

THERMOREVERSIBLE ORGANISCHE REAKTIONSSYSTEME ZUR WÄRMESPEICHERUNG

Matthias Fischer¹, Maria Tyukavina, Jorge Salazar Gomez, Barbara Zeidler-Fandrich, Stefano Bruzzano
 Fraunhofer UMSICHT, Osterfelder Str. 3, 46047 Oberhausen, www.umsicht.fraunhofer.de, Telefon¹ 0208 8598-1120

EINFÜHRUNG

Wärmespeichermedien können eine zeitliche und räumliche Diskrepanz zwischen Wärmeangebot und -nachfrage auflösen. Insbesondere Wärmequellen im Niedertemperaturbereich (< 200 °C), wie zum Beispiel regenerative Energien oder Prozessabwärmen der Lebensmittelindustrie, weisen eine solche Unstimmigkeit zu potenziellen Nutzprozessen auf.

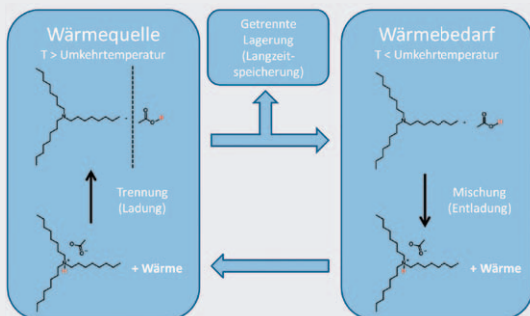


Abb. 1: Schematischer Zyklus eines TCM am Beispiel des Stoffsystems Trioctylamin/Essigsäure

Die Anforderungen an das Material bzw. die Reaktion bei der Entwicklung thermochemischer Speichermaterialien (TCM) sind:

- Gleichgewichtskonstante K stark temperaturabhängig
- Umkehrtemperatur T* (bei K=1) liegt zwischen den Temperaturniveaus von Wärmequelle und -bedarf
- Hohe Zyklenstabilität
- Geringe Toxizität
- Optionale Langzeitspeicherung: Komponenten trennbar

ERGEBNISSE

Die Neutralisationsreaktion zwischen Essigsäure und Trioctylamin erfüllt die oben genannten Anforderungen für ein TC-Speichersystem, mit folgenden Charakteristika:

- Umkehrtemperatur zwischen 80 °C und 100 °C
- Bildung eines flüssigen (pumpbaren) Produktes
- Molare Reaktionsenthalpie von 46 kJ/mol (Reaktionskalorimeter und isothermes Titrationskalorimeter (ITC))
- K stark temperaturabhängig (ITC)
- Komponententrennung via Destillation möglich

Name	Methylsulfonsäure	Trifluoressigsäure	Ameisensäure	Milchsäure	Essigsäure	Pelargon-säure
pK _s (25 °C)	-1,9	0,52	3,75	3,86	4,756	4,96
molares Volumen [mL/mol]	64,9	76,6	37,7	74,4	57,5	174,9

Abb. 2: Säurestärken und molare Volumina ausgewählter Säuren

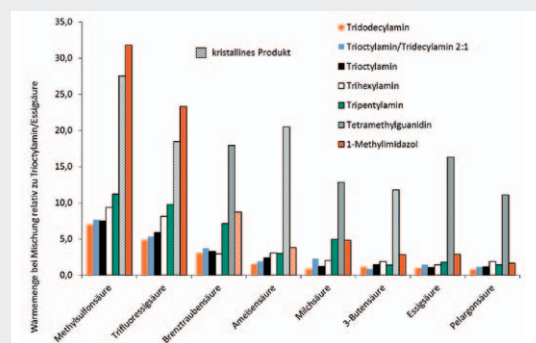


Abb. 3: relative Wärmeentwicklung bei der Mischung verschiedener Säuren und Amine

Screeningversuche ergeben für weitere Säure/Base-Kombinationen:

- Produkte meist flüssig
- Wärmeentwicklung abhängig von Säure- und Basenstärke, sowie von molaren Volumina der Komponenten
- Höhere Reaktionsenthalpien führen zu höheren Umkehrtemperaturen, gemäß $\Delta H/\Delta S = T^*$, sofern die Entropie nicht in entsprechender Weise ansteigt

SCHLUSSFOLGERUNGEN/AUSBLICK

Mit Trioctylamin/Essigsäure konnte ein Stoffsystem mit niedriger Speicherdichte gefunden werden, das alle Anforderungen für ein TCM erfüllt. Durch sterisch anspruchsvolle Liganden am N-Atom können zukünftig Systeme mit hoher Reaktionsenthalpie für den Niedertemperaturbereich verfügbar gemacht werden. Als verfahrenstechnische Alternative zur Destillation sollen, unter Einsatz polymerer Komponenten, Membrantrenntechniken untersucht werden.

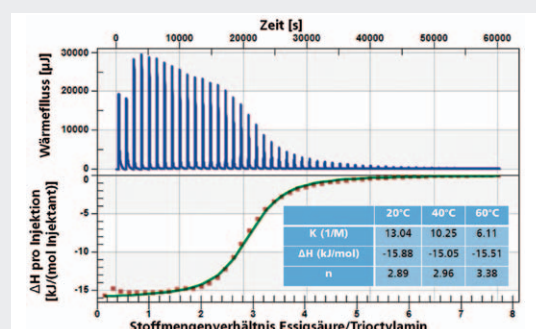


Abb. 4: [oben] Wärmefluss einer ITC-Messung; [unten] Flächenwerte der Peaks (Punkte) und Modellkurvenfit (Linie), Ergebnisse T-abhängig (Tabelle)

Wir danken dem Bundesministerium für Wirtschaft und Forschung für die finanzielle Unterstützung, sowie Prof. Dr. André Laschewsky (Universität Potsdam) für die wissenschaftliche Begleitung.