## Experimentelle und numerische Untersuchungen zur Reaktionsführung thermochemischer Energiespeicher

Von der Fakultät für Energie-, Verfahrens- und Biotechnik der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

> Vorgelegt von Barbara Mette aus Münster

Hauptberichter: Prof. Dr.-Ing. habil. DEng/Auckland H. Müller-Steinhagen

(Technische Universität Dresden)

Mitberichter: Prof. Dr.-Ing. J. Groß

Tag der mündlichen Prüfung: 2. Mai 2014

Institut für Thermodynamik und Wärmetechnik der Universität Stuttgart

27. August 2014

## Inhaltsverzeichnis

| S | ymbo   | olverze | ichnis und Abkürzungen                       | i   |  |  |  |  |
|---|--|---------|--|-----|--|--|--|--|
| K | urzfa  | ssung   |  | xvi |  |  |  |  |
| A | bstra  | ct      |  | xx  |  |  |  |  |
| 1 | 1 Einleitung   |         |  |     |  |  |  |  |
|   | 1.1  | Motiv   | ration und Zielsetzung                       | 3   |  |  |  |  |
|   | 1.2  |         | erung der Arbeit                             |     |  |  |  |  |
| 2 | Sta  | nd des  | Wissens                                      | 7   |  |  |  |  |
| 3 | Grundlagen der thermochemischen Energiespeicherung       |         |  |     |  |  |  |  |
|   | 3.1  | Thern   | nochemische Energiespeicherung               | 11  |  |  |  |  |
|   | 3.2  | Sorpti  | on   | 12  |  |  |  |  |
|   |  | 3.2.1   | Zeolithe                                     | 13  |  |  |  |  |
|   |  | 3.2.2   | Sorptionsgleichgewicht                       | 14  |  |  |  |  |
|   |  | 3.2.3   | Sorptionsenthalpie                           | 15  |  |  |  |  |
|   | 3.3  | Hydra   | tation                                       | 16  |  |  |  |  |
|   |  | 3.3.1   | Anorganische Salze                           | 16  |  |  |  |  |
|   |  | 3.3.2   | Hydratationsenthalpie und -gleichgewicht     | 17  |  |  |  |  |
|   |  | 3.3.3   | Hydratationsgleichgewicht ausgewählter Salze | 19  |  |  |  |  |
| 4 | Verfahrenskonzepte von thermochemischen Energiespeichern |         |  |     |  |  |  |  |
|   | 4.1  |         | und geschlossene Prozessführung              | 21  |  |  |  |  |
|   | 4.2  |         | ntanlagenkonzept der offenen Prozessführung  |     |  |  |  |  |
|   | 4.3  |         | orkonzente                                   | 0.0 |  |  |  |  |

| 5  | Ex  | perime | entelle Untersuchungen von Speichermaterialien             | 31    |
|----|-----|--------|--|-------|
|    | 5.1 | Unte   | ersuchte Speichermaterialien                               | 33    |
|    |     | 5.1.1  | Herstellung der Komposite                                  | 34    |
|    | 5.2 | Sorp   | tions- und Hydratationsgleichgewicht                       | 35    |
|    |     | 5.2.1  | Voruntersuchungen zur Sorption und Hydratation             | 35    |
|    |     | 5.2.2  |  |       |
|    |     | 5.2.3  | Porenanalyse   | 45    |
|    |     | 5.2.4  |  | 47    |
|    | 5.3 | Expe   | rimentelle Untersuchungen im durchströmten Festbettreaktor | 48    |
|    |     | 5.3.1  | Versuchsanlage und Messtechnik                             | 49    |
|    |     | 5.3.2  | Versuchsdurchführung                                       | 52    |
|    |     | 5.3.3  | Bewertungsgrößen   | 53    |
|    |     | 5.3.4  | Ergebnisse und Diskussion                                  | 56    |
|    | 5.4 | Zusar  | mmenfassung und Bewertung der Materialuntersuchungen       | 71    |
| 6  | Evn |        |  |       |
|    | 6.1 | Nume   |  | 75    |
|    |     | 6.1.1  | Prische Bilanzgleichungen                                  | 76    |
|    |     | 6.1.2  | Impulsbilanzgleichung                                      | 76    |
|    |     | 6.1.3  | Energiebilanzgleichung                                     | 78    |
|    |     | 6.1.4  | Stoffbilanzgleichung                                       | 80    |
|    | 6.2 |        |  | 80    |
| 95 |     | 6.2.1  | Numerisches Modell der Freibert auf                        | 83    |
|    |     | 6.2.2  |  | 84    |
|    |     | 6.2.3  |  | 85    |
|    |     | 6.2.4  |  | 86    |
|    |     | 6.2.5  | Spezifische Wärmekapazität                                 | 87    |
|    |     | 6.2.6  | Adsorptions and halping                                    | 89    |
|    |     | 6.2.7  | Adsorptionsgeschwindigkeit                                 | 90    |
|    |     | 6.2.8  | Ergebnisse und Diskussion                                  | 91    |
| 6  |     |        | ptionierung des externen Reaktors                          | 92    |
| 6  | .4  | Numer  | ische Untersuchung zur Reaktionsführung                    | 39    |
|    |     | 6.4.1  | Festbettreaktor  | 11    |
|    |     | 6.4.2  | Kreuzstromreaktor  | 10    |
|    | - 1 | 6.4.3  | Quasikontinuierlicher Kreuzstromreaktor                    | 0.000 |

|                          | 6.5   | Experimentelle Untersuchung des externen Reaktorkonzepts             |  |  |  |  |  |  |  |
|--------------------------|---|--|--|--|--|--|--|--|--|
|                          | 6.6   | Diskussion und Bewertung der Ergebnisse                              |  |  |  |  |  |  |  |
| 7                        | Opt   | Optimierte Prozessführung bei reduzierter Desorptionstemperatur 129  |  |  |  |  |  |  |  |
|                          | 7.1   |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                          | 1.1   | Theoretische Grundlagen des entwickelten Regenerationsverfahrens 130 |  |  |  |  |  |  |  |
|                          |   | 7.1.1 Kollektorwirkungsgrad  |  |  |  |  |  |  |  |
|                          |   | 7.1.2 Speichermaterialregeneration                                   |  |  |  |  |  |  |  |
|                          | 7.2   | Prozessintegration der Lufttrocknung                                 |  |  |  |  |  |  |  |
|                          | 7.3 Experimentelle Untersuchungen der neu entwickelten Prozessführung |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                          |   | 7.3.1 Voruntersuchungen zur Lufttrocknung                            |  |  |  |  |  |  |  |
|                          |   | 7.3.2 Untersuchungen in einer Labor-Demonstrationsanlage 137         |  |  |  |  |  |  |  |
|                          | 7.4   | Energetische Analyse des neuen Regenerationsverfahrens               |  |  |  |  |  |  |  |
|                          | 7.5   | Diskussion und Bewertung   |  |  |  |  |  |  |  |
|                          |   |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 8                        | Zusa  | ammenfassung und Ausblick 149  |  |  |  |  |  |  |  |
| Literaturverzeichnis 157 |   |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                          |   | 157  |  |  |  |  |  |  |  |
| А                        | Reaktionsgleichgewicht und Energiespeicherdichte 169                  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                          | A.1   | Reaktionsgleichgewicht   |  |  |  |  |  |  |  |
|                          |   | Energiespeicherdichte  |  |  |  |  |  |  |  |
|                          |   |  |  |  |  |  |  |  |  |
| В                        | Kompositherstellung und Ergebnisse 171                                |  |  |  |  |  |  |  |  |
| С                        | Mod   | lellgleichungen 175  |  |  |  |  |  |  |  |
|                          |   |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                          |   | Navier-Stokes-Gleichug   |  |  |  |  |  |  |  |
|                          | C.2   | Wärme- und Stofftransport im durchströmten Festbett 175              |  |  |  |  |  |  |  |

## Kurzfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung eines Reaktordesigns und die Erarbeitung einer Reaktionsführung für einen in einer offenen Prozessführung betriebenen thermochemischen Energiespeicher, der als saisonaler Energiespeicher in einer solaren Kombianlage eingesetzt werden wird. Als Speichermaterial wurde ein kommerziell verfügbarer binderfreier Zeolith 13X (13XBFK©) der Firma Chemiewerke Bad Köstritz sowie neue, am ITW hergestellte Kompostmaterialien aus dem binderfreien Zeolith 13X und den Salzen Magnesiumsulfat und Calciumchlorid untersucht. Durch die Speicherung der Solarwärme in dem reversiblen Vorgang der Adsorption und Desorption bzw. Hydratation und Dehydratation ist eine kompakte und nahezu verlustfreie Speicherung der Solarenergie aus den Sommermonaten bis in die Wintermonate hinein möglich. Damit kann die Effizienz der solaren Kombianlage deutlich gesteigert sowie der Anteil der solar bereitgestellten Wärme zur Gebäudebeheizung deutlich erhöht werden. Thermochemische Energiespeicher stellen damit einen wichtigen Baustein für eine nachhaltige, auf erneuerbaren Energien beruhende Energieversorgung dar.

Die durchgeführten Arbeiten gliedern sich in zwei Bereiche: experimentelle Untersuchungen an den Speichermaterialien sowie numerische und experimentelle Untersuchungen zum Reaktordesign und zur Reaktionsführung.

Die experimentellen Materialuntersuchungen am Einzelpartikel und im Haufwerk gaben Aufschluss über das Reaktionsgleichgewicht, über die Speicherdichte und über das makroskopische Reaktionsverhalten der Speichermaterialien. Gleichzeitig wurden durch die Materialuntersuchungen neue Erkenntnisse bezüglich des Einflusses des in den Zeolithen eingebrachten Salzes auf die Porenstruktur des Zeolithen sowie auf die Sorptionskapazität und auf das Reaktionsverhalten des Komposits gewonnen.

Ein wesentliches Ergebnis der Materialuntersuchungen war, dass die Sorptionskapazität des Komposits nur bei einem hohen Wasserdampfgehalt der Luft (> 90% relative Feuchte

bei 25 °C) über der Sorptionskapazität des reinen Zeolithen lag. Bei geringeren Feuchten wurde eine deutlich verminderte Sorptionskapazität des Komposits beobachtet (Abnahme um 15 bis 30 % im Vergleich zum reinen Zeolith). Ein Grund hierfür war, dass durch das Einbringen des Salzes in den Zeolithen das Mikroporenvolumen und die Mikroporenoberfläche und damit die zur Verfügung stehende Adsorptionsoberfläche reduziert wurden. Dennoch wurde beim Komposit aus Zeolith und Magnesiumsulfat eine mit dem Zeolithen vergleichbare, zum Teil sogar höhere Energiespeicherdichte, gemessen. Dies wurde auf eine höhere spezifische Reaktionsenthalpie zurückgeführt, die in der zusätzlich zur Adsorption stattfindenden Hydratation begründet liegt.

Aus den Anforderungen, die sich aus dem technischen Prozess und aus der Speichermaterialcharakteristik ergeben, wurde ein Reaktorkonzept abgeleitet und ein Reaktordesign entwickelt. Mit der Finite-Elemente-Software COMSOL Multiphysics wurde ein Modell des entwickelten Reaktors erstellt und der Wärme- und Stofftransport im Reaktor während der thermischen Entladung des thermochemischen Energiespeichers örtlich und zeitlich hochaufgelöst abgebildet. Die durchgeführten experimentellen Untersuchungen an den Speichermaterialien bildeten die Basis zur Ermittlung der Modellparameter und zur Modellvalidierung.

Mit Hilfe des numerischen Modells wurde für den Reaktor ein Festbettbetrieb, ein Kreuzstrombetrieb und ein sogenannter quasikontinuierlicher Kreuzstrombetrieb, der eine Kombination aus Festbett- und Kreuzstrombetrieb darstellt, analysiert und für den hier betrachteten Einsatzbereich des thermochemischen Energiespeichers bewertet. Es konnte gezeigt werden, dass der quasikontinuierliche Kreuzstrombetrieb und der Festbettbetrieb sehr effiziente Reaktionsführungen für das entwickelte Reaktordesign und Verfahrenskonzept darstellen. Es wurde weiterhin aufgezeigt, dass das Reaktionsverhalten des Speichermaterials starken Einfluss auf die Effizienz der Reaktionsführung nimmt und in Abhängigkeit von dieser Eigenschaft eine unterschiedliche Reaktionsführung für den Prozess zu wählen ist. Damit wird die Bedeutung einer gezielten Abstimmung der Reaktionsführung auf die Speichermaterialcharakteristik unterstrichen, was einen interdisziplinären Ansatz zwischen Material- und Verfahrensentwicklung voraussetzt.

Um den - insbesondere bei solaren Anwendungen - Nachteilen der hohen Regenerationstemperaturen von  $>180\,^{\circ}\mathrm{C}$ , die zur Erzielung hoher Energiespeicherdichten bei zeolithischen Speichermaterialien benötigt werden, zu begegnen, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein neues Regenerationsverfahren entwickelt. Mit diesem Regenerationsverfahren ist eine sehr effiziente Regeneration von zeolithischen Speichermaterialien bereits bei Tem-

peraturen von 130 °C möglich. Das neue Regenerationsverfahren wurde in einer Labor-Demonstrationsanlage experimentell überprüft. Anhand einer Jahressimulation einer solaren Kombianlage mit thermochemischem Energiespeicher wurde das entwickelte Regenerationsverfahren energetisch analysiert und bewertet. Es konnte gezeigt werden, dass sich mit dem neuen Regenerationsverfahren eine höhere thermische Leistungsfähigkeit der Gesamtanlage erzielen lässt, als bei einer konventionellen Regeneration der Materialien bei 180 °C. Bei der Verfahrensentwicklung thermochemischer Energiespeicher auf Basis von zeolithischen Materialien bietet das neue Regenerationsverfahren insbesondere für solare Anwendungen große Vorteile, da die Temperatur und der Druck, wenn Wasser als Wärmeträgerfluid eingesetzt wird, im Kollektorkreis signifikant reduziert werden kann.

## Abstract

The aim of this doctoral thesis is the development of a reactor design and a reactor process for an open thermochemical energy storage system which is to be integrated as a seasonal energy store into a solar combisystem. Beside the commercially available binderless zeolite 13X (13XBFK©) of the company Chemiewerke Bad Köstritz, new composite materials based on the binderless zeolite 13X and the salts magnesium sulfate and calcium chloride were developed and investigated. By storing the solar heat in the reversible process of adsorption and desorption or hydration and dehydration a compact storage of solar energy from summer to winter with virtually no losses is possible. This greatly improves the efficiency of the solar combisystem and significantly increases the share of solar heat for heating of buildings. Thermochemical energy storage systems are an essential element for a sustainable energy supply based on renewable energy sources.

The thesis is divided into two main areas: experimental investigation of the new storage materials as well as numerical and experimental investigation of the reactor design and reactor process.

The experimental investigation of a single particle and a fixed bed reactor provided an insight into the sorption equilibrium, the energy storage density and the macroscopic reaction behavior of the new storage materials. Furthermore, new knowledge about the dependency of the salt incorporated into the zeolites on the pore structure of the zeolite, on the sorption capacity and on the reaction behavior of the composite was gained.

An important result of the experimental investigation was, that the sorption capacity of the composite materials was only higher compared to the pure zeolite at a high water content of the air flow (> 90 % relative humidity at 25 °C). At lower humidities a significant reduction of the sorption capacity has been observed (reduction by 15 % to 30 %). A reason for this result is that the salt incorporated into the zeolite reduces the volume and surface area of the zeolite and hence the surface area available for adsorption. Nevertheless, an equal or even higher energy storage density compared to the zeolite was measured for the composite of zeolite and magnesium sulfate. This was attributed to a higher specific reaction enthalpy which is caused by the hydration taking place in addition to the adsorption.

A further core element of the present work was the development of a reactor design and a reaction process for a thermochemical energy store. During the design process the requirements of the technical process as well as the material characteristic have been taken into account. A numerical model of the developed reactor was set up with the finite-element software COMSOL Multiphysics to visualize the heat and mass transfer during the thermal discharge of the thermochemical energy store. The experimental investigation of the storage material formed the basis for the determination of the model parameters and for the model validation.

With the numerical model a fixed-bed, cross-flow and a so-called quasi-continuous cross-flow reactor, which is a combination of fixed-bed and cross-flow reactor, have been analyzed and assessed for the developed thermochemical energy storage system. The numerical investigations have shown that the quasi-continuous cross-flow and the fixed bed reactor are highly efficient reactor concepts for the developed reactor and overall system design. It has also been demonstrated that the reaction behavior of the storage material strongly influences the efficiency of the reaction process and that depending on the reaction behavior a different reactor concept has to be chosen. These results highlight the importance of the adjustment of the reactor concept to the specific storage material characteristics and emphasize the need for an interdisciplinary research between engineers and material scientists.

To overcome the disadvantages - especially for solar applications - of the high regeneration temperature of above 180 °C, which is required for zeolite-type materials to obtain a high energy storage density, a new regeneration process has been developed. With this new regeneration process a highly efficient regeneration of zeolite-type storage material is possible already at temperatures of 130 °C. This new regeneration process has been tested and validated in laboratory experiments. An energy analysis and assessment of the new regeneration process has been performed by an annual simulation of a solar combisystem with seasonal thermochemical energy store. The results have demonstrated that with this new regeneration process a higher thermal performance of the system can be achieved compared to the conventional regeneration at 180 °C. This new regeneration process offers great advantages - especially for solar application - for the development of

thermochemical energy storage system based on zeolite-type materials as the temperature and the pressure, if water is used as heat transfer medium, in the collector loop can be significantly reduced.