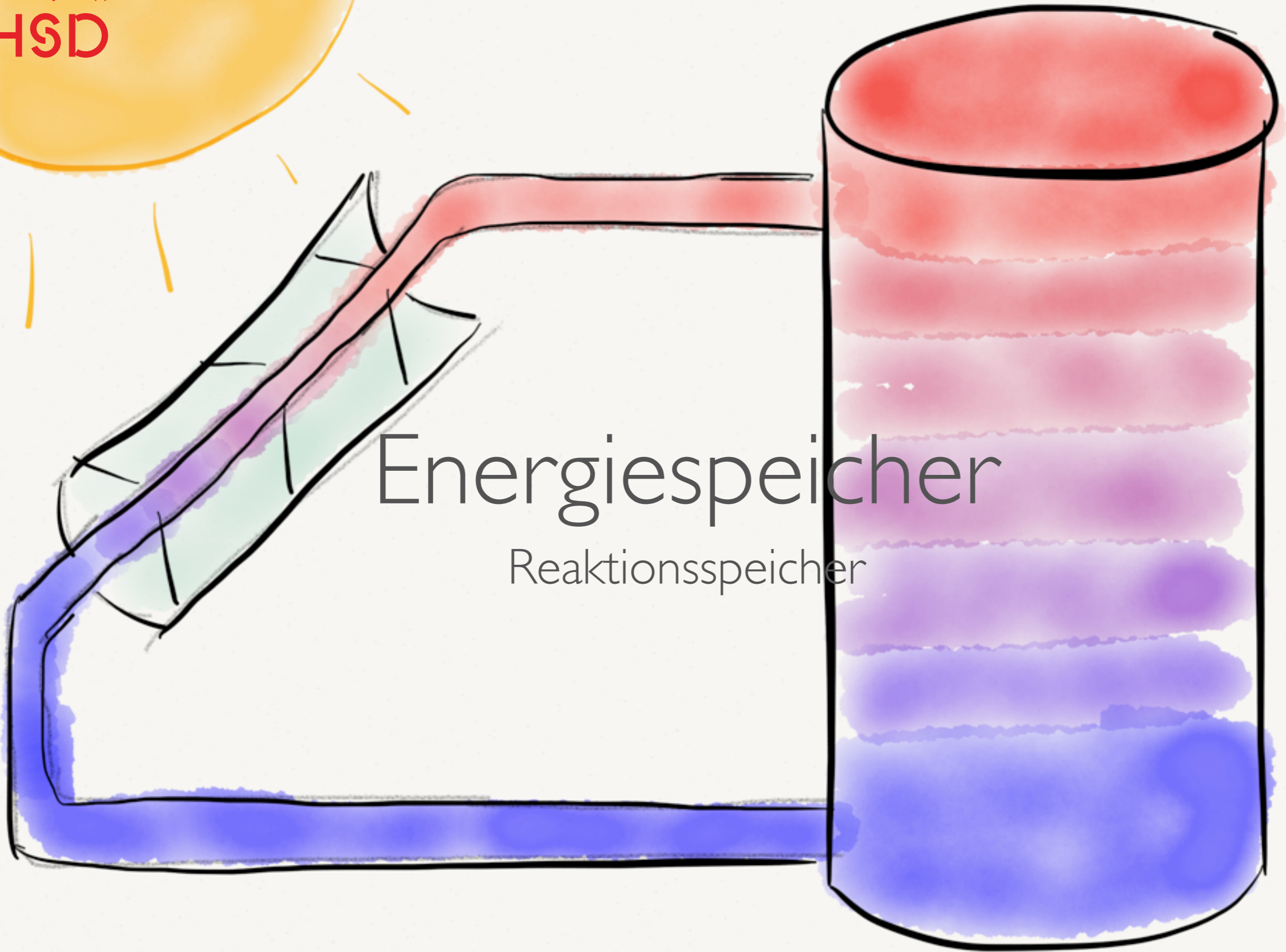


# Energiespeicher

Reaktionsspeicher



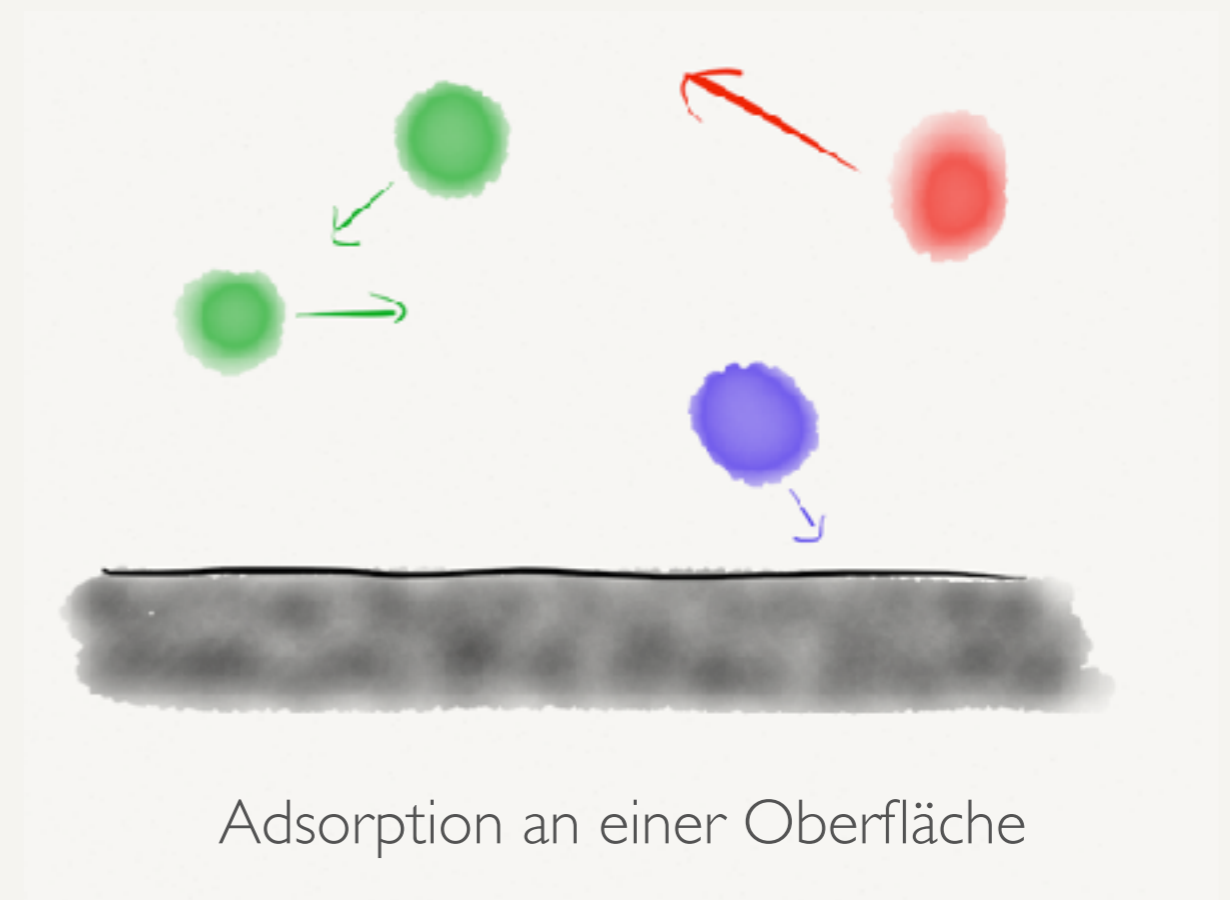
# Adsorption

# Adsorption

- Adsorption: Gasmoleküle lagern sich an der Oberfläche eines Feststoffs an.
- Dabei verlieren sie sehr viel Bewegungsenergie, die als Wärme an die Umgebung abgegeben wird.
- Anders herum: zufällig stoßen zwei Moleküle so zusammen, dass eines ganz langsam wird und an der Oberfläche haften bleibt. Das andere Molekül ist dann viel schneller.

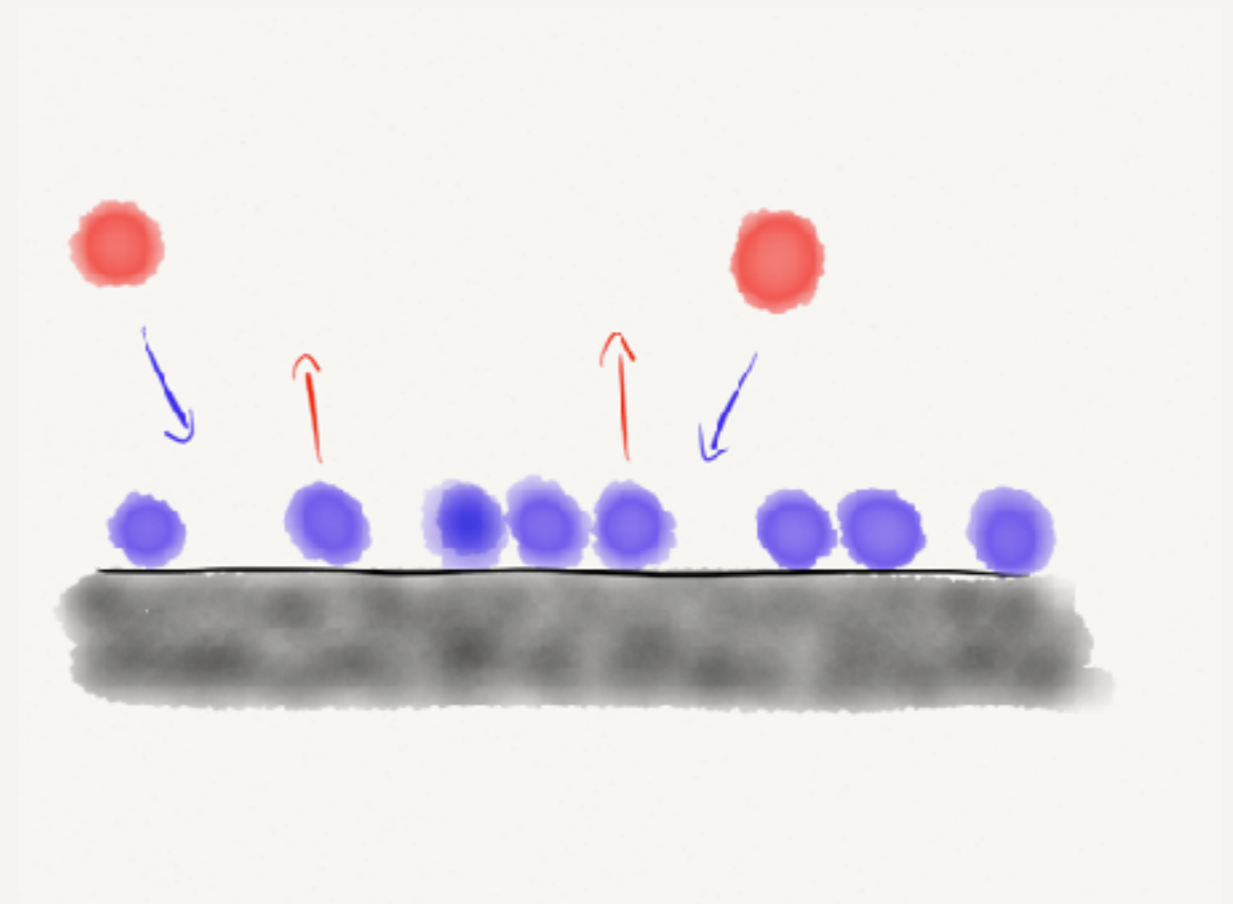
Zwei Moleküle treffen sich

Hinterher ist eins langsam,  
eins schnell



# Adsorption

- Bei der Adsorption handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion, vergleichbar mit Dampfdruck von Flüssigkeiten.
- D.h. pro Zeit wird immer ein Anteil der Moleküle in die Gasphase gehen und umgekehrt.
- Je nach Temperatur liegt das Gleichgewicht auf der einen oder anderen Seite der Reaktion.
- Die Aktivierungsenergie bei Adsorption ist hoch, deswegen liegt bei Raumtemperatur das Gleichgewicht fast vollständig in der adsorbierten Phase.



# Enthalpie

## Aufgabe

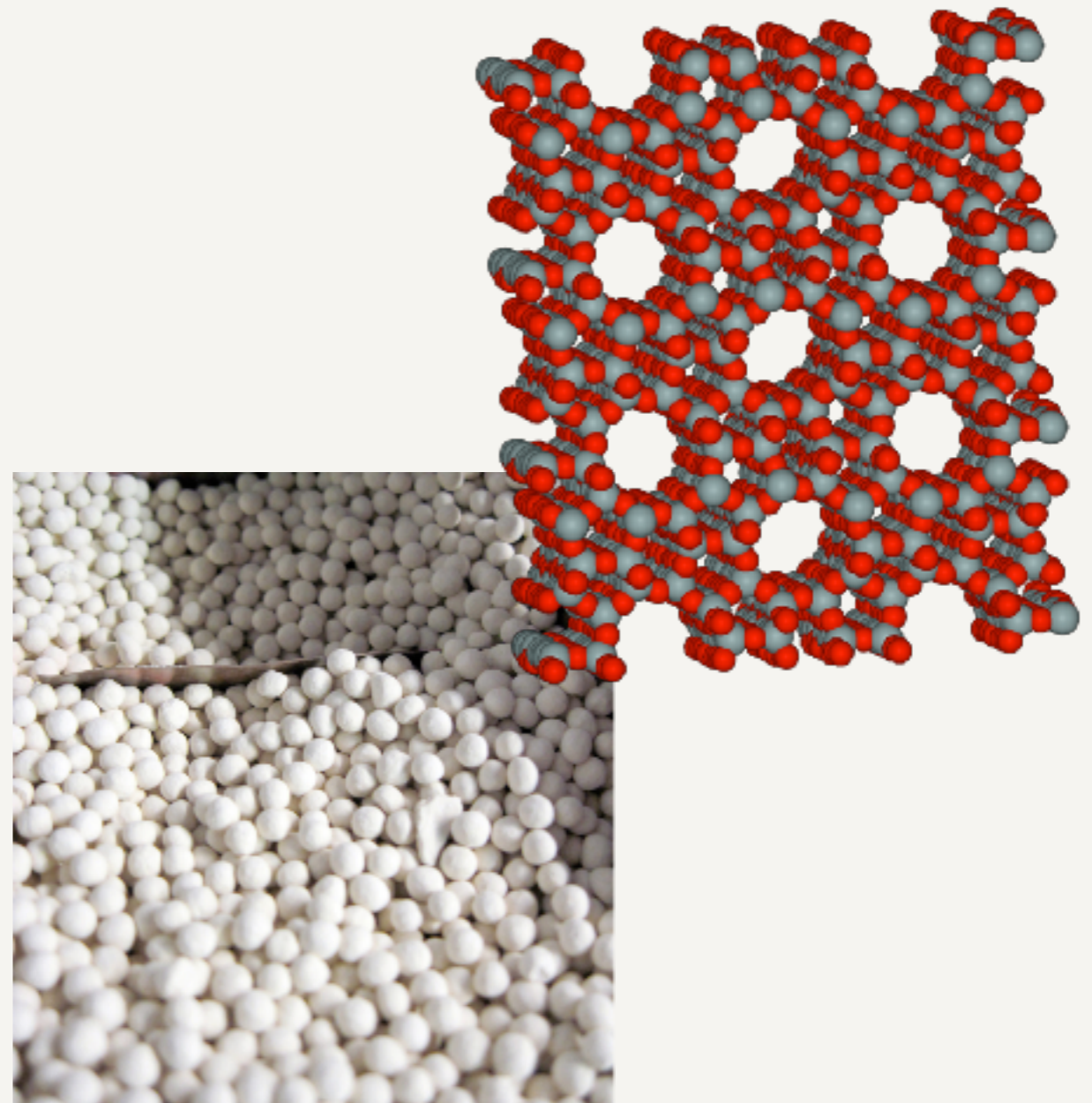
- Die Sorptionsenthalpie ist größer als Schmelzwärme.
  - Je nach Gas und Feststoff liegt sie zwischen 4 und 80 kJ/mol.
  - Schmelzenthalpie Wasser: 6 kJ/mol.
  - Sensible Wärme Wasser 3.8 kJ/mol @  $\Delta T = 50K$ .
- Nehmen Sie an Wasser hätte eine Sorptionsenthalpie von 60 kJ/mol.
  - Rechnen Sie dies in kWh / kg um.

<http://de.wikipedia.org/wiki/Adsorption>

# Oberfläche

<http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Zeolite-ZSM-5-3D-vdW.png>

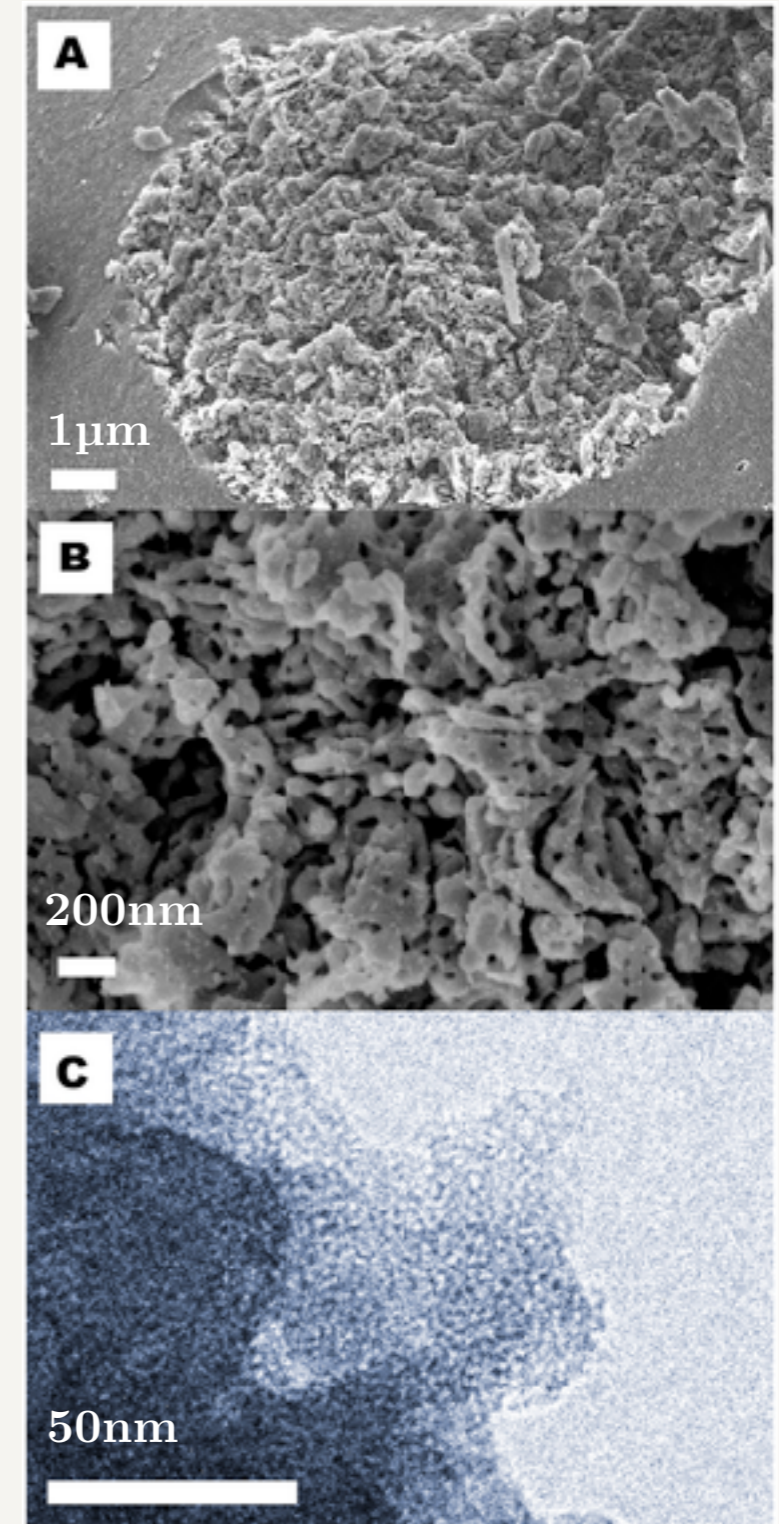
- Zeolithe und Silikagel sind poröse Strukturen mit einer extrem große Oberfläche.
- Zusammensetzung aus  $AlO_2$ ,  $SiO_2$  und einem Alkali- oder Erdalkali-Atom
- So wird auf sehr kleinem Raum viel Fläche zum Adsorbieren angeboten: 1 g Material hat ca. 1000m<sup>2</sup> Oberfläche!



<http://www.fraunhofer.de/en/press/research-news/2012/june/compact-and-flexible-thermal-storage.html>

# Upsalit

- Ganz neu: Magnesium-Karbonat  $MgCO_3$  (Upsalit).
- Seit Sommer 2013
- 800m<sup>2</sup>/g Oberfläche
- Adsorptionsenthalpie für Wasser 41 kJ/mol



Quelle ist der Original-Artikel: <http://www.plosone.org/article/info%3Adoi%2F10.1371%2Fjournal.pone.0068486>

Artikel im deutschen Technology Review: <http://www.heise.de/tr/artikel/Unmoegliches-Material-entdeckt-1963865.html>

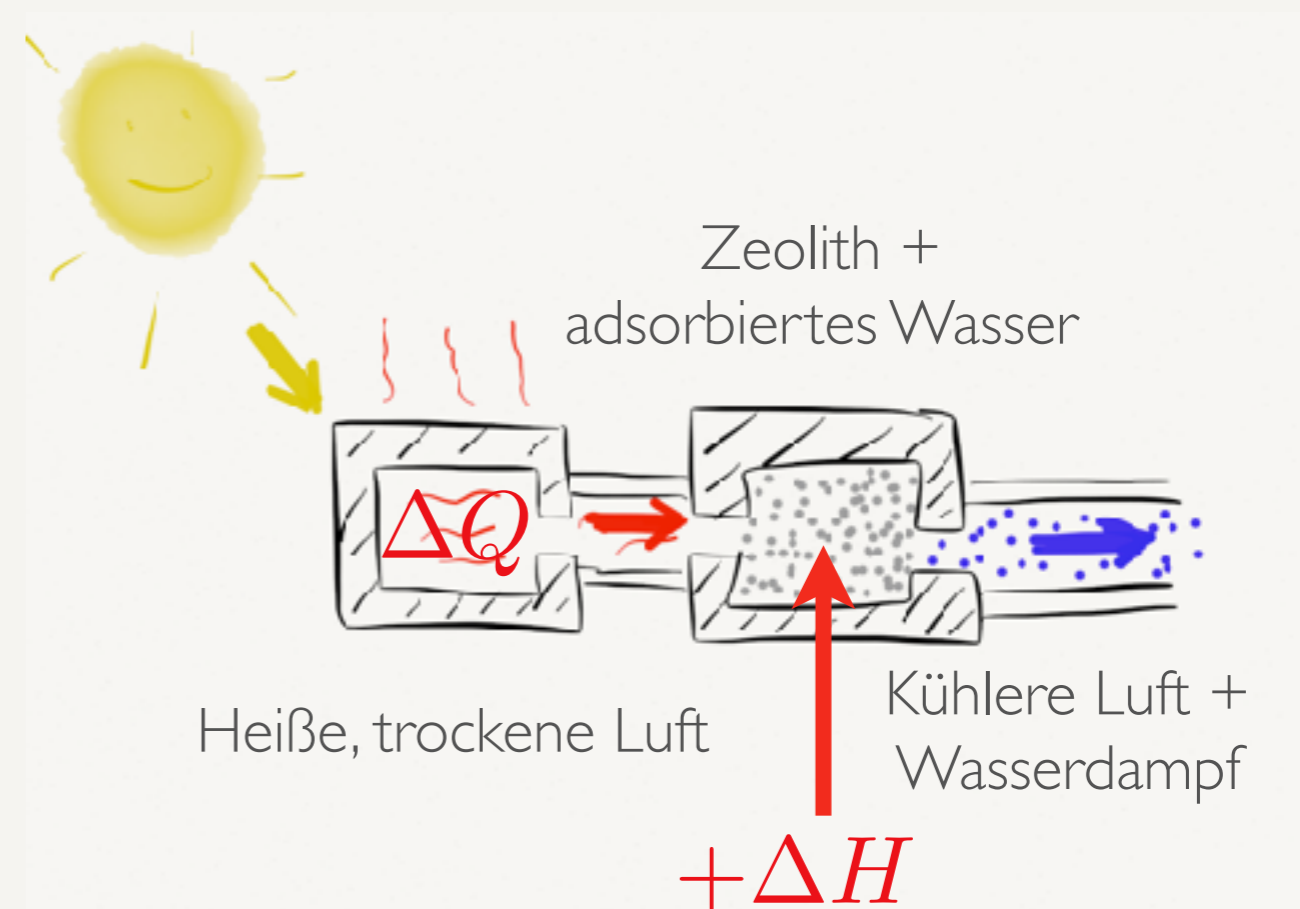
# Adsorptionsspeicher



# Adsorptionsspeicher

- Beispiel Wasseradsorption an Silikagel oder Zeolith.
- Mit Wärme wird das adsorbierte Wasser desorbiert (ausgetrieben) (Beladung).
- Später wird das getrocknete Material mit ‚feuchter‘ Luft belüftet.
- Dabei wird Wasser aus der Luft adsorbiert und es wird Wärme frei (Entladung).

## Beladen: Desorption

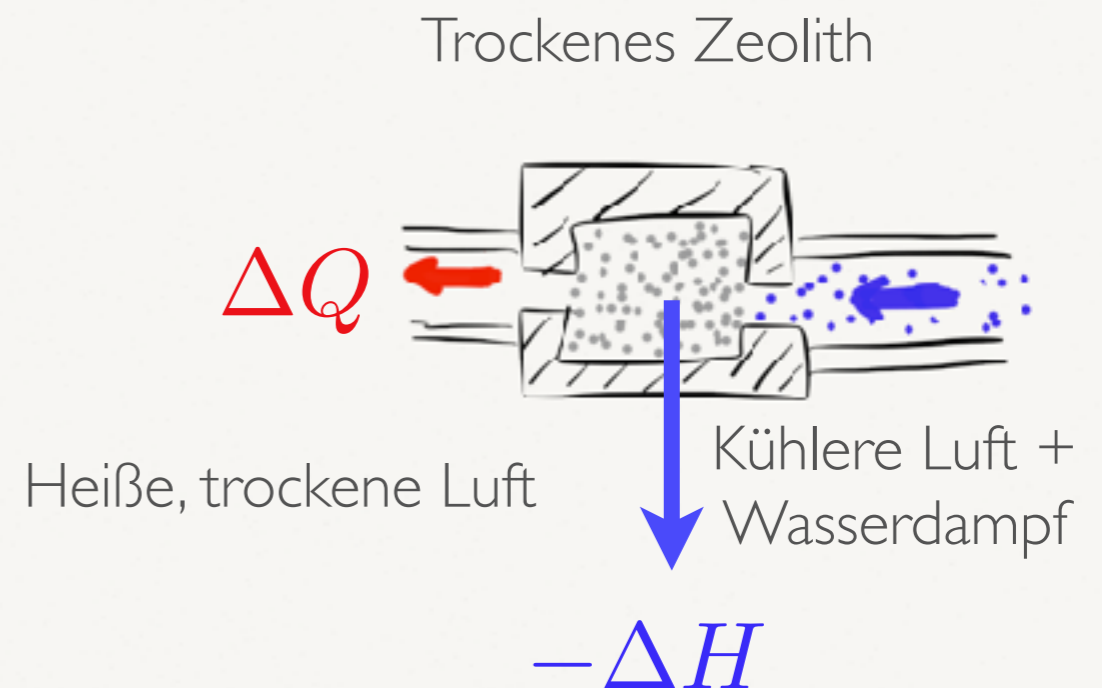


Dem Speicher wird Energie hinzugefügt.

# Adsorptionsspeicher

- Beispiel Wasseradsorption an Silikagel oder Zeolith.
- Mit Wärme wird das adsorbierte Wasser desorbiert (ausgetrieben) (Beladung).
- Später wird das getrocknete Material mit ‚feuchter‘ Luft belüftet.
- Dabei wird Wasser aus der Luft adsorbiert und es wird Wärme frei (Entladung).

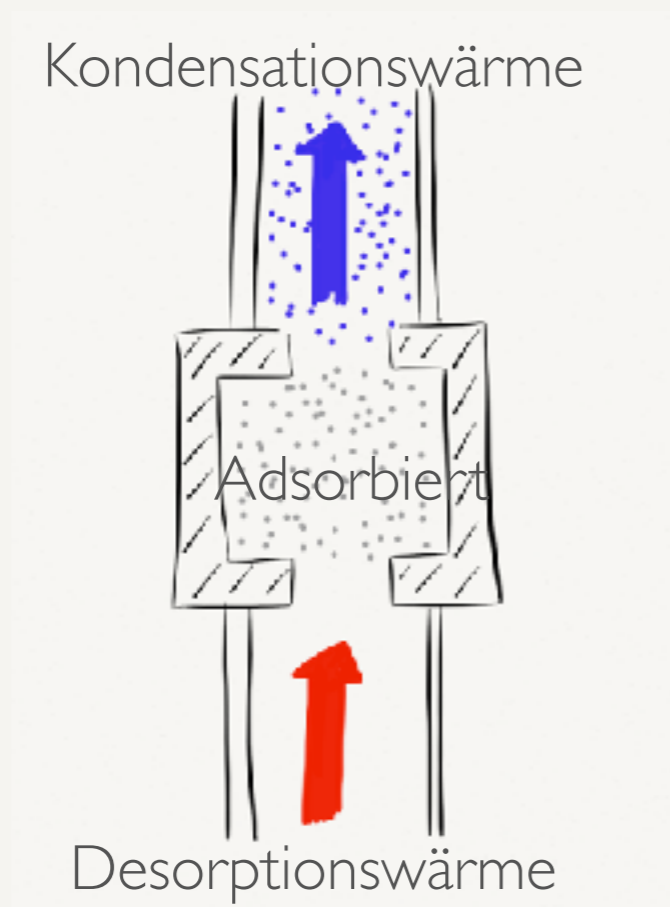
## Entladen: Adsorption



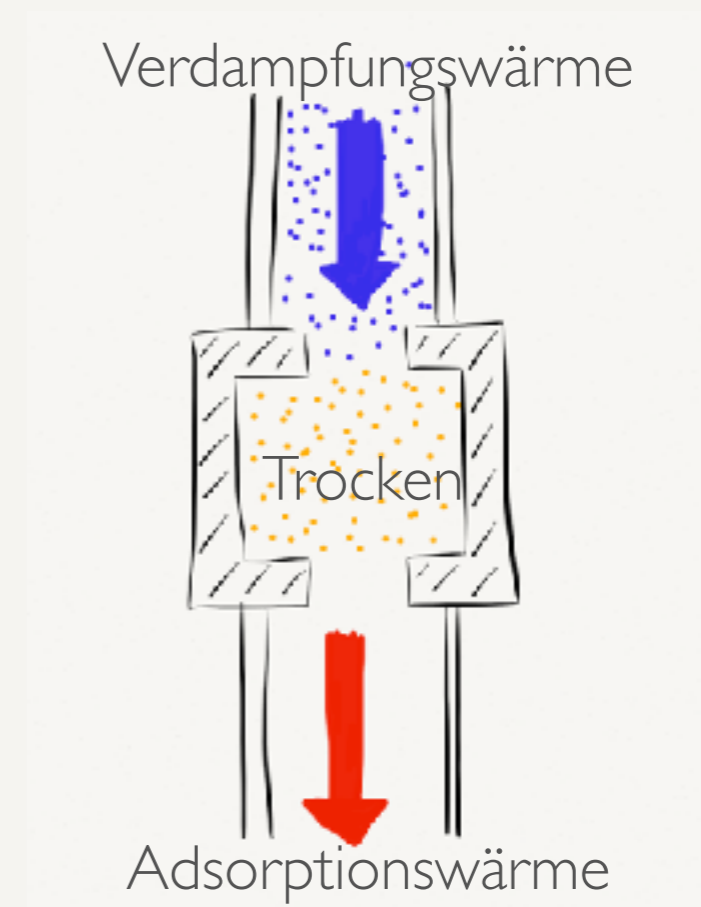
Dem Speicher wird Energie entnommen.

# Verdampfungs- und Kondensationsenthalpie

## Desorption



## Adsorption

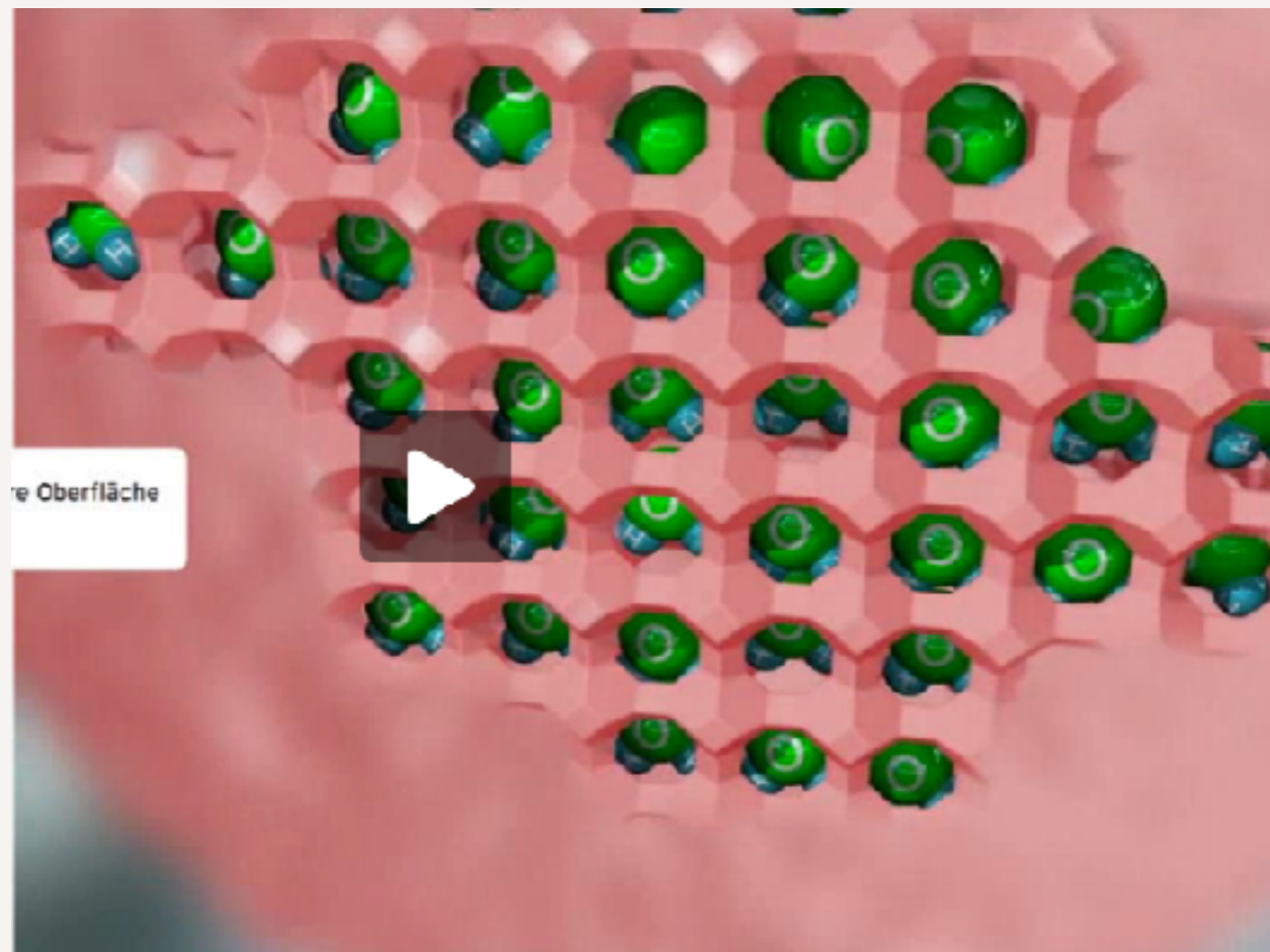


Für die vollständige energetische Betrachtung müssen die Verdampfungs- bzw. Kondensationsenthalpie des Wasserdampfes einbezogen werden.

# Offene Systeme

- Bei einem offenen System ist das Adsorbat in der Umgebung vorhanden (Wasserdampf, Stickstoff, Sauerstoff, ...)
- Das ermöglicht hohe Speicherdichten weil ein Teil des Systems aus der Umwelt kommt.
- Ein ähnliches Prinzip werden wir bei den Batterien mit Luft-Elektroden kennenlernen.

# Zeolith



0:35 - 1:26

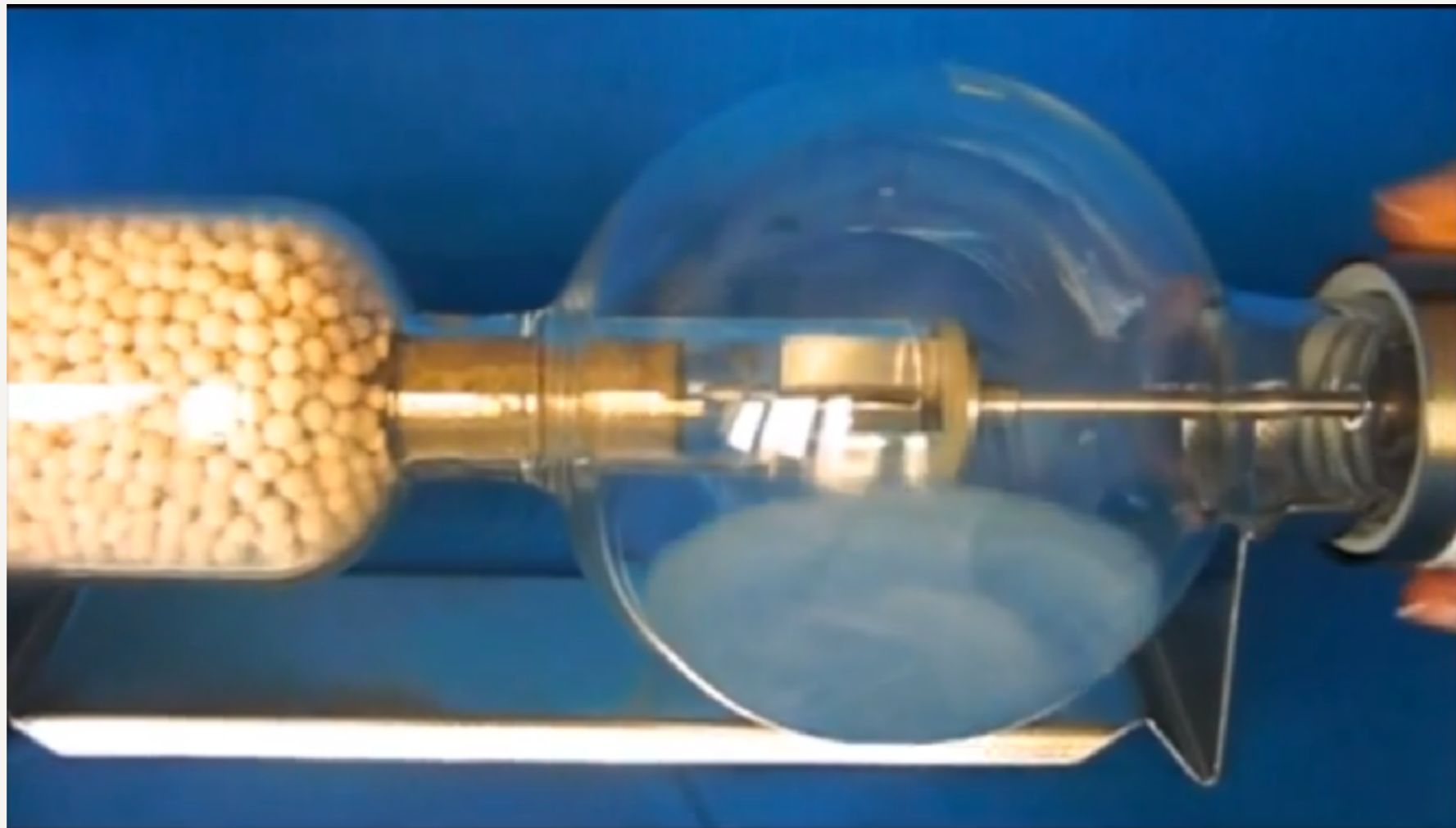
Quelle: [http://www.vaillant.de/Heizung-finden/Technik-verstehen/Ratgeber-Zeolith/article/Wie\\_funktioniert\\_Heizen\\_mit\\_Zeolith.html](http://www.vaillant.de/Heizung-finden/Technik-verstehen/Ratgeber-Zeolith/article/Wie_funktioniert_Heizen_mit_Zeolith.html)

# Zeolith

- Zeolith benötigt verhältnismäßig hohe Temperaturen um das Wasser zu desorbieren.
- Es gibt Produkte die bereits bei ca. 50°C das Zeolith (langsam) desorbieren.
- Interessant wird es aber eigentlich erst ab deutlich über 100°C.
- Dafür wurden Speicher mit einer Kapazität von 124 kWh/m<sup>3</sup> in der Praxis realisiert (Ladetemperatur 130°C) (s. Link)
- Allerdings gibt es einen Trick: mit Unterdruck (fast Vakuum) wird die Temperaturschwelle deutlich abgesenkt, bis hinunter auf wenige °C.

[http://www.uni-saarland.de/fak7/fze/AKE\\_Archiv/DPG2002\\_undfrueher/DPG2002\\_Buch/DPG2002\\_07Hauer.pdf](http://www.uni-saarland.de/fak7/fze/AKE_Archiv/DPG2002_undfrueher/DPG2002_Buch/DPG2002_07Hauer.pdf)

# Zeolith + Unterdruck = Eis



1:05 - 1:25

<http://www.zeo-tech.de/index.php/en/technologie-1/demonstration-video>

# Vorteile

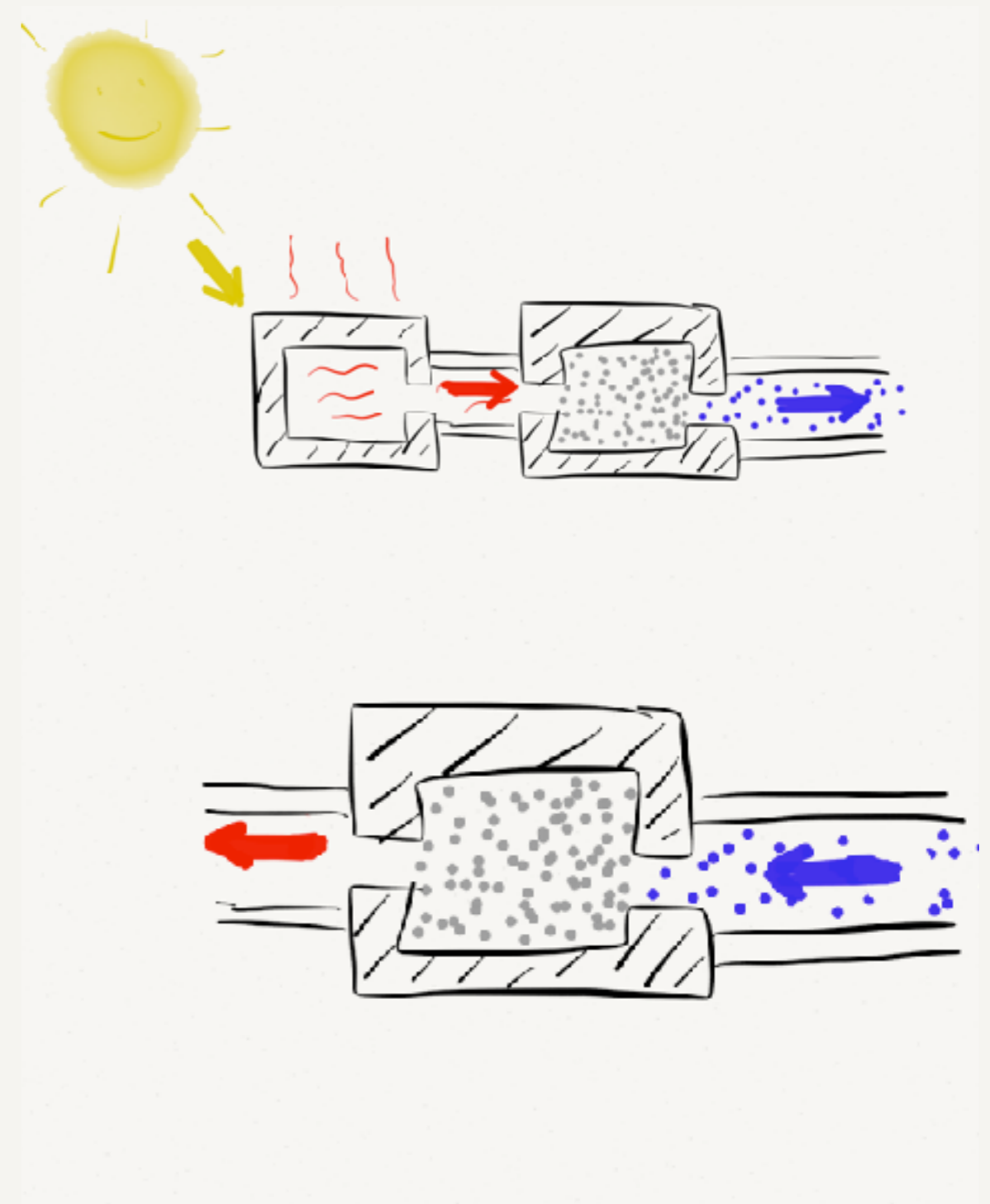
- Hohe Speicherkapazität
- Kann beliebig oft verwendet werden.
- **Langzeitspeicher ohne Verluste!**
- Deswegen eigentlich ideal als saisonaler Speicher.
- Aber: die Wirtschaftlichkeit solcher Speichersysteme rechnet sich über die Zyklenzahl. Bei 2x im Jahr... (wobei das natürlich auch zu grob genähert ist)



# Einsatz von Sorptionsspeichern

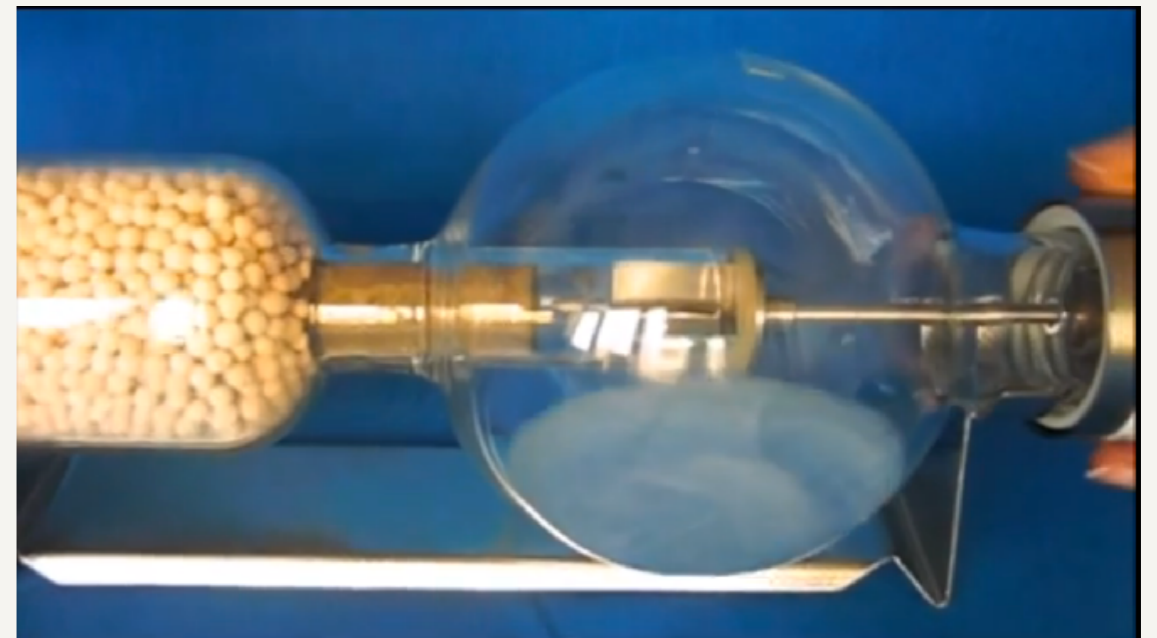
# Heizen

- Der zuvor beschriebene Speicherzyklus kann direkt zum Heizen eingesetzt werden.
- Die heiße Luft ( $130^{\circ}\text{C}$ ) desorbiert das Wasser aus dem Zeolith.
- Der ‚kalte‘ Wasserdampf bei  $40 - 60^{\circ}\text{C}$  kann kondensiert werden um Wärme zurück zu gewinnen.
- Zum heizen wird gesättigter Wasserdampf bei  $25^{\circ}\text{C}$  durch den trockenen Speicher geblasen. Hierzu muss die Verdampfungswärme aufgebracht werden.
- Wasserdampf wird adsorbiert und die trockene Luft auf bis zu  $200^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Damit kann dann geheizt werden.



# Kühlen

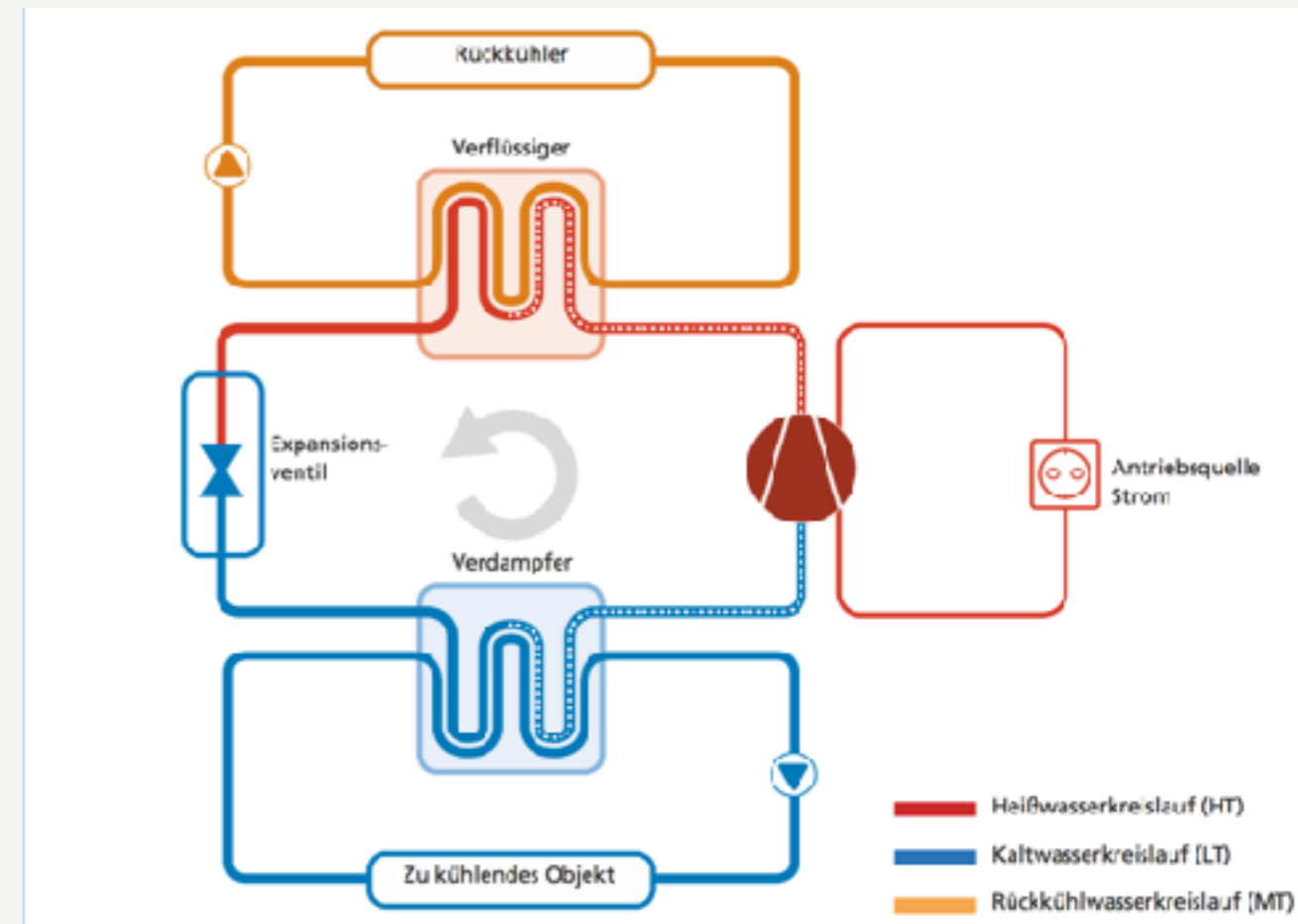
- Durch Unterdruck in der Zeolithkammer wird die Siedetemperatur von Wasser stark gesenkt ( bis  $< 10^{\circ}\text{C}$ )
- Wasser verdampft und wird vom Zeolith absorbiert.
- Dadurch wird das Zeolith heiss, aber das zurückbleibende Wasser kalt.
- Die Wärme aus dem Zeolith muss abtransportiert werden, dann ist es ein Kühlkreislauf.



<http://www.zeo-tech.de/index.php/en/technologie-1/demonstration-video>

# Wärmebetriebene Wärmepumpe

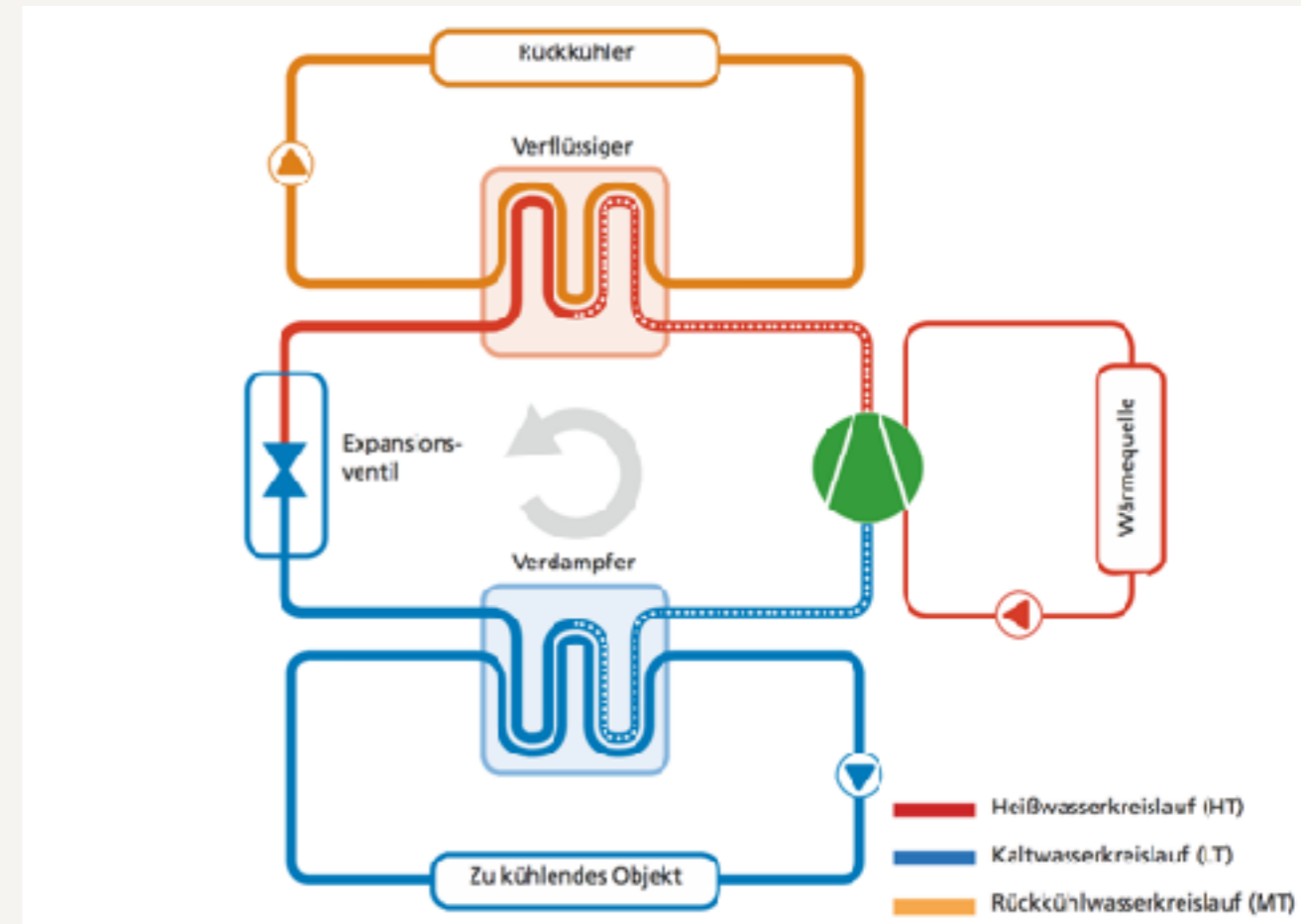
- Bei einer Wärmepumpe (= Kühltrock) wird ein Medium komprimiert und expandiert.
- Bei einer strombetriebenen Wärmepumpe wird der Kompressor mit Strom betrieben.



Quelle: [http://www.sortech.de/uploads/media/SorTech\\_Der\\_waermebetriebene\\_Kaltwassersatz\\_02.pdf](http://www.sortech.de/uploads/media/SorTech_Der_waermebetriebene_Kaltwassersatz_02.pdf)

# Wärmebetriebene Wärmepumpe

- Bei der wärmebetriebenen Wärmepumpe erfolgt die Expansion durch Unterdruck im Adsorptionsspeicher.
- Die resultierende heiße Luft wird normal rückgekühlt.
- Zwischendurch muss das Zeolith über eine Wärmequelle (z.B. Solarkollektor) desorbiert werden.
- Es bleibt ein (kleinerer) Stromverbrauch: die Vakuumpumpe.



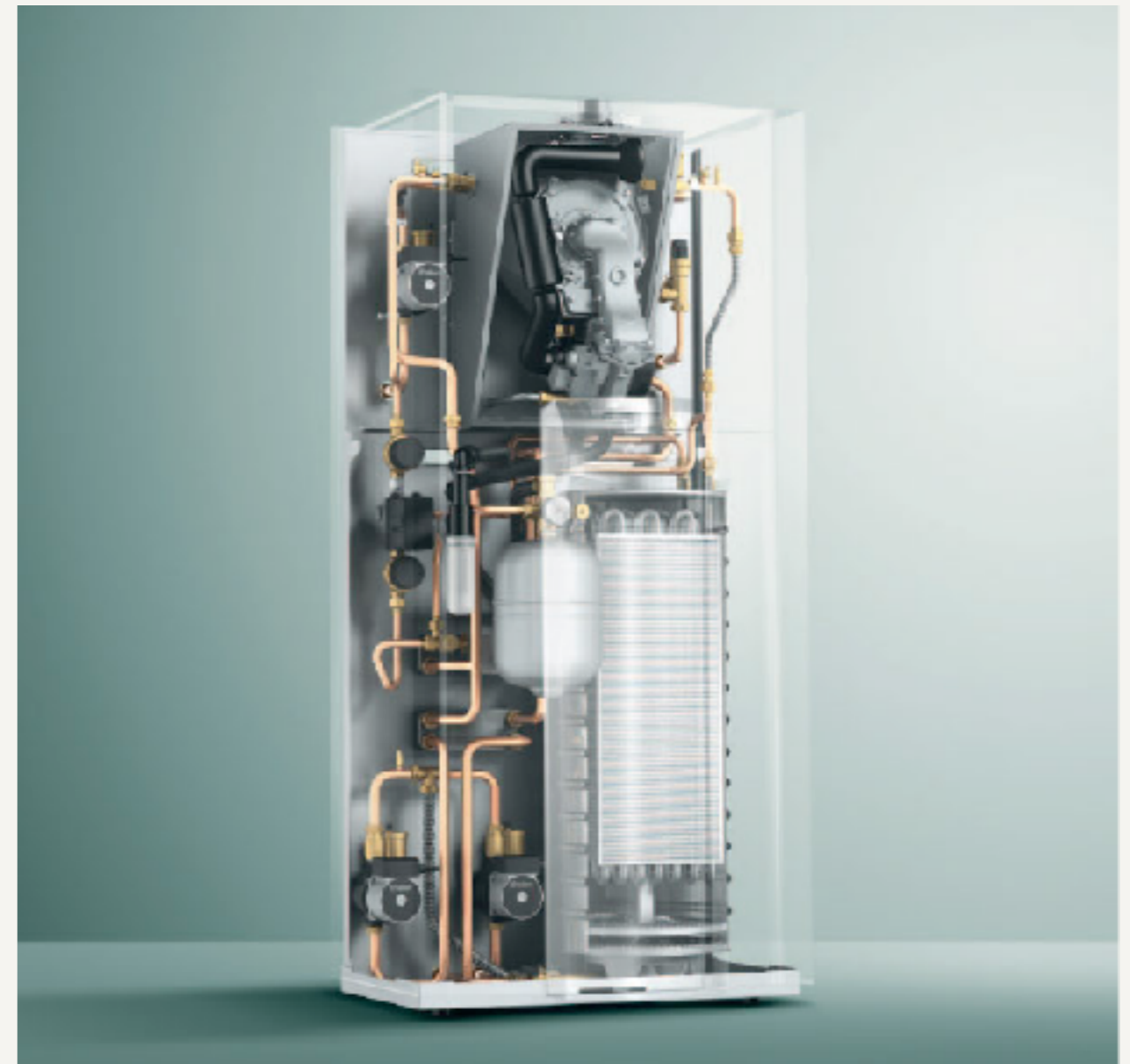
Quelle: [http://www.sortech.de/uploads/media/SorTech\\_Der\\_waermebetriebene\\_Kaltwassersatz\\_02.pdf](http://www.sortech.de/uploads/media/SorTech_Der_waermebetriebene_Kaltwassersatz_02.pdf)

# Beispiele für Adsorptionsspeicher

# Beispiel: Verbrauchsoptimierung

0:00 - 1:43

- Vaillant Zeolith-System
- Im Sommer kühlen
- Im Winter heizen
- Optimierung der Solarwärme-Nutzung
- Geschlossenes System



# Beispiel: mobile Wärme

- Mobiler Zeolith-Sorptionsspeicher für die Nutzung industrieller Abwärme.
- Gleiche Idee wie beim Natriumacetat-Speicher von LaTherm.
- Auswertung und wirtschaftliche Bewertung liegt noch nicht vor.
- Offenes System (ohne Vakuum).



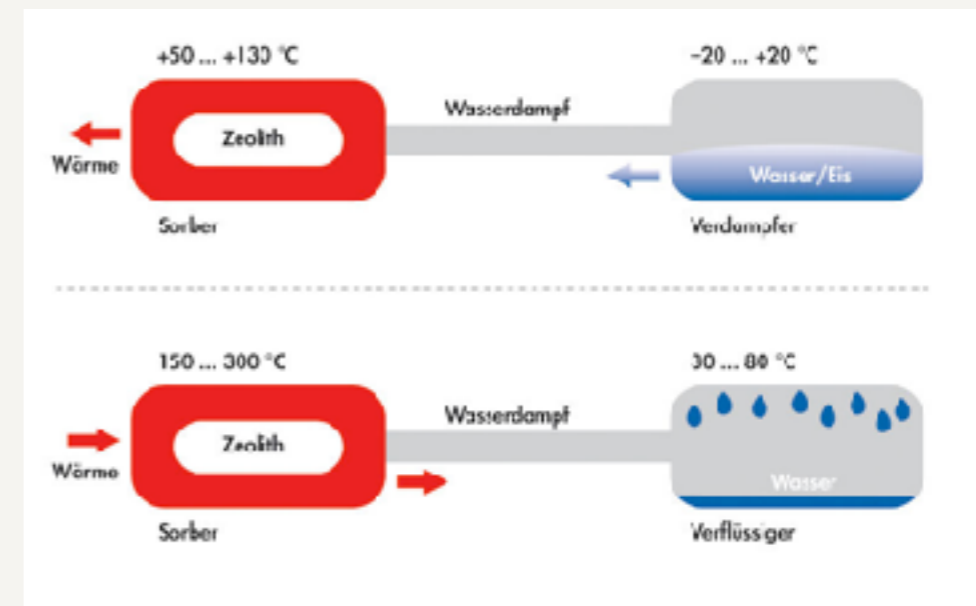
Quelle: <http://www.zae-bayern.de/hauptforschungsthemen/energiespeicher/projekte/mobile-sorptionsspeicher.html>

Siehe auch <http://www.mva-hamm.de/MobS/139996,1031,139997,-1.aspx>



# Beispiel: mobile Kälte

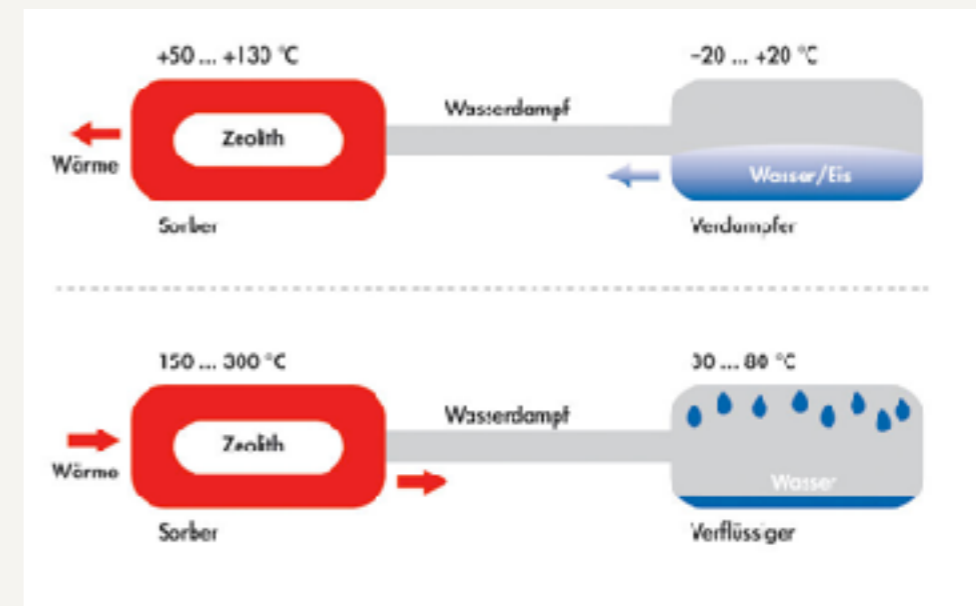
- Gas- oder strombetriebene Kühlboxen wurde ein Zeolith-Speicher eingebaut.
- Energieverbrauch je nach Bedingungen um bis zu 50% gesenkt.
- Geschlossenes System mit Vakuum.



<http://www.bine.info/publikationen/publikation/kuehlgeraete-mit-zeolith-und-wasser/lautlose-klein-kuehlschraenke/>

# Beispiel: mobile Kälte

- Gas- oder strombetriebene Kühlboxen wurde ein Zeolith-Speicher eingebaut.
- Energieverbrauch je nach Bedingungen um bis zu 50% gesenkt.
- Geschlossenes System mit Vakuum.



<http://www.bine.info/publikationen/publikation/kuehlgeraete-mit-zeolith-und-wasser/lautlose-klein-kuehlschraenke/>

# Beispiel: Wärme- und Kälteversorgung

- Yachthafen in Italien rüstet Dach mit Solarkollektoren und Adsorptionsspeicher aus.
- Energie reicht im Sommer zur Kühlung und im Winter zur Heizung aus.
- Warmwasserspeicher 2000l
- Kaltwasserspeicher 750l
- Kein weiterer Energieverbrauch
- Zeolith-Basis

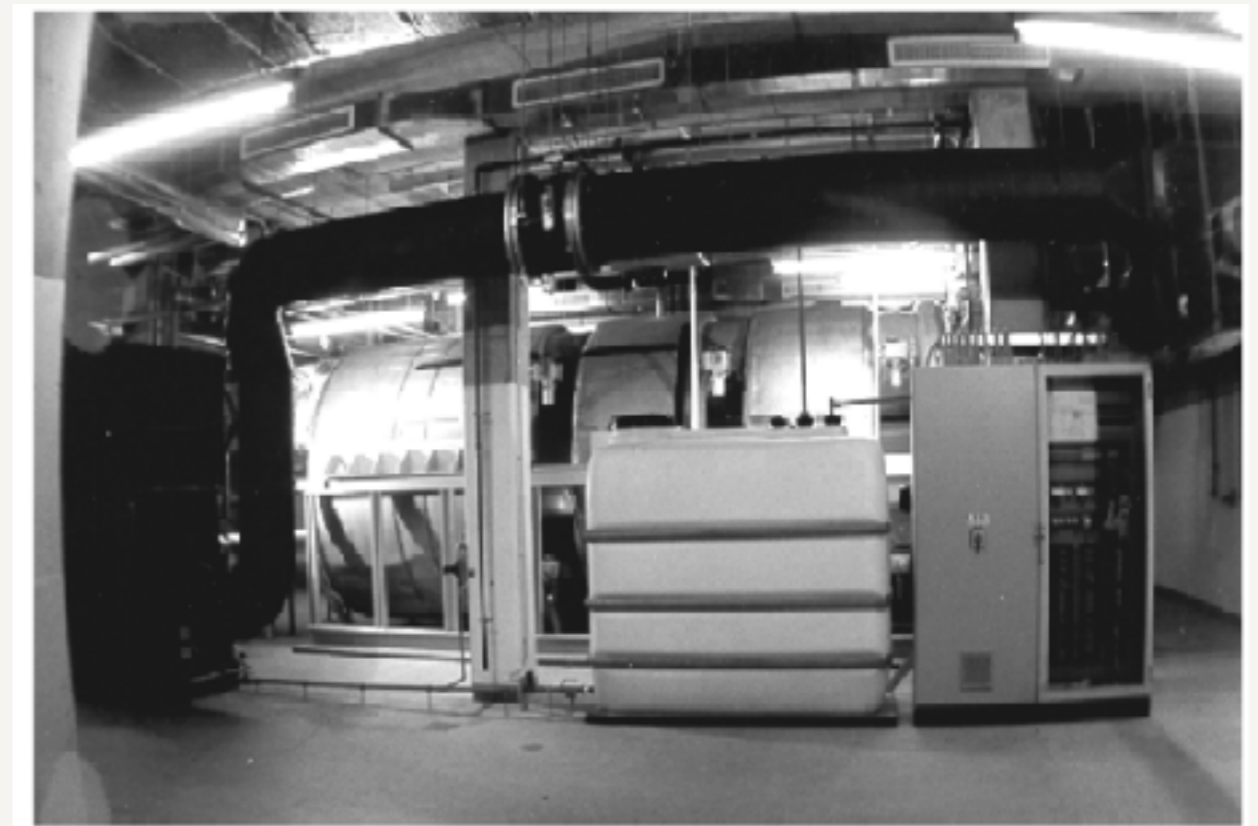
Hersteller: <http://www.invensor.com/de/start.htm>



Quelle: <http://www.solarserver.de/solar-magazin/nachrichten/aktuelles/2014/kw17/solarthermie-in-italien-yachthafen-bibione-setzt-auf-thermische-solaranlage-und-kuehlung-mit-einer-adsorptionskaeltemaschine.html>

# Beispiel: Wärme- und Kälteversorgung

- Projekt des ZAE in Bayern.
- Zentrum für angewandte Energieforschung.
- Im Winter Speicherung billiger Fernwärme nachts im Zeolith-Speicher zur Heizung eines Wohngebäudes tagsüber.
- Im Sommer Nutzung des Speichers zur Kühlung eines Jazz-Clubs als Ersatz der (überforderten) Klimaanlage.



# Saisonaler Wärmespeicher

- Heizungskonzept mit solarer Wärme in einem Forschungsgebäude.
- Konzentrierende Vakuumkollektoren erreichen  $180^{\circ}\text{C}$  Ladetemperatur.
- Zeolith-Sorptionsspeicher mit  $163 \text{ kWh/m}^3$ !



Quelle: [BINE / Projekt SolSpaces vom ITW, Stuttgart](#)

# Eigenschaften

# Temperaturbereiche

- Die Desorption ohne Vakuum benötigt relativ hohe Temperaturen (130 - 250°C) für einen effizienten Betrieb.
- Als Wärmespeicher (ohne Vakuum) wird die Luft bei der Desorption auf über 200°C erhitzt.
- Durch Senkung des Dampfdrucks kann der Siedepunkt bis < 10°C gesenkt werden.
- Bei der Kühlung können Temperaturen deutlich unter dem Gefrierpunkt erzeugt werden (-10°C).

# Speicherdichte

- In der Funktion als Wärmespeicher wurden in der Praxis **163 kWh/m<sup>3</sup>** erzielt.
- Das sollte durch Optimierung noch deutlich gesteigert werden können.



# Kosten

- Eine Rechnung zur Wirtschaftlichkeit ist im Beispiel Heizen und Kühlen des ZAE Bayern zu finden (s. Link dort).
- Das Projekt des mobilen Sorptionsspeichers (ebenfalls ZAE) schließt im Juni 2014 ab. Dann wird auch eine Stellungnahme zur Wirtschaftlichkeit veröffentlicht.

# Chemische Reaktionen

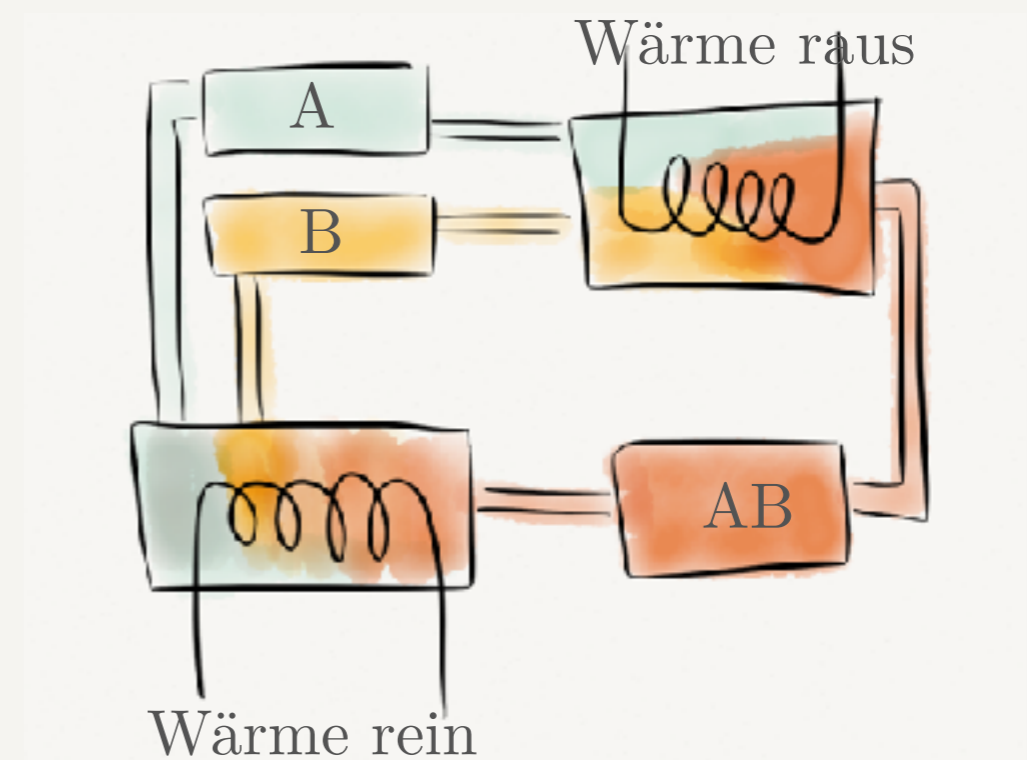
# Chemische Reaktionen

Allgemeine chemische Reaktion



- Chemische Gleichgewichtsreaktionen: Zwei Edukte werden unter Wärmeaustausch in zwei neue Produkte umgewandelt.
- Dissoziationsreaktion: Ein Stoff wird in seine (z.B. zwei) Einzelteile zerlegt.
- Die Produkte werden separat gespeichert.
- Werden die Produkte wieder zusammengebracht reagieren sie unter Wärmeabgabe zum ursprünglichen Stoff.

## Dissoziations-Wärmespeicher



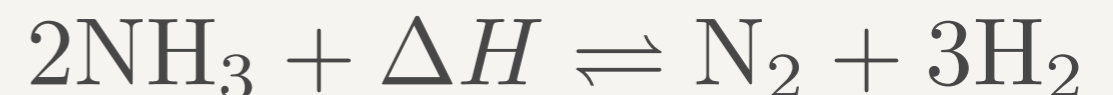
Dissoziationsreaktion

# Chemische Reaktionen

- Es hat sich im Laufe der Jahrzehnte keine Reaktion für die Speicherung von Wärme etabliert.
- Wieso? Keinen plausiblen Grund gefunden :-)
- Es gibt viele verschiedene Systeme.

Reaction	Turning temp (K)	DelH at 298k (kj/mol)	R&D institutions
$\text{SO}_3 \leftrightarrow \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2$	1000	98.2	Sandia Labs
$\text{NH}_4\text{HSO}_4 \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$	1013	132	University of Houston
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}$	1285	206.2	University of Houston, CSIRO, DLR
$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 3\text{H}_2 + 2\text{CO}$	1285	246.8	Sandia, Uni of Houston, DLR, Weizmann Inst, CSIRO, Borekov Inst
$\text{NH}_3 \leftrightarrow 3/2\text{H}_2 + 1/2\text{N}_2$	751	66.5	ANU, Colorado State Uni

Überblick aus [http://www.l.eere.energy.gov/solar/pdfs/tces\\_workshop\\_2013\\_lovegrove.pdf](http://www.l.eere.energy.gov/solar/pdfs/tces_workshop_2013_lovegrove.pdf)



Ammoniak mit Haber-Bosch-Verfahren

Forschungsabteilung am ZAE:

<http://www.zae-bayern.de/hauptforschungsthemen/energiespeicher/projekte/thermochemische-speichersysteme.html>

# Wasser-Elektrolyse



$$\Delta H = +572\text{kJ/mol}$$

## Übergang zu Stromspeichern