

ENERGIESPEICHERUNG DURCH CHEMISCHE REAKTIONEN. I. DSC-MESSUNGEN ZUR QUANTITATIVEN VERFOLGUNG DER ENTHALPIEÄNDERUNGEN VON SPEICHERSTOFFEN FÜR DIE HIN- UND RÜCKREAKTION *

Z. IYIMEN-SCHWARZ und M.D. LECHNER

FB Biologie/Chemie, Physikalische Chemie, Universität Osnabrück, 4500 Osnabrück (F.R.G.)
(Eingegangen am 26 April 1983)

ABSTRACT

In contrast to sensible heat and latent heat storage, the use of chemical reactions allows the long-term storage of energy with high energy densities and without loss and isolation. Additionally, the reverse reaction can yield higher temperatures than the heat storage reaction. In this paper, the principles of chemical heat storage and chemical storage materials at low temperatures (up to 150°C) are reported. Several materials are measured by differential scanning calorimetry and the enthalpies of the reaction and the reverse reaction as a function of the number of cycles are calculated. Comparison of these data with the energy yield and the energy density yield criteria for the usefulness of the chemical storage materials.

ZUSSAMMENFASSUNG

Die Anwendung chemischer Reaktionen als Wärmespeicher gestattet im Gegensatz zur Wärmespeicherung durch spezifische Wärmen und gegebenenfalls Umwandlungswärmen die Energie ohne Isolation langfristig verlustfrei zu speichern. Die chemische Speicherung hat gegenüber den beiden anderen Speichermöglichkeiten auch die Vorzüge, dass höhere Energiedichten erhalten werden und dass bei der Zurückgewinnung der gespeicherten Energie höhere Temperaturen erreichbar sind als beim Speichern. Es wird über die Grundlagen der chemischen Speicherung und über chemische Speicherstoffe für niedrige Temperaturen (bis 150°C) berichtet. An einer Reihe von Speicherstoffen wurden Differential-Scanning-Kalorimetrie-Messungen vorgenommen, die Wärmemengen für die Hin- und Rückreaktion in Abhängigkeit von der Zyklenzahl bestimmt und die Energieausbeute und Energiedichte berechnet. Durch Vergleich der Daten ergeben sich Kriterien für die Brauchbarkeit von Speicherstoffen.

EINLEITUNG

Möglichkeiten der Energiespeicherung spielen bei einer Reihe von technischen Prozessen eine Rolle, so z. B. bei der Rückgewinnung von Abwärme,

* Teil der Doktorarbeit von Z. I.-S.

der Aebnung von Verbrauchsspitzen, besonders im Falle der elektrischen Energie, der Verbesserung des Wirkungsgrades bei Ölheizungen durch die Verringerung der Schaltfrequenz und bei allen Solarverfahren.

Die physikalischen Speicherverfahren nutzen Temperaturveränderungen (Fühlbare Speicherung) oder Aggregatzustandsänderungen (Latentwärmespeicherung) des wärmespeichernden Materials. Die Energieaufnahme oder -abgabe ΔH wird durch die Gleichung

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_F} C_p(s) dT + L_F + \int_{T_F}^{T_s} C_p(l) dT + L_v + \int_{T_s}^{T_2} C_p(g) dT \quad (1)$$

mit T_F = Schmelzpunkt, T_s = Siedepunkt, $C_p(s)$, $C_p(l)$, $C_p(g)$ = Wärmekapazität der festen, flüssigen und gasförmigen Phase, L_F = Schmelzenthalpie und L_v = Verdampfungsenthalpie. Im Falle der Beschränkung auf fest/flüssige Systeme mit einem möglichen Temperaturintervall der flüssigen Phase reduziert sich Gl. (1) auf die Grundgleichung für Latentwärmespeicher

$$\Delta H = L_F + \bar{C}_p(l)(T_2 - T_1) \quad (2)$$

mit $\bar{C}_p(l)$ = mittlere Wärmekapazität im Temperaturintervall T_1 bis T_2 . Bei der fühlbaren Speicherung fällt der Term L_F weg. Die physikalische Speicherung ist für eine grosse Zahl von Systemen untersucht und wird bereits kommerziell genutzt [1].

Die chemischen Speicherverfahren nutzen stoffliche oder strukturelle Umwandlungen der Speichermaterie. Die Energieaufnahme oder -abgabe wird beschrieben durch die Gleichung

$$\Delta H_R = \Delta H_\delta + \int_\delta^T \Delta C_p dT + \Delta L_u \quad (3)$$

mit

$$\Delta H_\delta = \sum \nu_i H_{\delta,i}; \quad \Delta C_p = \sum \nu_i C_{p,i}; \quad \Delta L_u = \sum \nu_i L_{u,i}$$

ΔH_R ist die Reaktionsenthalpie bei der Temperatur T , ΔH_δ die Reaktionsenthalpie bei Standardbedingungen, ν_i die stöchiometrischen Koeffizienten der chemischen Reaktion, $H_{\delta,i}$ die Enthalpie bei Standardbedingungen, $C_{p,i}$ die Wärmekapazität und $L_{u,i}$ die Umwandlungswärme des Stoffes i der chemischen Reaktion. Die Stoffdaten zur Bestimmung der Reaktionsenthalpie sind für viele chemische Reaktionen beschrieben [2,3].

Im allgemeinen wird bei der chemischen Speicherung unterschieden in thermochemische, biochemische und photochemische Speicherung. Im Rahmen dieser Arbeit werden wir uns mit der thermochemischen Speicherung beschäftigen.

Eine wichtige Grösse bei quantitativen Betrachtungen ist die Energiedichte $\rho_E = \Delta H/V$, die angibt, wieviel Energie pro Volumeneinheit für ein bestimmtes System speicherbar ist. Ziel der Untersuchungen ist daher, möglichst viel Energie auf möglichst kleinem Volumen zu speichern. Der folgende Vergleich zeigt die für die einzelnen Speicherarten typischen

Energiedichten für den Niedertemperaturbereich (bis 150°C).

Fühlbare Speicherung $\rho_E = 210 \text{ MJ m}^{-3}$
(Wasser, $\Delta T = 50^\circ\text{C}$)

Latentwärme-Speicher $\rho_E = 350 \text{ MJ m}^{-3}$
(Glaubersalz)

Chemischer Speicher $\rho_E = 1450 \text{ MJ m}^{-3}$
(Calciumchlorid-Dihydrat)

Man sieht, dass mit der chemischen Speicherung erheblich höhere Energiedichten erreichbar sind, als mit den physikalischen Speicherverfahren.

Das liegt im wesentlichen daran, dass die Reaktionsenthalpie ΔH_R oft erheblich höher ist, als die Schmelzwärme und das Produkt aus Wärmekapazität und Temperaturintervall. Die Vorteile der chemischen Speicherung gegenüber den physikalischen Speicherverfahren sind

(i) verlustlose Speicherung von Energie über lange Zeit ohne Isolationsaufwand. Transportmöglichkeit über grosse Entfernungen;

(ii) hohe Energiedichte;

(iii) die entziehbare Wärmeenergie kann über oder unter dem Eingangstemperaturniveau für den Speichervorgang liegen.

Im Rahmen dieser Arbeit werden wir uns auf Speicherstoffe für niedrige Temperaturen beschränken, da diese noch wenig untersucht sind.

GRUNDLAGEN DER THERMOCHEMISCHEN SPEICHERUNG

Grundsätzlich läuft die thermochemische Speicherung nach folgendem Reaktionsschema ab

(a) $A \rightarrow B + C$ endotherm

(b) $B + C \rightarrow A$ exotherm

Ein Stoff A zerfällt bei Wärmeaufnahme in endothermer Reaktion in die Produkte B und C. Die umgekehrte Reaktion erfolgt unter Wärmeabgabe spontan in exothermer Reaktion. Für eine gezielte Reaktionsführung ist daher eine Trennung der Stoffe B und C unerlässlich. Damit die Reaktion (b) in der angegebenen Richtung freiwillig ablaufen kann, muss die freie Reaktionsenthalpie $\Delta G = \Delta H - T\Delta S \leq 0$ sein. Daraus ergibt sich mit $\Delta H \leq T\Delta S$, dass zur Erzielung einer hohen Energiedichte des thermochemischen Speichers ΔH und damit auch ΔS möglichst grosse Werte annehmen muss. Aufgrund von statistisch-thermodynamischen Überlegungen ist die Bedingung nur erfüllt, wenn die Stoffe B und/oder C gasförmig und A fest

oder flüssig sind. Von mehr praktischem Interesse ist, dass eine Trennung der Stoffe B und C immer dann gut möglich ist, wenn nur einer der Stoffe gasförmig und der andere fest oder flüssig ist.

Eine andere Frage ist, ob durch eine gasförmige Komponente, die Energiedichte durch das grosse Volumen des Gases stark herabgesetzt wird. Dies könnte einmal durch sofortige Kondensation des entstehenden Gases (z. B. bei Wasser und Methanol) oder durch Entlassen in die Atmosphäre (bei preiswerten und ungiftigen Gasen wie z. B. Stickstoff, Sauerstoff, Wasserdampf) aufgehoben und damit eine wesentlich höhere Energiedichte erreicht werden. Bei der Suche nach einem optimalen System für die chemische Speicherung müssen die Voraussetzungen (1) reversibel, (2) grosse Energiedichte, (3) keine Nebenprodukte, (4) kleine Volumenänderungen der festen oder flüssigen Substanzen, (5) nicht giftig, (6) nicht brennbar, (7) nicht korrosiv und (8) möglichst billig erfüllt sein.

EXPERIMENTELLES

Zur quantitativen Erfassung der aufgenommenen und abgegebenen Wärmemengen in Abhängigkeit von der Zyklenzahl, Temperatur und Druck, müssen kalorimetrische Messungen vorgenommen werden. Mit der Differential-Scanning-Kalorimetrie (DSC) können sehr kleine Probemengen untersucht werden, die für schnelle und vollständige Reaktionen wichtig sind. Das DSC-Gerät muss dabei spezielle Anforderungen erfüllen, wie Arbeiten im Vakuum, Durchleiten eines Gases über die Probe bei der Rückreaktion ohne Verfälschung der Messergebnisse und externe Kühlung. Für die Messungen wurde das DSC-Gerät TA 2000 der Firma Mettler verwendet. Zur Auswertung der Messergebnisse wurde ein Rechner HP 9815 und ein Plotter HP 7225 über ein Interface direkt an die DSC angeschlossen. Die Enthalpieänderung ΔH für eine chemische Reaktion erhält man aus dem DSC-Signal $\Delta\phi$ mit Hilfe der Gleichung

$$\frac{dH}{dt} = \left(\frac{dQ}{dt} \right)_s - \left(\frac{dQ}{dt} \right)_r = \frac{T_s - T_p}{R} - \frac{T_r - T_p}{R} = \frac{T_s - T_r}{R} = \frac{\Delta T}{R} \quad (4)$$

wobei $(dQ/dt)_s$ und $(dQ/dt)_r$ die Wärmeströme zum Probenziegel und zum Referenzziegel, T_s , T_r und T_p die Temperaturen von Probenziegel, Referenzziegel und Ofen und R der Wärmewiderstand des Messfühlers sind. Die Temperaturdifferenz ΔT ist proportional $\Delta\phi$

$$\Delta T = \frac{\Delta\phi}{S}$$

wobei S die Empfindlichkeit der Thermolemente ist. Sie betrug in unserem Fall $100 \mu\text{V K}^{-1}$.

Definiert man die kalorimetrische Empfindlichkeit E als $E = RS$ so folgt

aus Gl. (4)

$$\frac{dH}{dt} = \frac{\Delta\phi}{E} \quad (5)$$

Integration über die Zeit t liefert die Enthalpieänderung ΔH

$$\Delta H = \int_{t_1}^{t_2} \frac{dH}{dt} dt$$

RESULTATE

Als chemische Speicherstoffe für niedrige Temperaturen (bis 150°C) haben sich bisher Hydrate, Alkoholate und Ammoniakate von chemischen Verbindungen sowie Hydrogencarbonate herausgestellt. Nach weiteren Speicherstoffen wird intensiv gesucht. In den folgenden Reaktionsschemata sind einige Reaktionen zusammen mit ihren Reaktionsenthalpien, soweit sie bekannt sind, dargestellt [2].

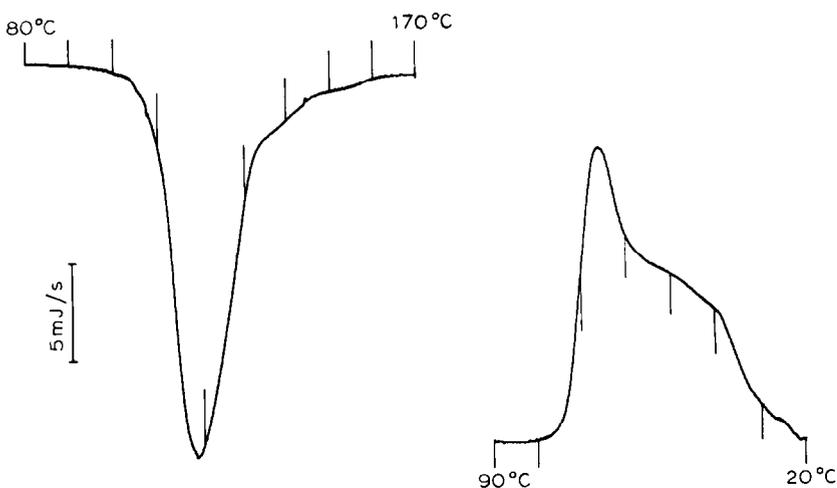
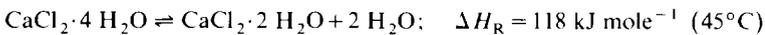
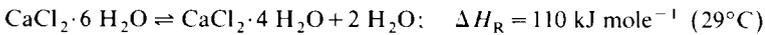
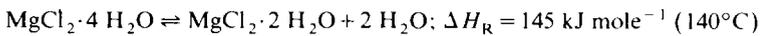
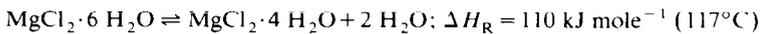
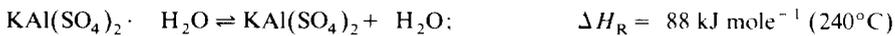
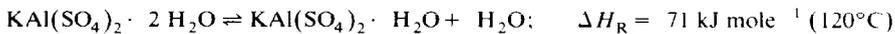
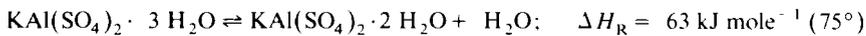
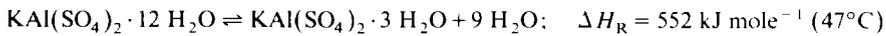


Abb. 1. DSC-Diagramm von $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$. Aufheizkurve von 80–170°C mit 3°C min^{-1} ; Abkühlkurve von 90–20°C mit $-3^\circ\text{C min}^{-1}$

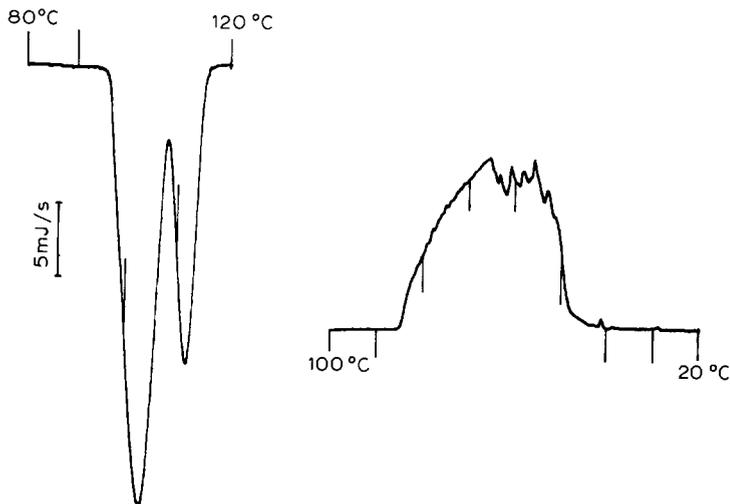


Abb. 2. DSC-Diagramm von $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Aufheizkurve von 80–120°C mit 5°C min^{-1}
Abkühlkurve von 100–20°C mit $-3^\circ\text{C min}^{-1}$.

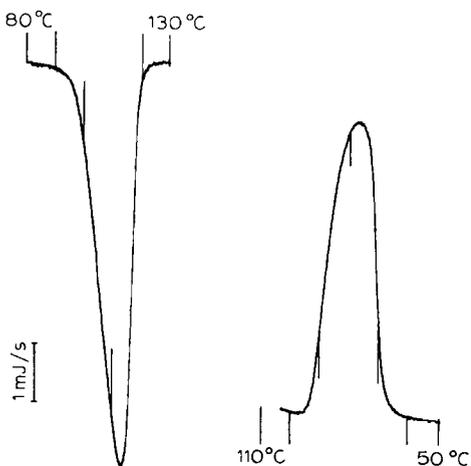
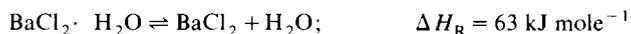
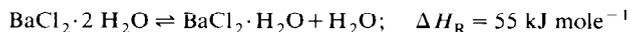
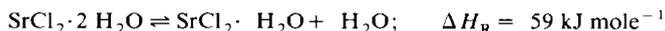
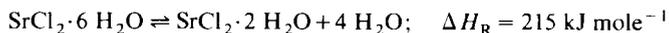
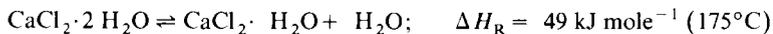


Abb. 3. DSC-Diagramm von $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$. Aufheizkurve von 80–130°C mit 5°C min^{-1} ;
Abkühlkurve von 100–50°C mit $-5^\circ\text{C min}^{-1}$.

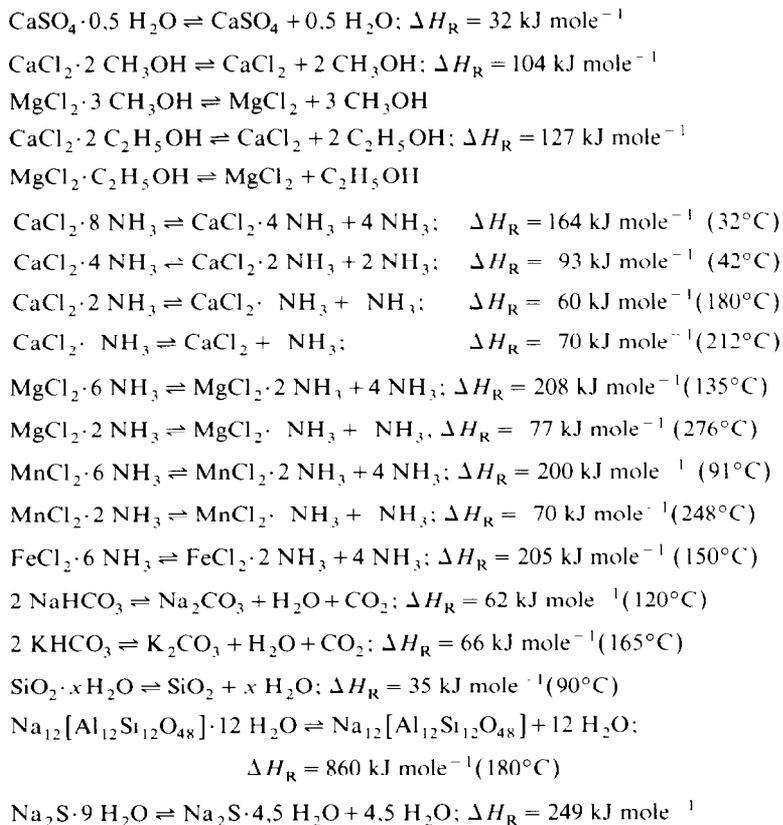


TABELLE 1

Reaktionsenthalpien der Reaktion
 $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MgCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}_2\text{O}$
in Abhängigkeit von der Zyklenzahl

Zyklus Z	Hinreaktion $\Delta H / (\text{kJ mole}^{-1})$	Ruckreaktion $-\Delta H / (\text{kJ/mole}^{-1})$
1	120	72
2	58	45
3	56	49
4	74	70
5	100	98
6	105	101
7	74	80
8	98	57
9	67	42
10	115	77
	$\Delta \bar{H} = 87 \text{ kJ mole}^{-1}$	$\Delta \bar{H} = -69 \text{ kJ mole}^{-1}$

Energieausbeute: $(69/87) \times 100 = 79\%$.
Temperaturen der Hinreaktion: 70–100°C.
Temperaturen der Rückreaktion: 65–10°C.

TABELLE 2

Reaktionsenthalpien der Reaktion
 $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 in Abhängigkeit der Zyklenzahl

Zyklus Z	Hinreaktion $\Delta H/(\text{kJ mole}^{-1})$	Rückreaktion $-\Delta H/(\text{kJ mole}^{-1})$
1	25,3	21,2
2	21,2	20,5
3	26,9	23,9
4	24,7	16,4
5	24,2	24,1
6	28,0	22,9
7	27,2	22,5
8	27,1	27,1
9	27,5	27,0
10	27,4	26,8
11	27,2	27,1
12	27,3	27,0
13	27,2	26,8
14	27,3	27,0
15	27,2	27,2
16	27,4	27,2
17	27,4	26,9
18	27,5	27,1
19	27,4	26,9
20	27,0	27,0
21	27,0	27,2
22	27,6	27,0
23	26,8	27,2
24	27,0	27,0
25	27,6	26,9
26	26,9	27,1
27	27,1	27,1
28	27,3	27,0
29	26,8	26,7
30	27,0	26,6
	$\Delta \bar{H} = 26,8 \text{ kJ mole}^{-1}$	$\Delta \bar{H} = -25,8 \text{ kJ mole}^{-1}$

Energieausbeute: $(25,8/26,8) \times 100 = 96\%$.

Temperaturen der Hinreaktion: 95–120°C.

Temperaturen der Rückreaktion: 95–50°C.

Abbildungen 1–3 zeigen als Beispiel die DSC-Kurven der Substanzen $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$, und zwar sowohl die Hin- als auch die Rückreaktion für einen Reaktionszyklus. Die Integration dieser Kurven liefert ΔH . Man erkennt aus der DSC-Kurve von $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Abb. 2), dass die Wassermoleküle nacheinander abgespalten werden.

TABELLE 3

Reaktionsenthalpien der Reaktion
 $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CaCl}_2 + 2 \text{CH}_3\text{OH}$
 in Abhängigkeit von der Zyklenzahl

Zyklus <i>Z</i>	Hinreaktion $\Delta H / (\text{kJ mole}^{-1})$	Rückreaktion $-\Delta H (\text{kJ mole}^{-1})$
1	104	103
2	104	102
3	104	101
4	101	100
5	101	102
6	104	102
7	103	104
8	103	104
9	102	102
10	102	100
	$\Delta \bar{H} = 103 \text{ kJ mole}^{-1}$	$\Delta \bar{H} = -102 \text{ kJ mole}^{-1}$

Energieausbeute: $(102/103) \times 100 = 99\%$.

Temperaturen der Hinreaktion: 80–140°C.

Temperaturen der Rückreaktion: 75–20°C.

Für die einzelnen oben angeführten Substanzen wurden mit der DSC bis zu 30 Zyklen gefahren (d. h. bis zu 30 Hin- und Rückreaktionen) und dabei die Reaktionsenthalpien für die Hin- und Rückreaktion bestimmt. Aus dem Verhältnis der Mittelwerte aller gemessenen Enthalpien für die Hin- und Rückreaktion erhält man die Energieausbeute des Speicherstoffes. Diese ist zusammen mit dem Absolutwert der Reaktionsenthalpie ein Mass für die Verwendbarkeit als Speicherstoff.

In den folgenden Tabellen 1–4 sind als Beispiel die auf diese Weise bestimmten Reaktionsenthalpien in Abhängigkeit von der Zyklenzahl für die Stoffe $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$ und NaHCO_3 angegeben. Zusätzlich angegeben sind die Mittelwerte der Enthalpien, die Energieausbeute und die Temperaturen für die Hin- und Rückreaktion. Die Angangs- und Endtemperaturen für die Hin- und Rückreaktion weisen für die verschiedenen Reaktionszyklen eine gewisse Streuung auf. Diese Streuung hängt von der Beschaffenheit der Probe ab und ist bei der Angabe des Temperaturbereichs für die Hin- und Rückreaktion bereits berücksichtigt. Tabelle 5 zeigt alle bisher von uns vermessenen Speicherstoffe. Angegeben ist die Zahl der Zyklen, die mittleren Enthalpien und der Temperaturbereich für die Hin- und Rückreaktion, die Energieausbeute und die auf den Literaturwert der Reaktionsenthalpie bezogenen praktischen und theoretischen Energiedichten.

Alle Messungen, ausser denjenigen an NaHCO_3 , KHCO_3 , Kieselgel und Zeolith, wurden im Vakuum durchgeführt. Der minimale Druck betrug 10

TABELLE 4

Reaktionsenthalpien der Reaktion
 $2 \text{NaHCO}_2 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
 in Abhängigkeit von der Zyklenzahl

Zyklus Z	Hinreaktion $\Delta H/(\text{kJ mole}^{-1})$	Rückreaktion $-\Delta H/(\text{kJ mole}^{-1})$
1	61	40
2	36	35
3	31	5
4	31	–
5	58	27
6	61	28
7	29	26
8	60	39
9	65	50
10	53	60
11	62	39
12	44	52
13	61	–
14	60	45
15	60	45
16	61	45
17	49	47
18	51	–
19	61	52
20	60	33
21	35	29
22	28	30
23	33	37
24	34	37
25	60	54
	$\Delta \bar{H} = 50 \text{ kJ mole}^{-1}$	$\Delta \bar{H} = -39 \text{ kJ mole}^{-1}$

Energieausbeute: $(39/50) \times 100 = 78\%$.

Temperaturen der Hinreaktion: 80–130°C.

Temperaturen der Rückreaktion: 75–50°C.

mbar, da die DSC-Kurven unterhalb dieses Drucks so stark verrauscht waren, dass eine genaue Auswertung der Kurven nicht mehr möglich war. Die Substanzen NaHCO_3 , KHCO_3 , Kieselgel und Zeolith wurden bei Normaldruck untersucht.

Die in Tabelle 5 angegebenen theoretische Energiedichte bedeutet, dass als Massendichte die aus der Literatur entnommene eigentliche Dichte der Substanzen eingesetzt wurde. Bei der praktischen Energiedichte wurde als Massendichte die von uns experimentell bestimmte Schüttdichte eingesetzt. Je nach Korngrösse der Substanzen ist die eigentliche Massendichte um den Faktor 2–3 grösser als die Schüttdichte. Für die Beurteilung von Substanzen

TABELLE 5
 Reaktionsenthalpien, Energieausbeute und Energiedichte von verschiedenen Speicherstoffen

Speicherstoff	Zyklus	Hinreaktion		Rückreaktion		Energieausbeute (%)	Theoretische Energiedichte $\rho_E / (\text{MJ m}^{-3})$	Praktische Energiedichte $\rho_E / (\text{MJ m}^{-3})$
		$\Delta H / (\text{kJ mole}^{-1})$	$T / ^\circ\text{C}$	$-\Delta H / (\text{kJ mole}^{-1})$	$T / ^\circ\text{C}$			
$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}^a$	14	263	50–85	101	45–25	39	2040	330
$\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	10	87	70–100	69	65–10	80	830	330
$\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	10	100	65–150	63	90–40	63	1450	770
$\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (mit Al_2O_3 -Zusatz)	15	94	65–150	83	80–30	89		650
$\text{SrCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (mit Al_2O_3 -Zusatz)	10	131	50–135	121	75–20	92	1680	620
$\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (mit Al_2O_3 -Zusatz)	10	122	45–120	111	70–20	91	1480	610
$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$	30	27	95–120	26	95–50	96	590	250
$\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$	10	103	80–150	102	75–20	99	770	320
$\text{MgCl}_2 \cdot 3 \text{CH}_3\text{OH}$	13	67	50–120	52	100–20	78		330
$\text{MgCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	10	19	80–110	17	80–15	89		70
NaHCO_3	25	50	80–130	39	75–50	78	1600	890
KHCO_3	15	54	100–165	43	95–70	80	1430	860
$\text{SiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (Kieselgel)							970	300
$\text{Na}_{12}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (Zeolith)							900	290
$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$							1480	720

^a Granulat

als chemische Speicher ist die Schüttdichte die interessantere Grösse. Als Enthalpiewerte wurden für die Berechnung der Energiedichten die Literaturdaten verwendet, ausser bei den MgCl_2 -Alkoholaten, Kieselgel und Zeolith. Bei diesen Substanzen wurden die von uns vermessenen Enthalpien verwendet, da uns Literaturdaten nicht bekannt oder zu ungenau waren.

DISKUSSION

Zur Beurteilung eines Stoffes als Speicher für Wärmeenergie muss der Verlauf der Enthalpien für die Hin- und Rückreaktion, die Energieausbeute und die Energiedichte betrachtet werden. Hier ergeben sich bei den von uns vermessenen Speicherstoffen grosse Unterschiede. Während Kaliumalaun eine hohe Energiedichte hat, ist die Energieausbeute mit 39% sehr gering. Dies liegt in erster Linie an einer Zunahme der "Verklumpung" des Alauns, wodurch eine vollständige Reaktion nicht mehr möglich ist. Die Verklumpung lässt sich durch Zusatz von Al_2O_3 teilweise verhindern. Das Beispiel $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in Tabelle 5 zeigt, dass damit die Energieausbeute ansteigt, die Energiedichte durch den Zusatz von neutralen Fremdstoffen aber geringer wird. Ein weiteres Problem ist die teilweise Zersetzung der Speicherstoffe. So kann beim Magnesiumchlorid-Hydrat nur der Übergang vom Hexahydrat zum Tetrahydrat ausgenutzt werden, da diese Substanz sich bei Übergang zu höheren Temperaturen unter Abspaltung von HCl [4] zersetzt. Die Beschränkung auf die erste Dehydratisierungsstufe führt aber zu einer Senkung der Energiedichte.

Beim Calciumchlorid-Hydrat ist die Hydratisierungsgeschwindigkeit bei höheren Temperaturen vom Di- zum Tetra- und vom Tetra- zum Hexahydrat gering. Für die Energiespeicherung eignet sich daher nur das Dihydrat. Das gleiche gilt für Strontiumchlorid-Hydrate.

Bariumchlorid-Hydrat existiert nur in zwei Hydratstufen. Es wurden gut reproduzierbare Ergebnisse ohne eine Verschlechterung der ΔH -Werte mit steigender Zyklenzahl erhalten. Ausgezeichnete Reversibilität weist auch das Calciumsulfat-Hydrat-System auf. Die Energiedichte ist allerdings ziemlich gering.

Die in der Tabelle 5 aufgeführten Alkoholate und Hydrogencarbonate sind ebenfalls prinzipiell als Speicherstoffe geeignet. Insbesondere Calciumchlorid-Methanolat hat eine hohe Energieausbeute und Energiedichte. Zu berücksichtigen ist bei diesen Speicherstoffen jedoch, dass bei der technischen Realisierung die entstehenden Gase entweder kondensiert oder im Falle der Hydrogencarbonate neu zugeführt werden müssen.

Zur weiteren Beurteilung der genannten Speicherstoffe sind Messungen in Pilotapparaturen von 50 cm^3 und 1 dm^3 bereits durchgeführt worden. Es sollen hiermit Verfahrensparameter, wie Wärmeübertragung und Verklumpung der Speicherstoffe studiert werden. Die Messungen zeigten, dass die

Wärmespeicherung in diesem Massstab möglich ist, die Volumenvergrößerung jedoch zu langsameren Reaktionsgeschwindigkeiten führt. Durch Herstellung von Granulaten und Mikrokapseln wurde versucht, die Stabilität und die Energieausbeute der Speicherstoffe zu verbessern. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sollen demnächst publiziert werden.

DANKSAGUNG

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

LITERATUR

- 1 K. Gawron, J. Schröder, J. Energy Res., 1 (1977) 351. J. Schröder, VDI Ber., 223 (1974) 67; 288 (1977) 79. F. Lindner, DBP 2826404, 2826405, 2658720, 2607168, 2805295. M. Telkes, Intersociety Energy Conversion Engineering Conference (IECEC), Delaware, 1975.
- 2 Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, 1966.
- 3 Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, Springer-Verlag, Berlin, 1960.
- 4 B.B. Bosse, M.H. Khundkar, J. Ind. Chem. Soc., 14 (1951) 171.