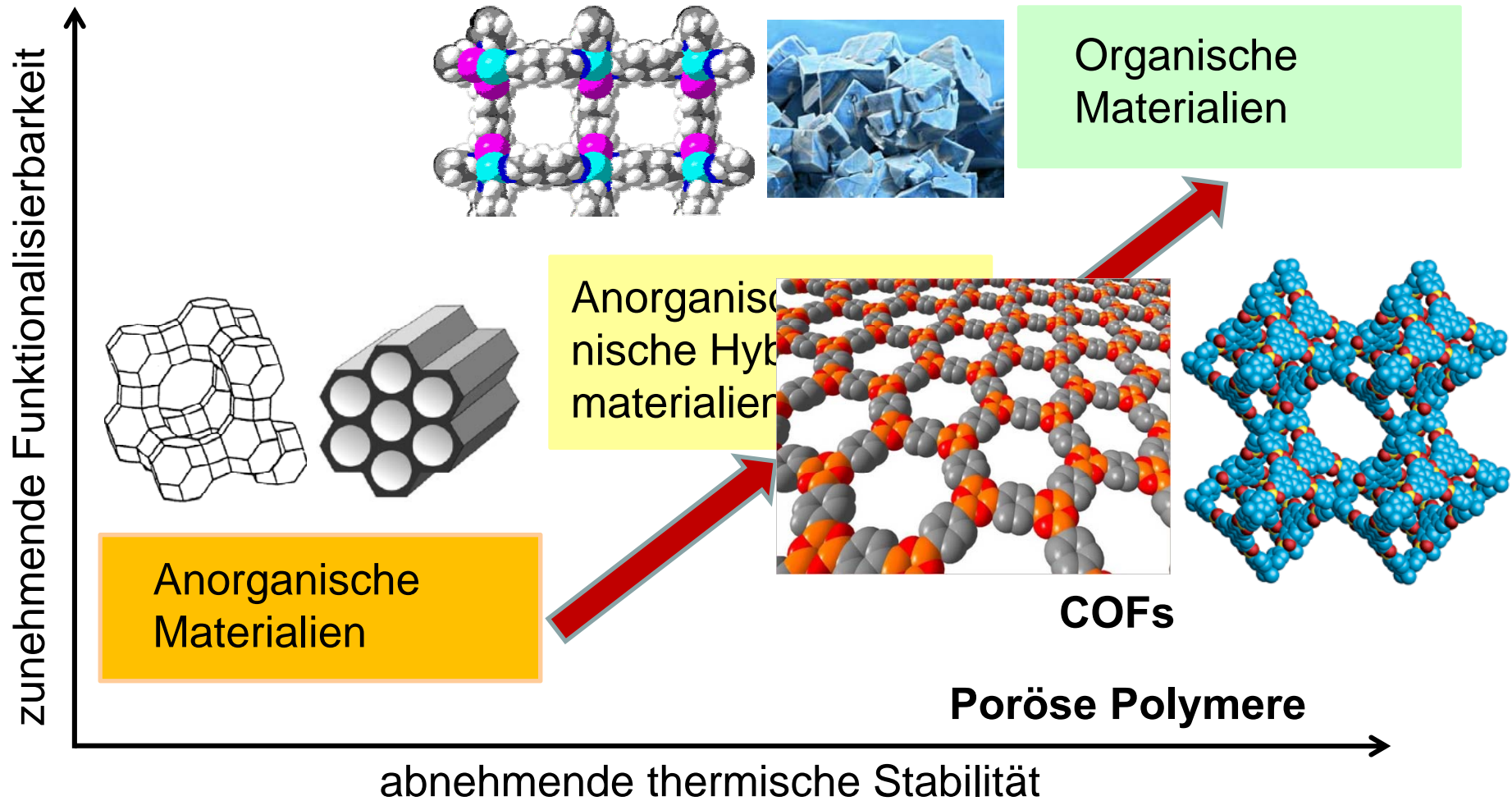
Anorganisch-organische Hybridmaterialien

abnehmende thermische Stabilität

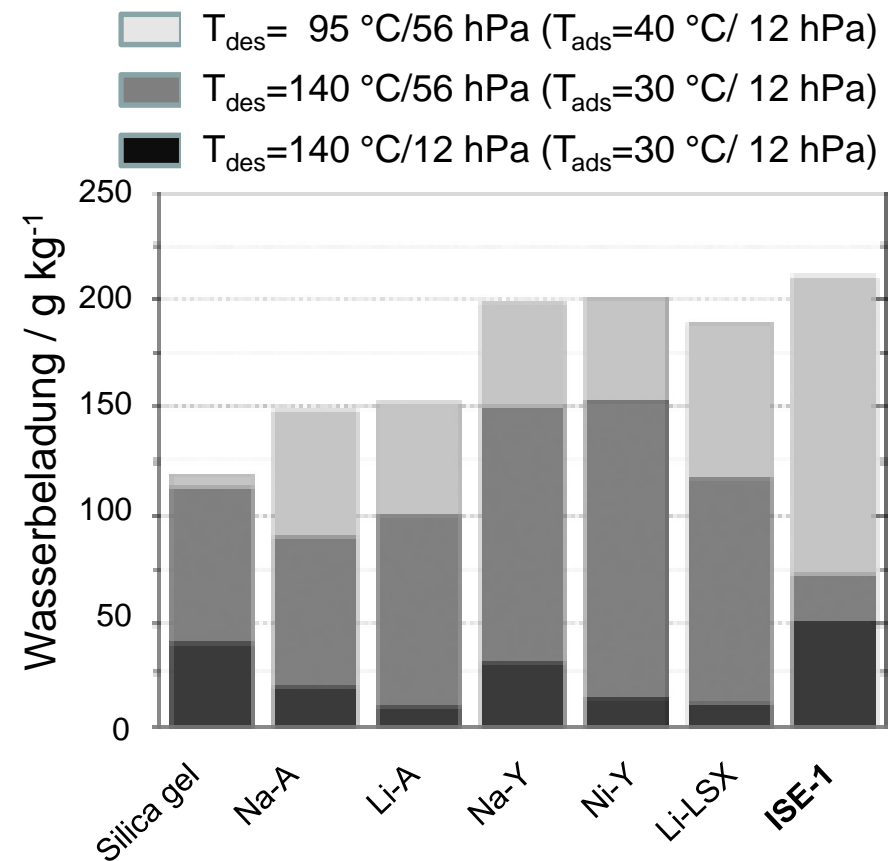
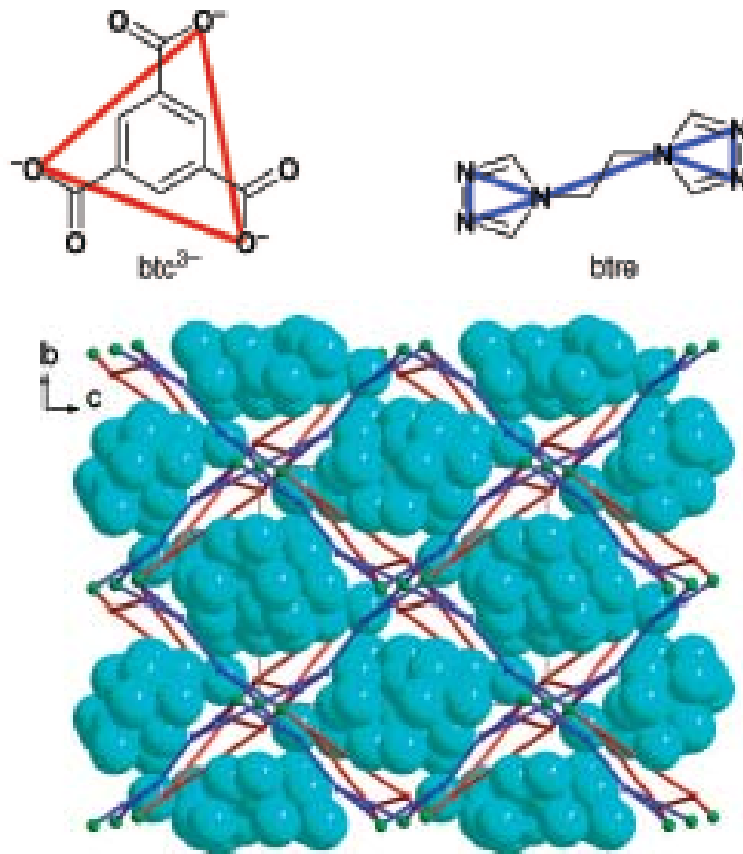
# Poröse Materialien mit einstellbarer Funktionalität



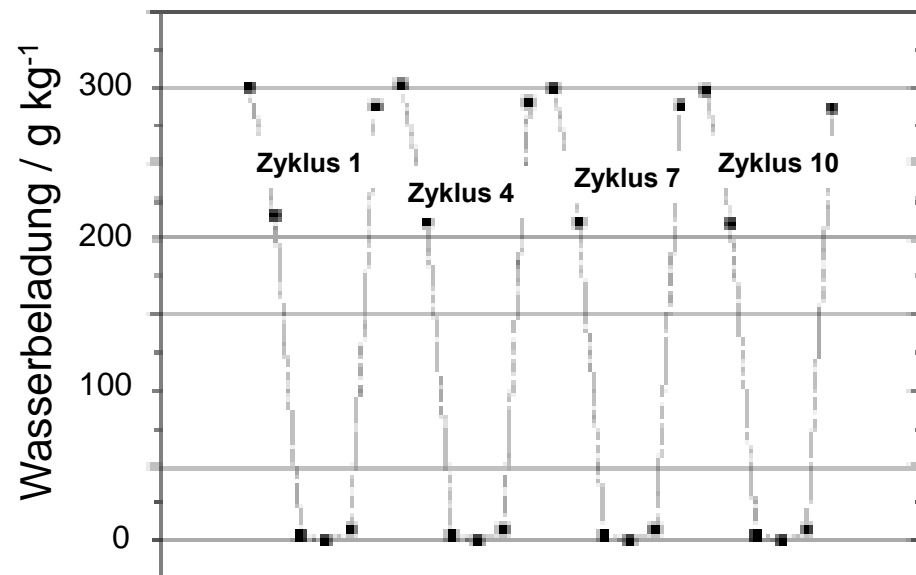
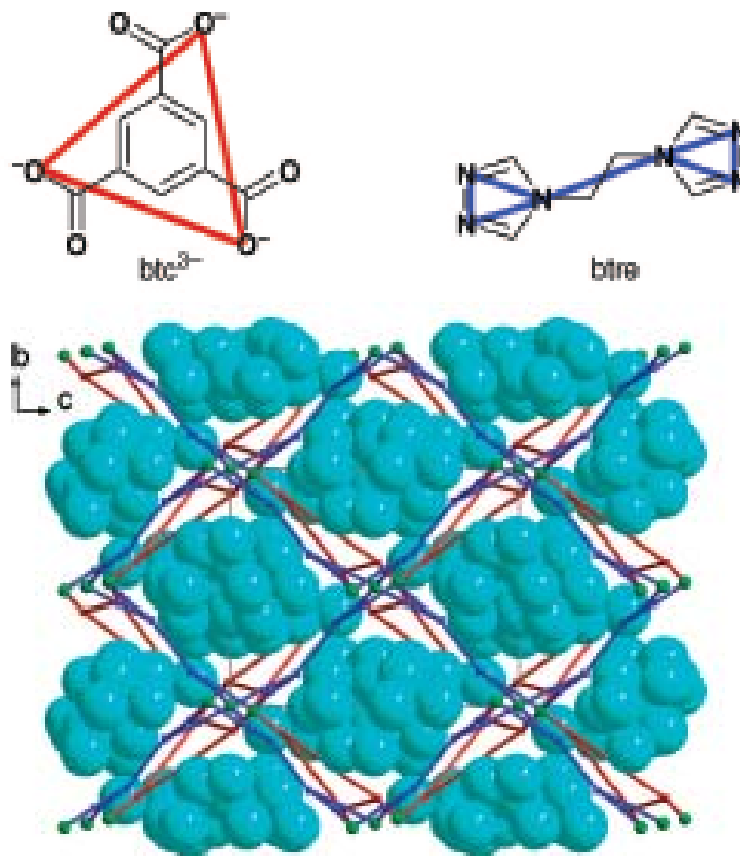
# Poröse Materialien mit einstellbarer Funktionalität



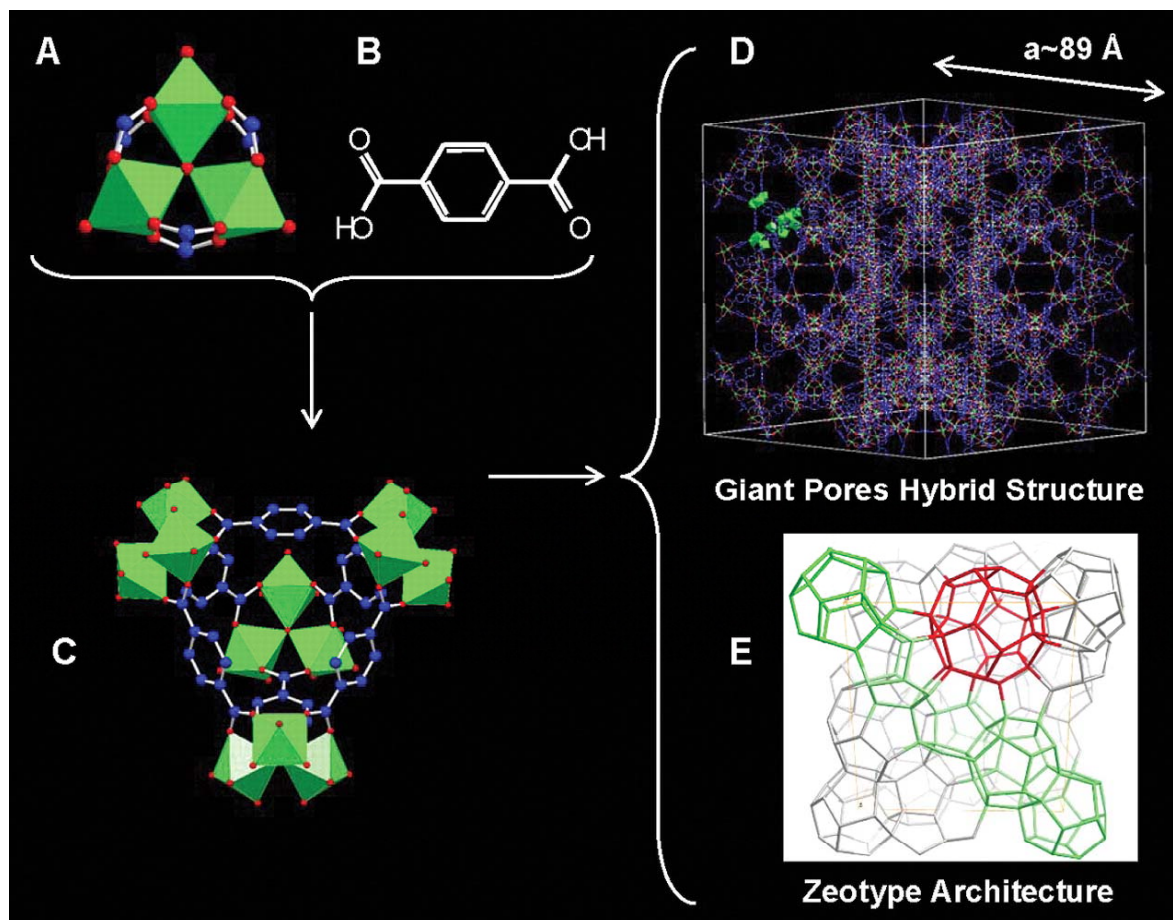
# Metal-Organic Frameworks (MOFs): ISE-1



# Metal-Organic Frameworks (MOFs): ISE-1

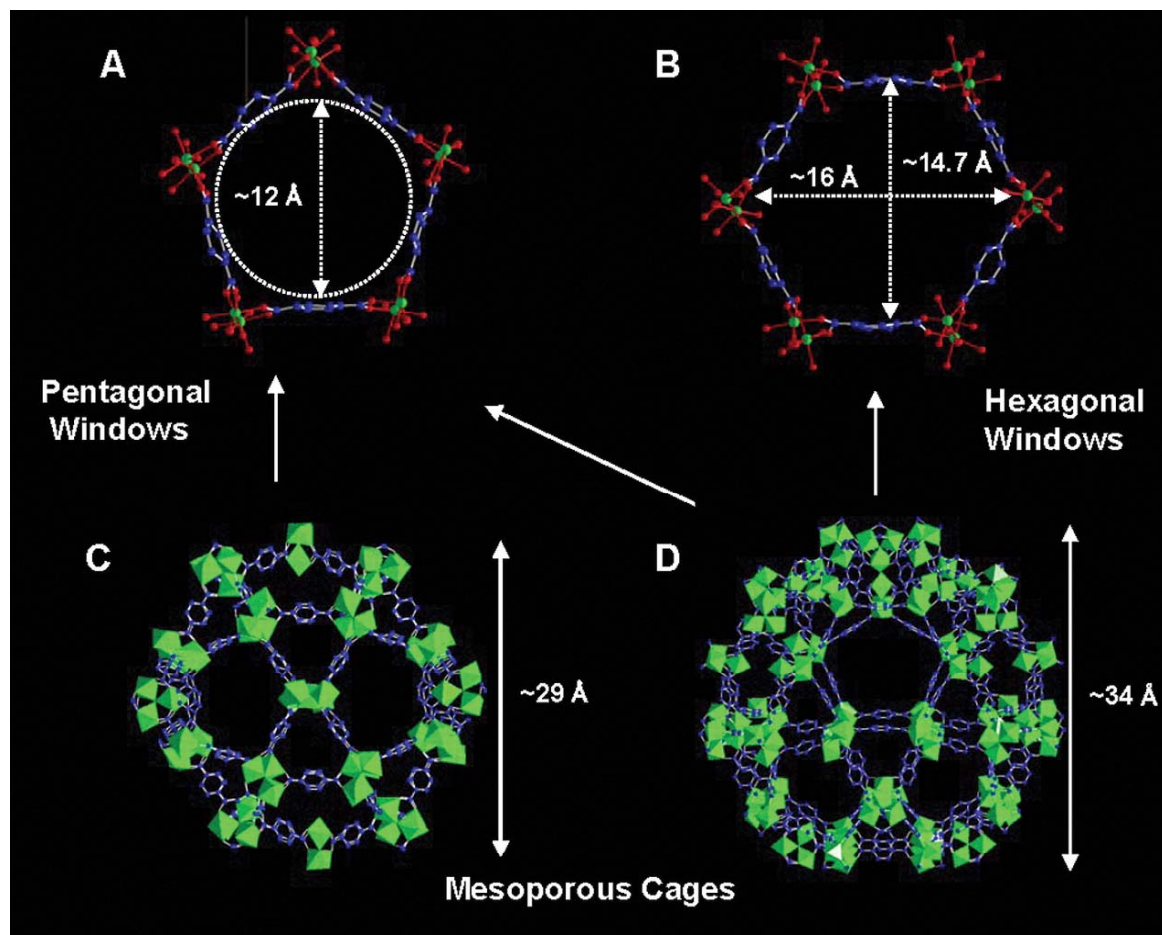
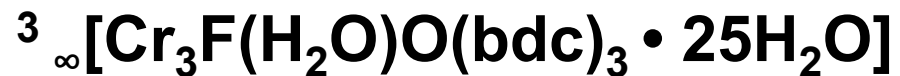


# Metall-Organic Frameworks (MOFs): MIL-101

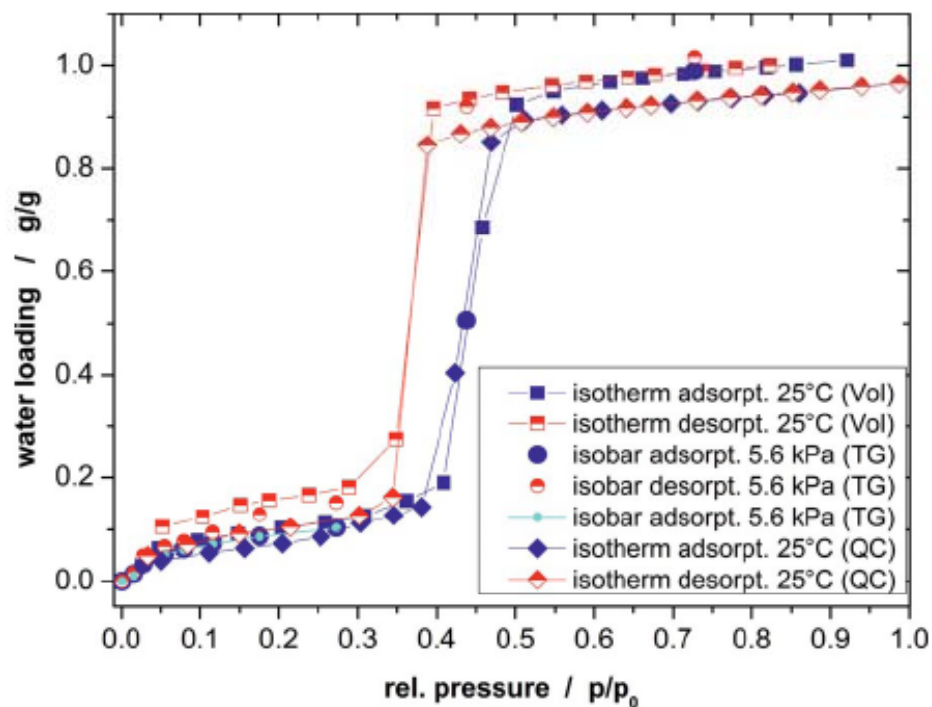




# Metal-Organic Frameworks (MOFs): MIL-101



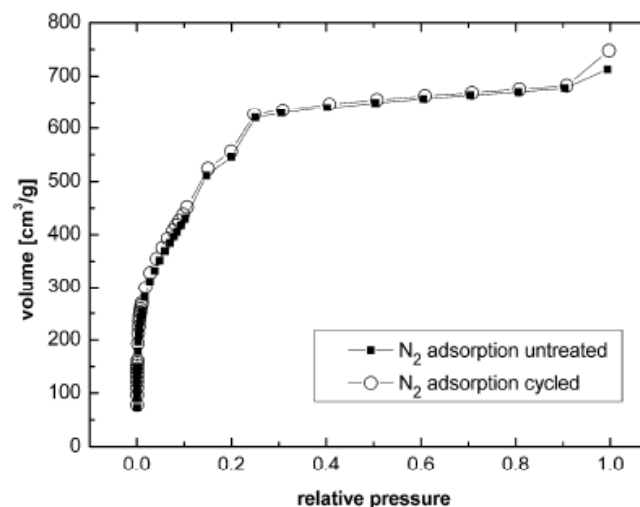
# Metall-Organic Frameworks (MOFs): MIL-101



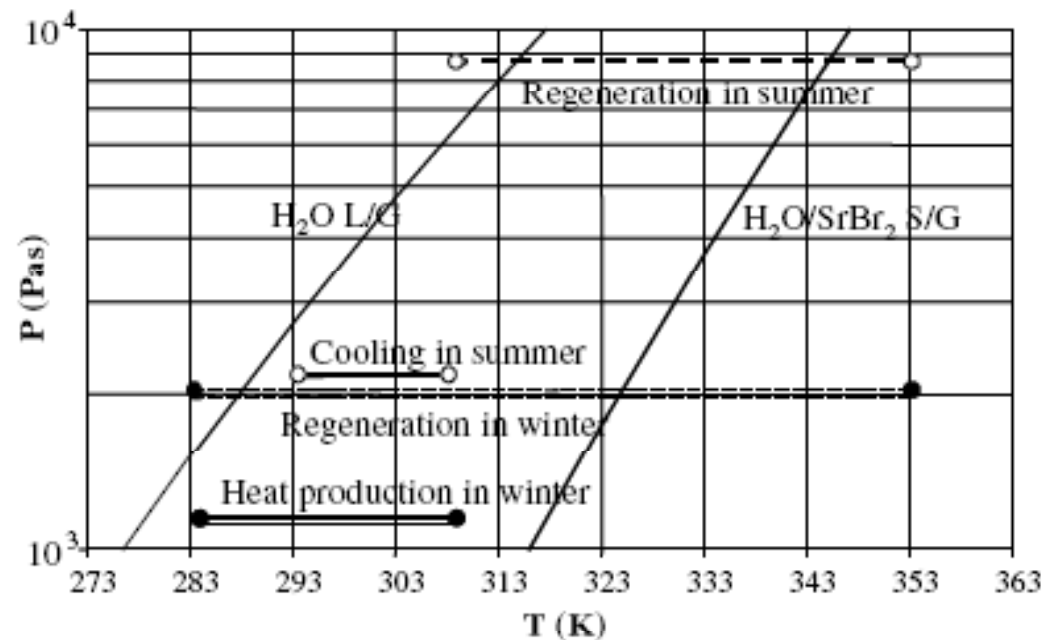
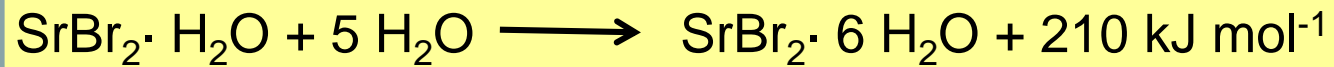
Integrale gespeicherte Wärme (40 - 140 °C):  
**2557 kJ kg<sup>-1</sup>**

## Zyklenstabilität

No. of cycles	0	20	40
Initial mass [mg]	11.58	11.56	11.56
Final mass [mg]	22.84	22.61	22.46
$\Delta m$ [mg]	11.26	11.05	10.9
% of initial load	100%	98.1%	96.8%



## Salzhydrate: Das System $\text{SrBr}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$



- $\text{SrBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ :
  - 2.4 € kg<sup>-1</sup>
  - Gemischt mit expanded natural graphite (ENG)

# Salzhydrate (II): Das System $\text{MgSO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$

## Prinzipielle Wirkungsweise (2 Varianten)

**I.** Salz + Wasserdampf  $\leftrightarrow$  Salzhydrat + Wärme      Reaktionstyp: fest + gasförmig  $\leftrightarrow$  fest

mehr Wasser = größere Wärmemenge  $\rightarrow$  Salzlösung durch Absenken der Deliqueszenzfeuchte

**II.** Salz + Wasserdampf  $\leftrightarrow$  Salzlösung + Wärme      Reaktionstyp: fest + gasförmig  $\leftrightarrow$  flüssig

Entwässertes Salz liegt je nach Dehydratationsbedingungen maximal als Anhydrat (wasserfrei) vor

Das Salz muss in eine offenporige Trägermatrix eingebracht werden, da

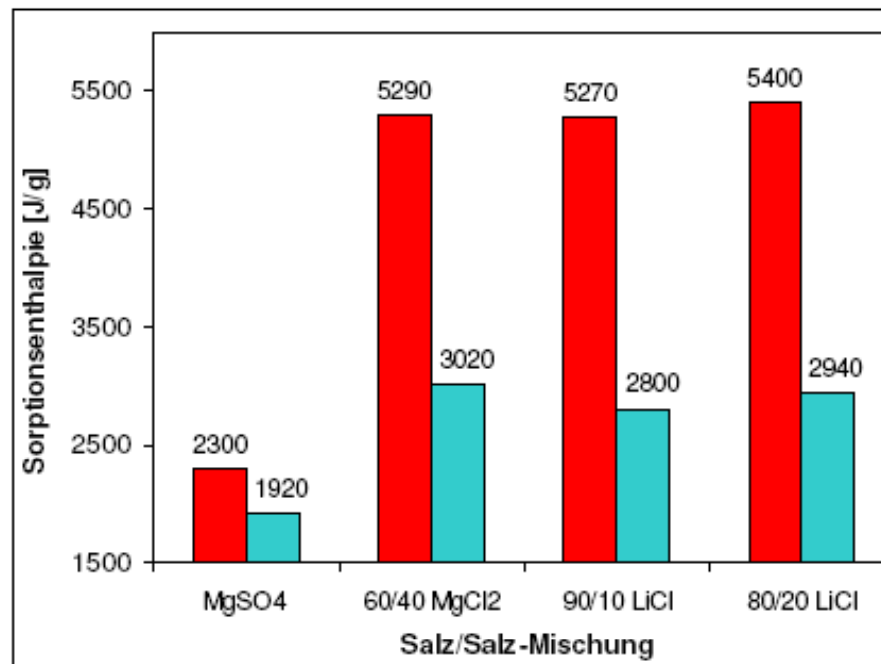
- Lösungsbildung
- Verwendung als Schüttgut
- bessere Handhabbarkeit
- verbesserte Wärmeleitung



# Salzhydrate (II): Das System $\text{MgSO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$

## Vergleich der Sorptionswärmern in Abhängigkeit der Sorptionsbedingungen

(Masse des Trägermaterials sowie die reine Adsorptionswärme des Trägers sind abgezogen!)



30°C/85 % RF

40°C/70 % RF

Sorptionswärme steigt an (mehr als zwei mal so hoch) durch Substitution mit 40 ma.-% MgCl<sub>2</sub>, oder 10 ma.-% LiCl

geringere Sorptionswärmern durch veränderte Deliqueszenzfeuchte und niedrigere Hydratstufen

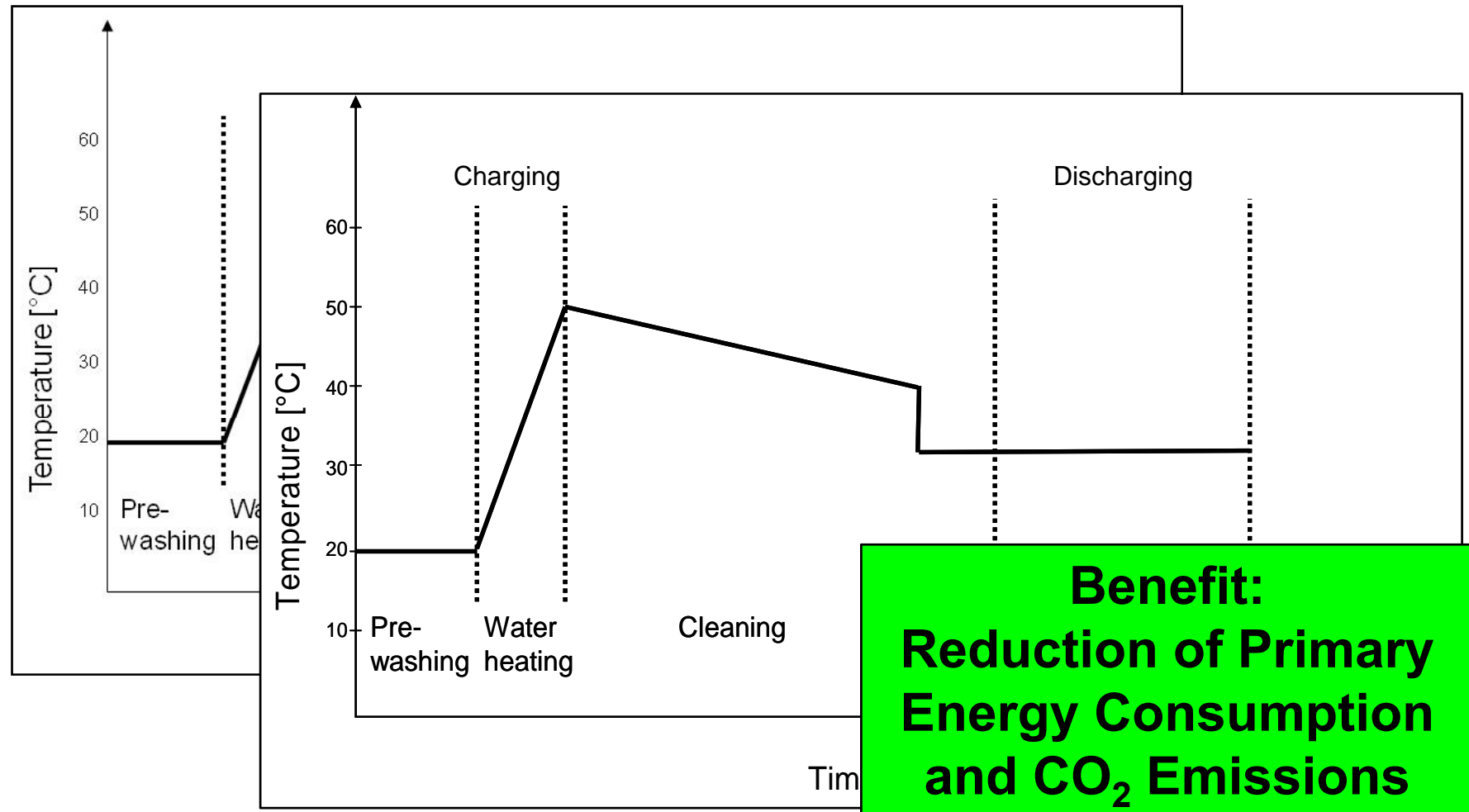
Vergleich der massebezogenen  
Energiespeicherdichten:  
5400 J/g Salzmischung (chemisch)  
entspricht  
21,5 g H<sub>2</sub>O bei  $\Delta T = 60 \text{ K}$  (sensibel)

## ... zu höheren Speicherdichten

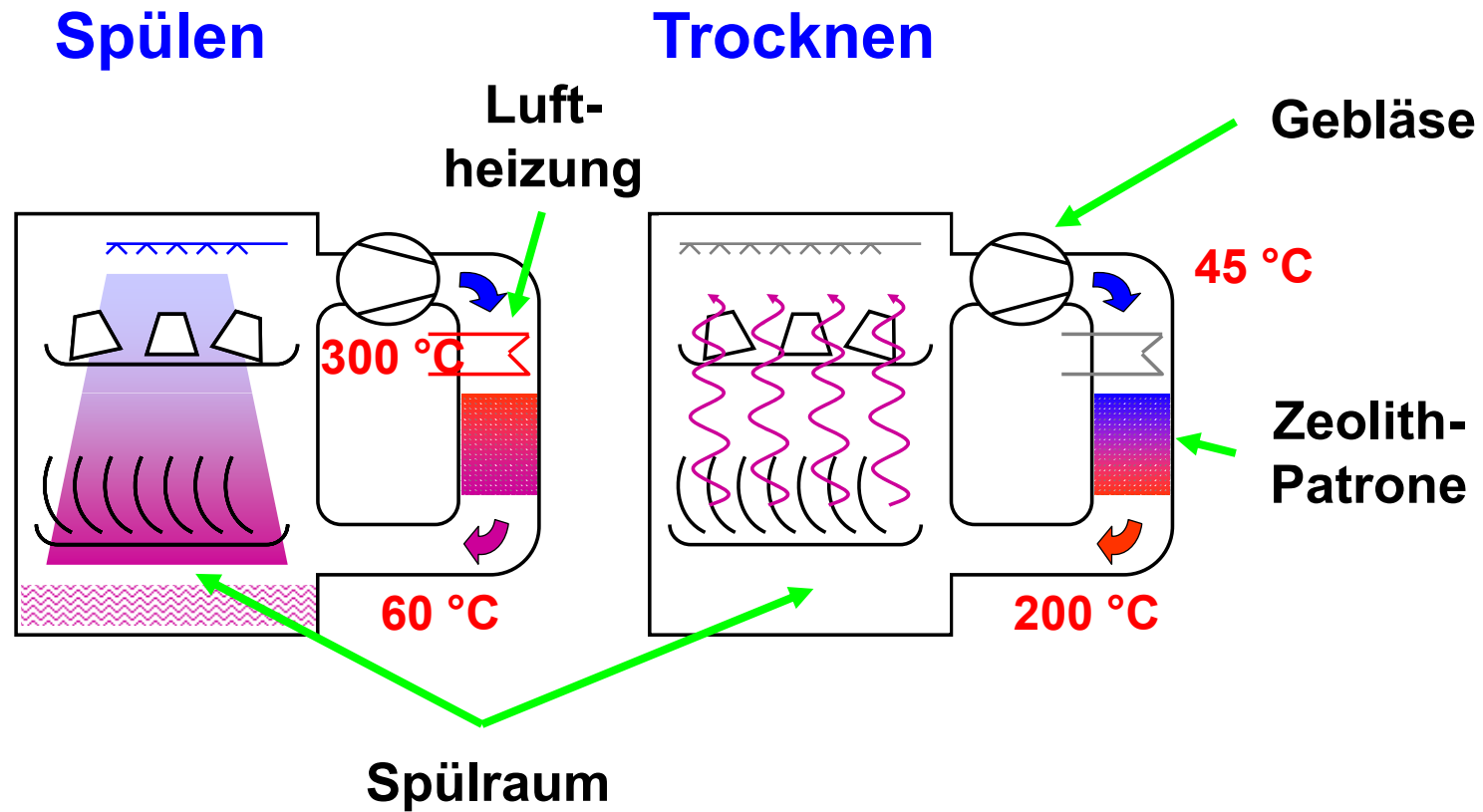
- Nutzung organischer Funktionalität
  - MOFs, COFs, PMOs, etc.
- Optimierung von Struktur und Eigenschaft
  - Kapazität, Energiedichte, Regenerierbarkeit, Stoff- und Energietransport
- Beiträge der Theorie / Computerchemie
  - Stoffliche Systeme, Bindungszentren, texturale Eigenschaften
- Effiziente Kopplung mit System(analyse) und Verfahrenstechnik
- Erprobung chemischer Speicher-/Trägersysteme

## Anwendungsbeispiel (II): Adsorptiver Geschirrspüler

## Geschirrspüler: Integration eines Sorptionsspeichers

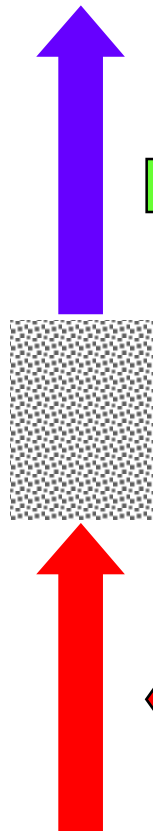






Desorbieren gegen kaltes Wasser +  
Adsorbieren von warmer (feuchter) Luft!

Laden

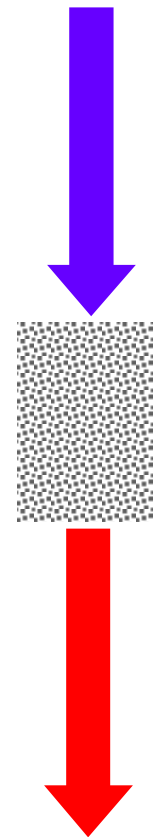


Kondensations-  
wärme  
60 °C

Zeolith

Luftheizung  
300 °C

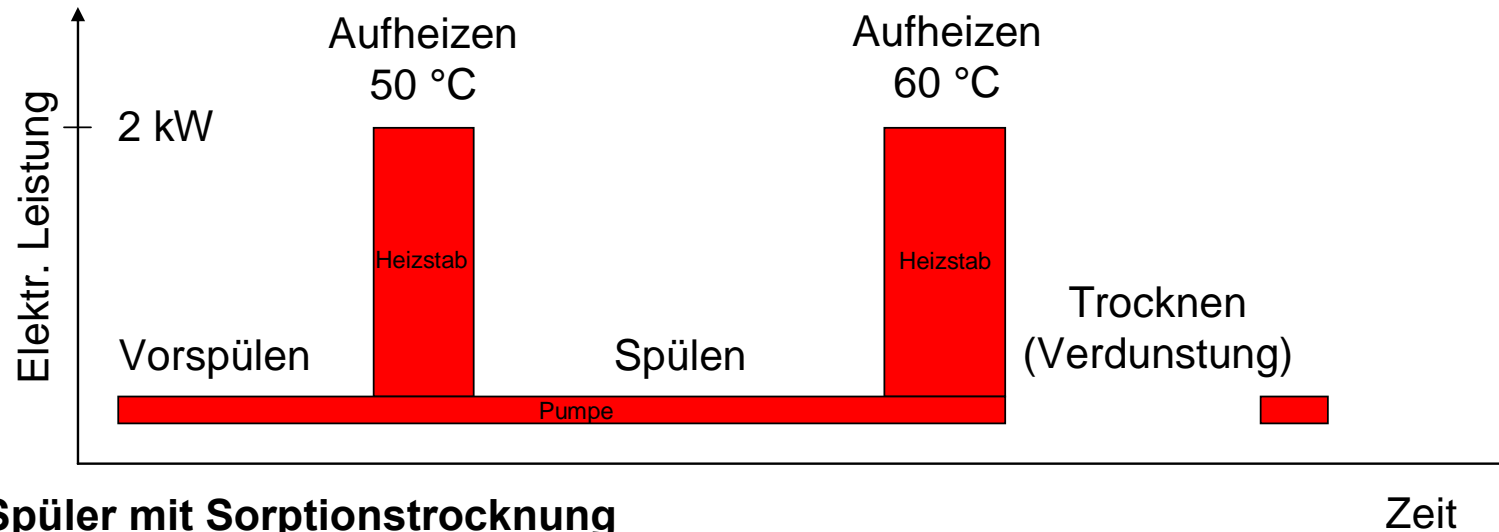
Entladen



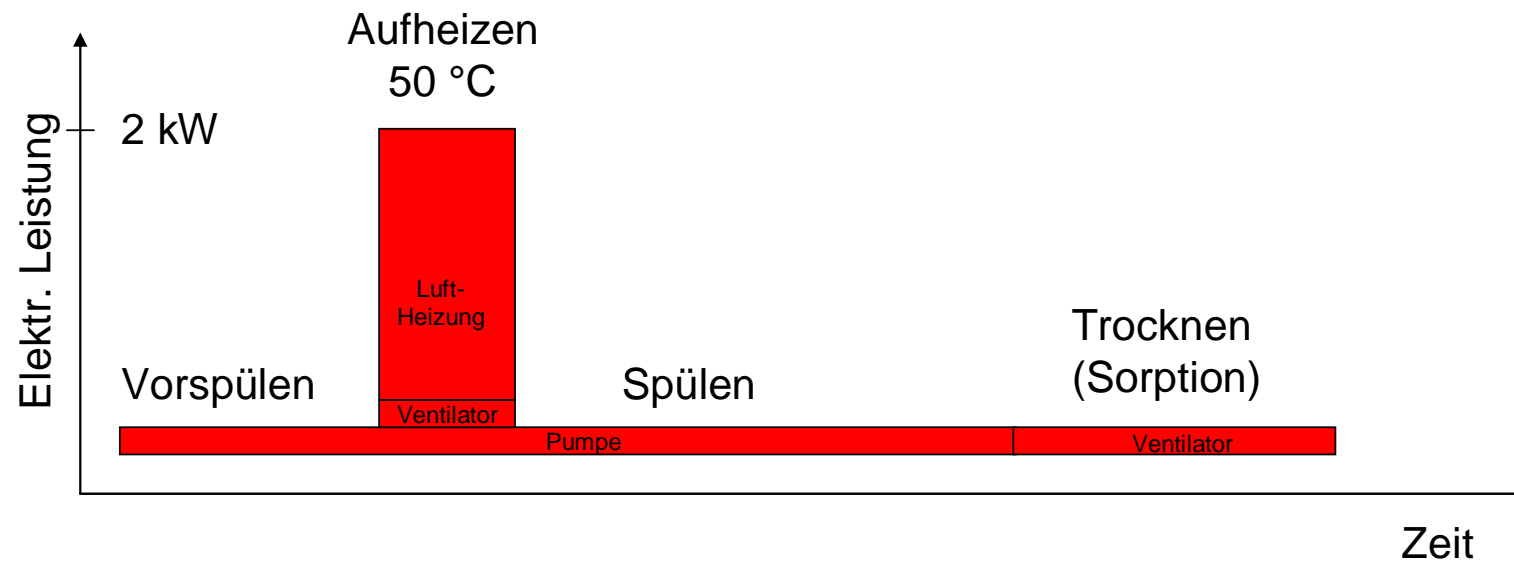
Feuchte Luft  
 $T^* = 35-45 \text{ °C}$

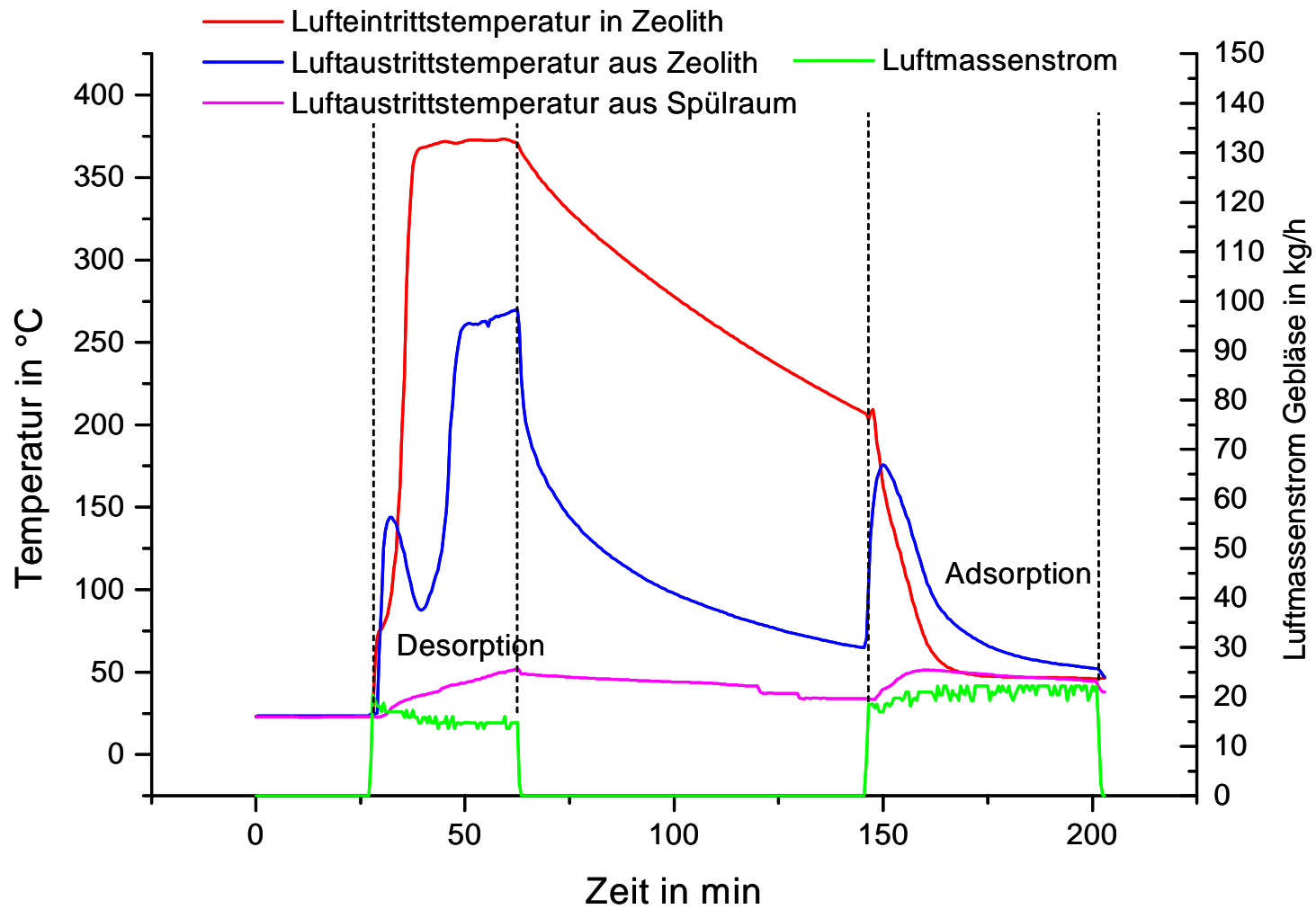
Trocknung  
200 - 80 °C

### Konventioneller Spüler

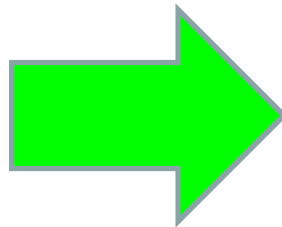


### Spüler mit Sorptionstrocknung





## Produktentwicklung...ein langer Weg!



**Energieverbrauch:**

Konventioneller Geschirrspüler	1.05 kWh
Geschirrspüler mit Zeolith	0.80 kWh
Energieeinsparung (ca. 25 %)	0.25 kWh

**Randbedingungen**

Spülvorgänge pro Jahr	250
Lebensdauer	10 Jahre
Geschirrspülerproduktion pro Jahr	1.8 Mio.
1kWh = 0,5kg CO <sub>2</sub> (EU-Energiemix)	



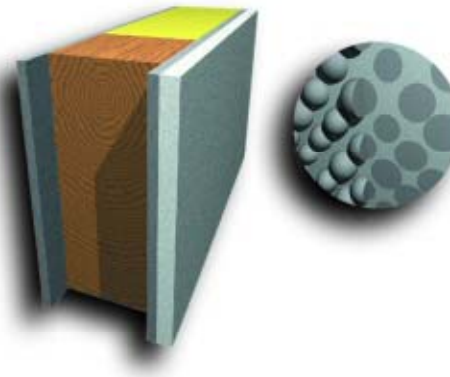
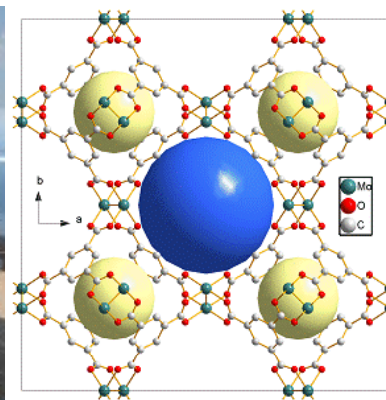
<b>Energieeinsparung pro Jahr</b>	<b>112.5 GWh</b>
<b>Energieeinsparung über 10 Jahre</b>	<b>1.125 TWh</b>
<b>Reduktion CO<sub>2</sub> Emissionen</b>	<b>562,500 t</b>

## Zusammenfassung

- Sorptionsspeicher werden bereits technisch genutzt
  - Speicherdichten im Bereich 200 kWh/m<sup>3</sup> werden erzielt.
  - Bisläng nur hydrophile Zeolithe
- Klare Anforderungen an ein „besseres“ Material
- Anpassung von Material an technische Umgebung erforderlich
- Entwicklung neuer Sorptionsmaterialien
  - Porosität und Textur
  - Funktionalisierbarkeit vs. Stabilität
  - Bezug von Stoffeigenschaften und Sorptionsisotherme?
- Kopplung mit System(analyse) und Verfahrenstechnik

## ... the Path Forward

**Innovative new materials and chemical processes** are the agents of change in achieving the vision. **The energy systems of the future will evolve around materials** and chemical changes that convert energy from one form to another. Such materials will need to be much smarter and more functional than today's energy materials. **Such advanced materials** are not found in nature the way we find fossil fuels; they **must be designed and fabricated** to exacting standards **using principles revealed by basic science.**





**Wir danken dem BMWi und dem Projektträger Jülich für die  
Förderung der Vorhaben und der BSH GmbH für ihre  
Unterstützung.**

**Und Ihnen**

**für Ihre Aufmerksamkeit!**

# **Thermochemische Sorptionsspeicher: Potential und Grenzen neuer Materialien und Prozesse**

**Andreas Hauer**

Hauer@muc.zae-bayern.de

**Bayerisches Zentrum für angewandte Energieforschung (ZAE Bayern)  
Abt. Technik für Energiesysteme und erneuerbare Energien**

**Roger Gläser**

roger.glaeser@uni-leipzig.de

**Institut für Technische Chemie und Institut für Nichtklassische Chemie e.V.  
Universität Leipzig**