

THERMOCHEMISCHE ROUTE VOOR OPSLAG EN TRANSPORT VAN WARMTE

P.W. Bach, J.W. Dijkstra, W.G. Haije, S.F. Smeding, O.M. de Vegt

Revisie			
A	februari 1999; definitieve versie		
B			
Gemaakt door:	Goedgekeurd door:	Uitgegeven door:	ECN-Energie Efficiency
P.W. Bach Werkeenheidsleider	P.T. Alderliesten Programma manager	W.H. Tazelaar Unit Manager	 Thermal Matching

Dit rapport beschrijft de resultaten van een perspectievenstudie naar de toepassing van de thermochemische route voor opslag en transport van restwarmte.

Opdrachtgevers:	EnergieNed,	projectnr. G0010/4602
	Novem,	projectnr. 248.101-0291
	ECN,	projectnr. 76205

Abstract

The adoption of efficient heat storage and transport technologies can lead to savings in industrial energy consumption for heat and cold production. Heat transport is necessary in order to accommodate differences between the locations where heat is produced and where heat is needed. Conventional heat transport systems such as hot water district heating suffer from sensible heat energy losses, require expensive insulation and are restricted in transport distance.

An advanced system such as via a thermochemical route should involve minimum energy loss during transport since the sensible heat that is lost is only a minor amount compared to the energy content in the chemical bonds. There is no need for insulation and heat can be transported through simple ducts.

A literature investigation into thermochemical reactions for heat transport has been performed and an evaluation shows that the isopropanol $\rightarrow$ acetone + hydrogen reaction is the most promising organic reaction in the 80-120°C temperature range.

A technical system study by means of ASPEN PLUS flowsheeting has been done for a 50 km heat transport distance and for several conditions (temperature, pressure). An optimal system has an enthalpy efficiency of 27% and a COP of 5.1. However, an economical evaluation shows no advantage over conventional heat transport.

A systematic study concerning alternative thermochemical reactions has yielded five candidate reactions in the liquid state, which need additional research.

KEYWORDS

Thermochemical reactions, transport, storage, heat, isopropanol, ASPEN PLUS.

INHOUD

SAMENVATTING	5
1. INLEIDING	7
2. LITERATUURSTUDIE THERMOCHEMISCHE ROUTE VOOR OPSLAG EN TRANSPORT VAN RESTWARMTE	9
2.1 Achtergrond	9
2.2 Criteria	10
2.3 Systemen en stoffencombinaties	11
2.3.1 Systemen	11
2.3.2 Verdunnen van geconcentreerde zoutoplossingen	12
2.3.3 Mengen van organische vloeistoffen	13
2.3.4 Thermochemische (an)organische reacties	13
2.3.4.1 Inleiding	13
2.3.4.2 Lage temperatuur anorganische systemen	14
2.3.4.3 Lage temperatuur organische systemen	14
2.3.5 Exoten en mengvarianten	15
2.4 Evaluatie	15
2.4.1 Transport	16
2.4.2 Opslag	17
2.5 Conclusies en aanbevelingen	20
3. ALTERNATIEVE REACTIEKOPPELS	21
3.1 Inleiding	21
3.2 Evaluatie	23
3.3 Conclusies en aanbevelingen	24
4. SYSTEEMSTUDIE THERMOCHEMISCH WARMTE-TRANSPORT	25
4.1 Inleiding	25
4.2 Systeembeschrijving	25
4.2.1 Principe en uitgangspunten	25
4.2.2 Systeembeschrijving	26
4.2.3 Systeemgrootte en Procescondities	27
4.3 Technische evaluatie	29
4.3.1 Uitgangspunten	29
4.3.2 Werkwijze	30
4.3.3 Performance criteria	30
4.3.4 Simulatieresultaten	31
4.4 Economische evaluatie	38
4.4.1 Methode	38
4.4.2 Resultaten	39
4.4.3 Vergelijking met referentieprocessen	42
4.5 Conclusies	44
4.6 Literatuur	45
5. CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN	47

BIJLAGE 1 KENTALLEN EN WAARDERING VAN WARMTETRANSPORT EN OPSLAGSYSTEMEN	49
BIJLAGE 2 SAMENVATTING GERAADPLEEGDE LITERATUUROPSLAG	55
BIJLAGE 3 SAMENVATTING GERAADPLEEGDE LITERATUURTRANSPORT	75
BIJLAGE 4 ALTERNATIEVE REACTIEKOPPELS VOOR THERMO-CHEMISCHE WARMTEOPSLAG- EN TRANSPORT	89
BIJLAGE 5 SYSTEEMSTUDIE	103
BIJLAGE 6 HET IPA/ACETON+H ₂ SYSTEEM VOOR OPSLAG	109
BIJLAGE 7 CONVENTIONELE ENERGIETRANSPORTSYSTEMEN	115
BIJLAGE 8 INDUSTRIËLE RESTWARMTE	127

SAMENVATTING

In de Derde Energienota wordt in 2010 33% besparing op energiegebruik aangegeven. Met name voor thermische energie ligt hier een uitdaging: (rest)warmte uit de elektriciteitsproductie en industrie zonder noemenswaardig verlies tijdens transport en opslag naar de gewenste locatie brengen

De thermochemische route (omzetting van warmte in chemische bindingsenergie) voor warmtetransport en -opslag via ongeïsoleerde leidingen en tanks (gas of vloeistof), is een mogelijk aantrekkelijk alternatief ten opzichte van conventioneel warmtetransport. Om de perspectieven te beoordelen is een literatuur- en systeemstudie uitgevoerd.

Het blijkt dat absorptiesystemen en zoutoplossingen, of in het algemeen die systemen waar verdamping en condensatie een rol spelen, niet geschikt zijn voor toepassing in een lange afstand warmtetransport systeem, waardoor alleen de puur thermochemische systemen in aanmerking komen.

De geselecteerde opslag- en transportsystemen scoren maximaal de helft van het te behalen aantal punten van de opgestelde criteriaset (onder andere reactie-enthalpie, conversie, cyclegedrag, kosten) voor de thermochemische route. Dit is een mogelijke verklaring waarom dit soort systemen nog niet zijn doorgebroken.

De gekozen opslagsystemen zijn alle van het type vaste-stof/damp. Aan de bijbehorende concepten wordt door diverse onderzoekers gewerkt. R&D is vooral nodig voor het verbeteren van het massa- en warmtetransport. Het wordt aanbevolen de ontwikkeling van deze opslagsystemen te volgen en zomogelijk actief aan de benodigde R&D bij te dragen voor de drie hoogst scorende systemen.

Van de geselecteerde thermochemische transportsystemen is, voor temperaturen tussen 80°C en 120°C, het systeem isopropanol/aceton/waterstof het meest geschikt. Van deze thermochemische reactie is een uitgebreide systeembeoordeling uitgevoerd. Hieruit blijkt het volgende:

- De performance parameter COP voor een realistische base case (80 °C restwarmte in, 90°C warmte uit, 2 bar drukval over 50 km transportleidingen) bedraagt 5.1, wat inhoudt dat er 5.1 maal zo veel thermische energie nuttig beschikbaar komt dan er aan compressie-energie benodigd is;
- Het enthalpisch rendement bedraagt voor de base case 27%, hetgeen betekent dat 27% van de van de toegevoerde afvalwarmte nuttig uitgekoppeld wordt. Het exergetisch rendement bedraagt 30%, doordat de warmte op een iets hogere temperatuur beschikbaar komt;
- Voor een systeem met 50 km transportafstand zonder grote kunstwerken is berekend (met gedane aannamen en vereenvoudigingen), dat het systeem bij een capaciteit vanaf ca. 100 MW uitgekoppeld vermogen concurrerend wordt met conventioneel warmtetransport en pas vanaf 1000 MW met een aardgas gestookte ketel;
- De transportleidingen vergen verreweg het grootste deel van de investeringen. De berekende maximale transportafstanden zijn groot (>350 km voor meer dan 100 MW), echter de leidingen krijgen voor de gasvormige reactant onpraktische afmetingen (diameter > 2 m). Aangezien het isopropanolsysteem ook de mogelijkheid heeft om de restwarmte zonder of met korte transportleidingen op te waarderen met een grote

temperatuurlift ($80 > 200^{\circ}\text{C}$) biedt het wel goede economische perspectieven als chemische warmtepomp; het exergetisch rendement stijgt dan naar 53%;

De resultaten van deze technische en economische systeembeoordeling geven aan dat dit thermochemisch transportsysteem op basis van de huidige inzichten onvoldoende voordelen biedt ten opzichte van conventioneel warmtetransport om de kostbare technische ontwikkelingen die nog nodig zijn te kunnen verantwoorden.

Een systematische studie naar alternatieve thermochemische reacties voor transport en opslag heeft nog een vijftal kandidaten opgeleverd die functioneren in de vloeibare fase.

Omdat er veel gegevens ontbreken is er nog een aanzienlijke researchinspanning nodig om de systemen goed op hun merites te beoordelen. Het is daardoor niet te verwachten dat er op korte termijn (< 5 jaar) een systeem voor warmtetransport of -opslag mee ontwikkeld zou kunnen worden.

Op belangrijke punten (onder andere goedkopere transportleidingen, compacte opslag mogelijkheid) scoren deze op vloeistofreacties gebaseerde systemen echter veel beter dan het behandelde isopropanol systeem.

Het verdient dan ook aanbeveling de ontbrekende kennis middels R&D boven tafel te krijgen, om de belangrijkste voordelen van de thermochemische route (onbeperkte opslagtijd, verliesarm transport) goed te kunnen afwegen.

1. INLEIDING

Momenteel bestaat in Nederland de warmtevraag voor de helft uit laagwaardige warmte (ca. 1000 PJ), vooral in de woningbouw, utiliteitsbouw, glastuinbouw etc. Deze vraag zou deels gedekt kunnen worden door de grote hoeveelheden restwarmte (> 250 PJ) die aanwezig zijn in de industrie, maar door onvoldoende aansluiting van tijd en plaats niet gebruikt kunnen worden (zie bijlage 8). Door opslag en transport kan vraag en aanbod van deze thermische energie in principe op elkaar afgestemd worden.

Warmtetransport heeft momenteel echter een beperkte actieradius en flexibiliteit in vergelijking met andere vormen van energietransport, zoals aardgas en elektriciteit. In de praktijk blijkt de transportafstand beperkt tot ca. 15 km. Tevens is warmtetransport kostbaar door de hoge eisen aan de isolatie van de leidingen en tanks, het benodigde onderhoud en grote warmteverliezen die ondanks de goede isolatie nog optreden.

In de Derde Energienota wordt in 2010 33% besparing op energiegebruik aangegeven. Met name voor thermische energie ligt hier een uitdaging: (rest)warmte uit de elektriciteitsproductie en industrie zonder noemenswaardig verlies tijdens transport en opslag naar de gewenste locatie brengen. Ondanks de trend naar decentrale warmte/kracht koppeling blijft er een aanzienlijke markt voor restwarmtetransport.

De thermochemische route voor warmtetransport en -opslag via een ongeïsoleerd leidingennet en tanks (gas of vloeistof), kan een mogelijkheid zijn om discrepanties in plaats en tijd van vraag en aanbod van warmte op een efficiëntere wijze te overbruggen. Hierbij worden thermochemische reversibele reacties gebruikt om laagwaardige restwarmte om te zetten in chemische bindingsenergie. In principe is de energiedichtheid van de stromen veel groter dan bij conventioneel warmtetransport, waardoor het systeem compact kan worden uitgevoerd.

Thermochemisch warmtetransport is alléén voor zeer hoge temperaturen, $> 650^{\circ}\text{C}$, redelijk tot goed onderzocht en op pilot plant niveau gebouwd (bijvoorbeeld het Duitse ADAM/EVA systeem). Voor restwarmte temperatuurniveau's, $< 200^{\circ}\text{C}$, is men nog niet veel verder dan inventariserende experimenten op labschaal.

Dit rapport beschrijft een definitie- en perspectievenstudie van mogelijke thermochemische concepten voor warmtetransport/opslag. Hierbij is een brede inventarisatie en evaluatie uitgevoerd van bestaande en mogelijke warmtetransport- en -opslagconcepten. De resultaten staan beschreven in de hoofdstukken 2 en 3.

Vervolgens is van een geselecteerd concept een systeembeschrijving opgesteld en is het proces middels Aspen Plus flowsheeting gesimuleerd. Dit vormde de basis voor de technische en economische evaluatie van hoofdstuk 4. De conclusies en aanbevelingen van deze perspectievenstudie zijn in hoofdstuk 5 beschreven.

De details van de studie zijn zoveel mogelijk in bijlagen opgenomen. Ter ondersteuning van het project zijn kentallen van conventioneel energietransport (warmte, gas) opgeteld.

2. LITERATUURSTUDIE THERMOCHEMISCHE ROUTE VOOR OPSLAG EN TRANSPORT VAN RESTWARMTE

2.1 Achtergrond

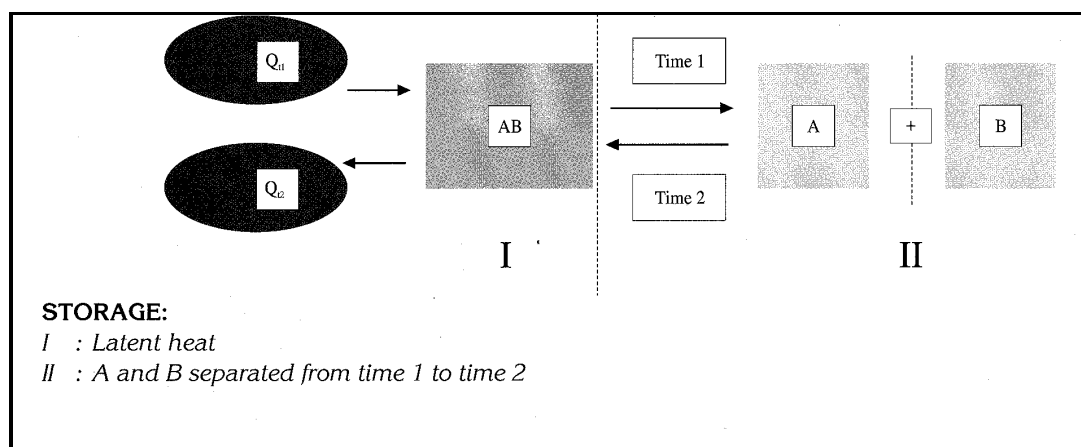
Grote hoeveelheden thermische-energie zijn aanwezig in de vorm van restwarmte, maar worden geloosd in de omgeving. De uitdaging is vooral deze energie bruikbaar maken op het juiste tijdstip en op de juiste plaats.

Transport en opslag van warmte worden sinds jaar en dag in vele gedaanten toegepast, van thermoskan tot stadsverwarmingsnet. Het doel wordt hier bereikt middels zogenaamde voelbare warmte (de temperatuur van het medium) en de omvang van opslag of transport wordt dus bepaald door de warmtecapaciteit van het medium en de temperatuurstijging ervan:

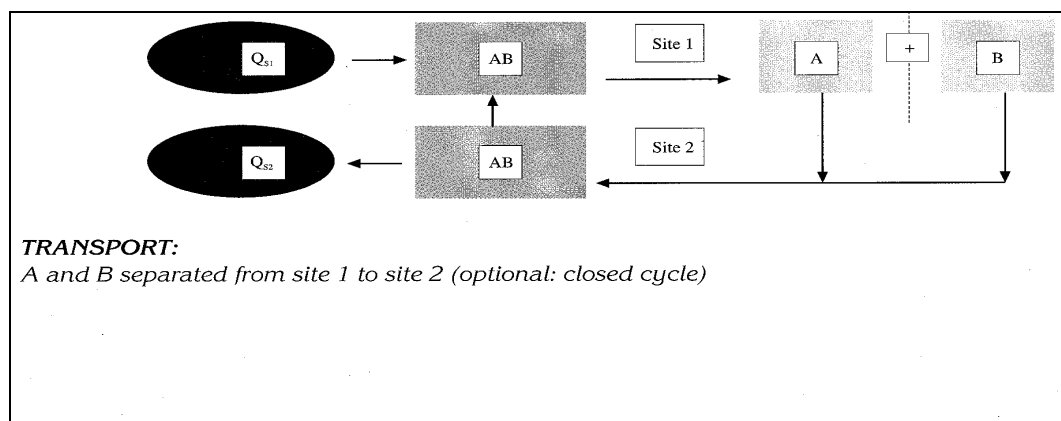
$$Q = c_p \times \Delta T$$

Als medium wordt meestal water gebruikt, maar ook stoom of thermische oliën. Het ‘voelbare’ van de warmte impliceert direct dat er warmte weglekt en dat isolatie noodzakelijk is om langere tijdspannen dan wel afstanden te overbruggen. Dit vergt de nodige investeringen en dientengevolge wordt in het geval van warmtetransport de economisch haalbare afstand en bij opslag de tijd beperkt.

Een alternatieve aanpak is om de warmte vast te leggen in de vorm van fysische of chemische interactie-energie, in het limiet geval de (covalente) chemische binding. Door warmte aan het systeem toe te voeren wordt de interactie (chemische binding) verbroken en ontstaan twee fragmenten. Deze kunnen gescheiden worden bewaard (figuur 1) of getransporteerd (figuur 2). Na samenvoegen komt de interactie-energie weer vrij op het gewenste tijdstip dan wel op de gewenste plaats. Zonder toepassing van isolatie is voor een ideaal systeem *ongeacht* de opslagduur of de transportafstand het warmteverlies, alleen de voelbare warmte, in de orde van 5 à 10%.



Figuur 1 *Principe van thermochemische warmteopslag.*



Figuur 2 *Principe van thermochemisch warmtetransport.*

Het is dus de moeite waard om nader te onderzoeken wat voor soort systemen en chemische stoffen in aanmerking komen voor toepassing in voorgestelde alternatieve opslag en transport opties.

2.2 Criteria

Het gaat er dus om te zoeken naar fysisch/chemische reactieschema's (hydratatie, hydrogenering, absorptie etc.) als



waarbij in ieder geval voor zowel opslag als transport de volgende criteria van belang zijn:

- reactie enthalpie
 De reactie enthalpie moet gezien worden in relatie tot de warmtecapaciteit. Zoals in de voorgaande paragraaf al is gezegd moet de verliesterm 'voelbare warmte' acceptabel zijn, hetgeen betekent dat de interactie warmte toch minimaal 90% van het warmte effect moet uitmaken.
- conversie
 De conversie geeft aan hoeveel A + B wordt omgezet tot thermodynamisch evenwicht met AB is bereikt.
- selectiviteit
 De selectiviteit van een reactie geeft aan hoeveel bijproducten worden gevormd, het streven is een zo hoog mogelijke te halen, liefst 100%.
- kinetiek
 De kinetiek van de reactie, dat wil zeggen hoe snel deze verloopt, bepaalt wat het haalbare vermogen is.
- temperatuur/druk
 De temperatuur waarbij de warmte inkoppeling en warmte uitkoppeling gebeurt zijn voor deze studie gesteld op die in de orde van een conventioneel warmtenet dat wil zeggen in de range 80-200°C. De druk waarbij de reacties verlopen moet technisch en economisch hanteerbaar zijn.
- cycleergedrag

Gezien het feit dat het hier gaat om cyclische processen die gedurende lange tijd moeten kunnen worden bedreven, moet er in algemene zin geen ‘veroudering’ van de gekozen stoffen optreden. De selectiviteit van een reactie heeft hier uiteraard mee te maken maar ook mechanische zaken als verbrossing en amorfisatie, bij het gebruik van vaste stoffen, spelen hier een rol.

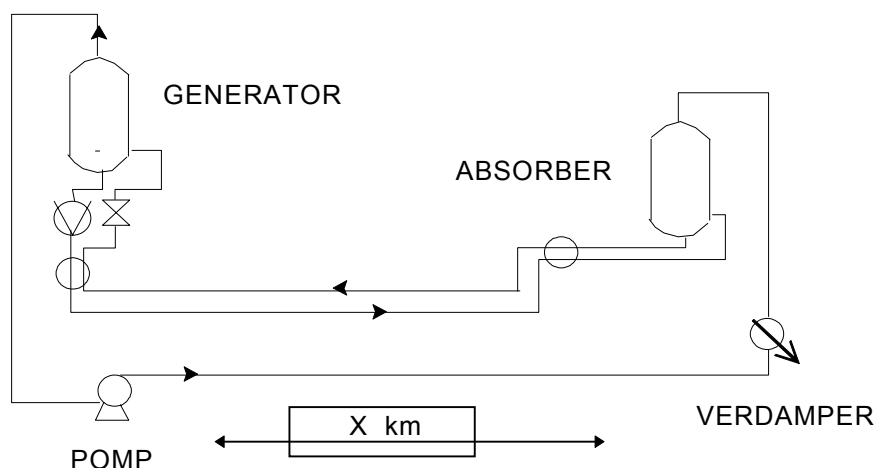
- materiaalcompatibiliteit
Onder materiaalcompatibiliteit wordt verstaan wat de onderhavige stoffen doen met leidingen, tanks, pompen en wat dies meer zij, in de zin van corrosie, verweken, verbrossen etc.
- veiligheid/milieu
Afhankelijk van de toepassing (van industrie tot bewoonde omgeving) dient te worden voldaan aan specifieke eisen met betrekking tot giftigheid, explosiegevaar, milieu-effect in geval van calamiteiten etc.
- energiedichtheid
Energiedichtheid van de stoffen is een parameter die de benodigde debieten en de grootte van de installaties bepaalt.
- kosten
De kosten bepalen de economische haalbaarheid en is afhankelijk van de toepassing en concurrerende systemen.
- toepassingsafhankelijk eisen (transport/opslag)
Tenslotte bestaan er nog toepassingsafhankelijke eisen; een belangrijke is hier dat voor opslag wel vaste stoffen bruikbaar zijn maar voor transport niet direct in verband met de verpompbaarheid. Alleen gesuspenderd in een transportvloeistof, dus als slurry, bestaan er mogelijkheden voor vaste stoffen.

2.3 Systemen en stoffencombinaties

2.3.1 Systemen

In eerste instantie is gezocht naar die literatuur waarin stoffen worden beschreven die iets met ‘warmte-manipulatie’ te maken hebben, dat wil zeggen genoemd worden in de context van (chemische) warmtepompen of - transformatoren, koelmachines, warmtetransport of -opslag, en wat dies meer zij. Dit is gedaan in de volgende reactie categorieën:

- verdunnen van geconcentreerde zoutoplossingen
- mengen van organische vloeistoffen
- thermochemische (an)organische reacties
- bijzondere stoffen (exoten) en mengvarianten.



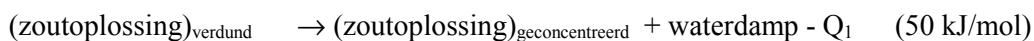
Figuur 3 'Uitgerekte' warmtetransformator.

De systemen waar dan aan gedacht moet worden in een warmtetransport toepassing, zijn voor te stellen als warmtepomp of -transformator waarvan de warmte-opname en -afgifte units geografisch van elkaar gescheiden zijn (figuur 3). In onderstaande paragrafen worden de systemen en reacties in vogelvlucht behandeld. In Bijlagen 3 en 4 is een meer gedetailleerde samenvatting van de geraadpleegde literatuur opgenomen.

2.3.2 Verdunnen van geconcentreerde zoutoplossingen

Er zijn vele honderdtallen waterige zoutoplossingen die bij verdunning een bruikbaar warmte effect leveren, echter de volgende beschouwing geeft een probleem aan:

Warmte-inkoppeling:



In de transportleiding:



Warmte-uitkoppeling:



Onderweg is Q_2 ($\approx 90\%$) verloren gegaan door condensatie van de waterdamp in de koude leiding, dus alleen wanneer water in damp vorm wordt toegevoegd, dus aan de warmte afgifte kant eerst weer wordt verdampt, zou een dergelijk systeem werken. Effectief wordt dan maar 10% van de ingekoppelde warmte daadwerkelijk getransporteerd. Een 'uitgerekte' warmtepomp van het type LiBr/H₂O lijdt aan hetzelfde euvel.

Dit geldt mutatis mutandis ook voor op dit principe gebaseerde warmte-opslag systemen, echter voor opslagsystemen die niet gekoppeld zijn aan transport is het ontladvermogen meestal niet zo groot en zeker niet continu. Daardoor is het mogelijk de verdampings-

warmte uit de omgeving te onttrekken, zodat met dit principe wel opslagsystemen te realiseren zijn.

2.3.3 Mengen van organische vloeistoffen

Op het bestaan van mengenthalpie zijn vele absorptiewarmtepompen gebaseerd en er bestaan lange lijsten absorbentia en koudemiddelen. Ook dit systeem blijkt onbruikbaar voor transport of opslag om dezelfde reden als bovengenoemde zoutoplossingen: de condensatiewarmte van het koudemiddel moet wel gebruikt kunnen worden. Dit geldt eveneens voor het koppel $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$. In dit laatste geval wordt vanwege de gunstiger verdampingswarmte van ammoniak effectief 20% van de ingekoppelde warmte getransporteerd. Voor opslag speelt dit euvel minder wanneer sprake is van koude-middelen die met behulp van omgevingswarmte verdampt kunnen worden. De mengenergie blijft echter aan de lage kant om hoge opslagdichtheden te kunnen behalen. Er is daarom nog specifiek gezocht naar andere stoffenparen waarvan de verhouding mengenthalpie-/verdampingsenthalpie gunstiger ($> 60\%$) ligt, maar mengenthalpieën hoger dan 30% van het totale warmte effect zijn niet gevonden.

2.3.4 Thermochemische (an)organische reacties

2.3.4.1 Inleiding

In relatie tot warmtetransport worden een aantal (an)organische thermochemische reacties genoemd. Twee zijn vermeldenswaard vanwege het exemplarisch karakter. Ten eerste het in de jaren zeventig en tachtig bij het KFA Jülich tot op pilot schaal ontwikkelde ADAM-EVA systeem,

Warmte + $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ (91 kJ/mol)

waarbij warmte afkomstig van met helium gekoelde nucleaire installaties naar industrie gebieden kan worden getransporteerd. De inkoppeltemperatuur bedraagt 900°C , de uitkoppeltemperatuur 450°C , te hoog dus voor het onderwerp van de onderliggende studie. Het ADAM/EVA ontwikkelingsproces laat goed zien wat er bij komt kijken om uitgaand van een simpele chemische reactievergelijking te komen tot een grootschalige pilotplant. De eerste stappen betreffen hier het ontwikkelen, karakteriseren en optimaliseren van de katalysatoren met betrekking tot de conversie en selectiviteit voor de exotherme en endotherme reactoren en voor dit geval met name de temperatuurafhankelijk hiervan. Materiaalkundige aspecten die samenhangen met waterstofverbrossing en het optimaliseren van de warmte in- uitkoppelingssecties bleken van wezenlijk belang. Het in kaart brengen en doorrekenen van de economische implicaties van de mogelijke uitvoerings-varianten heeft ook een grote inspanning gevergd. Uiteindelijk is het systeem na de succesvolle tests met de pilotplant niet in de praktijk gerealiseerd vanwege het geken-terde kernenergiebeleid.

Een tweede vermeldenswaardig voorbeeld is het op de ontleding van methanol in syngas gebaseerde transportsysteem, 'Broad area energy utilization network system', zoals dat in het kader van het Japanse 'New Sunshine' programma ('Eco-energy city project') wordt ontwikkeld.

Warmte + $\text{CH}_3\text{OH} \leftrightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$ (91 kJ/mol)

De warmte gebruikende reacties verlopen met behulp van overgangsmetaal katalysatoren als Ni, Pd, Cr en Cu aangebracht op dragers met een groot specifiek oppervlak (met name ZrO_2). De reactiecondities kunnen relatief mild zijn: 200°C en 1 bar (90% conversie, met

een zeer lage reactiesnelheid). De warmte leverende reactie verloopt echter bij een temperatuur van 250°C onder 50-100 bar druk (50% omzetting bij eerste pass, met behulp van de katalysator CuO/ZnO).

De grootste bottleneck bij deze route is de synthese van methanol uit syngas (hoge drukken, 100 bar, veel recycle loops). De vele recycle loops zijn noodzakelijk omdat bij eerste passage van de reactor te weinig syngas geconverteerd wordt in methanol. Verder is de selectiviteit te laag waardoor bijproducten afgefakkeld en de verloren gegane reactanten aangevuld moeten worden. Ook vanuit de bulkchemie wordt naarstig gezocht naar betere synthese routes en zodra die er zijn, is een nadere bestudering van dit systeem voor warmtetransport pas aan de orde. De temperatuur ligt rond de 200°C waarmee het systeem maar net binnen het bestek van deze studie valt. Het Japanse onderzoek omvatte vele katalysator studies met betrekking tot conversie en selectiviteit maar bijvoorbeeld ook onderzoek naar het ontwikkelen van niet-evenwichtsreactoren met selectieve membranen en daarnaast ook de ontwikkeling van warmte-geïntegreerde destillatiekolommen. Inmiddels heeft dit onderzoek in Japan een lagere prioriteit gekregen ten gevolge van verlegging van de programmadoelstellingen.

2.3.4.2 Lage temperatuur anorganische systemen

Door Luchtman c.s. is in Duitsland begin jaren tachtig een uitputtende studie gedaan naar transportsystemen voor het voor de onderhavige studie van belang zijnde temperatuur gebied, gebaseerd op anorganische reversibele thermochemische reacties. In totaal werd een veld van circa 8000 reacties aan de hand van criteria vergelijkbaar met de voor deze studie opgestelde lijst, ingeperkt tot een set van 5 waarvan na een nadere haalbaarheidsstudie alleen het uit de koude-techniek bekende en in het voorgaande al eerder genoemde ammoniak/water koppel en de sulfurylchloride ontleding in zwaveldioxide en chloor overbleven. Alleen dit laatste systeem is een thermochemisch transportsysteem in de juiste zin des woords en het transporteert 90% van de ingekoppelde warmte, maar voldoet niet aan de huidige veiligheids- en milieu-eisen.



De selectiviteit is 100% de conversie 93%.

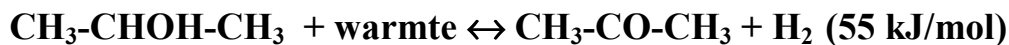
In het kader van anorganische verbindingen wordt naast vloeibare en gasvormige reactanten en producten voor warmtetransport ook de optie genoemd vaste stoffen in de vorm van een slurry te verpompen. De in dit kader genoemde verbindingen eisen hoge reactor drukken, de energie dichtheid is laag ten gevolge van het verdunningseffect en het feit dat veel voelbare warmte in het dispersiemiddel gaat zitten.

Voor warmte-opslag komen hier nog bij de vaste-stof/damp systemen die eigenlijk al conventioneel genoemd kunnen worden. Hieronder vallen dus vrijwel alle combinaties van zouten met condenseerbare dampen, zoals hydraten, alcoholaten, ammoniakaten, aminaten en zo meer, maar ook de metaalhydrides. In plaats van zouten worden ook vaak poreuze al dan niet synthetische mineralen gebruikt. Een bekend voorbeeld hier bij is de combinatie silicagel/water. Over het algemeen zijn de opslag dichtheden niet erg hoog en zijn warmte- en stof-overdracht duidelijk knelpunten.

2.3.4.3 Lage temperatuur organische systemen

Met betrekking tot organische verbindingen komen in de literatuur met name die reactiekoppels voor die voorgesteld worden voor chemische warmtepomp toepassingen. Ook in dit concept worden de leidingen tussen de endotherme (warmte opnemende) en exotherme (warmte leverende) reactoren tot de gewenste transportafstand verlengd. Het gaat

hierbij om een beperkte groep van katalytische omzettingen. De voor het systeemontwerp belangrijke parameters zijn aan de ene kant de conversie en de selectiviteit in relatie tot temperatuur en druk en aan de andere kant de reactiekinetiek. Voor deze studie is het voorbeeld isopropanol/aceton+waterstof van belang (zie hoofdstuk 4):



Bij veel van dit soort organische reacties komen moeilijk condenseerbare gassen vrij. Aan de hand van het isopropanol voorbeeld is een globale berekening gedaan met ASPEN PLUS wat de implicatie hiervan is voor de bruikbaarheid als opslag systeem (zie bijlage 6). In algemene zin kan hieruit geconcludeerd worden dat voor opslag dit soort systemen niet geschikt is vanwege de grote volumina gas die opgeslagen moeten worden bij in de praktijk gebruikelijke vermogens.

2.3.5 Exoten en mengvarianten

Binnen deze categorie vallen systemen die gebaseerd zijn op bijzondere chemische verbindingen en reactie koppels. Hierbij gaat het bijvoorbeeld om systemen waar bij vloeistof/vloeistof scheiding niet middels destillatie hoeft te gebeuren maar die vanwege een ‘eigenaardigheid’ in het fasen-diagram bij een minieme druk verandering, in theorie, ‘spontaan’ ontmengen.

2.4 Evaluatie

Voor de evaluatie zijn categorieën systemen, onderscheiden naar soort interactie (fysisch/chemisch en chemisch), vastgesteld uitgaande van de bestaande literatuur over warmte manipulatie: opslag, transport en transformatie. Binnen die categorieën zijn zo veel mogelijk de genoemde reactiekoppels nageplozen en waar mogelijk uitgebreid op grond van analogie redeneringen. Niet bij alle genoemde reactiekoppels werden voldoende gegevens vermeld over de van belang zijnde fysische en chemische grootheden, zodat ook hier nog naar gezocht diende te worden. Op de zo ontstane lijst is op grond van de eerder genoemde selectie criteria een eerste globale schifting gedaan en zijn de reacties beschreven. Het resultaat hiervan is te vinden in de bijlagen 2 en 3. Van bepaalde klassen zijn alleen de meest aansprekende genoemd omwille van de overzichtelijkheid. Metaalhydriden bijvoorbeeld is een klasse waar honderden varianten in bestaan, maar slechts een viertal wordt in deze studie genoemd. Dit geldt mutatis mutandis ook voor de reguliere absorptie stoffenparen en de zout-damp systemen.

In de voorafgaande paragrafen zijn slechts in globale zin de mogelijke systemen en stofcombinaties beschreven die voor thermochemische warmteopslag- en warmtetransportsystemen in aanmerking komen. In bijlage 1 zijn in tabelvorm de mogelijke, d.w.z. na toepassing van de selectiecriteria, reactiekoppels met hun specifieke fysisch-chemische kentallen samengevat. Nu is het zo dat niet alle criteria even zwaarwegend zijn en dat de betreffende stoffen in meer of mindere mate voldoen aan een bepaald criterium. Om die reden zijn de criteria voorzien van weegfactoren (1 = minder belangrijk, 2 = belangrijk, 3 = zeer belangrijk, 6 = eis). Het voldoen aan een criterium is gewaardeerd met -1 = slecht, 0 = neutraal, +1 = goed. Op deze wijze ontstaat een keuze-tabel waaruit door gewogen somming van de score per criterium een rangschikking ontstaat. De hoogst scorende chemische reactiekoppels komen dan in aanmerking voor nadere beschouwing (maximale score is 39 punten).

2.4.1 Transport

In tabel 1 is de rangschikking van de kandidaat **transportsystemen** weergegeven.

Tabel 1 *Rangschikking van thermochemische warmtetransportsystemen.*

Punten	Thermochemisch warmtetransport systeem
15	isopropanol / aceton+waterstof
13	SO ₂ Cl ₂ /SO ₂ +Cl ₂
4	tert-butanol/isobuteen+water
4	Mg(OH) ₂ /MgO+H ₂ O
2	methylcyclohexaan/tolueen+waterstof
2	ethanol/acetaldehyde+waterstof
1	carbamaat/NH ₃ +CO ₂
1	ethanolamine+ CO ₂ +H ₂ O
1	Hysorb TM +H ₂
-1	ethylsulfaat/ethyleen+zwavelzuur
-1	ZnCl ₂ .4NH ₃ (4-2)
-2	CaCl ₂ .8NH ₃ (8-4)
-2	cyclohexaan/benzeen+waterstof
-3	KHCO ₃ / CO ₂ +H ₂ O+Na ₂ CO ₃
-3	NaHCO ₃ / CO ₂ +H ₂ O+K ₂ CO ₃
-6	methanol/syngas

Als dan nog iets strenger naar het temperatuurgebied van de endo- en exotherme reacties en de verpomikbaarheid bij omgevingstemperatuur voor deze systemen wordt gekeken en bovendien de negatieve scores weggelaten worden dan blijven de systemen in tabel 2 over.

Tabel 2 *Selectie van thermochemische warmtetransportsystemen.*

Punten	Thermochemisch warmtetransport systeem
15	isopropanol / aceton+waterstof
13	SO ₂ Cl ₂ /SO ₂ +Cl ₂
1	carbamaat/NH ₃ + CO ₂
1	ethanolamine/ CO ₂ /H ₂ O
1	Hysorb TM +H ₂

Het systeem isopropanol/aceton+waterstof is geschikt voor ontwikkeling als thermochemisch warmte transport systeem vanwege de goede temperatuur en druk en de mechanische en chemische stabiliteit van het stoffenpaar. De massa- en warmte-overdracht zijn in vergelijking met andere systemen goed. Wel dient er een kanttekening gemaakt te worden ten aanzien van de selectiviteit van de endo- en exotherme reacties. Deze zal nooit 100% zijn waardoor het systeem gezuiverd (gepurged) en isopropanol gesuppleerd dient te worden.

Het systeem sulfurylchloride (SO₂Cl₂) is een systeem dat eveneens aan de meeste criteria voldoet. Dit warmtetransportsysteem dient echter volledig vochtvrij en dicht te zijn wat een praktisch probleem kan zijn. Chloor, sulfurylchloride en zwavel dioxide zijn toxisch en corrosief. De betrokken chemicaliën zijn dus vanuit veiligheids- en milieu-oogpunt niet gewenst.

Het systeem carbamaat/ $\text{NH}_3 + \text{CO}_2$ kan als thermochemisch warmte-transportstelsel ontwikkeld worden. Het carbamaat is een vaste stof en dus is voor transport een transportvloeistof nodig (Dowtherm). Het systeem werkt bij een redelijk hoge druk ($p_{\text{max}} = 13$ bar). De selectiviteit van dit systeem is naar verwachting goed alsmede het temperatuurniveau. Er zijn echter een paar punten waarop dit koppel matig tot slecht scoort: de energiedichtheid is laag vanwege toepassing van een suspenderend medium, massa en warmte transport zijn dienengevolge ook slecht en de chemische stabiliteit van het carbamaat in aanwezigheid van water is slecht. Er treedt dan ontleding op naar ureum en ammoniumcarbonaat.

Van het systeem ethanolamine+ $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ /ethanolammoniumcarbonaat zijn het temperatuurniveau, de reactie-enthalpie en de selectiviteit goed. De energiedichtheid is echter minder goed. Tevens is het een vereiste dat er zich geen zuurstof in het transportstelsel bevindt in verband met degradatie van ethanolamine waardoor ongewenste nevenproducten kunnen ontstaan.

Het Hysorb systeem komt eveneens op een waardering van 1 punt. Als thermochemisch warmtetransport systeem is het echter nog lang niet geschikt omdat de synthese van het metaalcomplex nog in de kinderschoenen staat.

2.4.2 Opslag

In tabel 3 is de rangschikking van de kandidaat **opslagsystemen** weergegeven. Deze lijst bevat deels reactiekoppels die ook geschikt zijn voor transport maar is uitgebreid met vaste, niet verpompbare, reactanten.

In bijlage 7 is een uitwerking gegeven van een thermochemisch opslag systeem dat deels met gasvormige reactanten werkt. Hieruit blijkt dat het opslaan van gassen voor een realistisch systeem met een redelijk vermogen en capaciteit economisch niet haalbaar is.

Tabel 3 *Rangschikking van thermochemische warmteopslagsystemen.*

Punten	Thermochemisch warmteopslag systeem
22	silica gel (geimpreg. CaCl_2) / H_2O
21	acetaldehyde/paraldehyde
20	actieve kool (geimpreg. CaCl_2) / H_2O
20	Na_2S / H_2O (5-0,5)
16	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / H_2O (6-1)
15	isopropanol/ aceton +waterstof
13	silica gel/ H_2O
13	alumina/ H_2O
10	tert-butanol / isobuteen + water
10	carbamaat/ NH_3 + CO_2
10	CaCl_2 / $\text{CaCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (2-0)
9	sepioliet/ H_2O
8	$\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6-2)
3	$\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ /(4-2)
3	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ / $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$
3	methylcyclohexaan/tolueen+ H_2
2	$\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ /(8-4)
2	ethanol/acetaldehyde+ H_2
2	MgH_2 / $\text{Mg} + \text{H}_2$
1	Hysorb TM + H_2
1	cyclohexaan/benzeen+ H_2
0	ethylsulfaat/ethyleen+ H_2SO_4
0	NaHCO_3 / $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$
0	KHCO_3 / $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{K}_2\text{CO}_3$
0	N_2O_4 / 2NO_2
0	zeoliet13X/ H_2O
0	NH_3 / H_2O
0	NaI / NH_3
-2	ethanolamine+ $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ /eac
-4	methanol/syngas
-4	$\text{CaBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (n-(n-x))

Indien in tabel 3 nauwkeuriger naar de vereiste temperatuurgrenzen wordt gekeken en systemen waarbij moeilijk condenseerbare gassen ontstaan weggelaten worden, evenals de systemen die < 1 scoren, blijven de systemen in tabel 4 over.

Tabel 4 *Selectie van thermochemische opslagsystemen.*

Punten	Thermochemisch warmteopslag systeem
22	silica gel (geïmpreg. CaCl_2) / H_2O
20	actieve kool (geïmpreg. CaCl_2) / H_2O
20	Na_2S / H_2O (5-0,5)
16	CaCl_2 / H_2O (6-1)
13	silica gel/ H_2O
13	alumina/ H_2O
9	sepioliet/ H_2O
8	$\text{MgCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (6-2)
3	$\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ / (4-2)
2	$\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ / (8-4)

Hierbij is ook het systeem acetaldehyde/paraldehyde weggelaten. Het systeem acetaldehyde/paraldehyde voldoet aan de meeste criteria. Met name de reactie-enthalpie de selectiviteit en de reactiekinetiek zijn goed te noemen. Er dienen echter zeer stringente veiligheidsvoorzieningen getroffen te worden in verband met het zeer giftige en zeer vluchtige acetaldehyde.

Het systeem silica gel (geïmpreg. CaCl_2) / H_2O is geschikt voor warmteopslagsystemen vanwege de verbeterde massa-overdracht, goede veiligheids en milieu-aspecten van silicagel (inert materiaal) en heeft een redelijk hoge warmteopslagcapaciteit.

Het systeem actieve kool (geïmpreg. CaCl_2) / H_2O is vergelijkbaar met het silicagel systeem, maar scoort op milieu-aspecten ten gevolge van de fabricage van de gebruikte vorm van actieve kool, en temperatuurhysterese iets minder. Daartegenover staat dat de warmte-overdracht van actieve kool beter is.

Het systeem $\text{Na}_2\text{S}/\text{H}_2\text{O}$ (5-0,5) is eveneens een geschikt warmteopslagsysteem. Dit systeem heeft een hoge warmteopslagcapaciteit en voldoet aan de meeste criteria. De enige criteria waarop het systeem $\text{Na}_2\text{S}/\text{H}_2\text{O}$ minder goed naar voren komt zijn de mechanische en chemische stabiliteit van het stoffenpaar en de massa- en warmte-overdracht.

De overige systemen in tabel 4 zijn vergelijkbaar met de hierboven behandelde.

Het zijn alle vaste-stof/damp systemen en de concepten worden door verschillende onderzoekers nog uitgewerkt tot werkend prototype.

Bij deze ontwikkeling blijkt dat er vooral twee belangrijke R&D vragen openstaan:

- Optimaliseer het warmtetransport door de over het algemeen slecht geleidende vaste massa
- Optimaliseer het massatransport (veelal waterdamp) door een vaste massa.

De specifieke opslagdichtheden liggen tussen de 250-4.000 kJ/kg, zodat ten opzichte van opslag in voelbare warmte (water ca. 85 kJ/kg voor $\Delta T = 20^\circ\text{C}$), de volumetrische perspectieven niet beperkend hoeven zijn, ondanks het feit dat de systeemgrootte in de orde van 10 maal het volume van het actieve medium ligt.

2.5 Conclusies en aanbevelingen

- Het blijkt dat absorptiesystemen en zoutoplossingen, of in het algemeen die systemen waar verdamping aan de warmte-inkoppelings- en condensatie aan de warmte-uitkoppelingskant een rol spelen, niet geschikt zijn voor toepassing in een warmte-transport systeem, waardoor alleen de thermochemische systemen in aanmerking komen.
- De geselecteerde systemen scoren maximaal de helft van het te behalen aantal punten van de opgestelde criteriaset. Dit is een mogelijke verklaring waarom dit soort systemen nog niet zijn doorgebroken.
- Voor thermochemisch warmtetransport voor temperaturen tussen 80°C en 120°C lijkt op dit moment het systeem isopropanol/aceton/waterstof het meest geschikt.
- Opslagsystemen voor thermische energie waarbij moeilijk condenseerbare gassen een rol spelen, zijn door de benodigde compressiearbeid en het grote opslagvolume niet zinvol.
- De geselecteerde opslagsystemen zijn alle van het type vaste-stof/damp. Aan de bijbehorende concepten wordt door diverse onderzoekers gewerkt. R&D is vooral nodig voor het verbeteren van het massa- en warmtetransport en het optimaliseren van de verdamper. Hierbij dient te worden opgemerkt dat de verdampingswarmte van het water uit de omgeving dient te worden onttrokken, hetgeen het vermogen kan beperken.

Hieruit volgen de volgende aanbevelingen:

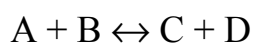
- Het isopropanol systeem verdient nadere en meer gedetailleerde uitwerking als transportsysteem, ten eerste om de systeemp parameters beter te doorgronden en ten tweede om ook de economische aspecten te kunnen beoordelen (zie hoofdstuk 4).
- Gezien het kleine aantal bruikbare kandidaten die uit de bestudeerde ‘warmte-gelieerde’ literatuur naar voren komen, is het dus zinvol om op systematische wijze voor zowel opslag als transport alternatieve thermochemische reacties te zoeken in de (organisch)chemische vakliteratuur.
Hierbij zal vooral gericht moet worden op systemen die in de vloeistoffase werken, omdat warmte- en massatransportverschijnselen daar goed hanteerbaar zijn. (zie hoofdstuk 3 en bijlage 4).
- Het wordt aanbevolen de ontwikkeling van de geselecteerde opslagsystemen te volgen en zo mogelijk actief aan de benodigde R&D bij te dragen voor de drie hoogst scorende systemen. Gezien het feit dat het $\text{Na}_2\text{S} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ systeem verreweg de hoogste energiedichtheid wordt bereikt (4MJ/kg) ligt het voor de hand dit systeem als eerste verder te uit te werken.

3. ALTERNATIEVE REACTIEKOPPELS

3.1 Inleiding

Uit de inventarisatie op basis van een uitgebreide literatuurrecherche van thermochemische systemen voor warmtetransport blijkt dat er weinig bruikbare kandidaten zijn. Geschikte alternatieve reactiekoppels kunnen verkregen worden door het selecteren van reversibele chemische reacties op systematische wijze waarbij met name de organisch chemische vakliteratuur als uitgangspunt dient.

Ter bepaling van de meest geschikte reacties voor thermochemische warmte-opslag en -transport bij lage temperatuur worden de mogelijk geschikte reacties geselecteerd aan de hand van enkele criteria. Voor het bepalen van deze criteria is uitgegaan van de thermodynamische principes, die van toepassing zijn op reversibele chemische reacties:



Een endotherme reactie treedt slechts dan spontaan op wanneer de verandering van de Gibbs energie van het systeem ten gevolge van de reactie negatief is, oftewel $\Delta_r G_{\text{sys}} < 0$. Voor de Gibbs energie van een reactie geldt bij standaardcondities:

$$\Delta_r G^\circ_{\text{sys}} = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$$

voor $(\Delta_r G)_{p,T} < 0$ is een proces spontaan en irreversibel;

voor $(\Delta_r G)_{p,T} > 0$ kan het proces niet spontaan verlopen;

voor $(\Delta_r G)_{p,T} = 0$ is er een minimum, waarbij evenwicht optreedt.

Wil een *endotherme* reactie ($\Delta_r H^\circ > 0$) spontaan verlopen, dan moet de entropieverandering ($\Delta_r S^\circ$) positief zijn. Een voorbeeld van een reactie waarbij de entropie toeneemt is de ontleding van water in waterstof en zuurstof.

$\Delta_r G^\circ = 0$ betekent dat het systeem in thermodynamisch evenwicht is. Er is dan geen voorkeur voor het systeem om naar links of naar rechts te reageren. Deze situatie treedt op bij een temperatuur waarvoor geldt:

$$T = \Delta_r H^\circ / \Delta_r S$$

Deze temperatuur wordt aangeduid als de ‘turnover’ temperatuur, T^* , en geeft aan bij welke temperatuur warmte vrijkomt en/of kan worden opgeslagen in een thermochemisch warmtetransport/opslag systeem.

De turnover temperatuur wordt dus bepaald door de enthalpie en de entropie van de reactie. Voor het project thermochemische warmte transport en opslag dient T^* ongeveer 100°C te zijn. Hiermee ligt de verhouding tussen enthalpie en entropie van de reactie vast. Dit betekent dat wanneer een reactie gepaard gaat met een hoge reactie-enthalpie de entropie van de reactie eveneens groot dient te zijn zodat de reactie een acceptabele ‘turnover’ temperatuur T^* heeft.

In theorie zijn er legio mogelijke chemische reacties die toegepast kunnen worden voor thermo-chemische warmte-opslag en warmtetransport. We beperken ons echter tot reacties met stoffen waarvan de ketenlengte minimaal 2 C-atomen bevat en maximaal 7 C-atomen. Minimaal 2 C-atomen omdat er met 1 C-atoom geen geschikte reacties bestaan en maximaal 7 C-atomen omdat bij grotere moleculen de kans van het optreden van nevenreacties groter wordt en omdat bij grotere moleculen de fysische eigenschappen zoals kookpunt, stolpunt en viscositeit de toepasbaarheid nadelig beïnvloeden.

Tevens dienen de reacties volledig reversibel te zijn. Voor de uitvoerbaarheid dient de reactie eenvoudig te zijn dat wil zeggen dat de reactie uit één 'stap' dient te bestaan.

Organische reacties die hiervoor gebruikt kunnen worden zijn onder te verdelen naar het type reactie. Ter indicatie zijn een aantal organische reacties weergegeven in onderstaande tabel. Ter bepaling van de geschiktheid van een specifieke organische reactie wordt een selectie gemaakt op basis van de criteria: milieukundige en materiaalkundige aspecten, reversibiliteit, complexiteit, reactie-enthalpie van de reactie en de turnover temperatuur (betekenis waardering: - : negatief, $\pm$: redelijk, +: positief).

Tabel 5 *Hanteerbaarheid van verschillende reacties.*

Reactie	Milieukundige aspecten: -toxiciteit -carcinogeniteit -explosiviteit	reversibiliteit	Complexiteit reactie	Reactie enthalpie	Turnover temperatuur	Materiaalkundige aspecten:	Beoordeling
(de)hydrogenatie reactie	¹	+	+	+		+	+
(de)hydratatie reactie	¹	+	+	+		+	+
(de)polymerisatie reactie			+	+		+	+
Diels-Alder reactie	-	+	+	+			+
isomerisatie reactie		+	+	$\pm$	+	+	+
verestering	+	$\pm$	+	-			-
fotochemische reacties	-		$\pm$	+		-	-
alkoxyalkanen	$\pm$	+	+	+		$\pm$	$\pm$
nitrotering	-		$\pm$				
halogenering	-		$\pm$	- tot ²		-	-
decarboxylatie	-			+			
oxidatie/reductie	-						
reacties volgens Grignard	-	-	-	+		-	-
bereiding aromatische aldehyden	-		-	?			-
sulfonylering				+		-	
diazotering	-		-	+			-
nitrosering	-		-			-	-
chloormethylering	-					-	-
reactie volgens Friedel en Crafts			$\pm$	+			
condensatiereacties			-	+			-
N- en O-Acylering				+			

Hieruit blijkt dat (de)hydrogenerings, (de)hydratatatie reacties, de Diels-Alder reactie, isomerisatiereacties, reacties waarbij een cycloalkaan en reacties waarbij een ether wordt gevormd waarschijnlijk het meest geschikt zijn voor toepassing in een thermochemisch

¹ hangt van de gekozen stoffen af

² jodium matig, broom redelijk en fluor hoge reactie enthalpie

systeem. Van deze zes specifieke organische reacties wordt in bijlage 4 op een systematische wijze een aantal reacties beschreven en beoordeeld op hun toepasbaarheid voor thermochemische doeleinden.

3.2 Evaluatie

Uit de inventarisatie kunnen de volgende gevolgtrekkingen worden gemaakt:

- Op het gebied van de dehydratatie reacties komen er drie in aanmerking voor nadere bestudering, te weten
 1. de (de)hydratatie van *tert*-Amylalcohol (2-methyl-2-butanol)
 2. de (de)hydratatie van 3-pentanol
 3. de (de)hydratatie van 3-methyl-3-pentanol

reactie nummer	T _{kook} water (°C)	T _{kook} alcohol (°C)	T _{kook} alkeen (°C)
1	100	102	38
2	100	116	36
3	100	122	70

Op grond van de in bovenstaande tabel gegeven kookpunten blijkt het in principe mogelijk om alle chemicaliën in de vloeistof fase te transporteren tenzij bij de benodigde transportdrukken de dampspanningen te hoog zijn. Bovendien zou het aantal transportleidingen tot twee gereduceerd kunnen worden, uiteraard afhankelijk van de mengbaarheid van de verschillende stoffen. Daarnaast spelen uiteraard conversie en selectiviteit een belangrijke rol.

Dit betekent dat in ieder geval de volgende researchvragen beantwoord dienen te worden:

- ◇ Is de hoge vluchtigheid bij de benodigde transportdruk en -temperatuur hanteerbaar
- ◇ Tot welke verhoudingen zijn onderhavige stoffen mengbaar als functie van temperatuur en druk.
- ◇ Wat zijn de conversies en selectiviteiten van de reacties bij de in- en uitkoppelingstemperaturen en -drukken (summiere gegevens bestaan alleen tussen 200 en 300°C, zie bijlage 4) en
- ◇ welke katalysatoren moeten daarvoor gebruikt cq ontwikkeld worden.

De benodigde R&D beslaat zowel experimenteel als theoretisch (literatuur) onderzoek.

- Op het gebied van de dehydrogenatie reacties komen geen geschiktere systemen naar voren dan het reeds in hoofdstuk 2 genoemde koppel isopropanol/aceton+H₂.
- Op het gebied van de Diels-Alder reacties zijn geen geschikte kandidaten gevonden voor transport of voor opslag. Dit hangt samen met de stoltemperatuur van zowel product (adduct) als reactanten.
- Cyclo-alkanen als product (adduct) van kleinere koolwaterstof fragmenten komen niet in aanmerking.
- Isomerisatie reacties zijn niet geschikt.
- Op het gebied van reacties waarbij alkoxyalkanen gevormd worden komen er twee in aanmerking voor nadere bestudering, te weten:

1. reactie van ethanol met 2-methylbuteen tot 2-ethyl-2-ethoxypropan

2. reactie van ethanol met 2-methylpropeen tot ethyl-*tert* butylether

reactie nummer	T _{kook} ethanol (°C)	T _{kook} alkeen (°C)	T _{kook} ether (°C)
1	78	38	54
2	78	-7	73

Van deze reacties is nog niet duidelijk of deze toegepast kunnen worden in een thermochemisch warmtetransportsysteem. Dit zal met name afhangen van de selectiviteit van de endotherme reactie (ethersplitsing) en de conversies van zowel de endotherme als de exotherme reactie. Reactie 1 heeft echter wel het voordeel dat alle chemicaliën als vloeistof te transporteren zijn en dat ook hier mogelijk het aantal transportleidingen met een of twee gereduceerd zou kunnen worden. Een en ander moet nader uitgezocht worden. De te beantwoorden research vragen zijn dezelfde als genoemd onder de dehydratatiereacties.

Reactie 2 kent net als het isopropanol systeem een gasvormige component. Nadere kennis van het p,T diagram is dan ook noodzakelijk om vast te stellen of er een druk-regime is waarin deze component vloeibaar is.

De bovengenoemde genummerde systemen die bij kamertemperatuur vloeibaar zijn, zijn in principe voor zowel transport als opslag van warmte geschikt.

3.3 Conclusies en aanbevelingen

De systematische studie naar geschikte thermochemische reacties voor transport en opslag in de organisch chemische vakliteratuur heeft een vijftal alternatieve reacties opgeleverd.

Omdat er veel gegevens ontbreken is er nog een aanzienlijke researchinspanning nodig om de systemen op hun merites te beoordelen. Het is daardoor niet te verwachten dat er op korte termijn (< 5 jaar) een systeem voor warmtetransport of -opslag ontwikkeld zou kunnen worden.

Op een aantal punten scoren ze echter beter dan het behandelde isopropanol systeem:

Voor transport:

- minder transportleidingen doordat de stoffen waarschijnlijk gemengd getransporteerd kunnen worden;
- goedkopere transportleidingen doordat er alleen vloeistoffen verpompt worden die een veel kleinere diameter leiding nodig hebben;
- minder compressiearbeid voor transport en dus een hogere efficiëntie (COP)

en in het geval van opslag:

- geen gasvormige componenten zodat er compact opgeslagen kan worden en er geen compressiearbeid nodig is.

Het verdient dan ook aanbeveling de stoffeigenschappen, gekatalyseerde reactieverlopen en thermodynamische gegevens middels R&D boven tafel te krijgen en open oog te houden voor vergelijkbare reacties in de organisch chemische literatuur.

4. SYSTEEMSTUDIE THERMOCHEMISCH WARMTETRANSPORT

4.1 Inleiding

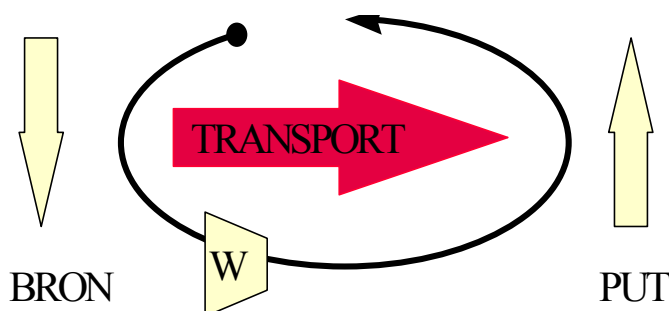
Het geselecteerde thermochemisch concept voor lange-afstand warmtetransport is het systeem dat gebruik maakt van het reactiekoppel Isopropanol/Aceton+waterstof (IPA).

In dit hoofdstuk zal worden ingegaan op de technische uitvoerbaarheid van een dergelijk concept, het systeemontwerp, en de kosten van een dergelijk systeem. Ook zal aandacht besteed worden aan de invloed parameters als het temperatuurniveau op kosten en performance.

4.2 Systeembeschrijving

4.2.1 Principe en uitgangspunten

In een thermochemisch warmtetransportsysteem wordt door middel van een kringproces met daarin een chemische reactie, warmte getransporteerd van een warmtebron naar een warmteput (die geografisch van elkaar gescheiden zijn). Zie figuur 4.



Figuur 4 Schematische voorstelling van een thermochemisch warmtetransportsysteem.

Het thermochemische warmtetransport systeem IPA is gebaseerd op de volgende reversibele (omkeerbare) chemische reactie:



De reactie naar rechts is een hydrogeneringsreactie, de reactie naar links een dehydrogeneringsreactie. Beide reacties verlopen m.b.v. een katalysator.

Uitgangspunt voor ontwerp van het warmtetransportsysteem is een chemische warmtepomp werkend met hetzelfde reactiekoppel [van der Werf 1997].

Dit systeem is aangepast door het geografisch opsplitsen van de chemisch warmtepomp in twee delen (omdat dit grotendeels gebruik maakt van dezelfde componenten) deze met leidingen te verbinden, het plaatsen van extra apparatuur en het aanpassen van procescondities. Het verkregen systeem zal hieronder besproken worden.

Transport van dit tweefasenmengsel in een enkele leiding zou naar verwachting tot problemen leiden (slugging, cavitatie in pompen). Daarom worden vloeistof en gas in een KO-drum van elkaar gescheiden, waarna beide in een afzonderlijke leiding (PL1 en PV1) getransporteerd worden. De vloeistofstroom moet daarbij nog additioneel in druk verhoogd worden door een pomp.

Warmteputsectie-beschrijving

De warmteputsectie bestaat uit een warmtewisselaar (HE-1), de hydrogeneringsreactor/warmtewisselaar (R-HYDRO), een koeler (COOL-2), KO-drum (KO-2) en vloeistofpomp (PMP-2).

Na het leidingtransport worden beide stromen samengevoegd en opgewarmd in een warmtewisselaar. Het gasvormige mengsel wordt nu door de hydrogeneringsreactor geleid. Hier vindt als gevolg van de exotherme hydrogeneringsreactie warmteproductie plaats. Deze warmte wordt in de gekoelde buisreactor direct afgegeven aan de warmteput. Het hete reactorproduct wordt benut om de reactorvoeding op te warmen. Hierna wordt het verder gekoeld, in een KO-drum gescheiden in vloeistof en damp. De vloeistof wordt in druk verhoogd. Door twee leidingen (PV2 en PL2) wordt het mengsel teruggetransporteerd naar de warmtebronsectie waar het toegevoerd wordt aan de kolom (COL). Hierdoor is het kringproces gesloten.

4.2.3 Systeemgrootte en Procescondities

Er is gekozen voor een evaluatie van een grootschalig systeem met de volgende afmetingen:

- Nuttig afgegeven warmte 10 MW voor de base-case (in hydrogeneringsreactor). Het systeem is opgeschaald naar 100 en 1000 MW;
- Transportafstand 50 km (afstand tussen warmtebron en warmteput).

Het systeem is voor meerdere varianten doorgerekend. Voor de procescondities kan een daarom onderscheid gemaakt worden in twee categorieën:

- Vastgelegde condities;
- Gevarieerde condities.

Bron- en puttemperatuur van een warmtestroom zijn gedefinieerd als de temperatuur waarop warmte beschikbaar is respectievelijk gemaakt wordt, met inachtneming met een temperatuurverschil tussen transportmedium en bron/put, maar zonder inachtneming van temperatuurprofielen in de stromingsrichting aan warme/koude zijde van een warmtewisselaars.

Vastgelegde condities

Van deze condities is de invloed niet onderzocht, of deze zijn vastgelegd door externe factoren. De gefixeerde condities zijn vermeld in Tabel 6.

Voor de conversie van de dehydrogeneringsreactie in de reboiler van de kolom is een waarde van 30% aangehouden. Dit is een realistische waarde voor een toekomstig installatie met een goed reactorontwerp en voldoende goede katalysator. (De evenwichtsconversie in de reboiler van de kolom varieert in het gebruikte temperatuurgebied tussen 10 en 40%. Deze conversie kan verhoogd worden door één van de producten simultaan aan de reactie te verwijderen dus het systeem over evenwicht heen te trekken.)

Aangenomen is dat de drukval van alle procesapparatuur (exclusief leidingen) beschreven kan worden door één drukvalterm in de hydrogeneringsreactor. Alle warmtewisselaars en de kolom hebben daardoor een drukval van 0 bar.

Tabel 6 *Gefixeerde procescondities.*

Kolom: Topproduct zuiverheid	98%
Conversie hydrogeneringsreactie in reboiler	30%
Drukval	geen
Isentrope rendement compressor (COMP)	72%
Type warmtewisselaars (HE-1, HE-2)	tegenstroom
Uittreettemperatuur warmtewisselaar HE-2	60°C
Uittreettemperatuur koeler (COOL-1, COOL-2)	35°C
Temperatuur medium aan uitgang alle leidingen	10°C
Drukval hydrogeneringsreactor (R-HYDRO)	0.5 bar
Drukval alle overige procesapparatuur (excl. Leidingen)	geen
Temperatuurverschil reboiler t.o.v. temperatuur warmtebron	12°C
Temperatuurverschil uitlaat hydrogeneringsreactor t.o.v. warmteput	10°C

Gevarieerde condities

Naast de vastgelegde condities zijn er vijf ontwerpparameters welke gevarieerd zijn. De waarden van deze ontwerpparameters met hun grenzen en stapgrootte van variatie zijn vermeld in Tabel 7.

Als ontwerpvariabelen zijn geselecteerd:

- De temperatuur van de warmtebron (de temperatuur van de afvalwarmte);
- De totale drukval over de leidingen (heen- en teruggaande leiding opgeteld);
- De temperatuur van de warmteput (de temperatuur van de uitgekoppelde warmte) ;
- De persdruk van de compressor, de persdruk wordt verhoogd om de leidingdiameter te verkleinen en de conversie in de hydrogeneringsreactor te vergroten;
- Het temperatuurverschil tussen in- en uitgang van de hydrogeneringsreactor ($=\Delta T$), deze wordt gevarieerd om het mogelijke werkgebied van het systeem te vergroten.

De variaties zijn uitgevoerd in twee tranches: bij 80°C warmtebrontemperatuur en bij 120°C warmtebrontemperatuur.

Tabel 7 *Gevarieerde procescondities.*

Variabele	Range	Interval
Temperatuur warmtebron (=Temperatuur afvalwarmte)	80-120°C	40°C
Totale drukval leidingen (heen- en teruggaande leidingen opgeteld)	0-2-4 bar	2 bar
Persdruk compressor	1.5 t/m 10.5bara (80°C) 5.5 t/m 15.5 bara (120°C)	2 bara
Temperatuur warmteput (= Uitkoppeltemperatuur nuttige warmte)	70 t/m 190°C	20°C
Temperatuurverschil in/uit hydrogenerings-reactor	20- 40°C	20°C

Om voldoende scheiding te verkrijgen is het nodig bij hogere reboilertemperaturen een grotere kolom te gebruiken (meer theoretische schotels). Het kolomontwerp is niet geoptimaliseerd. De gebruikte waarden zijn gegeven in Tabel 8.

Tabel 8 *Kolomontwerp.*

Variabele	80°C restwarmte	120°C restwarmte
Aantal theoretische schotels	15	60
Voedinglocatie (aantal theoretische schotels vanaf top)	11	30
Druk (top)	1.0 bara	4.607 bara

4.3 Technische evaluatie

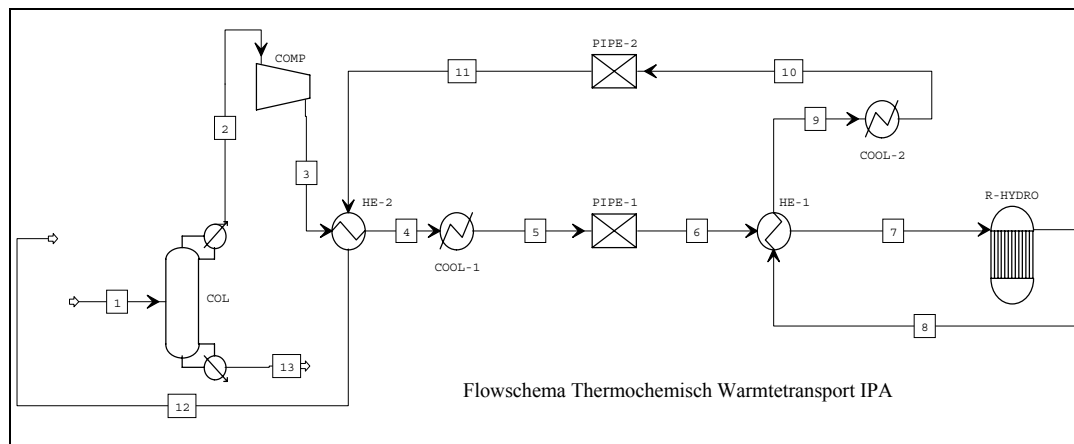
4.3.1 Uitgangspunten

Het beschreven proces is gesimuleerd in het flowsheetpakket *ASPEN Plus*TM versie 9.3-1. Het flowsheet lost alle massa- en warmtebalansen over de apparaten op, waarbij gebruik wordt gemaakt van thermodynamische modellen en een stofeigenschappendatabank. Het gebruikte thermodynamische model is Wilson/Henry/Ideaalgas toestandsvergelijking ('*WILSON*'). Deze bleek goed te corresponderen met experimentele vloeistof/dampevenwichtsdata voor aceton/isopropanol mengsels (E.van der Werf, 1997).

Voor de simulaties is de flowsheet vereenvoudigd op de volgende punten:

- De KO-drums zijn weggelaten;
- De 4 leidingen zijn vervangen door 2 leidingen waardoor een tweefasensmengsel stroomt (één heen- en één teruggaande leiding);
- De pompen voor vloeistoftransport zijn niet meegemodelleerd;

De hierdoor verkregen flowsheet is gegeven in Figuur 6.



Figuur 6 *Flowschema Thermochemisch warmtetransport (vereenvoudigd voor simulatie).*

In de figuur is een bodemstroom (stroom 13) van de kolom aanwezig. Deze stroom heeft echter altijd een massaflow van nul. Voor simulatie van een cyclisch proces in ASPEN is het nodig de cyclus te ‘knippen’. Voor dit geval is dat gedaan bij stroom 1 en 12. Deze stromen zijn fysiek dezelfde stroom en hebben daarom altijd dezelfde condities en samenstelling.

Bij de modellering zijn de volgende modelaannamen gedaan:

- Hydrogeneringsreactie en dehydrogeneringsreactie zijn 100% selectief zodat geen bijproducten gevormd worden (Indien dit wel het geval is de aanwezigheid van spuiroom en suppletie van isopropanol noodzakelijk);
- 30% conversie in de reboiler van de kolom;
- De conversie in de reboiler is niet afhankelijk van de reboilertemperatuur;
- De hydrogeneringsreactie verloopt bij alle voorkomende inlaattemperaturen van de hydrogeneringsreactor (van 60°C tot 180°C);
- Er heerst chemisch evenwicht aan de uitgang van de hydrogeneringsreactor (de reactor is voldoende groot en de reactiesnelheid is voldoende groot);
- Er zijn geen warmteverliezen in het systeem, afgezien van warmteverliezen in de leidingen.

4.3.2 Werkwijze

Zoals vermeld zijn twee simulatietranches uitgevoerd: bij 80°C en bij 120°C afvalwarmtetemperatuur. Bij iedere temperatuur zijn alle combinaties van ontwerpvariabelen doorerekend, met de hierboven vermelde ranges en intervallen. Dit leverde een dataset op van 882 simulaties. Aan de uitkomsten werden de volgende randvoorwaarden gesteld:

Geen temperature-cross in één of beide warmtewisselaars¹;

- Geen vloeistof in de toevoerleiding van de hydrogeneringsreactor;
- Geen vloeistof in de productleiding van de hydrogeneringsreactor.

De simulaties die hieraan niet voldeden zijn geen uitvoerbare opties en zijn dus uitgesloten voor de evaluatie.

Van de overgebleven simulaties is onderzocht welke performance criteria en ontwerpvariabelen van belang zijn. De resultaten van de simulaties zijn technisch geëvalueerd. Daarna zijn een aantal cases uitgeselecteerd waarvan een economische evaluatie gemaakt is.

4.3.3 Performance criteria

De simulaties zijn beoordeeld op basis van de hieronder beschreven criteria.

De **COP** (coëfficiënt of performance) is gedefinieerd als het nuttig uitgekoppelde thermische vermogen gedeeld door het benodigde mechanische vermogen. De COP van het warmtetransportsysteem is gedefinieerd als:

$$COP = \frac{\text{Warmteproductie in hydrogeneringsreactor}}{\text{Compressorvermogen}} \quad [-]$$

Gewenst is een proces met een zo hoog mogelijk COP. Uitgaande van een opwekkendement van elektriciteit van 44% zal de COP minimaal 2.3 moeten zijn.

Warmteproductie in de warmteputsectie vindt plaats in de hydrogeneringsreactor R-HYDRO en in de koeler COOL-2. Het temperatuurniveau van COOL-2 (Uittreettemperatuur 35°C) is beduidend lager dan dat van de hydrogeneringsreactor (temperatuur is ontwerpparameter). Daarom mag er niet van uitgegaan worden dat de warmte van CO-

¹ Een *temperature-cross* is een situatie waarbij een berekende warmteuitwisseling door een flowsheetpakket in praktijk niet haalbaar is door een onvoldoende temperatuurverschil in de warmtewisselaar. Het gebruikte flowsheetpakket geeft melding van deze situatie.

OL-2 nuttig gebruikt kan worden, en is alleen de warmte in de reactor R-HYDRO als nuttig bruikbare warmte beschouwd.

Het **enthalpisch rendement** is gedefinieerd als het nuttig uitgekoppelde thermische vermogen gedeeld door de toegevoerde hoeveelheid restwarmte. Het enthalpisch rendement van dit warmtetransportsysteem is gedefinieerd als:

$$\eta_{enth} = \frac{\text{Warmteproductie in hydrogeneringsreactor}}{\text{Warmtetoevoer reboiler}} \quad [-]$$

Gewenst is een proces met een zo hoog mogelijke enthalpisch rendement.

Om de kwaliteit van de uitgekoppelde warmte mede te beoordelen is het **exergetisch rendement** berekend. Dit is hiervoor gedefinieerd als de hoeveelheid uitgekoppelde thermische exergie gedeeld door de hoeveelheid ingekoppelde thermische exergie. Het exergetisch rendement is dan gedefinieerd als:

$$\eta_{ex} = \frac{Ex_{\text{warmteproductie hydrogeneringsreactor}}}{Ex_{\text{afvalwarmtestroom}}} \quad [-]$$

De **exergie** van een warmtestroom is hierbij gedefinieerd als:

$$Ex = Q * (1 - \frac{T_{omgeving}}{T}) \quad [kW]$$

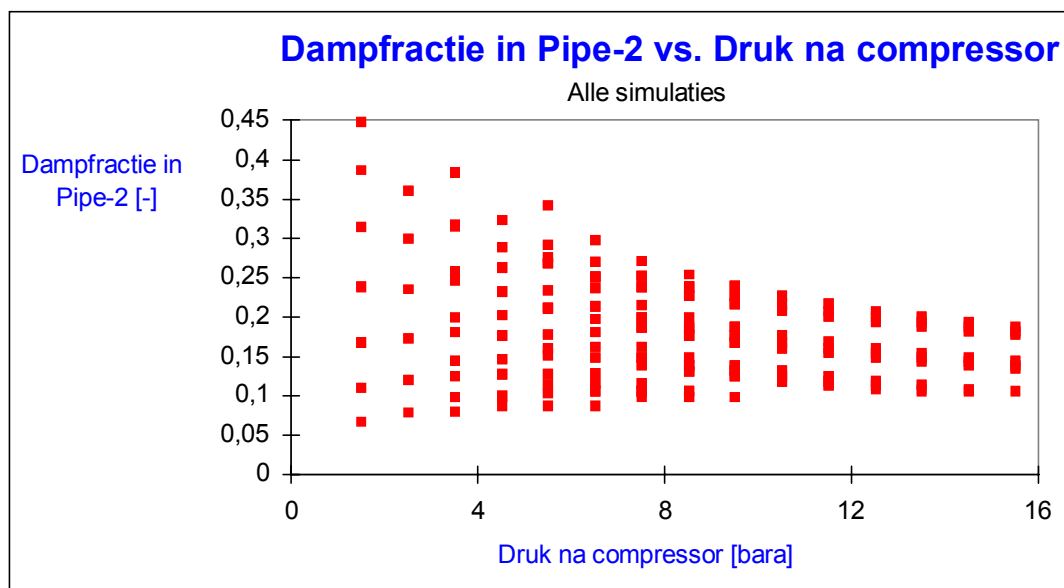
Waarbij Q de warmteflux en T de absolute temperatuur zijn. ($T_{omg}=288$ K) Gewenst is een proces met een zo hoog mogelijk exergetisch rendement.

De **dampfractie retour** is de dampfractie in de uitgang van PIPE-2, het model voor vloeistof en gasleiding samen. In geval van een zeer kleine dampfractie (2 à 3%) kunnen damp en vloeistof door één leiding worden getransporteerd van warmtebenuttingssectie naar afvalwarmtesectie.

4.3.4 Simulatieresultaten

Dampfractie retourproduct

Figuur 7 toont de dampfractie in de uitgang van PIPE-2, het model voor vloeistof en gasleiding samen. Hieruit blijkt dat voor alle simulaties de dampfractie boven de 2 à 3% ligt, de praktische grens om een tweefasenmengsel door een leiding met een pomp te kunnen verpompen [van der Woude, 1998]. Er is daarom geen conditie waarbij van een gasretourleiding kan worden afgezien. Het systeem bevat daarom 4 leidingen: twee heen (damp en vloeistof) en twee retourleidingen (damp en vloeistof).



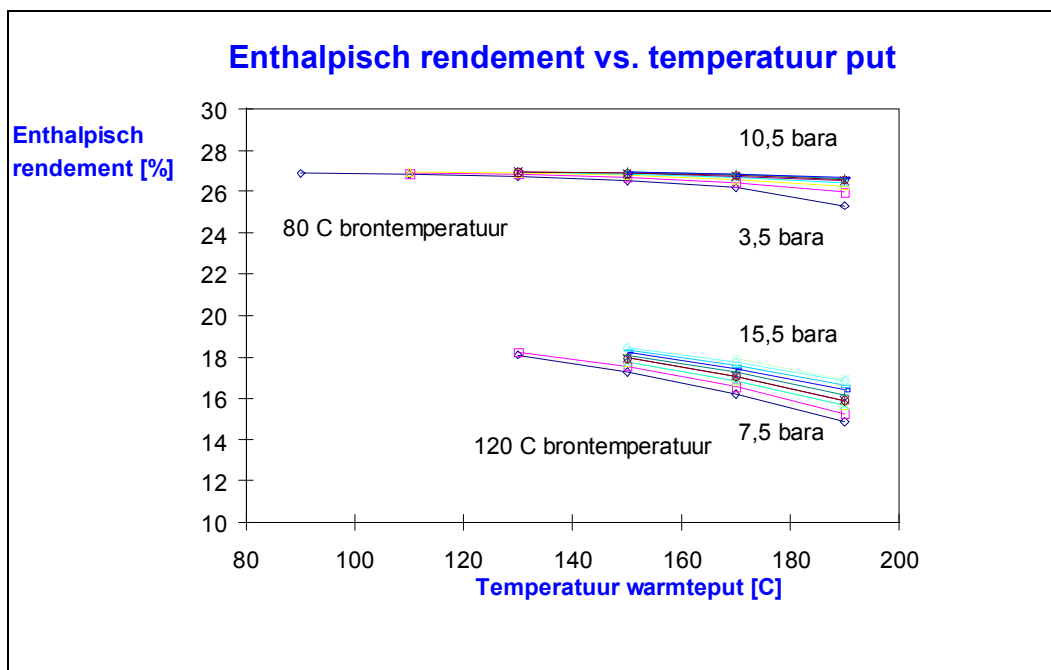
Figuur 7 *Dampfractie gas/vloeistof samen na transport van put naar bronsectie.*

Enthalpisch rendement

Figuur 8 toont het enthalpisch rendement van een geselecteerde dataset als functie van de temperatuur van de warmteput en warmtebron en compressorpersdruk. Hieruit blijkt dat het enthalpisch rendement slechts weinig afhangt van de temperatuur van de warmteput, en compressorpersdruk, en voornamelijk bepaald lijkt te zijn door de warmtebron-temperatuur.

Bij nadere beschouwing van de resultaten blijkt echter dat naast de warmtebrontemperatuur tevens het kolomontwerp oorzaak is van het verschil in enthalpisch rendement. Bij het ontwerpen van een kolom moet altijd een afweging gemaakt worden tussen energieverbruik enerzijds en investeringskosten (hoogte kolom) anderzijds. Bij de case met 120°C afvalwarmtetemperatuur is de kolomhoogte vergroot tot een praktische grens bereikt werd (60 theoretische schotels). Dit is blijkbaar niet voldoende om een gelijkwaardig energieverbruik te behalen aan de 80°C case. Als gevolg hiervan moet extra energie toegevoerd worden in de reboiler, welke weer weggekoeld wordt in de condensor. Dit effect is voor een deel verantwoordelijk voor het verschil in enthalpisch rendement.

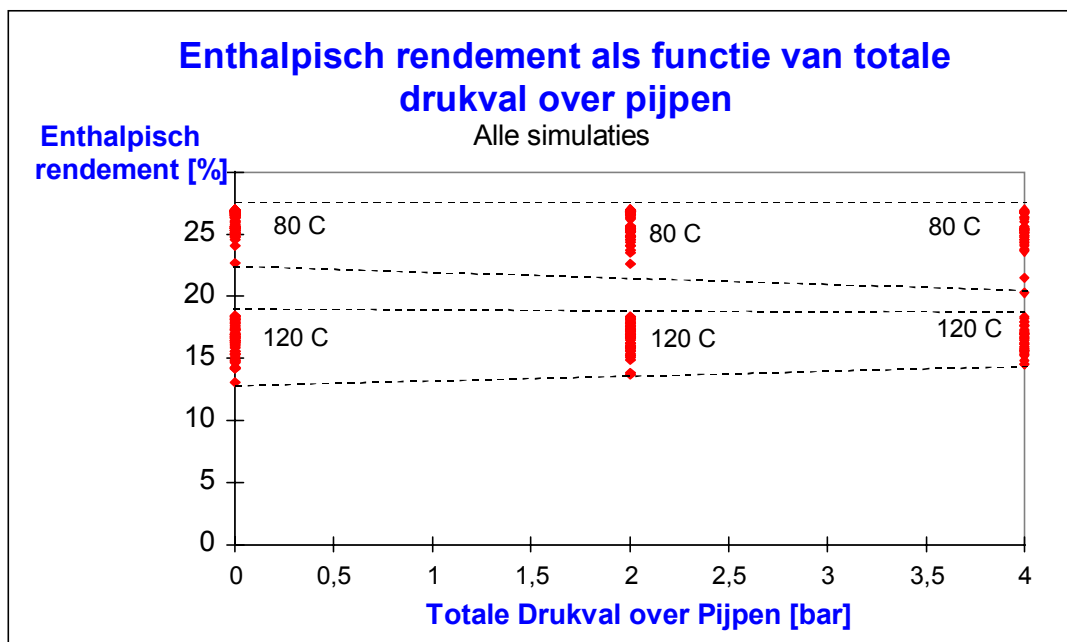
Het enthalpisch rendement kan naar verwachting nog enigszins verhoogd worden door het aantal theoretische schotels te verhogen (door een tweede kolom naast de eerste te plaatsen). Dit zal echter de investeringskosten verhogen.



Figuur 8 *Enthalpisch rendement versus temperatuur warmteput voor twee warmtebrontemperaturen (2 bar totale drukval pijpen, $\Delta T=20^{\circ}\text{C}$)*

Figuur 9 toont het enthalpisch rendement als functie van de drukval over de pijpen. De resultaten laten zien dat het enthalpisch rendement zeer weinig afhangt van de totale drukval over de pijpen. Daarnaast zijn de twee gebieden bij respectievelijk 80°C en 120°C warmtebrontemperatuur weer zichtbaar.

Verder blijkt (zie bijlage 5) dat het enthalpisch rendement ook zeer weinig varieert met het temperatuurverschil in/uit van de hydrogeneringsreactor (ΔT).

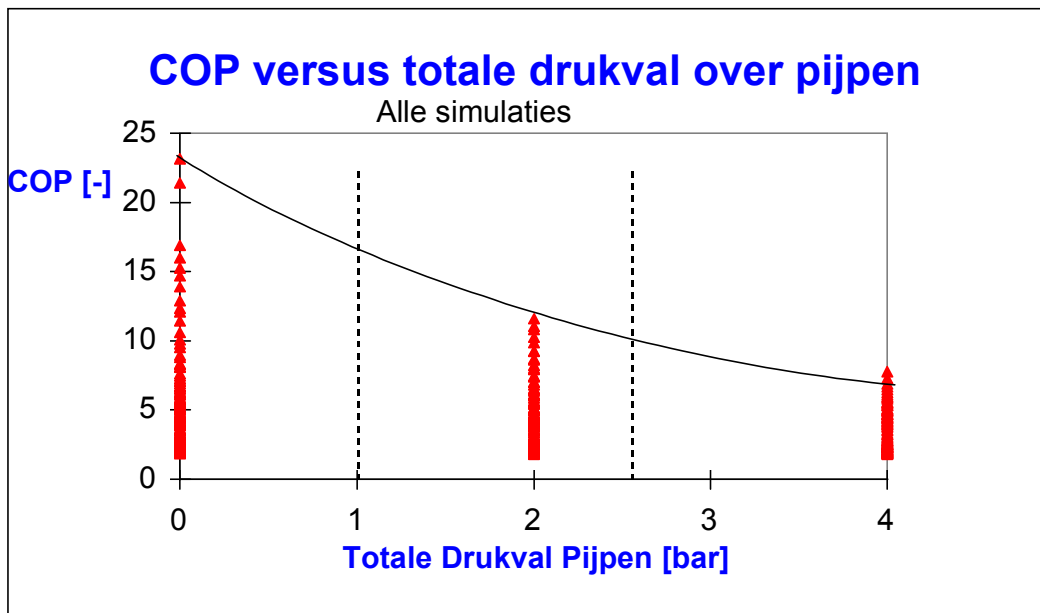


Figuur 9 *Enthalpisch rendement als functie van totale drukval over de pijpen.*

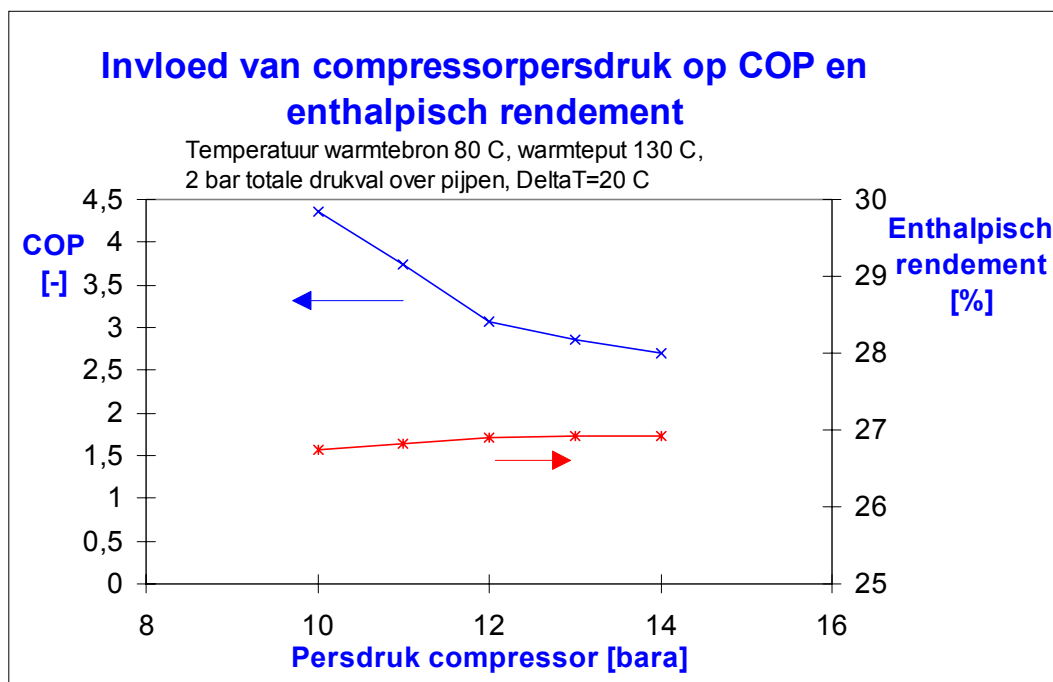
Coëfficiënt of Performance (COP)

Figuur 10 toont van alle simulaties de COP als functie van de drukval over de pijpen. De getrokken lijn geeft een trendlijn tussen de punten (handmatig geïnterpoleerd). Deze lijn geeft een indicatie van de maximaal haalbare COP van het systeem bij deze drukval over de pijpen.

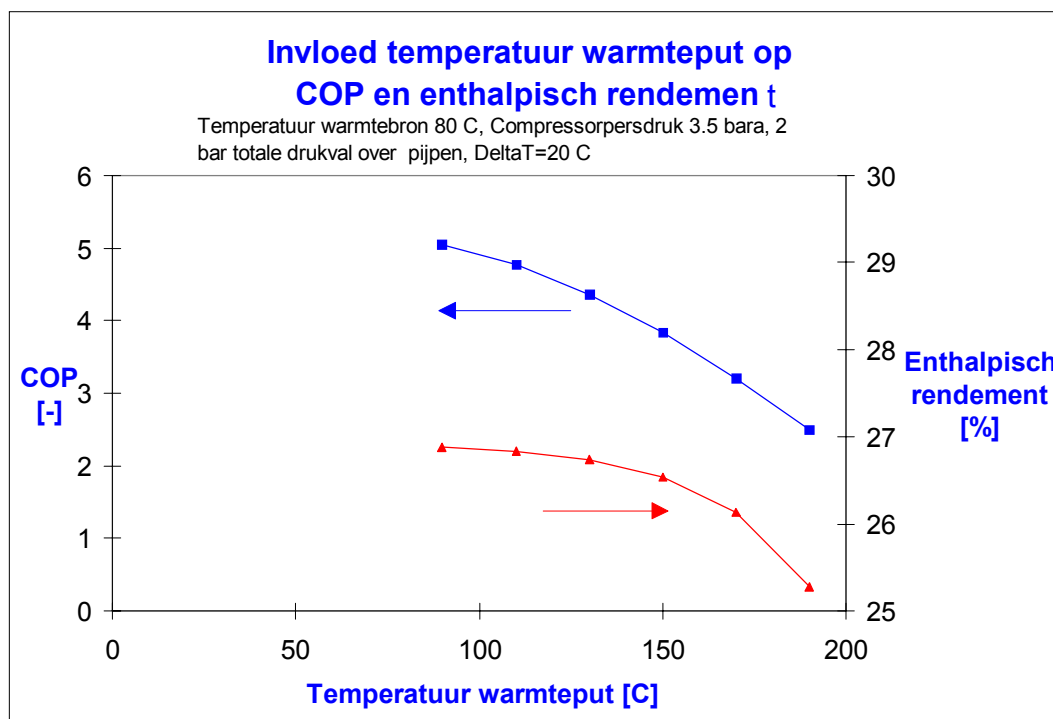
Uit latere evaluaties blijkt dat een haalbare systeemdrukval in de orde van 1-2.5 bara ligt. Dit gebied is tevens aangegeven in de figuur.



Figuur 10 COP versus totale drukval over de pijpen (handmatig geïnterpoleerd).



Figuur 11 Invloed compressordruk op COP en enthalpisch rendement.



Figuur 12 Invloed temperatuur warmteput op COP en enthalpisch rendement.

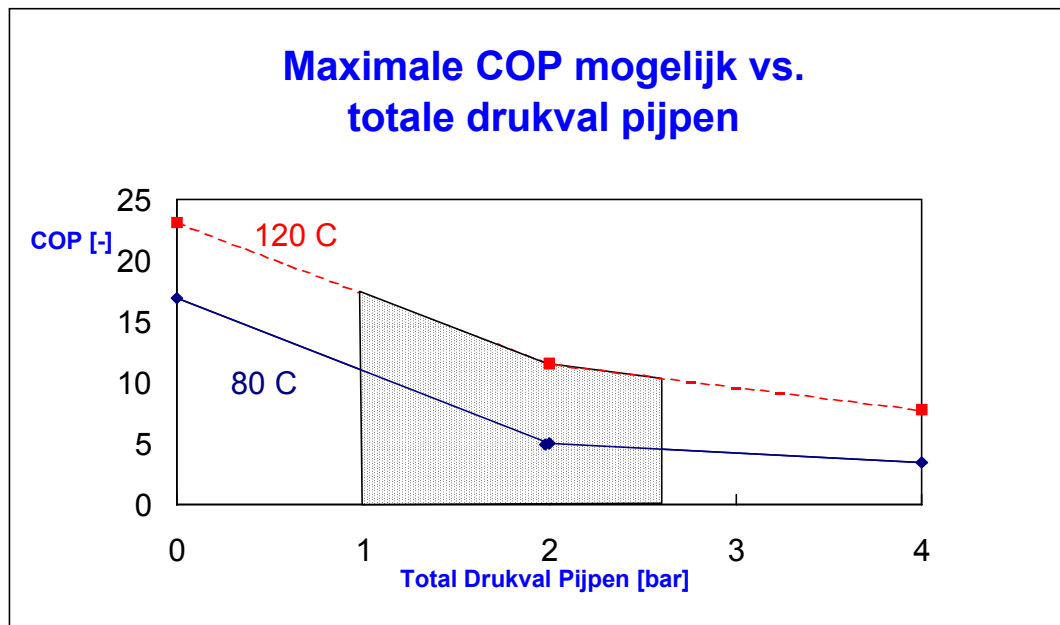
Figuren 11 en 12 tonen de invloed van druk en temperatuur op de COP en het enthalpisch rendement. Dit is gedaan voor een geselecteerde set van simulaties, andere simulaties laten dezelfde trend zien. Het blijkt dat de COP daalt met toenemende temperatuur van de warmteput, en ook daalt met toenemende persdruk van de compressor. Het enthalpisch rendement stijgt slechts zeer licht met toenemende persdruk, en daalt met toenemende temperatuur van de warmteput.

Hieruit wordt geconcludeerd dat het transportsysteem vanuit energetisch oogpunt het meest efficiënt is bij zo laag mogelijke temperatuur en druk. Wordt ook het economische oogpunt, of de van warmtebenuttingsmogelijkheden meegenomen, dan zou een optimum bij een verhoogde temperatuur of druk kunnen liggen.

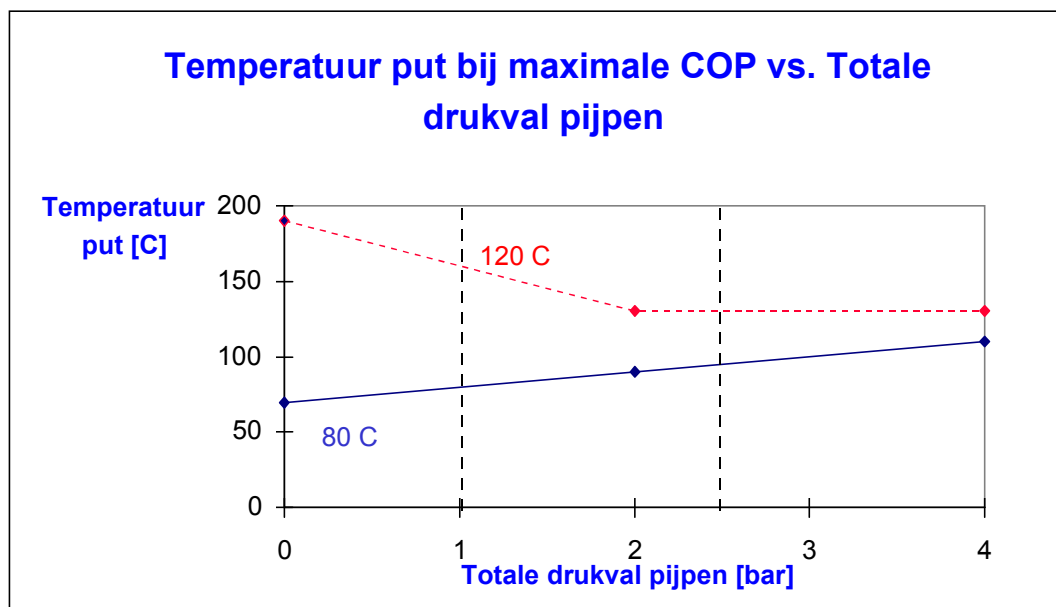
In de verdere analyse wordt het systeem vanuit energetisch oogpunt geoptimaliseerd.

Selectie base case en varianten

Uit figuur 13 zijn voor beide gebruikte warmtebrontemperaturen de maximale haalbare COP's geploteerd versus de drukval over de pijpen. Hierbij is dus met twee variabelen, compressorpersdruk en temperatuur warmteput, geoptimaliseerd naar maximale COP. Uit de resultaten in de bijlage 5 blijkt dat variatie in COP met variatie in temperatuurverschil in/uit over de hydrogeneringsreactor (ΔT) zeer klein is. De warmteputtemperatuur corresponderend met de geselecteerde punten is gegeven in Figuur 14.



Figuur 13 *Maximaal mogelijke COP als functie versus totale drukval pijpen voor twee warmtebrontemperaturen.*



Figuur 14 *Temperatuur warmteput bij punten corresponderend met punten in figuur 10.*

In beide figuren is het gebied aangegeven (1 tot 2.5 bar) waarin geschat wordt dat een totale drukval over de pijpen voor een 50 km systeem zich zal kunnen bevinden. Een zeer kleine drukval over de pijpen zal leiden tot zeer grote leidingdiameters, een grote drukval over de pijpen tot kleine leidingdiameters. De berekeningsresultaten laten echter zien dat de COP op lage waarden uitkomt bij hoge drukvallen over de leidingen. Dit is duidelijk een optimalisatieparameter.

Enkele karakteristieke parameters van de geselecteerde cases zijn gegeven in Tabel 8.

Tabel 8 *Geselecteerde cases met maximale COP (bij gegeven totale drukval pijpen) In alle gevallen is het temperatuurverschil over de warmtewisselaar HE-2 20°C.*

Totale drukval pijpen	Temp bron	Temp. put	Compressorpersdruk	COP	Enthalpisch rendement	Exergetisch rendement	
bar	°C	°C	bara	-	%	%	
0	80	70	1.5	16.9	26.8	23.3	
2	80	90	3.5	5.1	26.9	30.0	Base Case
4	80	110	5.5	3.5	26.9	36.1	
0	120	190	5.5	23.4	14.1	19.5	
2	120	130	7.5	11.6	18.0	18.8	
4	120	130	9.5	7.8	18.3	19.1	

Als base case voor de verdere evaluatie wordt een case genomen met een realistische drukval, en een lage warmtebrontemperatuur: De case met brontemperatuur 80°C, totale drukval pijpen 2 bara, warmteputtemperatuur 90°C, compressorpersdruk 3.5 bara, en temperatuurverschil in/uit hydrogeneringsreactor 20°C. Deze heeft een acceptabele COP en enthalpische efficiency.

Exergetisch rendement

Het exergetisch rendement ligt bij processen met een klein temperatuurverschil tussen bron en put enkele procentpunten verwijderd van het enthalpisch rendement. Bij processen waarbij de puttemperatuur hoger is dan de brontemperatuur is het exergetisch rendement meer dan enkele procentpunten hoger. Deze processen zijn echter minder aantrekkelijk vanwege een relatief lage COP.

Berekening leidingdiameters

Berekening van de leidingdiameters is gedaan uitgaande van een vaste stroomsnelheid. Deze berekeningswijze is eenvoudiger dan uitgaande van een vast drukverschil omdat iteratieve berekeningen vermeden worden. Als resultaat wordt dan een drukval per kilometer berekend. Er is gekozen voor de volgende stroomsnelheden:

- gasen 10 m/s op basis van uitgangscondities van pijpen;
- vloeistoffen 0.75 m/s op basis van uitgangscondities.

De berekening levert een leidingdiameter en een drukval per leidinglengte op. Dit laatste getal geeft aan of extra drukverhoging benodigd is voor de gestelde 50 km leidinglengte, of dat de drukval optimistisch is ingeschat. Bij de drukval is uitgegaan van een rechte leiding zonder appendages en in/uitstroomverliezen. Wel is rekening gehouden met de ruwheid van de pijp.

Tabel 9 *Resultaten leidingdimensionering base case 10 MW systeem. Drukval is bij de flowsheeting berekeningen gesteld op 50km/bar enkele reis (2 bar totale drukval/50 km transportafstand heen+50 km retour).*

	Ontwerp snelheid	Diameter	km/bar drukval
	m/s	mm	km/bar
Gas (bron→put)	10	502	120
Vloeist. (bron→put)	0,75	152	3,7
Gas (put→bron)	10	229	102
Vloeist. (put→bron)	0,75	158	2,9

De resultaten voor de base-case staan vermeld in Tabel 9. De berekende lengtes geven aan dat voor de gasleidingen de drukval laag genoeg, dus dat er nog appendages bochten etc. met drukval geplaatst kunnen worden. De vloeistofleidingen hebben een dusdanig hoge drukval dat de plaatsing van pompen noodzakelijk. Voor de base case is berekend dat het totale benodigde pompvermogen 69 kW bedraagt. De COP wordt hierdoor verlaagd met 3,5%. De aanname van verwaarlozing van het pompvermogen geeft dus te optimistische schatting van de COP van ca. 3,5%. De invloed van de het benodigde pompvermogen op het enthalpisch rendement blijkt verwaarloosbaar.

Geconcludeerd kan worden dat de benodigde leidingdiameters praktisch haalbaar zijn, dat de gasdrukval voldoende positief was ingeschat, dat vloeistofpompen noodzakelijk zijn, maar dat deze niet tot een grote verlaging van de COP leiden.

4.4 Economische evaluatie

4.4.1 Methode

In deze economische evaluatie wordt een raming gemaakt van de investeringskosten en transportkosten per GJ energie, en de kosten per ton vermeden CO₂. Deze zullen worden vergeleken met alternatieve methoden.

Voor de investeringskosten van de pijpen zijn verschillende literatuurwaarden gevonden [DACE], [Roesler,1991]. Omdat van de procesinvesteringsraming ook is uitgegaan van [DACE], wordt uitgegaan van [DACE]. De kosten van Roesler liggen ca. 35% hoger.

DACE geeft de kosten als functie van de leidingdiameter. Hierop is een lineaire regressie gemaakt die is gebruikt bij de raming van de leidinginvesteringen.

In het warmtetransportsysteem dienen 4 leidingen aangelegd te worden. Door deze aan te leggen in één sleuf kan op de kosten bespaard worden. De besparing is afgeschat met data van Roesler. Deze geeft een percentuele onderverdeling van de kosten in vier categorieën (genomen is data voor een d=250mm). M.b.v. [A.Dijkstra, 1998] en deze data is gecorrigeerd voor de besparing. De berekeningswijze is gegeven in de bijlage.

De kostprijzen voor leidingen zijn gebaseerd op een ondergrondse leiding met alleen kleine weg- en waterkruisingen. Indien grote kunstwerken (pijpenbruggen etc.) noodzakelijk zijn zal dit de investeringen verhogen.

De investeringskosten van de procesapparatuur zijn geschat op basis van de investeringsraming van een 1 MW IPA chemische warmtepomp [van der Werf, 1997], omdat deze dezelfde grotendeels dezelfde componenten bevat. Hierbij is uitgegaan van goedkope uitvoeringen van procesapparatuur (koolstofstaal) en lage opslagpercentages. De kolom is berekend als een gepakte kolom, de condensor als een luchtgekoelde condensor. Van der Werf gaat uit van een blower met lage drukverhouding. Voor een uitvoeriger beschrijving van de methode van economische evaluatie wordt verwezen naar [van der Werf, 1997].

Met de volgende aanpassingen zijn de apparatuurkosten van het warmtetransportsysteem geraamd (Zie bijlage 5).

- Opschaling 1.0 naar 10 MW:

Reboiler	m.b.v. Wiliams 0.6 regel op basis van duty ¹ ;
Kolom	m.b.v. Wiliams 0.6 regel op basis van systeemvermogen;
Condensor	m.b.v. Wiliams 0.6 regel op basis van duty en een luchtgekoelde condensor i.p.v. een watergekoelde;

Refluxvat	m.b.v. Wiliams 0.6 regel op basis van systeemvermogen;
Compressor	m.b.v. Wiliams 0.6 regel op basis van arbeid van blower;
Warmtewisselaar 1	m.b.v. Wiliams 0.6 regel op basis van duty.

- Extra Warmtewisselaar : prijs op basis van duty warmtewisselaar 1 en Wiliams 0.6 regel;
- Extra koelers (luchtkoelers): prijs op basis van condensor en duty en Wiliams 0.6 regel;
- Flashvaten : niet meegenomen;
- Pompen : niet meegenomen;
- Werkkapitaal gesteld op 5% van de gecorrigeerde procesinvestering.

Een belangrijke aanname hierbij is dat er geen fysische grenzen zijn voor het opschalen van apparatuur (b.v. maximale inlaatdiameter van een compressor, etc.)

Op basis van de investeringskosten is een raming gemaakt voor de kostprijs voor het transporteren van een GJ energie met het chemische warmtetransportsysteem. Daarbij is uitgegaan van een afschrijvingsperiode van 25 jaar voor alle investeringen en een grootverbruikersprijs voor de elektriciteit voor compressie.

De procesinvestering is berekend op basis van raming van de procesapparatuur met een correctie a.h.v. handfactoren voor indirecte investeringen (jaar 1994).

Het totaal gebonden kapitaal is gedefinieerd als de totale procesinvestering plus werkkapitaal (jaar 1997).

De kostprijs is gedefinieerd als alle kosten (de vaste kosten, variabele kosten + afschrijvingen) per eenheid product (in dit geval energie).

Naast opschaling naar de base case is nog verder opgeschaald naar een warmteputcapaciteiten van 100 en 1000 MW. Voor procesapparatuur is ook hier opgeschaald met de Wiliams regel en leidingkosten zijn opgeschaald met de interpolatieformule verkregen met data van DACE (zie bijlage). Alle bovengenoemde aannamen van zijn hierbij van kracht, met name de aanname dat de er geen fysieke beperkingen in de grootte van procesapparatuur zijn.

4.4.2 Resultaten

De resultaten van de economische evaluatie voor de base case en opgeschaalde uitgekoppelde vermogens staan vermeld in Tabel 10. Bij vergroten van de capaciteit van het systeem zal door de 'economy of scale' de kostprijs van de warmte afnemen.

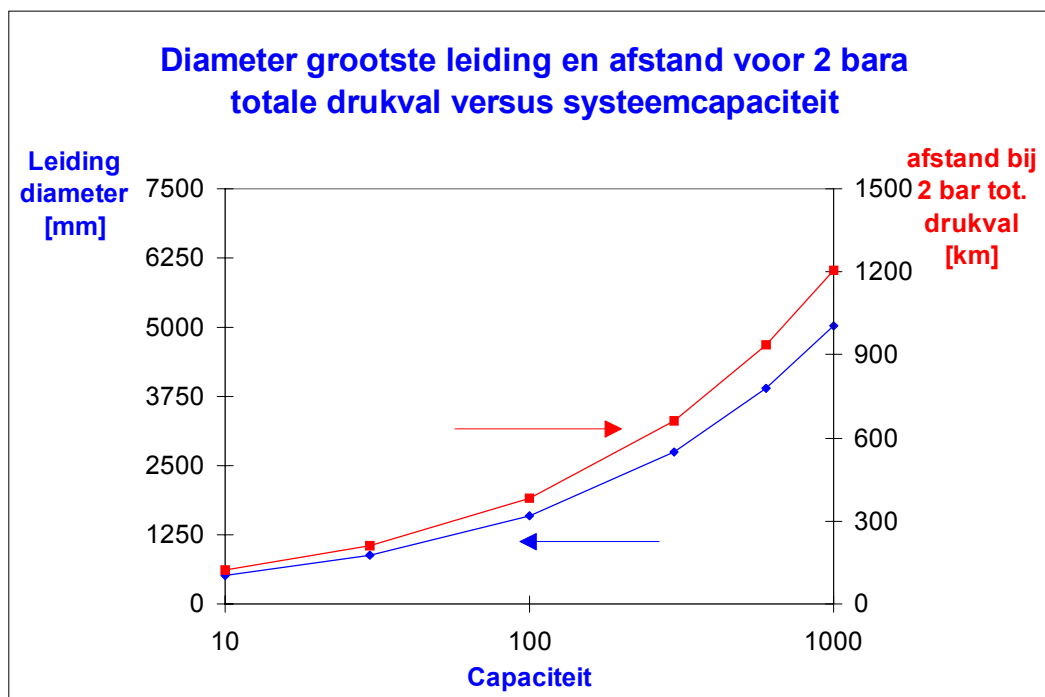
¹ De Wiliams 0.6 regel is een gebruikelijke, eenvoudige methode om de invloed van schaal op de kostprijs van procesapparatuur te berekenen. De regel luidt dat bij schaalverandering de investeringskosten veranderen volgens:

$$Investeringskosten = Investeringskosten_{basis} \left(\frac{Capaciteit}{Capaciteit_{basis}} \right)^{0.6}$$

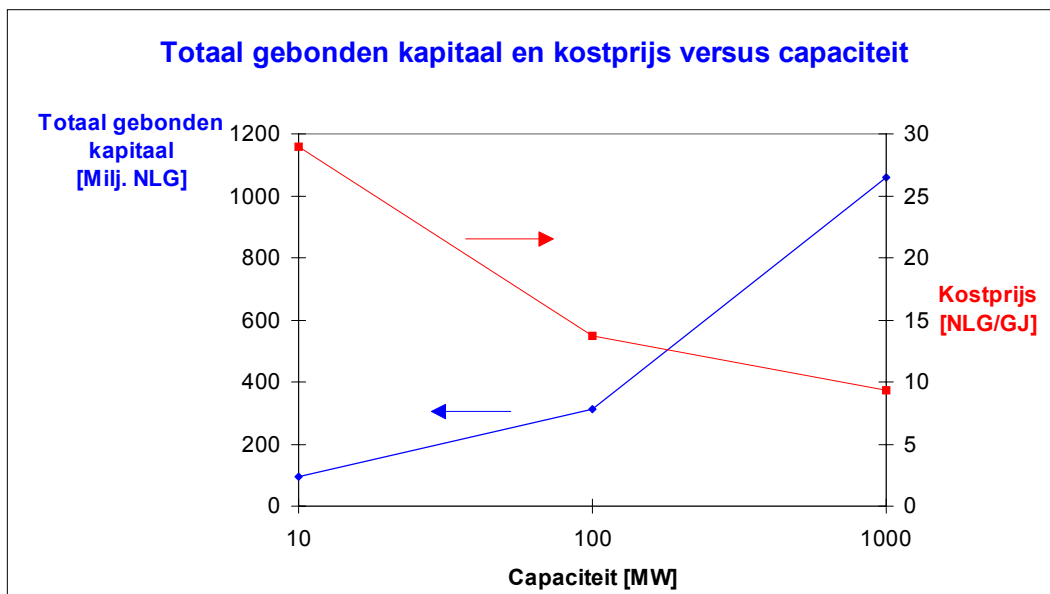
Tabel 10 Resultaten economische evaluatie voor base case en opschaling naar andere uitgekoppelde vermogens.

Parameter	10 MW Base Case	100 MW	1000 MW	[Eenheid]
Totale procesinvestering procesapparatuur	20.3	80.6	321	Milj. NLG
Totale procesinvestering leidingen	67.1	207	649	Milj. NLG
Totaal gebonden kapitaal	95.9	314	1058	Milj. NLG
Totale investering proces+ leidingen per kW _{thermisch,put}	9100	3000	1000	NLG/kW
Kosten elektriciteit	2.14	21.4	214	Milj.NLG/jaar
Totaal vaste+variabele kosten	5.01	28.9	238	Milj.NLG/jaar
Afschrijvingen	3.65	12.0	40.3	Milj.NLG/jaar
Kosten per GJ	29.0	13.7	9.3	NLG/GJ
Kosten per GJ per km	0.58	0.27	0.19	NLG/GJ km
Kosten per ton CO ₂ reductie (CH ₄ basis)	550	260	176	NLG/ton CO ₂

Figuren 15 en 16 tonen haalbare transportafstand en de diameter van de grootste leiding in het systeem, respectievelijk het totaal gebonden kapitaal, kostprijs warmte voor systeemgrootten van 10, 100 en 1000 MW. Doordat ook bij deze berekeningen uitgegaan is van een constante stroomsnelheid door de pijpen is de maximaal haalbare afstand voor 2 bar totale drukval (t.g.v. wrijvingseffecten) in de pijpen variabel. Een verdere optimalisatieslag zou de kostprijs daarom wellicht nog iets kunnen verlagen.



Figuur 15 Invloed systeemcapaciteit op leidingdiameter en totaal haalbare afstand.



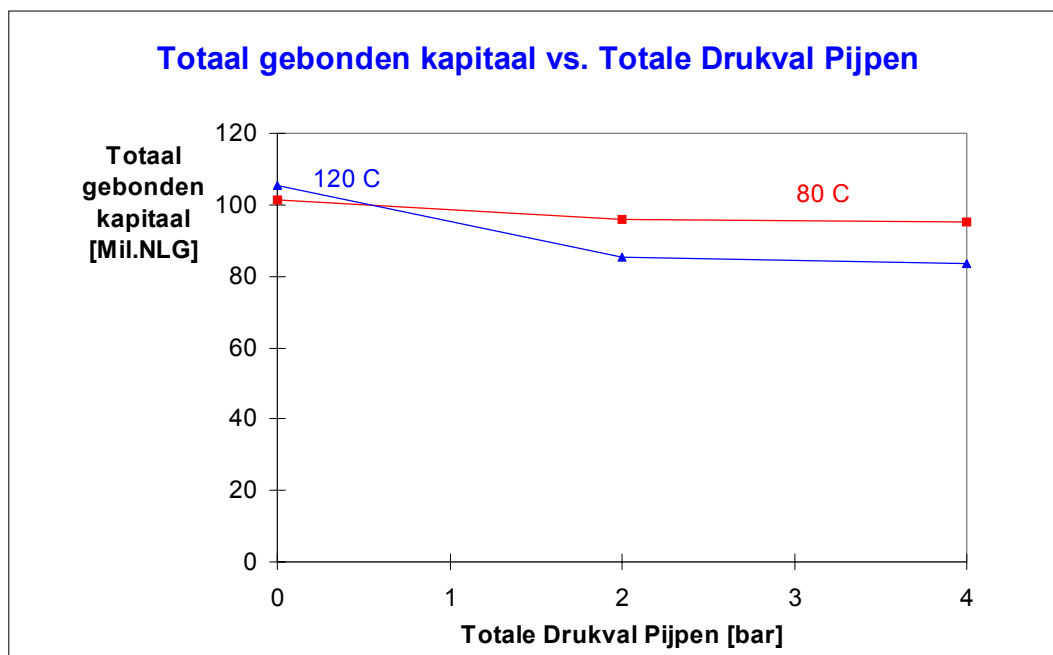
Figuur 16 Invloed systeemcapaciteit op totaal gebonden kapitaal, en kostprijs warmte.

Voor varianten op de base case met betrekking tot procescondities zijn de resultaten gegeven in Tabel 11.

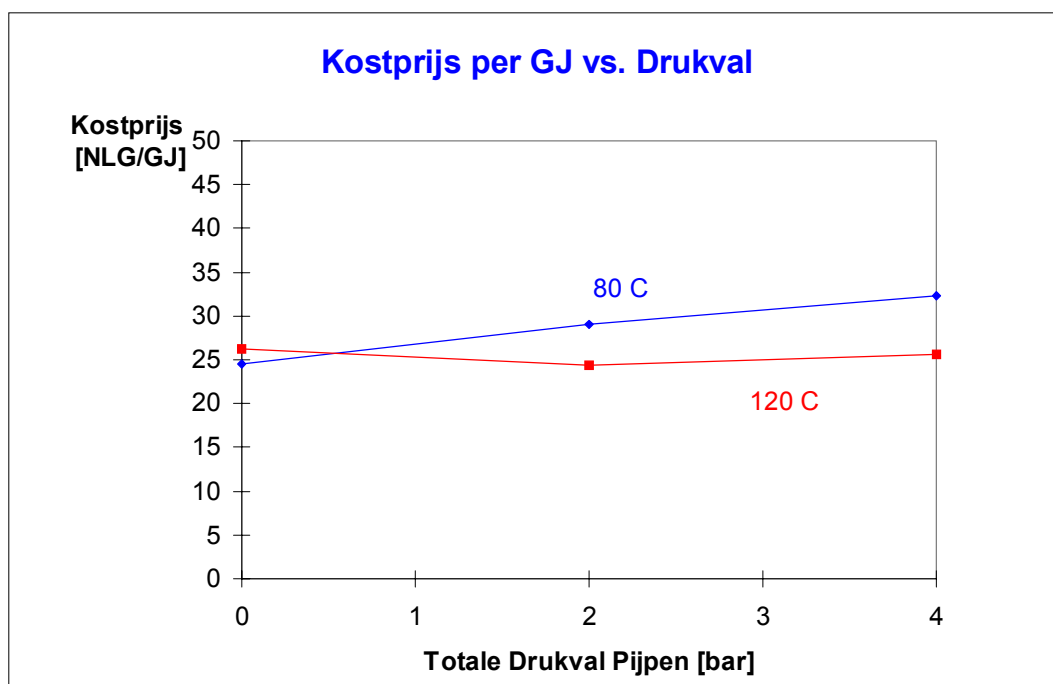
Tabel 11 Totaal gebonden kapitaal en kostprijs voor geselecteerde cases.

Totale drukval pijpen	Temperatuur warmte bron	Totale procesin- vestering		Totaal gebonden kapitaal	Kost prijs warmte	
		Proces- apparatuur	Leidingen			
bar	°C	Mil. NLG	Mil. NLG	Mil. NLG	NLG/GJ	
0	80	17.3	75.7	101.5	24.5	
2	80	20.3	67.5	95.9	29.0	Base Case
4	80	21.4	65.6	95.1	32.3	
0	120	29.6	66.8	96.4	26.2	
2	120	28.8	49.7	85.3	24.4	
4	120	28.6	47.9	83.6	25.7	

Het totaal gebonden kapitaal en kostprijs per GJ zijn weergegeven in Figuren 17 en 18. Uit de resultaten blijkt dat ten opzichte van de base case nog kostenbesparingen mogelijk zijn van ca. 15% mits de drukval verder gereduceerd wordt, of op hogere warmtebron-temperaturen wordt overgegaan. Het punt met nul bar drukval over de pijpen is fysisch echter niet mogelijk bij de aangenomen eindige gassnelheid.



Figuur 17 *Totaal gebonden kapitaal versus drukval voor geselecteerde cases.*



Figuur 18 *Kostprijs per GJ versus drukval voor geselecteerde cases.*

4.4.3 Vergelijking met referentieprocessen

De kosten per GJ kunnen vergeleken worden met concurrerende methoden van energie-opwekking. De benodigde warmte kan opgewekt worden door aardgas te verbranden, of door stoom te condenseren.

- De prijs van warmteproductie met aardgas is ca. 8.2 NLG/GJ (verbruik >1 miljoen m³/jaar, exclusief kosten fornuis) [DACE] (Prijs 1991);

- De prijs van warmteproductie met stoom is ca. 13 NLG/GJ. (Stoomprijs voor stoomopwekking zonder elektriciteitsproductie, exclusief kosten voor warmtewisselaar) [DACE] (Prijs 1991).

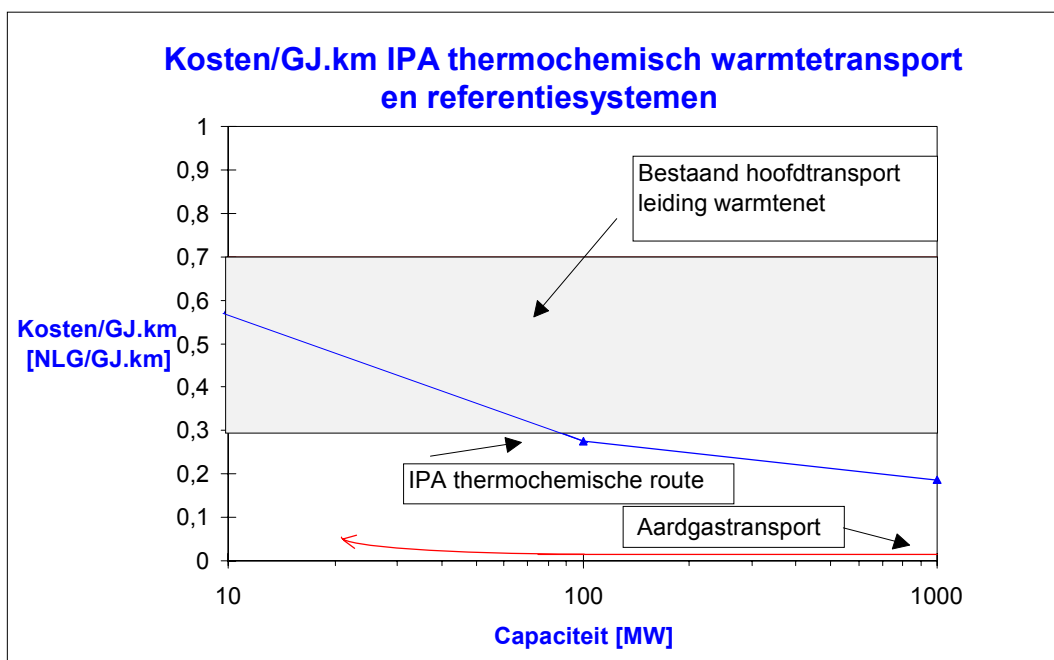
Beide kosten zijn aanzienlijk lager, meer dan een factor 2, dan de berekende prijzen voor IPA thermochemisch warmtetransport (29 NLG/GJ) bij 10 MW uitgekoppeld vermogen.

Bij ca. 100 MW uitgekoppeld vermogen is de kostprijs van warmte (13.9 NLG/GJ) ongeveer gelijk aan die van warmteproductie m.b.v. stoom. Vanaf deze grootte is het systeem (onder gedane aannamen) concurrerend. Bij 1000 MW output is de kostprijs (9.3 NLG/GJ) ook concurrerend met warmteproductie uit aardgas.

Door het transport van warmte wordt netto op de inzet van fossiele brandstoffen bespaard, en dus de CO₂ uitstoot gereduceerd. Omgerekend van NLG/GJ naar NLG/ton CO₂ reductie bedragen de kosten voor het 10 MW IPA warmtetransportsysteem: 550 NLG/ton CO₂ reductie. Indien thermochemisch warmtetransport ingezet wordt om CO₂ reductiedoelstelling te behalen moet deze concurreren met andere methoden van CO₂ uitstootreductie, o.a. CO₂ verwijdering bij centrales. Het 10MW thermochemisch warmtetransportsysteem is van dezelfde orde van kosten als de CO₂ reductie optie ‘windenergie op zee’ die als verbruikerskosten 510 NLG/ton CO₂ reductie heeft.

Voor CO₂ afvangst en opslag bij een bestaande STEG-eenheid worden de eindverbruikerskosten geraamd op gemiddeld ca. 200 NLG/ton CO₂ (kosten 2010) [ECN, 1998].

Het thermochemisch warmtetransport wordt concurrerend bij een capaciteit van 1000 MW output (kostprijs 176 NLG/ton CO₂ reductie).



Figuur 19 *Vergelijking specifieke kosten met referentiesystemen.*

Figuur 19 geeft een vergelijking van de gevonden waarden van de kosten per GJ per km getransporteerd van de IPA thermochemische route met waarden voor aardgastransport en een bestaand hoofdtransportleiding van een warmtenet (zie ook bijlage 7). De waarden mogen niet zonder meer vergeleken worden omdat de transportafstanden en capaciteiten verschillend zijn. De grafiek geeft echter wel een indruk van de grootteorde en van de verschillen.

4.5 Conclusies

- Voor transport van warmte over lange afstand is een thermochemisch warmtetransportsysteem ontworpen werkend met het reactiekoppel Isopropanol/Aceton+ Waterstof;
- Een technisch haalbaar systeem bestaat uit een destillatiekolom met reactor in de reboiler, een compressor, 4 ondergrondse leidingen, een reactor/warmtewisselaar en een aantal warmtewisselaars, koelers flashvaten en pompen;
- De belangrijkste ontwerpparameter is de drukval over de leidingen, de beste prestatie wordt altijd geleverd bij een zo klein mogelijke compressorpersdruk en warmteputtemperatuur;
- De performance parameter COP voor een realistische base case (80°C restwarmte in, 90°C warmte uit, 2 bar drukval over 50 km transportleidingen) bedraagt 5.1, wat inhoudt dat er 5.1 maal zo veel warmte nuttig beschikbaar komt dan er aan compressie-energie benodigd is;
- Het enthalpisch rendement bedraagt voor de base case 27%, hetgeen betekent dat 27% van de van de toegevoerde afvalwarmte nuttig uitgekoppeld wordt;
- Het enthalpisch rendement bij hogere warmtebrontemperaturen is lager (15-19%), maar kan mogelijk nog enigszins verhoogd worden door de kolom te vergroten;
- Het exergetisch rendement voor de base case bedraagt 30%;
- Voor een systeem met 10 MW uitgekoppeld vermogen, met 50 km transportafstand zonder grote kunstwerken is berekend (met gedane aannamen en vereenvoudigingen) dat voor de base case het totaal gebonden kapitaal bedraagt 95.9 milj. NLG, en de kostprijs van de geproduceerde warmte 29 NLG/GJ bedraagt. De berekende kostprijs is een factor 3.5 en 2.2 groter dan de kostprijs van warmteproductie met respectievelijk aardgas en stoom. Het proces is bij gestelde grootte daarom economisch niet rendabel;
- Als aangenomen wordt dat er geen beperkingen zijn in de grootte van procesapparatuur en als een ruwe schatting wordt genomen voor investeringskosten als functie van de grootte van een installatie, wordt het systeem bij een capaciteit vanaf ca. 100 MW uitgekoppeld vermogen concurrerend met andere warmteproductiemethoden en met conventioneel warmtetransport. De berekende maximale transportafstanden zijn groot (> 350 km), echter de leidingen krijgen voor de gasvormige reactant onpraktische afmetingen (diameter > 2 m).
- De transportleidingen vergen verreweg het grootste deel van de investeringen (ca. 70%). Aangezien het isopropanol systeem ook de mogelijkheid heeft om de restwarmte zonder of met korte transportleidingen op locatie op te waarderen met een grote temperatuurlift (80 > 200°C) biedt het wel goede economische perspectieven als chemische warmtepomp. Het exergetisch rendement stijgt dan tot ca. 53% (een gasgestookte stoomketel van 200°C heeft een exergetisch rendement van ca. 32%).
- Op basis van de CO₂ uitstootreductie wordt het thermochemisch warmtetransport concurrerend bij een capaciteit van 1000 MW output (kostprijs indicatief berekend op 176 NLG/ton CO₂ reductie).
- Het proces is geoptimaliseerd vanuit energetisch oogpunt, waarbij een aantal aannamen gedaan zijn. Verdere technische en economische optimalisatie is nog mogelijk, maar de onzekerheid in beoordeling is groot (>30%) daar de berekening gebaseerd is op een conceptuele niet gebouwde installatie.

4.6 Literatuur

- [1] AspenTech, *Aspen Plus™ User Guide for version 9.3*, July 1996.
- [2] DACE: WUBO, WEBCI, *Prijzenboekje, 15^{de} editie*, mei 1991.
- [3] Dijkstra, A.G.H., Langezaal Grondverzet B.V. Haaksbergen, *Persoonlijke communicatie*, 1998.
- [4] ECN Energieonderzoek Centrum Nederland, RIVM, *Optiedocument voor emissie-reductie van broeikasgassen, Inventarisatie in het kader van de uitvoeringsnota klimaatbeleid*, ECN-RIVM-98001, Oktober 1998.
- [5] Janssen, L.P.B.M., Warmoeskerken, M.M.C.G., *Transport Phenomena Data Companion*, Delftse Uitgevers Maatschappij, 2^{de} ed., 1991.
- [6] Riemer, P.W.F guest editor, *Proceedings the International Energy Agency Carbon Dioxide Disposal Symposium*, Pergamon Press, Oxford, 29-31 March 1993.
- [7] Roesler, R., Zittel, W, *Wasserstoff als energietrager: Wasserstofferzeugung, Wasserstoffeinsatz im Kraftwerksector, Wasserstoffspeicherung, transport- und verteilung, Wasserstoffverflüssiger, H₂/O₂ Dampferzeuger IKARUS*, 1989.
- [8] Smith, J.M., Stammers, E., Janssen, L.P.B.M., *Fysische Transportverschijnselen I*, Delftse Uitgevers Maatschappij, 6^{de} ed., 1991.
- [9] Werf, E. van der, *Technisch economische evaluatie van een chemisch warmtepompsysteem*, doctoraalverslag Universiteit Twente, juni 1997.
- [10] Woude, R.R. van der, ECN Energieonderzoek Centrum Nederland, *Persoonlijke Communicatie*, september 1998.

5. CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

Dit rapport beschrijft een perspectievenstudie van mogelijke thermochemische concepten voor warmtetransport en -opslag. Hierbij is een brede inventarisatie en evaluatie uitgevoerd van bestaande en mogelijke fysisch/chemische warmtetransport- en/of -opslag-concepten.

Van een geselecteerd thermochemisch transportconcept (isopropanol/aceton/waterstof) is een systeembeschrijving opgesteld en is het proces middels Aspen Plus flowsheeting gesimuleerd. Dit vormde de basis voor de technische en economische evaluatie.

Het blijkt dat absorptiesystemen en zoutoplossingen, of in het algemeen die systemen waar verdamping aan de warmte-inkoppelings- en condensatie aan de warmte-uitkoppelingskant een rol spelen, niet geschikt zijn voor toepassing in een lange afstand warmtetransport systeem, waardoor alleen de puur thermochemische systemen in aanmerking komen.

De geselecteerde opslag- en transportsystemen (vaste stof/damp, respectievelijk isopropanol/aceton/waterstof) scoren maximaal de helft van het te behalen aantal punten van de opgestelde criteriaset voor de thermochemische route. Dit is een mogelijke verklaring waarom dit soort systemen nog niet zijn doorgebroken.

Opslagsystemen voor thermische energie waarbij moeilijk condenseerbare gassen een rol spelen, zijn door de benodigde compressiearbeid en het grote opslagvolume niet zinvol.

De geselecteerde opslagsystemen zijn alle van het type vaste-stof/damp. Aan de bijbehorende concepten wordt door diverse onderzoekers gewerkt. R&D is vooral nodig voor het verbeteren van het massa- en warmtetransport en het optimaliseren van de verdamper. Hierbij dient te worden opgemerkt dat de verdampingswarmte van het water uit de omgeving dient te worden onttrokken, hetgeen het vermogen kan beperken.

Het wordt aanbevolen de ontwikkeling van de geselecteerde opslagsystemen te volgen en zomogelijk actief aan de benodigde R&D bij te dragen voor de drie hoogst scorende systemen. Gezien het feit dat het $\text{Na}_2\text{S} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ systeem verreweg de hoogste energiedichtheid wordt bereikt (4MJ/kg) ligt het voor de hand dit systeem als eerste verder te uit te werken.

Van de selecteerde thermochemische transportsystemen is, voor temperaturen tussen 80°C en 120°C, het systeem isopropanol/aceton/waterstof het meest geschikt. Van deze thermochemische reactie is een uitgebreide systeembeoordeling uitgevoerd. Hieruit blijkt het volgende:

- Een technisch haalbaar systeem bestaat uit een destillatiekolom met reactor in de reboiler, een compressor, 4 ondergrondse leidingen, een reactor/warmtewisselaar en een aantal warmtewisselaars, koelers flashvaten en pompen;
- De performance parameter COP voor een realistische base case (80°C restwarmte in, 90°C warmte uit, 2 bar drukval over 50 km transportleidingen) bedraagt 5.1, wat inhoudt dat er 5.1 maal zo veel warmte nuttig beschikbaar komt dan er aan compressie-energie benodigd is;
- Het enthalpisch rendement bedraagt voor de base case 27%, hetgeen betekent dat 27% van de van de toegevoerde afvalwarmte nuttig uitgekoppeld wordt. Het exergetisch rendement bedraagt 30%;
- Voor een systeem met 50 km transportafstand zonder grote kunstwerken is berekend (met gedane aannamen en vereenvoudigingen), dat het systeem bij een capaciteit van-

- af ca. 100 MW uitgekoppeld vermogen concurrerend wordt met andere warmteproductiemethoden en met conventioneel warmtetransport;
- De berekende maximale transportafstanden zijn groot (> 350 km voor meer dan 100MW), echter de leidingen krijgen voor de gasvormige reactant onpraktische afmetingen (diameter > 2 m).
 - De transportleidingen vergen verreweg het grootste deel van de investeringen (ca. 70%).
 - Aangezien het isopropanol systeem ook de mogelijkheid heeft om de restwarmte zonder of met korte transportleidingen op locatie op te waarderen met een grote temperatuurlift ($80 > 200^{\circ}\text{C}$) biedt het wel goede economische perspectieven als chemische warmtepomp. Het exergetisch rendement stijgt dan tot ca. 53% (voor een gasgestookte stoomketel is dit ca. 32%).
 - Op basis van de CO_2 uitstootreductie wordt het thermochemisch warmtetransport concurrerend bij een capaciteit van 1000 MW output (kostprijs indicatief berekend op 176 NLG/ton CO_2 reductie).
 - Het proces is geoptimaliseerd vanuit energetisch oogpunt, waarbij een aantal aannamen gedaan zijn. Verdere technische en economische optimalisatie is nog mogelijk, maar de onzekerheid in de beoordeling is groot ($> 30\%$) daar het op basis van een eerste nog niet gebouwde installatie wordt uitgevoerd.

De resultaten van deze technische en economische systeembeoordeling geven aan dat dit thermochemisch transportsysteem op basis van de huidige inzichten onvoldoende voordelen biedt ten opzichte van conventioneel warmtetransport om de kostbare technische ontwikkelingen die nog nodig zijn te kunnen verantwoorden.

Een systematische studie naar alternatieve thermochemische reacties voor transport en opslag heeft nog een vijftal kandidaten opgeleverd die functioneren in de vloeibare fase. Omdat er veel gegevens ontbreken is er nog een aanzienlijke researchinspanning nodig om de systemen goed op hun merites te beoordelen. Het is daardoor niet te verwachten dat er op korte termijn (< 5 jaar) een systeem voor warmtetransport of -opslag mee ontwikkeld zou kunnen worden.

Op belangrijke punten scoren deze op vloeistofreacties gebaseerde systemen echter aanzienlijk beter dan het behandelde isopropanol systeem:

Voor transport:

- minder transportleidingen doordat de stoffen waarschijnlijk gemengd getransporteerd kunnen worden;
- goedkopere transportleidingen doordat er alleen vloeistoffen verpompt worden die een veel kleinere diameter leiding nodig hebben;
- minder compressiearbeid voor transport en dus een hogere COP.

en in het geval van opslag:

- geen gasvormige componenten zodat er compact opgeslagen kan worden en er geen compressiearbeid nodig is.

Het verdient dan ook aanbeveling de ontbrekende kennis middels R&D boven tafel te krijgen, om de belangrijkste voordelen van de thermochemische route (onbeperkte opslagtijd, verliesarm transport) goed te kunnen afwegen.

BIJLAGE 1 KENTALLEN EN WAARDERING VAN WARMTETRANSPORT EN OPSLAG- SYSTEMEN

Van de in dit rapport beschreven systemen zijn in tabel B1 en B3 enige belangrijke fysisch-chemische kentallen van thermochemische systemen voor respectievelijke transport en opslag weergegeven.

In deze tabel is:

λ	= warmtegeleidingscoëfficient
ρ_E	= energiedichtheid
ΔH_r	= reactie-enthalpie
- -	= slecht
-	= matig
+/-	= redelijk
+	= goed
T_{stol}	= stol/bevriezings temperatuur
T_{exo}	= temperatuur waarbij warmte vrijkomt
T_{endo}	= temperatuur van de warmte die nodig is om het systeem te regenereren

Tevens wordt de aanname gedaan dat de reactanten volledig worden omgezet. Dit heeft tot gevolg dat de genoemde energiedichtheden de theoretisch maximale energiedichtheden zijn. In de praktijk zullen deze lager zijn ten gevolge van lagere conversies en materialen/stoffen die nodig zijn ter verbetering van de massa en warmte-overdracht. Hierbij kan men bijvoorbeeld denken aan een zout gesuspenderd in een Dowtherm.

In tabel B2 en B4 worden respectievelijk de thermochemische warmtetransport- en warmteopslagsystemen die in dit rapport staan beschreven geëvalueerd op basis van de grootheden zoals vermeld in respectievelijk tabel B1 en B3.

Tabel B1 Fysisch-chemische tentallen thermochemische warmtetransportsystemen.

Nr.	Systeem	T _{max} (°C)	T _{min} (°C)	dm ₃ (bar)	ΔH _r (kJ/mol)	P _u (kJ/kg)	ΔH ² (kJ/kg)	C _p (kJ/kg.K)	ΔH _r /C _p (K)	ρ _u ³ (MJ/m ³)	λ ⁴ (W/m.K)	reactie kinetiek	selectiviteit	Conversie	T _{stroom}	T _{stroom} (°C)
1	isopropanol / acetone + waterstof	80	80-200	1-1,5	55	916	900,0	2,6	352	719	0,162	?	-/+	10%		-128/-95
2	tert-butanol / isobutanol + water	80	100	1	56	755	756,0			589		endo-/exo	-/+			25 tert-butanol
3	syngas / methanol	200	150	50-100	91	2843	2808,0	2,5	1137	2251	0,202	?	-/+	50%		-98 methanol
4	ethanol / acetaldehyde	300	250	1	71	1543	1540,8	2,40	642	1217	0,167		-/+			-117 ethanol
5	waterstof															
6	ethylsulfaat/ethyleen+	90	90	35	90,6	919	900,0	1,38	665	796	0,33	+	-	75%		
7	zwavelzuur															
8	methylethylhexaan / tolieen+ waterstof	200	350	0,08-20	204	2077	2052,0	1,87	1110	1598						-127/-95
9	cyclohexaan / benzeen+	200	350	1-20	206	2447	2448,0	1,85	1332	1904						7 cyclohex.
10	waterstof															
11	H ₂ O + CO ₂ / NaHCO ₃	130	80	?	50	297	283,0			641						
12	H ₂ O + CO ₂ / K ₂ CO ₃	165	100	?	54	270	270,0			585						
13	CO ₂ + H ₂ O + cholineamine	150	120	?	71,2	383	376,0									
14	carbamate / CO ₂ +NH ₃	105	105	3,2-13	136,5	1743	1728,0	1,68	1037			+				
15	Dowtherm															
16	CaCl ₂ .8NH ₃ / CaCl ₂ .4NH ₃	90	90	15	46 kJ/mol NH ₃	1028	1008,0	1,045	983		0,24	+	?	?	?	
17	Dowtherm															
18	ZnCl ₂ .6NH ₃ / ZnCl ₂ .2NH ₃	120	120	3,3	48,5 kJ/mol NH ₃	569	576,0	0,88	646		0,01	+	?	?	?	
19	Dowtherm															
20	MgO / Mg(OH) ₂ slurry	150	230	1	79,9	1960	1944,0			7000	0,24	+	100%	50%		-5
21	H ₂ SO ₄ / H ₂ O															
22	SO ₂ Cl ₂ / SO ₂ +Cl ₂	170	170	4	64	474	468,0			790		+	+	90%		-54

¹ betrokken op *² bij 100% conversie³ theoretisch energie-opslagcapaciteit⁴ geschat

Tabel B2 Evaluatie thermochemische warmtetransportsystemen.

№	Criterium	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	druk	1	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0	0	1	1	0	1
6	temperatuur	1	1	0	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	0	0	1
3	reactie-enthalpie [kJ/mol]	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	1
2	verhouding reactie-enthalpie/ soortelijke warmte	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	-1	0
2	soortelijke volumetrische energie-opslag dichtheid [MJ/m ³]	1	0	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	1	0	1
2	soortelijke gravimetrische energie-opslag dichtheid [MJ/kg]	1	0	0	1	1	1	1	-1	-1	-1	0	0	0	1	0	0
2	conversie	0	0	-1	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	1	1
3	selectiviteit	0	1	-1	-1	-1	0	0	1	1	1	0	0	1	1	1	1
3	reactiekinetiek	0	0	0	0	1	1	1	-1	-1	-1	0	0	0	0	1	1
2	temperatuurhysterese	1	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
2	veiligheid en milieu	0	0	0	0	-1	0	-1	0	0	0	0	-1	-1	0	0	-1
2	mechanische en chemische stabiliteit van het stoffenpaar	1	-1	-1	0	-1	0	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0	0	0
2	massa-overdracht	0	-1	0	1	0	0	0	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0
2	warmte-overdracht	0	-1	0	0	0	0	0	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0	0	0
2	kosten per eenheid energie [Hf/kJ]	0	0	-1	0	0	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
2	complexiteit/groote installatie	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
1	realisatietermijn	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
39	Totaal	15	4	-6	2	-1	2	-2	-3	-3	1	1	-2	-1	4	1	13

Nr.	Systeem	T _{max} (°C)	T _{min} (°C)	druk (bar)	ΔH (kJ/mol)	n _D (D _B) _{20°C}	n _D (D _B) _{20°C}	ΔH _f (kJ/mol)	P _v (mmHg)	ρ _l (g/ml, 20°C)	refractie index	electrisch gevoelens	viscositeit	T _{boil} (°C)
1	isopropanol / acetone + waterstof	80	80-200	1-1,5	55	916	755	900,0	719	0,162	-	-/+	10%	-126/-95
2	tert-butanol / iso-octeen + water	80	100	1	56	755	755	756,0	589		enlo-/exo	+/-		25 tert-butanol
3	synthes / methanol	200	150	50-100	91	2843	2843	2808,0	2251	0,202	?	-/+	50%	-98 methanol
4	ethanol / acetaldehyde + waterstof	300	250	1	71	1543	1543	1540,8	1217	0,167		-/+		-117 ethanol
5	ethylsulfaaldehydyleern+ zwavelzuur	90	90	35	90,6	919	919	900,0	796	0,33	+	-	75%	
6	methylcyclohexaan / toluene + waterstof	200	350	0,08-20	204	2077	2077	~2052,0	1598					-127/-95
7	cyclohexaan / benzene + waterstof	200	350	1-20	206	2447	2447	2448,0	1904	1,85	1352			7 cyclohexaan
8	H ₂ O / CO ₂ / NaHCO ₃	130	80	?	50	297	297	* 288,0	641					
9	H ₂ O / CO ₂ / KHCO ₃	165	100	?	54	270	270	270,0	585					
10	CO ₂ /H ₂ O/ ethanolamine	150	120	?	71,2	583	583	576,0						
11	carbamaat / CO ₂ +NH ₃	105	105	3,2-13	136,5	1743	1743	1728,0	1037	1,68	+			
12	CuCl ₂ .8NH ₃ / CuCl ₂ .4NH ₃	90	90	1,5	46 kJ/mol NH ₃	1028	1028	1008,0	983	1,045	+	?	?	
13	ZnCl ₂ .NH ₃ / ZnCl ₂ .2NH ₃	120	120	3,3	48,5 kJ/mol NH ₃	569	569	576,0	646	0,88	+	?	?	
14	N ₂ O ₄ / NO ₂	100	80	<1	23,8	397	397	396,0	496	1,99	±	+	30%	+
15	MgO/Mg(OH) ₂ slurry	150	250	1	79,9	1960	1960	1944,0	7000		±	100%	50%	-5

¹ betrokken op *² bij 100% conversie

theoretisch energie-opslagcapaciteit

⁴ geschätzt

⁵ hetzij met een Dowtherm hetzij met IMPEX

Nr.	Systeem	T _{acties} (°C)	T _{acties} (°C)	druk (bar)	ΔH _c (kJ/mol) H ₂	ρ _c (kg/m ³)	ΔH _c ² (kJ/kg)	C _p (kJ/kg.K)	ΔH _c /C _p (K)	ρ _g ³ (mol/m ³)	λ ⁴ (W/m.K)	reactie kinetiek	selectiviteit	T _{optimaal}
16	Hystorav ¹			0,68-8,4	33,4 kJ/mol	217	216,0	1,60	130	325,5				
17	MgCl ₂ ·2H ₂ O / H ₂ O (6-2)	140	95	0-1 bar	255	1945	1944,0			3695				-
18	CaCl ₂ /CaCl ₂ ·CH ₃ OH (2-0)	140	60	35 mbar / 1 bar	104	1056	1044,0							
19	Na ₂ S ² / H ₂ O (5-0,5) ²	90	80	0-1 bar	312,7	4000	3996,0	1,05	3773	6400	0,1			+
20	MgH ₂ /H ₂	250	250	1	75	3000	3240,0	1,01	2953	5220	0,87			?
21	CaBr ₂ /H ₂ O	150	150		?	205,6	205,2							?
22	CaCl ₂ ·6H ₂ O / H ₂ O (6-1)	120	60 ⁶	200mbar	277	2148	2124,0	2,09 (1)		3560 ⁶				-
23	zeoliet 13X ³ / H ₂ O	130	100	0-1 bar	75 ⁵	668	648,0	0,92	726	468				-
24	silicaneel ⁴ / H ₂ O	110	90	0-1 bar	46 ¹²	765	736,0	0,88	869	513				+
25	alumina ⁴ / H ₂ O	110	90	0-1 bar	44 ¹²	553	540,0	1,0	553	493				+
26	zeoliet ⁴ / H ₂ O	110	90	0-1 bar	43 ¹²	240	252,0	?		120				-
27	silica gel (geïmpreg. CaCl ₂) / H ₂ O	110	90	0-1 bar	?	587	576,0	?		523				-
28	actieve kool (geïmpreg. CaCl ₂) / H ₂ O	110	90	0-1 bar	41,8	900	900,0	1,09	825	416				-
29	NH ₃ /H ₂ O	120	100	8,5-25	30	270	273,6	4,62	58,4	260		n.v.t.	n.v.t.	-
30	Nat ⁵ /NH ₃	70	70	1-5	30	540	540,0			880				-
31	acetaldehyde/paraldehyde ⁶	100	100	0,5	133,5	1009	1008,0			1009		+	+	+

¹ betrokken op *² bij 100% conversie³ theoretische energie opslagcapaciteit⁴ geschat⁵ systeem is gelimiteerd tot een vermogen van 500 kW⁶ per mol H₂O

Tabel B4 *Evaluatie van thermochemische warmteopslag systemen.*

w.f.	Criteria	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	druk	1	1	-1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
6	temperatuur	1	1	0	-1	-1	-1	-1	1	1	0	1	1	1	1	0
3	reactie-enthalpie [kJ/mol]	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	-1	1
2	verhouding reactie-enthalpie/ soortelijke warmte	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	-1	0
2	soortelijke volumetrisches energie- opslag dichtheid [MJ/m ³]	1	0	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	1
2	soortelijke gravimetrische energie- opslag dichtheid [MJ/kg]	1	0	0	1	1	1	1	-1	-1	-1	0	0	0	-1	1
2	conversie	0	0	-1	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0	1	0
3	selectiviteit	0	1	-1	-1	-1	0	0	1	1	1	1	0	0	1	1
3	reactiekinetiek	0	0	0	0	1	1	1	-1	-1	-1	1	0	0	1	0
2	temperatuurhysterese	1	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
2	veiligheid en milieu	0	0	0	0	-1	0	-1	0	0	0	0	-1	-1	-1	0
2	mechanische en chemische stabili- teit van het stoffenpaar	1	0	0	0	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	0
2	massa-overdracht	0	-1	0	1	0	0	0	-1	-1	0	0	0	0	1	-1
2	warmte-overdracht	0	-1	0	0	0	0	0	-1	-1	0	0	0	0	-1	0
2	kosten per eenheid energie [Hfl/kJ]	0	0	-1	0	0	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
2	complexiteit/grootte installatie	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
1	realisatietermijn	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
39	Totaal	15	10	-4	2	0	3	1	0	0	-2	10	2	3	0	3

w.f.	Criteria	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
1	druk	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	-1	1	1
6	temperatuur	0	1	1	1	-1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	0	1
3	reactie-enthalpie [kJ/mol]	0	1	1	1	1	-1	1	1	0	0	0	1	1	-1	0	1
2	verhouding reactie-enthalpie/ soortelijke warmte	-1	1	1	1	1	-1	1	1	1	1	1	1	1	-1	0	0
2	soortelijke volumetrisches energie- opslag dichtheid [MJ/m ³]	0	1	1	1	1	0	1	1	1	1	0	1	1	-1	1	1
2	soortelijke gravimetrische energie- opslag dichtheid [MJ/kg]	0	1	1	1	1	-1	1	1	1	1	1	1	1	-1	1	1
2	conversie	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
3	selectiviteit	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
3	reactiekinetiek	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
2	temperatuurhysterese	1	-1	-1	1	0	1	-1	-1	0	0	-1	0	-1	0	-1	1
2	veiligheid en milieu	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	0	0	0	1
2	mechanische en chemische stabili- teit van het stoffenpaar	0	-1	0	-1	-1	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	1
2	massa-overdracht	-1	-1	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	0	0
2	warmte-overdracht	0	-1	-1	0	0	0	0	0	-1	-1	-1	0	1	1	0	0
2	kosten per eenheid energie [Hfl/kJ]	-1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	complexiteit/grootte installatie	-1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	-1
1	realisatietermijn	-1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	-1
39	Totaal	1	8	10	20	2	-4	16	0	13	13	9	22	20	0	0	21

BIJLAGE 2 SAMENVATTING GERAADPLEEGDE LITERATUUR

B2.1 Inleiding

Thermische energieopslag biedt de mogelijkheid om energie beschikbaar te hebben op het moment dat er vraag naar energie is.

De traditionele wijze van warmteopslag vindt plaats in de vorm van warm water en is onderhevig aan verlies van voelbare warmte als functie van de tijd waardoor de opslag-tijd beperkt is. Een andere wijze van warmteopslag is in de vorm van fase transformatie materialen. Bij fase transformatie materialen wordt gebruik gemaakt van de latente warmte van een fase-overgang. Ook deze vorm van warmteopslag dient geïsoleerd te worden uitgevoerd. Restwarmte kan ook in de bodem worden opgeslagen. Het nadeel van warmteopslag met een temperatuur van bijvoorbeeld 90°C is dat het chemisch evenwicht van het grondwater door de temperatuurverhoging wordt verstoord waardoor kalkneerslag, gevolgd door putverstopping kan optreden [Mourik 1995].

Restwarmteopslag in de vorm van een chemische reactie (thermochemische warmteopslag) kunnen de bovengenoemde problemen worden vermeden. Een verschil van warmteopslag met warmtetransport/warmtetransformatie systemen is deze batchgewijs worden bedreven. De voordelen van thermochemisch warmteopslag t.o.v. andere thermische energieopslag systemen zijn:

- grote warmteopslag capaciteit;
- warmteopslag vindt plaats bij omgevingstemperatuur;
- warmteopslag kan plaats vinden gedurende een onbepaalde tijd zonder dat er een verlies aan warmte optreedt.

In de navolgende beschouwing worden de systemen beschreven die geschikt zijn voor thermochemische warmteopslag bij een laag temperatuurniveau (80-200°C).

B2.2 Keuzecriteria

Algemene criteria die ten grondslag liggen aan de keuze van een stoffenpaar en die voor een technisch/ economisch haalbare exploitatie van een thermochemisch systeem gelden zijn:

1. de hoeveelheid geabsorbeerde warmte of bij de reactie vrijkomende energie (reactie enthalpie) moet zo groot mogelijk zijn. Hierdoor wordt het te verpompen massadebiet minimaal gehouden. Dit houdt de kosten van pijpleidingen en exploitatiekosten zoals pompvermogen zo laag mogelijk;
2. de conversie moet zo hoog mogelijk zijn;
3. de selectiviteit dient zo hoog mogelijk zijn (vorming van zo weinig mogelijk nevenproducten);
4. kinetiek van de reactie moet voldoende hoog zijn (vermogen);
de temperatuur waarbij de endotherme reactie plaatsvindt dient overeen te komen met de temperatuur van de warmtebron (toepasbare temperatuurniveau van de reactie);
de chemische stoffen dienen dusdanige eigenschappen bezitten dat voor het systeem geen extreme milieu- en veiligheidseisen vereist zijn.;

hoge verhouding reactie-enthalpie t.o.v. voelbare warmte (dus Cp-waarde dient zo klein mogelijk te zijn);
energie-opslag per eenheid volume (energiedichtheid) zo groot mogelijk;
kosten per eenheid energie bijvoorbeeld Hfl/kJ (waarbij de kosten zijn opgebouwd uit systeemkosten (incl. chemicaliën) + operationele kosten).

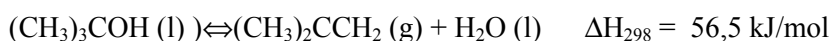
B2.3 Organische systemen

Reacties die in aanmerking komen voor het thermochemisch concept zijn reversibele reacties die gemanipuleerd kunnen worden door middel van temperatuur en druk. Het principe van warmte-opslag d.m.v. een organisch stoffenpaar is gebaseerd op het ontleden van een organische stof AB in de stoffen A en B. Wanneer warmte nodig is reageren de stoffen A en B exotherm tot stof AB.

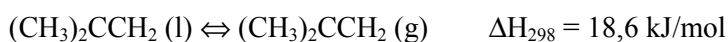
B2.3.1 Systeem tert-butanol/isobuteen/water

Het systeem tert-butanol/isobuteen/water is onderzocht als chemische warmtepomp en als chemisch warmtetransport systeem [Kato,1996].

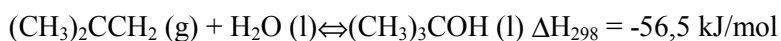
De endotherme reactie vindt plaats in de vloeibare fase en is als volgt:



Het bij de endotherme reactie ontstane isobuteen verdampt (kookpunt -7 °C bij 1 bar):



De exotherme reactie vindt eveneens plaats in de vloeibare fase en is als volgt:



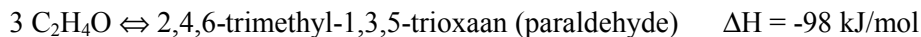
Als chemische warmte pomp is het systeem in staat om warmte te transformeren van 50°C naar 90 °C en van 60°C naar 110°C met COP's van respectievelijk 7,8 en 8,3. Uit het onderzoek van Kato et al. [1996] blijkt dat de endotherme reactiesnelheid afhankelijk is van de temperatuur en de waterconcentratie en dat de druk waarbij de dehydratatie plaatsvindt een nauwelijks waartenemen invloed heeft. Tert-butyl-alcohol stolt bij 25,4 °C. De stollingswarmte bedraagt 6,76 kJ/mol.

B2.4 Conclusies

- Wanneer het water bij de dehydratatie van tert-butanol wordt onttrokken dan zal de reactiesnelheid verbeteren en de conversie hoger worden.
- Het temperatuurniveau is voor een lage temperatuur thermochemisch warmteopslag systeem interessant.
- Onderzoek zal zich moeten richten op een betere katalysator voor de endotherme reactie.
- Het feit dat isobuteen gasvormig is betekent dat grote opslag volumina nodig zijn, of dat opslag onder druk moet plaatsvinden.

B2.4.1 Systeem paraldehyde/acetaldehyde

Dit systeem wordt onderzocht door Kanzawa *et al.* van het Tokyo Institute of Technology te Japan en is ook toepasbaar voor chemische warmteopslag en -transformatie. De reversibele reacties van dit systeem zijn: depolymerisatie van paraldehyde en de polymerisatie van acetaldehyde.



Volgens Ullmann ligt het evenwicht bij $T = 15^\circ\text{C}$ bij 94,3 % paraldehyde. In een continue productie van paraldehyde uit acetaldehyde bij $T = 40\text{-}50^\circ\text{C}$ wordt een conversie $> 90\%$ behaald. De depolymerisatiereactie is een eerste orde reactie (d.w.z. de reactiesnelheid is evenredig met de concentratie van de reactant).

Vloeibaar paraldehyde wordt m.b.v. een katalysator gedepolymeriseerd in een endotherme reactor bij lage temperatuur en druk tot gasvormig acetaldehyde. Het gasvormige acetaldehyde wordt gecomprimeerd en verpompt naar de exotherme reactor, waar het over een zure katalysator gepolymeriseerd wordt tot vloeibaar paraldehyde (2,4,6-trimethyl-1,3,5-trioxacyclohexaan). De depolymerisatie reactie is selectief. Bij de polymerisatie van acetaldehyde kan naast paraldehyde ook metaldehyde (2,4,6,8-tetramethyl-1,3,5,7-tetraoxacyclooctaan) gevormd worden.

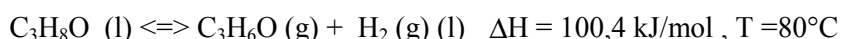
De scheiding van paraldehyde van acetaldehyde is eenvoudig vanwege de grote verschillen in kookpunt (paraldehyde 128°C en acetaldehyde $20,8^\circ\text{C}$).

Uit de experimenten van Busfield *et al.* [1973] blijkt dat wanneer als katalysator BF_3 (boortrifluoride) wordt toegepast de vorming van acetaldehyde uit paraldehyde snel plaats vindt.

B2.4.2 Systeem isopropanol/aceton/waterstof

De endotherme katalytische dehydrogenering van isopropanol tot aceton en waterstof is een reactie die veel wordt onderzocht in relatie tot de chemische warmtepomp. Uit de literatuur blijkt dat dit systeem met name onderzocht wordt door de Science University of Tokyo en de JGC Corporation te Japan.

De optredende reacties zijn:



Het opslaan van waterstof zal vanwege het grote benodigde volume een knelpunt zijn.

B2.4.3 Systeem diethylsulfaat/ethyleen/zwavelzuur

Door Rigopoulos *et al.* [1979] van University of Patras wordt het lage temperatuur thermochemisch systeem diethylsulfaat/ethyleen en zwavelzuur voorgesteld:



Als nadeel van dit systeem wordt genoemd dat een klein percentage (hoeveel is onbekend) van de reactanten reageert tot bijproducten, wat te verklaren is uit de hoge reactiviteit van het onverzadigd etheen. Van dit systeem zijn geen andere publicaties bekend.

B2.4.4 Hoge temperatuur systemen

In het temperatuur bereik boven 200 °C zijn nog de volgende systemen in de literatuur bekend.

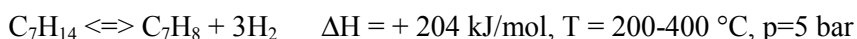
Systeem cyclohexaan/benzeen/waterstof

- Hydrogenering van benzeen /dehydrogenering van cyclohexaan:
(General Electric, 1979, Cacciola *et al.*, 1984, Nakabayashi, Yamashita en Saito, 1993, Cacciola, 1993)



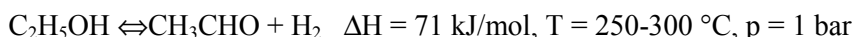
Systeem methylocyclohexaan/tolueen/waterstof

- Hydrogenering van tolueen/dehydrogenering van methylocyclohexaan:
(Ali *et al.*, 1995, Baiker *et al.*, 1995, Aristov *et al.*, 1993)



Systeem ethanol/acetaldehyde/waterstof

- Hydrogenering acetaldehyde/dehydrogenering ethanol
(Wakao¹ *et al.*, 1988)



Systeem Methanol/CO+H₂

- synthese van methanol uit syngas en vice versa.
 $\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CO} + 2\text{H}_2 \quad \Delta H = 91 \text{ kJ/mol}, T = 150\text{-}250 \text{ }^\circ\text{C}, p = 80\text{-}90 \text{ bar}$

Deze systemen zijn voor deze studie niet interessant gezien het temperatuur niveau.

B2.5 Anorganische systemen

Voor anorganische systemen gelden in aanvulling op de genoemde criteria in de vorige paragraaf nog de volgende:

- voldoende hoge mechanische en chemische stabiliteit van het stoffenpaar;
- weinig tot geen temperatuur-hysteresis in het adsorptie/desorptie proces (“temperatuur verlies”);
- goede warmte- en stofoverdracht;
- systeem dient een adequate cycleerbaarheid te hebben;

B2.5.1 Metaalhydriden

Waterstof kan in het kristalrooster van een metaal cq legering penetreren. Bij de absorptie van waterstof in het kristalrooster (hydrogenering) komt warmte vrij. Bij de desorptie

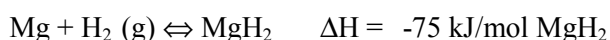
¹ Inmiddels werkzaam bij de Kanto Gakuin University

van waterstof verlaat waterstof het kristalrooster (dehydrogenering). Hiervoor moet warmte aan het metaal/legering worden toegevoerd.

In het algemeen zijn metaalhydriden veelbelovend voor energie-opslag doordat ze een hoge energiedichtheid hebben, energie-efficiënt zijn en een groot temperatuurgebied bestrijken. Uit de diverse laboratoriumexperimenten blijkt dat voor een goede werking van de metaalhydridesystemen, het essentieel is om de warmte- en stofoverdrachts aspecten van de hydriden te verbeteren. De meest gebruikte en bestudeerde hydriden voor waterstofopslag m.n. in relatie tot batterij toepassingen zijn LaNi_5 en FeTi en hieraan verwante hydriden. (zie ook tabel 1)

Systeem $\text{MgH}_2\text{-Mg}$

Door Bogdanovic *et al.* [1995] van het Max Planck Institut für Kohlenforschung te München, is onderzoek gedaan naar het chemisch warmteopslag systeem $\text{MgH}_2\text{-Mg}$. Het magnesium poeder bevat 1-2 massa% nikkel als katalysator voor de hydrogenatie/dehydrogenerings reactie. Het magnesiumpoeder wordt met behulp van waterstofgas omgezet in magnesiumhydride. Deze reactie is drukafhankelijk.



Dit komt overeen met 0,9 kWh (3MJ) per kg Mg. Het $\text{MgH}_2\text{-Mg}$ systeem werkt in het temperatuurgebied van 280-500°C. Het voordeel van dit systeem is de hoge energiedichtheid. Andere voordelen van magnesium is de beschikbaarheid en diens gevolg de lage kosten van magnesium.

Door het regelen van de waterstofdruk kan de gewenste temperatuur verkregen worden. Met iedere van te voren ingestelde waterstofdruk correspondeert een evenwichtstemperatuur.

Magnesiumhydride bezit de volgende eigenschappen:

- reversibele waterstofinhoud van 6-6,5 gewichtsprocent;
- relatief langdurige stabiliteit (uitgebreid getest 1800 cycli);
- goede warmtegeleiding van het vaste MgH_2 opslagmateriaal gedurende de hydrogenatie/dehydrogenering.

Dit systeem is ontwikkeld op laboratoriumschaal als chemisch warmte opslag systeem met een maximum productievermogen van 4kW. Een ander toepassing van het $\text{MgH}_2\text{-Mg}$ systeem is de opslag van hoge temperatuur zonne-energie bij het gebruik van een kleine stirling motor. Deze is in 1995 op pilotschaal gebouwd met financiële steun van het BMFT.

Tabel B5 *Energie-opslag gegevens van enkele metaalhydriden (Bogdanovic et al., 1990).*

Systeem	H ₂ (m%)	H ₂ dissociatie druk/T	ΔH (kJ/mol H ₂)	warmte opslag capaciteit (kJ/kg)	Aanvullende literatuur
$\text{FeTiH}_{1,93}/\text{FeTi}$	1,8	3,5 bar/20°C	28	300	Singh <i>et al.</i> [1997] Argabright [1983], Gopal en Murthy[1995] Bowman <i>et al.</i> [1994]
$\text{LaNi}_5\text{H}_6/\text{LaNi}_5$	1,4	2 bar/20°C	32	200	
$\text{Mg}_2\text{NiH}_4/\text{Mg}_2\text{Ni}$	3,8	1 bar/245°C	65	1260	
MgH_2/Mg	7,6	1 bar/284°C	75	3079	

Hysorb

Dit systeem bestaat uit een vloeibaar metaalcomplex ($\text{O}^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{FeH(H}_2\text{)(P(CH}_3\text{))}_3$) en waarbij als koudemiddel H_2 gas gebruikt wordt [Feldman *et al.*, 1998]. Het organometaal is in staat om 1,3 massa% waterstof te absorberen. Dit is evenveel als de betere metaalhydrides. De absorptie van 1 mol H_2 gaat gepaard met een enthalpie-effect van 33,4 kJ/mol H_2 .

Het voordeel van dit systeem is dat het een vloeibaar metaal is waardoor het te verpompen is. Tevens is de warmte-overdracht van dit vloeibaar organometaal goed. Volgens de auteurs is het organometaalcomplex niet toxisch en niet schadelijk voor het milieu. De synthese van het organometaal is waarschijnlijk wel schadelijk voor het milieu.

Gegevens metaalcomplex:

$$\begin{aligned}c_p &= 1,6 \text{ kJ/kg.K} \\ \rho &= 1500 \text{ kg/m}^3 \\ \text{molmassa} &199,8 \text{ g/mol}\end{aligned}$$

Volgens de auteurs is de verhouding $\Delta H/C_p = 10$ tot 15 keer groter dan amoniak/water stoffenpaar. Wanneer 1 mol metaalcomplex 1,3 m% waterstof kan absorberen betekent dit dat 1,29 mol waterstof geabsorbeert wordt per mol metaalcomplex. Dit betekent dat de ΔH 43,3 kJ/mol metaalcomplex is. De verhouding $\Delta H/c_p$ van dit systeem wordt daarmee 130 K^{-1} . Dit is in vergelijking met thermochemische systemen een factor 10 tot 20 slechter.

Het Hysorb systeem wordt ontwikkeld voor toepassing als koelmachine. Voor deze toepassing is het waterstofgas als koudemiddel minder geschikt. Daarom wil men nu stikstof (N_2) als koudemiddel toepassen in dit systeem. Resultaten van het gebruik van stikstof zijn niet bekend.

Op dit moment bevindt de synthese van het organometaal zich in een vroeg experimenteel stadium. De karakterisering van het organometaal is gebaseerd op basis van een NMR meting. De materialen benodigd, voor de synthese van het organometaal, worden gemaakt d.m.v. een gecompliceerde 'metaalatoom' synthese. Dit betekent dat men over zeer minieme hoeveelheden spreekt. Volgens de auteurs wordt er nu onderzoek verricht naar een methode om het organometaal efficiënt en op een grotere schaal te kunnen produceren. De componenten van een werkend apparaat zijn standaard en dus zouden de kosten laag kunnen zijn: echter de stabiliteit bij cycleren van de organometaal verbinding is onbekend.

Dit betekent dat toepassing van dit Hysorb systeem in de nabije toekomst niet aan de orde is!

Materiaalkundige aspecten metaalhydriden

Waterstofgas is niet corrosief t.a.v. metallische materialen, uitgezonderd metalen die stabiele hydriden vormen. Bij deze metalen kan de mechanische sterkte (verpulvering) en de thermische geleidbaarheid nadelig beïnvloed worden. In een artikel van Fujii [1989] wordt als mogelijke technische oplossing het inkapselen van metaalhydriden genoemd om verpulvering tegen te gaan. Micro-geïnkepselde metaalhydriden zijn capsules met een diameter van één tot enige honderden microns gevuld met een metaalhydride. De metaalhydride wordt geïnkepseld in koper zodat een goede warmte-overdracht wordt verkregen.

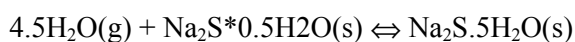
Waterstof is licht ontvlambaar en explosief waardoor hoge veiligheidseisen nodig zijn.

Slotopmerking

Een nadeel van metaalhydriden in het algemeen is dat zij, voordat desorptie/absorptie van waterstof plaats kan vinden, geactiveerd moeten worden. Deze activatie houdt in dat eenmalig een aantal (ongeveer 2 a 3) absorptie/desorptie cycli moet plaatsvinden bij een hoge temperatuur en hoge waterstofdruk. Voor het systeem LaMg_{12} vindt de activatie plaats bij 360°C en 32 bar waterstofdruk.

B2.5.2 Hydraten**Systeem $\text{Na}_2\text{S} \cdot n \text{H}_2\text{O}$**

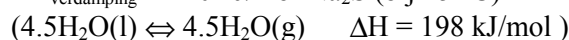
Dit systeem waarbij $\text{Na}_2\text{S} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ wordt toegepast is een gepatenteerd systeem met de naam SWEAT (Salt Water Energy Accumulation and Transformation) Dit systeem kan toegepast worden voor ruimtekoeling en/of verwarming en voor warmte/koude opslag (Klein Horsman 1992). De werking van het systeem is gebaseerd op de adsorptie en desorptie van waterdamp in een hygroscopisch zout.



$$\Delta H_{\text{reactie}} = -312.73 \text{ kJ/mol Na}_2\text{S}, T = 298.15 \text{ K}$$

In de condensor/verdamer: $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

$$\Delta H_{\text{verdamping}} = 220 \text{ kJ/mol Na}_2\text{S (bij } 25^\circ\text{C)}$$



De vrijkomende reactiewarmte komt overeen met 4000 kJ/(kg Na_2S) ($\pm 1.1\text{kWh}$). De warmte die wordt onttrokken aan de verdamer bedraagt 2800 kJ/(kg Na_2S) (molgewicht Na_2S is 78.05 g/mol).

Om het systeem te laden moet het water uit de $\text{Na}_2\text{S} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ worden verwijderd. Dit gebeurt door het Na_2S te verwarmen met restwarmte, waardoor waterdamp ontstaat die in de condensor wordt gecondenseerd. De condensatiewarmte moet daarbij worden afgevoerd. In geladen toestand zijn Na_2S en H_2O dan van elkaar gescheiden en is er een hoeveelheid energie in het systeem opgeslagen. Tijdens het ontladen van het systeem wordt waterdamp naar het zout getransporteerd waar het reageert met het Na_2S waardoor er $\text{Na}_2\text{S} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ gevormd wordt. Hierbij komt warmte vrij met een temperatuur van ongeveer 80°C en wordt er warmte aan de verdamer onttrokken bij lage temperatuur. Het proces werkt batchgewijs.

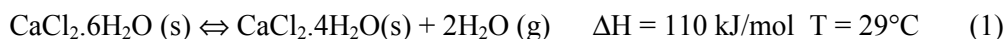
De drijvende kracht achter het verloop van de laad- en ontlad reacties is gebaseerd op een verschil in waterdampspanning tussen de twee compartimenten welke afhankelijk is van het onderlinge temperatuurverschil tussen deze compartimenten. Het gebruik van dit stoffenpaar leidt in de tot nu toe ontwikkelde testopstellingen tot problemen door de vorming van restgassen in het systeem. Deze restgassen leiden tot een vermindering van de prestaties van het systeem.

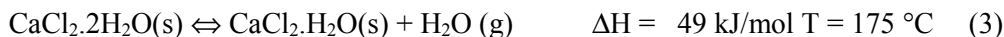
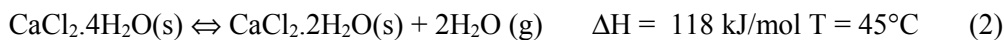
Systeem $\text{CaCl}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$

In een patent van Brunberg *et al.* [1980] wordt het calciumchloridehydraat als mogelijkheid genoemd voor thermochemische warmte-opslag.

Dit systeem bestaat uit een aantal reacties afhankelijk van de heersende waterdampspanning en temperatuur.

Wanneer opslag van energie plaats vindt treden de volgende reacties op:





Bij dit systeem treedt temperatuur hysteresis op tussen verwarmen en afkoelen. De temperatuur hysteresis bedraagt ongeveer 30 tot 40 °C. Wanneer alle vier reacties worden doorlopen bedraagt de reactie-enthalpie 347 kJ/mol $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Dit komt overeen met 1585 kJ/kg CaCl_2 (0,44 kWh/kg $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

In de praktijk is het verstandig om reactie vier achterwege te laten in verband een grote kristal deformatie wanneer men van $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ naar droog CaCl_2 desorbeert. Hierdoor verloopt de resorptie bij reactie 4 moeizaam.

Wanneer men cycleert tussen 6 H_2O en 1 H_2O betekent dit dat de reactie-enthalpie 277 kJ per mol $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ is. Dit komt overeen met 2148 kJ/kg $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,59 kWh/kg $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Slotopmerking

Vergelijkbare systemen zijn $\text{CaBr}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Fujii 1989) en $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Eckerlin *et al.*, 1980).

B2.5.3 Ammoniakaten

Systeem $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3 / \text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$

Bougard *et al.* [1993] heeft onderzoek gedaan naar dit systeem dat zowel als thermochemisch warmteopslagsysteem als chemische warmtepomp kan worden toegepast. Als chemische warmtepomp is dit systeem in staat om restwarmte van 90°C te transformeren tot 160°C waarbij de druk varieert van 0,5 tot 12 bar.

De beperkende factor in de ontwikkeling van gas/vast systemen zoals ammoniakaten voor toepassing als chemische warmte pomp / opslagsysteem is het stoftransport en de warmte-overdracht in de reactor. Een methode ter verbetering van de warmte- en stof-overdracht is het gebruik van een mengsel van een inert bindmateriaal en het desbetreffende zout (Impex¹). Het zout wordt geïmpregneerd in een matrix van grafiet volgens een methode zoals is beschreven in een patent van Carbone Lorraine en S.A. France [US-patent 5283219, 1994].

Reactor 1



Massa grafiet/ CaCl_2	984,5 gram
warmte-uitwisselend oppervlak is	12,5 dm ²
warmteopslagcapaciteit	548 kJ/984,5 gram grafiet/ CaCl_2
massafractie zout	33%
dichtheid grafiet	0,326 g/cm ³
$\ln p = f(T)$	$\ln P = 18,266 - 5638,74 / T$

¹ IMPregnation of blocks of recompressed EXpanded graphite.

Reactor 2

Massa grafiet/ZnCl ₂	1162,9 gram
warmte-uitwisselend oppervlak is	12,5 dm ²
warmteopslagcapaciteit	380 kJ / 1162,9 gram grafiet/ZnCl ₂
massafractie zout	46%
dichtheid grafiet	0,287 g/cm ³
ln p = f(T)	ln p = 16,066-5842,26/ T

Tabel B6 *Enkele procescondities van deze chemische warmtepomp.*

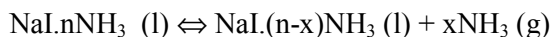
zout	druk	temperatuurgebied	opslagcapaciteit
CaCl ₂	0-25 bar	20-100°C	556,6 kJ/kg CaCl ₂
ZnCl ₂	0-25 bar	80-100°C	326 kJ./kg ZnCl ₂

Inmiddels is er een prototype van deze warmtepomp gebouwd. Resultaten hiervan zijn nog niet bekend.

Systeem NaI / NH₃

Het bijzondere van natriumjodide is dat het bij bepaalde omstandigheden (pT en concentratie) vloeibaar is waardoor het mogelijk is om dit stoffenpaar te gebruiken voor zowel thermochemische opslag als transport van warmte. In 1976 is een onderzoek gestart door het 'National Chemical Laboratory' te Tsukuba (Japan), met een projectduur van 5 jaar, met als doel restwarmte te transporteren in de vorm van NaI·NH₃ [Hanna *et al*, 1983]. Er bestaan in het fasen-diagram echter gebieden waar de verbinding vast is, waardoor dit systeem uiteindelijk niet toepasbaar is voor chemisch warmtetransport.

De eerste stap is de decompositie van NaI·NH₃ d.m.v. restwarmte volgens:



In US patent 4332139 "*Method for storage en recovery of thermal energy*" van Fujiwara en Goto [1982] wordt het gebruik van het stoffenpaar NaI-NH₃ gepatenteerd voor opslag en terugwinning van thermische energie.

Bij NaI kan gebruik worden gemaakt van het feit dat het bij voldoende druk van NH₃ er bij kamertemperatuur vloeibare complexen ontstaan: NaI·*n*NH₃(l). Volgens de beschrijving in het patent treedt dit bij kamertemperatuur op vanaf NaI·2.7 NH₃ bij een druk van NH₃ van 0.7 bar. Verdere verhoging van de NH₃ druk leidt tot condensatie van NH₃ waarbij *n* groter wordt. De samenstelling NaI·4.5NH₃ bestaat bij kamertemperatuur echter als vaste fase.

Warmteopslag- /Warmtepomp systeem: NaI·*n*NH₃ is toepasbaar mits druk en temperatuur zodanig geregeld wordt dat kristallisatie in het systeem niet optreedt. Het heeft dan bij het toevoeren en onttrekken van warmte t.o.v. vast/gas systemen het voordeel dat het warmteopslagmedium vloeibaar is/wordt, waardoor stof- en warmteoverdrachtsprocessen beter verlopen dan bij vaste systemen.

Het gepatenteerde systeem is een combinatie van een compressie-koelmachine gebaseerd op de verdamping en condensatie van NH₃ en een absorptie koelmachine gebaseerd op het stoffenpaar NH₃/H₂O. Door het gebruik van NaI wijken de condities van temperatuur en druk, waarbij condensatie en verdamping optreedt, af van zuiver ammoniakgas of

van de combinatie NH₃/H₂O. Ook de bijbehorende condensatie- en verdampingswarmte is groter ten gevolge van chemische binding tussen ammoniak en natriumjodide.

Patentgegevens:

Condensatiewarmte ± 30 kJ/mol NH₃. Dit is 1½ maal de condensatiewarmte is van zuiver ammoniak.

Gerapporteerde opslagdichtheid: 880 J/ml vloeistofcomplex (bij 32°C, 2 bar) en bij drukverschil van 2 en 6 bar. 540 J/g NaI bij absorptie van $n=3$ naar $n=6$. (komt overeen met 27 J/mol NH₃.)

Slotopmerking

Hiernaast bestaan ook nog systemen als MgCl₂-NH₃-NH₄NO₃ en CaCl₂-NH₃-NH₄NO₃ (Ito *et al.* [1989]).

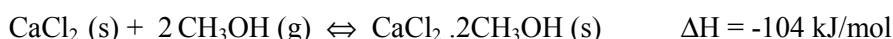
B2.5.4 Alcoholaten

Systeem CaCl₂/CH₃OH/ CaCl₂ .CH₃OH

Door Ploetz en Schaper van AEG Kanis en AEG Aktiengesellschaft [1989] is het chemische warmtepomp systeem CaCl₂/CH₃OH/CaCl₂.CH₃OH onderzocht op laboratoriumschaal.

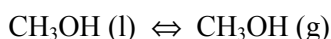
Het systeem bestaat uit een vastbedreactor waarin zich het calciumchloride bevindt en een opslagvat waarin zich methanol bevindt. De reactor en het opslagvat zijn onderling verbonden door middel van een leiding. Deze chemische warmtepomp maakt gebruik van de volgende twee reacties:

$$P= 35 \text{ mbar}, T= 60^\circ\text{C}$$



$$P= 1 \text{ bar}, T= 140^\circ\text{C}$$

$$P= 35 \text{ mbar}, T= 0^\circ\text{C}$$



$$P= 1 \text{ bar}, T= 69^\circ\text{C}$$

Wordt nu methanol verdampt bij 0°C (P=35 mBar) dan reageert het methanol met het calciumchloride tot CaCl₂ .2CH₃OH . Deze reactie is exotherm (T=60°C). Na afloop van de reactie wordt het CaCl₂ .2CH₃OH verwarmd met restwarmte met een temperatuur van ongeveer 140°C. Hierdoor wordt het calciumchloride methanolaat geregenereerd waarbij het ontstane methanol verdampt. Het methanol wordt daarna gecondenseerd door middel van omgevingslucht. Wordt de verbinding verbroken dan is de warmte effectief opgeslagen.

Materiaalkundige aspecten

Calciumchloride en methanol zijn niet corrosief t.a.v. aluminium en koper onder de voorwaarde dat er geen water en/of waterdamp in het systeem aanwezig is zodat het systeem van standaard materiaal gemaakt kan worden.

Slotopmerking

Dit systeem is op laboratoriumschaal getest (5kW nuttige warmte, huisverwarmingsschaal). Als rendement noemen Ploetz en Schaper getallen in de orde van 120-130%. Saint-Louis van CANMET [1991] noemt een COP van 1,6.

B2.5.5 Overige systemen**Systeem ammoniak/kooldioxide/ammoniumcarbamaat**

Door Koutinas *et al.*[1983] van University of Patras wordt het lage temperatuur thermochemisch warmteopslagsysteem ammoniak/kooldioxide/ammoniumcarbamaat voorgesteld.

Hierbij reageren kooldioxide en ammoniak reversibel tot ammoniumcarbamaat.



Dit systeem werkt binnen het temperatuurgebied van 80-120°C. De kinetisch snelle exotherme reactie vindt plaats bij T= 105°C. De endotherme dissociatie van ammoniumcarbamaat vindt plaats in het temperatuurgebied van 80-110°C waardoor dit systeem geschikt is voor restwarmte van 80-110°C. De reactiesnelheid is relatief groot waardoor het systeem relatief compact kan blijven. Voor een warmteproductie 58,8 MW/(17 uur) zijn de afmetingen van de reactoren 90 m³. Het systeem werkt bij drukken tussen de 3,2 en 13 bar. Het vermogen van het systeem is 956 W. De auteurs stellen twee processchema's voor. Processchema 1 heeft een efficiency van 65% en het tweede processchema heeft een efficiency 86% waarbij de efficiency is gedefinieerd als warmte uit /theoretisch warmte in. Een voordeel van dit proces is dat ammoniumcarbamaat een tussenproduct is voor de synthese van ureum zodat voor de exotherme reactie van bestaande technologie gebruik gemaakt kan worden.

Ammoniumcarbamaat is een witte kristallijne stof en is oplosbaar in water. Het wordt in waterige oplossing omgezet in ammoniumcarbonaat. Boven de 60°C wordt het weer omgezet in ammoniumcarbamaat. Ammoniumcarbamaat heeft een smeltpunt van 150°C (Kirk & Othmer). Dit betekent dat de aggregatie toestand van ammoniumcarbamaat de vaste fase is in het temperatuurniveau waarbij dit systeem opereert. Dit systeem kan ook toegepast worden als thermochemisch transportsysteem indien het ammoniumcarbamaat wordt gesuspenderd in een suspendermedium als petroleum.

Voor- en nadelen van dit systeem

- Een nadeel van dit systeem als transportsysteem is dat ammoniumcarbamaat een vaste stof is, maar dat wordt in dit systeem ondervangen door het ammoniumcarbamaat te suspenderen in petroleum;
- Indien water in het systeem aanwezig is worden nevenproducten gevormd zoals ureum en ammoniumcarbonaat;
- Een voordeel van dit systeem is dat de grondstoffen goedkoop zijn. Tevens zijn de stoffeigenschappen van ammoniumcarbamaat bekend omdat het een tussenproduct is in de synthese van ureum;
- Temperatuurgebied waarbij dit systeem werkt is interessant voor het project thermochemisch transport en opslag;

Systeem ethanolamine/CO₂/H₂O

Dit systeem bestaat uit een waterige oplossing van ethanolamine [Eckerlin et al., 1980]. Waterige oplossingen van ethanolamine worden in de industrie gebruikt voor het afvan-

gen van CO₂ uit restgassen. Wassystemen om CO₂ te verwijderen zijn gebaseerd op fysische absorptie tengevolge van een verschil in oplosbaarheid of op chemische absorptie dat wil zeggen door reactie met een base, in het algemeen opgelost in water. De reactie is als volgt:

$2\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3)\text{CO}_3(\text{aq}) \quad \Delta H = -71,2 \text{ kJ/mol}$
Voor de CO₂-absorptie is een 50 m% waterige ethanolamine oplossing gebruikelijk. De decompositietemperatuur is 150°C bij p = 1bar.

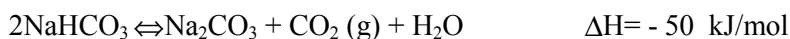
Een belangrijke factor in dit soort systemen is de oplosbaarheid van CO₂ in water en de snelheid waarmee dit gaat (de snelheid van overdracht van CO₂ van de gasfase naar de vloeistoffase en omgekeerd).

Een nadeel van dit systeem is dat ethanolamine ook met zuurstof kan reageren onder vorming van ammonia, carbonzuren en amides die niet meer tot ethanolamine geregenereerd kunnen worden. Het systeem dient dus zuurstofvrij te zijn.

Ethanolamine in oplossing is stabiel tot 140°C; afhankelijk van de concentratie, temperatuur en verontreinigingen neemt de degradatie toe.

Systeem Na₂CO₃/CO₂/H₂O

De reactie vergelijking is:



De ontleding van een waterige oplossing van NaHCO₃ begint vanaf 65°C.

Bij stijgende temperatuur verschuift het thermodynamisch evenwicht naar de rechterzijde en neemt de evenwichtsdruck van CO₂ toe. Een nadeel van dit systeem is de geringe oplosbaarheid van Na₂CO₃ in water. De maximale oplosbaarheid van Na₂CO₃ in water bedraagt bij 30°C 100g/liter water. Iymen-Schwarz *et al.* [1983] hebben dit systeem onderzocht. Zij hebben gedurende 25 cycli bij standaardruk de reactie-enthalpie bepaald, met als resultaat:

$\Delta H(\text{heenreactie}) = 50 \pm 13 \text{ kJ/mol}$ (Theoretisch 62 kJ/mol bij 120°C)

$\Delta H(\text{terugreactie}) = -39 \pm 12 \text{ kJ/mol}$

enthalpierendement = $50/39 = 78\%$

temperatuur van de heenreactie 80-130°C,

temperatuur van de terugreactie 75-50°C.

De evenwichtstemperatuur van dit systeem ligt bij 1 atm. op 80°C.

Op basis van de meetresultaten werd een volumetrische energie-opslagdichtheid van 890 MJ/m³ berekend, uitgaande van de experimenteel bepaalde *stortdichtheid* van het natriumbicarbonaat.

Systeem K₂CO₃/CO₂/H₂O

Een vergelijkbaar systeem als bovenstaand wordt in de industrie gebruikt voor CO₂ absorptie uit restgassen [van der Drift *et al.*, 1993].

De reactie is als volgt:



In de praktijk wordt gebruik gemaakt van een 20 m% waterige oplossing van K₂CO₃. De desorptie en absorptie vinden bij 110°C plaats. Geactiveerde K₂CO₃-oplossingen die een

aminepromotor bevatten zoals diethanolamine (DEA) of sterisch gehinderde amines, vertonen een grotere CO₂-absorptiesnelheid, hetgeen tot een hogere evenwichtsbelading kan bijdragen. Naast de 20 m% waterige oplossing van K₂CO₃ wordt een geactiveerde oplossing toegepast die 30 m% K₂CO₃ en 3m% DEA bevat.

Systeem Li₂CO₃/CO₂/H₂O

Reactie vergelijking



Deze reactie wordt eveneens in de industrie gebruikt voor het afvangen van CO₂ uit rest-gassen. De reactie-enthalpie is laag.

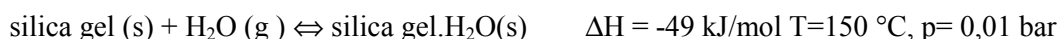
Systeem magnesiumoxide/magnesiumhydroxide

Door Matsumura *et al.* [1995] van de University of Tokyo is onderzoek gedaan naar het systeem MgO/MgOH/H₂O. Dit systeem gebruikt restwarmte met een temperatuur 150 °C en transformeert dit naar een temperatuur van 300 °C. Het systeem bestaat uit drie stappen:

Bij het produceren van warmte vindt hydratatie van magnesiumoxide tot magnesiumhydroxide plaats volgens:



Om het systeem te laden vindt regeneratie plaats waarbij dehydratatie van Mg(OH)₂ plaatsvindt, het gevormde waterdamp wordt vervolgens geabsorbeerd door silica gel:



Vervolgens wordt het silica gel geregenereerd. Bovenstaande reactie vindt dan plaats in omgekeerde richting. Het hierbij ontstane waterdamp condenseert vervolgens.



Het systeem bestaat uit drie reactoren die onderling verbonden zijn. Het magnesiumoxide poeder is gesuspenderd in triethyleen glycol (3,6-dioxaoctaan-1,8-diol). Hierdoor wordt een groot reactie-oppervlak verkregen en daardoor een grotere reactiesnelheid. Ten tweede wordt hierdoor de warmte-overdracht verbeterd. Triethyleen glycol is goedkoop, inert en thermisch stabiel in het beschouwde temperatuurgebied.

In het experiment van Matsumura *et al.* zijn laboratorium experimenten gedaan ter bepaling van de hydratatiesnelheid van magnesiumoxide. In hun experimenten bleek dat deze reactiesnelheid evenredig was met de hoeveelheid geabsorbeerde watermoleculen. Ook blijkt dat de reactiesnelheid sterk samenhangt met de bereiding van magnesiumoxide. Het magnesiumoxide wordt bereid door magnesiumhydroxide te verhitten. Hoe hoger de temperatuur bij de decompositie van magnesiumhydroxide hoe lager de reactiviteit van magnesiumoxide door een vermindering van het beschikbare oppervlak t.g.v. sintering.

Bij aanvang van het experiment bevindt zich 20 g magnesiumoxide in 100 g triethyleen-glycol. Er treden geen nevenreacties op. Bij een hydratatie temperatuur van 300°C is de reactiesnelheid te laag. De conversie en reactiesnelheid zijn het hoogst bij een hydratatietemperatuur van 250°C. Er wordt dan een conversie van 50% gehaald in twee uur.

Slotopmerking

De thermische coefficient of performance, dit is zoals zij de COP definiëren (komt overeen met O_{max}), bedraagt 0,32 bij T_L = 190°C en T_H = 300°C. Bij T_L = 150 °C en T_H = 300°C is O_{max} = 0,19.

Systeem NO₂/N₂O₄

Dit systeem maakt gebruik van een temperatuurafhankelijk chemisch evenwicht van N₂O₄ en NO₂. Beide stoffen blijven gasvormig tot een temperatuur tot -30°C bij verlaagde druk. Zie ook notitie 7.6119-PC5 [J.W. Dijkstra, 1997]. Voor een cyclus die bedreven wordt tussen de temperaturen T_{max} = 90°C en T_{min} = 60°C is de warmteopslagcapaciteit 337 MJ/m³ (ρ(l) = 1300 kg/m³).

Aan dit systeem is onderzoek verricht in relatie tot warmteopslag door Ragaini van de Università degli Studi Sassari [1982] en door Nieuwenhuizen *et al.* [1994] van de Technische Universiteit Eindhoven met als toepassing een chemische warmtepomp.

De reactievergelijking is:



Deze twee componenten zijn bij iedere druk en temperatuur met elkaar in evenwicht. De dissociatie van N₂O₄ vindt plaats in het temperatuurgebied beginnend bij 60°C toenemend tot 140 °C. Bij een temperatuur van 140°C is het gas N₂O₄ volledig omgezet in NO₂. Wanneer de temperatuur verhoogd wordt (>140°C) ontleedt het NO₂ in NO en O₂.

Voor een warmteopslagsysteem is een systeem dat in de vloeistoffase wordt bedreven qua energiedichtheid beter. Afhankelijk van de temperatuur waarbij de reversibele reactie plaatsvindt ligt dan de warmteopslagcapaciteit tussen 335 en 837 MJ/m³.

Slotopmerking

Als thermochemisch warmte opslagsysteem is dit systeem niet geschikt vanwege het temperatuurafhankelijk chemisch evenwicht van N₂O₄ en NO₂. Dit betekent dat indien men warmte wil opslaan men alsnog de opslagbuffer dient te isoleren.

B2.6 Adsorptiesystemen

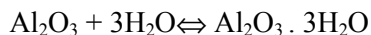
Door een poreus materiaal te verhitten wordt het geadsorbeerde waterdamp uit de poriën en van het externe oppervlak verdreven. Wanneer het poreuze materiaal opnieuw in aanraking wordt gebracht met waterdamp treedt adsorptie op. De adsorptie van waterdamp aan het oppervlak en in de poriën van het poreuze materiaal gaat gepaard met een exotherm warmte-effect. Er wordt bij deze methode voor warmteopslag gebruik gemaakt van de reversibele reactie:



De werking van een adsorbens/waterdamp chemisch warmteopslag systeem is als volgt. Om restwarmte op te slaan in een adsorbens wordt een warme luchtstroom met een lage luchtvochtigheid langs het adsorbens gevoerd. Hierdoor verdampt het aanwezige vocht uit het adsorbens naar de lucht (desorptie). Wil men vervolgens warmte genereren dan wordt lucht van een bepaalde temperatuur en luchtvochtigheid door het adsorbens gevoerd. Indien nu de relatieve luchtvochtigheid van de luchtstroom hoger is dan de waterdampdruk van het adsorbens zal het adsorbens de waterdamp adsorberen onder afgifte van warmte, waardoor de luchtstroom wordt opgewarmd.

B2.6.1 Systeem geactiveerd $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$

Het Department of Applied Energy van de Cranfield University [Tahat *et al.*, 1995] heeft experimenteel onderzoek gedaan naar een chemisch(e) warmteopslag/pomp systeem, vergelijkbaar met het SWEAT systeem. Hierbij wordt geactiveerd alumina gebruikt als adsorptiemateriaal. Het systeem bestaat uit twee kamers die onderling verbonden zijn d.m.v. een leiding. In kamer 1 bevindt zich aluminium[tri]oxide en in kamer 2 water.



Uit calorimetrische experimenten blijkt dat de warmte die vrijkomt 2,92 MJ per kg ge-adsorbeerd water bedraagt.

Materiaalkundige aspecten

Poreuze adsorbentia zijn inerte materiaal en zijn zelden corrosief t.a.v. de meeste gebruikte metalen. Dus algemene materialen zoals aluminium, koper, staal en roestvrij staal kunnen worden toegepast in een dergelijk warmteopslagsysteem.

Slotopmerking

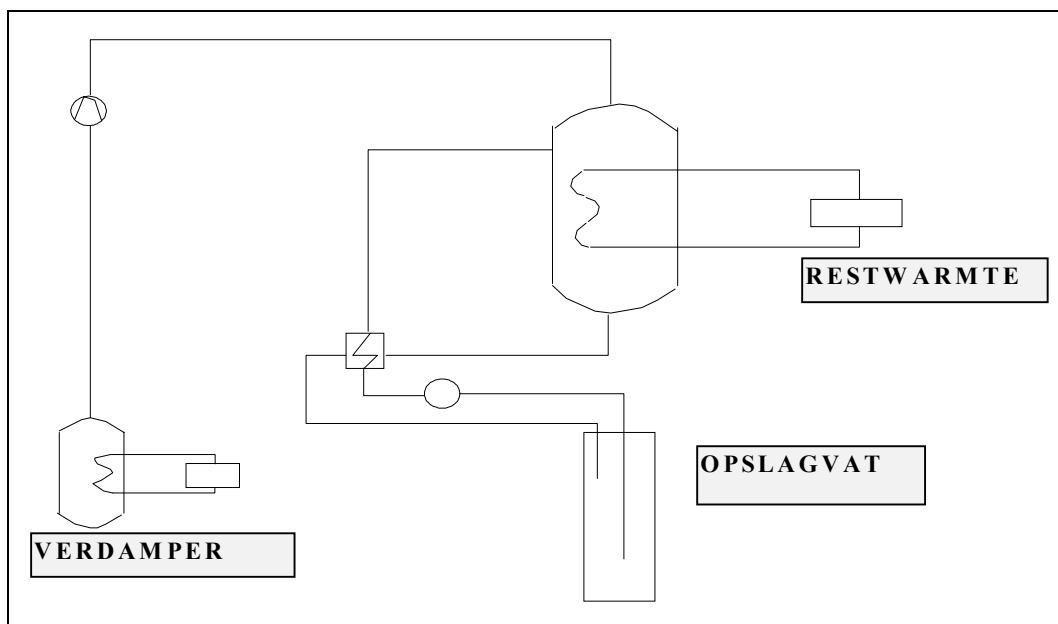
Het temperatuur niveau (90-100°C) waarbij deze thermochemisch warmteopslag systemen werken is geschikt voor lage temperatuur thermochemische warmteopslag. Het systeem alumina/waterdamp heeft als nadeel dat waarschijnlijk hysteresis optreedt met betrekking tot de hoeveelheid geadsorbeerde waterdamp.

Andere niet nader genoemde adsorbentia, die eveneens geschikt zijn om toegepast te worden voor warmteopslag zijn: zeoliet (Schölkopf *et al.* [1994], Cacciola *et al.*, 1996)), sepioliet (Fuijwara en Sato [1992]), silicagel (R. Jadot [1980]), en actieve kool (De Boer *et al.*, 1998) al dan niet geïmpregneerd met CaCl_2 (Aristov *et al.* [1996]), ter vergroting van het warmte effect.

B2.7 Absorptiesystemen

De Ruiter [1987] heeft de mogelijkheid van warmteopslag d.m.v. absorptiesystemen onderzocht. Door middel van (rest)warmte worden twee componenten van een mengsel gescheiden. Op het moment van een warmtevraag worden beide componenten bij elkaar gebracht waarbij de absorptiewarmte vrijkomt. Indien één van beide componenten gasvormig is bestaat de warmteproductie uit zowel mengwarmte als uit de condensatiewarmte. De benodigde verdampingswarmte wordt hierbij aan de omgeving onttrokken. In Figuur B1 is een warmteopslagsysteem weergegeven gebaseerd op een absorptiecyclus. In het opslagvat vindt t.g.v. een verschil in dichtheid stratificatie plaats.

De absorptiecyclus is onderzocht voor drie varianten. In variant 1 worden de componenten gescheiden door het toevoeren van warmte. De condensatiewarmte wordt afgevoerd naar de omgeving. Het berekende energetisch rendement van deze cyclus bedraagt 68% betrokken op primaire energie. In opslagvariant 2 wordt de desorptiewarmte geleverd door een warmtepomp die als warmtebron de condensatiewarmte van het koudemiddel gebruikt. In opslagvariant 3 wordt de condensatiewarmte bij een dusdanige hoge temperatuur geproduceerd dat deze rechtstreeks kan worden gebruikt als desorptiewarmte. Om deze hoge temperatuur te bereiken wordt een compressor toegepast.



Figuur B1 Warmteopslagsysteem variant 1 gebaseerd op absorptiecyclus [Ruiter, 1987].

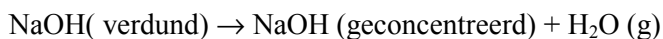
Om verschillende stoffenparen te kunnen onderzoeken heeft de Ruiter een vereenvoudigde thermodynamische beschrijving van mengsels en oplossingen opgesteld. Voor de absorptiecyclus met de drie varianten is een model opgesteld, waarmee achttien verschillende stoffenparen zijn onderzocht. Met dit model is berekend dat de volumetrische energiedichtheid van een absorptiecyclus met $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ als stoffenpaar, ondanks de gescheiden opslag van beide componenten, meer dan twee maal zo hoog is als warmteopslag in water.

Het berekende energetisch rendement van deze cyclus bedraagt 94% betrokken op primaire energie. Het berekende energetisch rendement van variant 2 is in het algemeen lager dan die van variant 3. Het model is geverifieerd voor absorptiecyclus met opslagvariant 1 en 3, zowel voor een mengsel ($\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$) als voor een oplossing (NH_3/NaSCN). Hiertoe is een experimentele installatie gebouwd met een netto warmteproductie van 5kW en een warmteopslagcapaciteit van 40 kWh (144 MJ). De experimentele resultaten komen binnen 9% overeen met de uit het model berekende waarden.

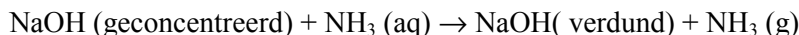
B2.8 Overige systemen

B2.8.1 Warmte-opslag gecombineerd met electriciteitsproductie

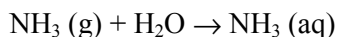
In een artikel van de Technische Universität Graz [Bart, 1994] wordt een systeem genoemd dat in staat is om uit restwarmte electriciteit te produceren. Het principe van dit systeem is het volgende. Een waterige oplossing van NaOH wordt in een verdamper gebracht waar door middel van restwarmte (tot een temperatuur van 160 °C) de volgende reactie optreedt:



De ontstane stoom wordt gecondenseerd en vervolgens opgeslagen evenals het geconcentreerde NaOH. Op het moment dat er electriciteit moet worden gegenereerd vinden de volgende reacties plaats:



Het onstane ammoniak gas met een druk van 5 bar wordt door een turbine geleid waarbij electriciteit wordt gegenereerd. Na electriciteitsproductie wordt het ammoniak gas geabsorbeerd in water volgens:



Energie efficiency van dit systeem is als volgt:

	efficiency
$Q_{\text{opslag}} / Q_{\text{thermisch in}}$	29%
$E_{\text{uit turbine}} / Q_{\text{opslag}}$	47%
$E_{\text{uit totaal}} / Q_{\text{thermisch in}}$	13%

De meest interessante efficiency is $E_{\text{uit}}/Q_{\text{thermisch in}}$, deze is 13%. Deze lage efficiency wordt veroorzaakt door het concentreren van de waterige NaOH oplossing, waarbij het water verdampt. De gegenereerde stoom wordt vervolgens gecondenseerd zonder dat deze condensatiewarmte (70% van de thermische energie in) benut wordt.

Investeringskosten van dit systeem zijn hoog ten gevolge van de corrosie resistente materialen die nodig zijn voor dit systeem. De genoemde energie-efficiency is 13%.

Dit systeem is niet geschikt als warmtetransport systeem omdat 70% van de thermische energie in (restwarmte) in het verdampen van water zit. Het rendement van dit systeem is vergelijkbaar met dat van een Organic Rankine Cycle (ORC).

B2.9 Geraadpleegde referenties

- [1] Akira Yabe, US patent 5,297,620, 1994.
- [2] Argabright T.A., Heat/mass flow enhancement design for a metal hydride assembly. Phase II final report, Southern California Gas Co., Los Angeles; Solar Turbines Inc. San diego, Sep. 1983.
- [3] Aristov Y., Parmon V.N., Cacciola G., Giordano N., High temperature chemical heat pump based on reversible catalytic reactions of cyclohexane-dehydrogenation/benzene hydrogenation, Int. J. Energy Res., Vol. 17, pp.293-303, 1993.
- [4] Aristov Y.I., Tokarev M.M., Cacciola G., Restuccia G., Selective water sorbents for multiple applications, CaCl_2 confined in mesopores of silica gel:sorption properties, React. Kinet.Catal. Lett., vol. 59, No. 2, pp.325-333,1996
- [5] Aristov Y.I., Tokarev M.M., Levitskij E.A., Parmon V.N., Chemical heat accumulators: A new approach to accumulating low potential heat, Sol. Energy Mater.Sol.Cells, vol. 44, No. 3, pp.219-235, 1996
- [6] Azpiazu M.N., Morguillas J.M., Vázquez A., Performance of the $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaO}$ cycle as a long term heat storage system [jrg. onbekend]
- [7] Baylin F., Low temperature thermal energy storage: a state of the art survey, SE-RI/RR-54-164, jul 1979
- [8] Bart H.J. , Brandstatter R., Energy storage in concentrated sodium hydroxide solutions and power generation by using ammonia in a gas turbine/generation system,

- Proc. 29th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, Monterey CA, pp1361-1366, 1994.
- [9] Boer de R., Haije W., Nyqvist R., Vegt de O., Warmteopslag in composiet materialen, Verslag van thermogravische- en stikstofadsorptie metingen aan poreuze dragermaterialen geïmpregneerd met calciumchloride, ECN-Energie Efficiency 7.6204.02-GR 1
 - [10] Bogdanovic B., Ritter A., Spliethoff B., Active MgH_2 -Mg Systems for reversible Chemical energy storage, *Angewandte chemie*, vol. 29, No. 3, pp. 223-328, 1990
 - [11] Bogdanovic B., Ritter A., Spliethoff B., StraßBurger K., A process steam generator based on the high temperature magnesium hydride/magnesium heat storage system, *Int. J. Hydrogen Energy* Vol. 20, No. 10, pp. 811-822, 1995
 - [12] Bordeaux C., Bernard F., Gerard N., Fractioning and residual stresses in $LaNi_5$ type alloys, *Hydrogen Energy Progress X*, proceedings of the 10th world hydrogen Conference june 1994, volume 2.
 - [13] Bougard J., Jadot R., Poulain V., Solid-gas reactions applied to thermotransformer design, *AES-Vol. 31*, International Absorption Heat Pump Conference ASME 1993
 - [14] Bowman, R.C., Cantrell J.S., Ellis T.W., Flanagan T.B., Clewley J.D., Luo S., Hydriding properties of the pseudo-binaru alloys $LaNi_{5-y-z}Mn_ySn_z$, *Hydrogen Energy Progress X*, proceedings of the 10th world hydrogen Conference june 1994, volume 2.
 - [15] Braca et al, *Ind Eng Chem Res*, 1995, 34, 2358-2363
 - [16] Brunberg E., Olsson R., Method and system for storing and extracting low-temperature heat energy, US-patent 4186794, 1980
 - [17] Busfield W.K, Lee R.M., Merigold D., Gas phase equilibrium between acetaldehyde and paraldehyde, Thermodynamic values for the trimerisation of acetaldehyde and the polymerisability of paraldehyde, *J. Chem.Soc. Faraday Trans.*, 69, p.936-940, 1973
 - [18] Dijkgraaf A., Toepassingen genoeg voor thermochemische warmtepomp, *PT Poly Technisch tijdschrift*, augustus 1993.
 - [19] Dijkstra J.W., Resultaten modellering $2NO_2 / N_2O_4$ chemische warmtepomp, 7.6119-PC5, ECN-BCM, 1997
 - [20] Dijkstra J.W., Resultaten modellering methylcyclohexaan/tolueen/waterstof chemische warmtepomp, 7.6119-PC4, ECN-BCM, 1997
 - [21] Drift van der IJ. B., Jansen G., Opweking van stortgas tot distributiegas, *Proces Technologie*, dec. 1993, pp.25-30
 - [22] Element technology development program uit Eco-energy city project, Nedo, Japan
 - [23] Feldman K.T., Jensen C.M., Kim K.J., Razaini A., A new absorption heat pump, SF-98-18-3, 1998
 - [24] Fischer S., An energy storage system with zeolite 13x for space heating in a school building, Calorstock '94 6th International Conference on Thermal Energy Storage, Volume 2
 - [25] Fujii I, Current investigation on chemical heat storage and chp in Japan, Clean and safe energy forever. V. 3. Proceedings of a congress held at Kobe City (JP), 4-8 September 1989. Oxford: Pergamon Press. 1990. p. 1651-1660 of 730 p. Proceedings published in 3 vols. Conference: World congress of the International Solar Energy Society, Kobe (Japan), 4-8 Sep 1989
 - [26] Fujiwara I., Sato M., Adsorption of water vapor on sepiolite for chemical heat pumps, *J. Chem. Eng. Jpn*, vol. 25, no. 5, pp. 609-611, 1992

- [27] Fujiwara I., Method for storage and recovery of thermal energy, US patent 4332139, 1982
- [28] Haije W.G., Warmtetransportsysteem op basis van methanol/syngas, Thermal Matching, Interne notitie 0010.02, 1998.
- [29] Hettiarachchi, S. Urquidi-Macdonald, M., Review of chemical heat pump solid/vapor working media and modeling: Final report. SRI International, Menlo Park, CA (USA); Oak Ridge National Lab., AC05-84OR21400 ORNL/Sub--86-22038/1; DE87005289 Oct 1986. 123 p.
- [30] Iymen-Schwarz Z., Lechner M.D., Energiespeicherung durch chemische reactionen. I. DSC-messungen zur quantitativen verfolgung der enthalpieanderungen von speicherstoffen fur die hin- und ruckreaktion, *Thermochimica Acta*, 68 (1983) p. 349-361
- [31] Ito S, Kato M., Yoneda N., Thermal energy storage by chemical heat pumps using $\text{MgCl}_2\text{-NH}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3$ and $\text{CaCl}_2\text{-NH}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3$ systems, Clean and safe energy forever. V. 3. Proceedings of a congress held at Kobe City (JP), 4-8 September 1989. Editor(s): Horigome, T. (Tokyo Univ. of Agriculture and Technology (JP)); Kimura, K. (Waseda Univ., Tokyo (Japan)); Takakura, T.
- [32] Jadot R., Latent and Chemical storage, Heat Exchange and solar energy, vol. 2, Raport VKI-LS-1980.
- [33] Jamal et al. *Int.J. Hydr. En.*, vol 19-7, 1994, 557-572
- [34] John W, Tierney, US patent, 5,385,949, 1995
- [35] Kanzawa A., Arai Y., Thermal energy storage by the chemical reaction, augmentation of heat transfer and thermal decomposition in the CaO/Ca(OH)_2 powder, *Solar energy*, Vol. 27, No. 4, pp. 289-294, 1981
- [36] Kirk & Othmer, *Encyclopedia of chemical technology*, vol. 13, pp 370- 319,
- [37] Klein Horsman J.W., Ruimtekoeling met een thermochemische warmtepomp, *Klimaatbeheersing*, vol. 21,nr.12, 1992
- [38] Lee S.G., Kim Y.K., Lee J.Y., Operating characteristics of metal hydride heat pump using Zr-based laves phases, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 20, No. 1., pp. 77-85, 1995
- [39] Matsumura Y., Nakahara Y., Morita H., and Yoshida K., A chemical heat pump using hydration of MgO particles in a three-phase reactor, *Int. J. of Hydrogen Research*, vol. 19, 263-273, 1995
- [40] Mittelbach W., Nunez T., Henning H., Simulation of a seasonal storage system for solar space heating based on adsorption processes, *Eurosun* 1996
- [41] Mourik G.J., Warmte- en koudeopslag in aquifers, *Energie en Milieu*, maart 1995
- [42] New technology Japan, Vol. 25, No. 10, january 1998, 8-10
- [43] Nieuwenhuizen J.K., Stein H.N., Matthijssen J.G.A., Zomers E.P.G., Development of a chemical heat pump system, Eindhoven University of Technology, Faculty of mechanical Engineering, mei 1994.
- [44] Olszewski, M., Zaltash, A, High-lift chemical heat pump technologies for industrial processes, Oak Ridge National Lab., TN (United States) Funding Organisation: USDOE, Washington, DC (United States) Mar 1995. 8 p. OSTI as DE95012845; NTIS; US Govt. Printing Office Dep. Conference: International mechanical engineering congress and exhibition - winter annual meeting of the American Society of Mechanical Engineers, San Francisco, CA (United States), 12-17 Nov 1995
- [45] Pal K., Synthesis, characterization and dehydriding behaviour of the intermetallic compound LaMg_{12} . *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 22, No. 8, pp. 799-804, 1997.
- [46] Ploetz U., Schaper W., Basic examination of possible economic applications of chemical heat pumps, Apr. 1988, 165 p. Published in two separated volumes NTIS,, PC A08/MF AO1 as DE90759258

- [47] Ploetz U., Schaper W., Fundamental investigations into the economic efficiency of chemical heat pumps, Sanit. -Heizungstech. vol. 54, pp.125-128, 1989, published in 3 vols, Conference: World congress of the International Solar Energy
- [48] Ragaini V., Solar energy storage by the reversible reaction: $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$, theoretical and experimental results, Solar Energy, vol. 29, N0.6, pp.525-540, 1982
- [49] Saint-Louis G., Chemical Heat pumps: a solution to management of peak electrical demand, Caddet newsletter No. 2, 1991
- [50] Schölkopf W., Hauer A., Fischer S., Wärmespeicherung mit Zeolith für Raumheizung im Verbund mit einem Fernwärmenetz, VDI Berichte Nr. 1168, Energiespeicher für Ström, Wärme und kälte, VDI-Verl., Düsseldorf, 1994
- [51] Sei-ichi Ohyama, Prepr.Paper Am. Chem. Soc. div. Fuel Chemistry, 1994, vol 39-4, pp.1182-6
- [52] Shigeishi R.A., Langford C.H., Hollebhone B.R., Solar energy storage using chemical potential changes associated with drying of zeolites, Solar Energy, vol. 23., pp. 489-495
- [53] Singh B.K., Singh A.K., Srivastava O.N., On the synthesis, characterization and hydrogenation behaviour of $\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_{1+y}\text{Ni}_x$ ($x=0,2$, $y = 0,3$) hydrogen storage material, Int. J. Hydrogen Energy, vol. 22, No. 8, pp. 805-808, 1997.
- [54] Society, Kobe (Japan), 4-8 Sep 1989
- [55] Srinivasa Murthy S., Sastri M.V.C., Two-stage metal hydride heat pumps: A thermodynamic analysis, Hydrogen Energy Progress 5678, Veziroglu T.N., Elmsford N.Y., Pergamon Books Inc. 1990 p. 1107-1114, world hydrogen conference juli 1990 .
- [56] Tahat M.A., Babus'Haq R.F., O'Callaghan P.W., Probert S.D., Performance of an integrated thermochemical pump/energy store, Thermochemica Acta 255 (1995), 39-47
- [57] Takenouchi H., Hayashi Y., Kumazawa S., Wakiyama Y., Experiment on a combined system of high temperature heat pump and hydrate heat storage unit, HPC workshop proceedings on "Heat Pumps and Thermal Storage", 1993
- [58] Watanabe Y., Kato Y., Yoshizawa Y., Application of inorganic oxide/ carbon dioxide reaction system to a chemical heat pump, IEEE 1996, pp. 763-768
- [59] Wentworth W.E., Chen E., Simple thermal decomposition reactions for storage of solar thermal energy, Solar Energy, vol. 18, pp. 205-214, 1976
- [60] Wu-Hsun Cheng, Applied Cat A: General 130, 1995, 13-30
- [61] Wu-Hsun Cheng, Applied Cat. B: Environmental 7, 1995, 127-136
- [62] Yasuyuki Matsumara et al, Catalysis Letters, 44,1997, 189-191
- [63] TakemuraY., Ishida H., Yanagishita H., R&D plans for broad energy utilization network system, IECEC paper No. ES-263, ASME, 1995

BIJLAGE 3 SAMENVATTING GERAADPLEEGDE LITERATUUR TRANSPORT

B3.1 Inleiding

De conventionele wijze van warmtetransport is voelbare warmte in de vorm van warm water (stadsverwarmingsnetten) of stoom (industrieel). Deze vorm van warmtetransport heeft als nadeel dat warmte-isolatie van het leidingnet noodzakelijk is ten gevolge van verlies van voelbare warmte en is daardoor beperkt tot korte afstanden (10-20km). Tevens heeft de conventionele vorm van warmtetransport in vergelijking met andere vormen van energietransport zoals aardgas en elektriciteit een beperkte flexibiliteit.

Een mogelijke technische oplossing voor verliesarm warmtetransport is om restwarmte tijdelijk op te slaan in de vorm van chemische bindingsenergie door middel van een reversibele chemische reactie. De gasvormige of vloeibare chemicaliën kunnen bij omgevingstemperatuur worden getransporteerd waardoor het systeem ongeïsoleerd kan worden uitgevoerd.

Het principe van thermochemisch warmtetransport is in het verleden alleen voor zeer hoge temperaturen ($>500^{\circ}\text{C}$) onderzocht en op pilot plant niveau gebouwd. Wellicht het bekendste voorbeeld hiervan is het EVA-ADAM systeem. Dit systeem is onderzocht in de 'Kernforschungsanlage'(KFA) te Jülich en is gericht op het transport van restwarmte afkomstig van de nucleaire hoge temperatuur reactor over een lange afstand. In Tabel B7 zijn enige hoge temperatuur systemen weergegeven.

Tabel B7 *Hoge temperatuur thermochemische systemen.*

Thermochemisch systeem	T_{endo} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{exo} ($^{\circ}\text{C}$)	Referentie
$\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$	950	450	2
$\text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$	950	450	22, 23
$2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$	960	520	15
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	900	700	1
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s}) + \text{SO}_3(\text{g})$	600	377	14
$\text{NH}_4\text{HSO}_4(\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{SO}_3(\text{g})$	927	430	2, 15

Om restwarmte van een laag temperatuurniveau te transporteren is nog geen of weinig onderzoek gedaan. In deze beschouwing zullen een aantal warmtetransportconcepten worden onderzocht en beoordeeld op hun geschiktheid voor lage temperatuur ($80\text{-}200^{\circ}\text{C}$) thermochemisch warmtetransport.

B3.2 Criteria thermochemische warmtetransport systemen

Een thermochemisch warmtetransport systeem moet in ieder geval aan de volgende criteria voldoen:

1. de hoeveelheid geabsorbeerde warmte of bij de reactie vrijkomende energie (reactie enthalpie) moet zo groot mogelijk zijn. Hierdoor wordt het te verpompen massa debiet minimaal gehouden. Dit houdt de kosten van pijpleidingen en exploitatiekosten zoals pompvermogen zo laag mogelijk;

2. de conversie moet zo hoog mogelijk zijn;
3. de selectiviteit dient zo hoog mogelijk zijn (vorming van zo weinig mogelijk nevenproducten);
4. kinetiek van de reactie moet voldoende hoog zijn (vermogen);
5. een goede cycleerbaarheid; prestatie constant in de tijd
6. de temperatuur waarbij de endotherme reactie plaatsvindt dient overeen te komen met de temperatuur van de warmtebron (toepasbare temperatuurniveau van de reactie);
7. druk waarbij reactie bedreven wordt;
8. de chemische stoffen dienen dusdanige eigenschappen bezitten dat voor het systeem geen extreme milieu- en veiligheidseisen vereist zijn.;
9. hoge verhouding tussen reactie-enthalpie/voelbare warmte (dus de soortelijke warmte dient zo klein mogelijk te zijn);
10. voldoende hoge mechanische en chemische stabiliteit van het stoffenpaar;
11. kosten per eenheid energie bijvoorbeeld Hfl/kJ (waarbij de kosten zijn opgebouwd uit systeemkosten (incl. chemicaliën) + operationele kosten);
12. stollingstemperatuur van stoffen moet lager zijn dan -10°C ;

B3.3 Thermochemisch warmtetransport d.m.v. slurries

Het gebruik van slurries biedt de mogelijkheid om systemen waarbij hetzij een reactant hetzij een product zich in de vaste aggregatietoestand bevindt, toch toe te kunnen passen voor themisch warmtetransport. Als suspendermedium kan een zogenoemde Dowtherm® worden gebruikt. Dowthermen zijn van organische oorsprong en zijn als commercieel product (thermische transportvloeistof) beschikbaar.

De criteria waaraan een Dowtherm moet voldoen om te functioneren als suspendermedium zijn als volgt:

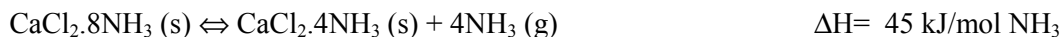
- Dowtherm moet een hoge warmtegeleidingscoëfficiënt bezitten;
- soortelijke warmte van Dowtherm moet zo klein mogelijk zijn;
- viscositeit van de Dowtherm moet laag zijn;
- Dowtherm moet inert zijn.

In onderstaande tabel zijn enkele Dowthermen weergegeven.

		Temperatuurgebied
Dowtherm 4000	Bestaat uit ethyleenglycol en inhibitor ter voorkoming van corrosie en ter verbetering van thermische stabiliteit	-51 - 176
Dowfrost HD	Bestaat uit propyleenglycol en inhibitor ter voorkoming van corrosie	-45 - 162
Dowtherm SR-1	Bestaat uit ethyleenglycol en inhibitor ter voorkoming van corrosie en ter verbetering van thermische stabiliteit	15,5 - 121 °C

B3.3.1 Systeem $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ / $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$

Door Wentworth et al [1980] worden experimenten beschreven met een $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ suspensie in n-heptanol (kookpunt 176 °C, smeltpunt -34,1°C, molmassa 116,2 g/mol) als een inert oplosmiddel. De evenwichtsreactie is als volgt:



Deze reactie vindt plaats in het temperatuurgebied van 20-100°C. In eerste instantie werden experimenten gedaan met een suspensie van $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ in ethyleen glycol. Maar na enkele cycli trad geen reactie meer op tussen ammoniak en calciumchloride. Verondersteld werd dat het calciumchloride reageerde met ethyleen glycol. Ook zijn experimenten gedaan met een suspensie van $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ in decaan. Uit de experimenten bleek dat dit geen geschikt oplosmiddel was vanwege het feit dat de vaste deeltjes niet in decaan dispergeren. De vaste deeltjes gingen klonteren en plakten vast aan de wand.

De conclusies uit deze experimenten zijn:

- in vergelijking met de conventionele gas-vast reactie, is de reactiesnelheid groter van vaste deeltjes in n-heptanol en ammoniak;
- tevens wordt een betere warmte- en massa overdracht verkregen van gas-vast reacties in suspensies.

Dit wordt veroorzaakt door een fijne verdeling van de vaste deeltjes in n-heptanol en diengevolge een groot reactieoppervlak;

B3.3.2 Systeem ammoniak/kooldioxide/ammoniumcarbamaat

Door Koutinas *et al.* [University of Patras] wordt het lage temperatuur thermochemisch warmteopslagsysteem ammoniak/kooldioxide/ammoniumcarbamaat voorgesteld.

Hierbij reageren kooldioxide en ammoniak reversibel tot ammoniumcarbamaat.



Dit systeem opereert binnen het temperatuurgebied van 80-120°C. De kinetisch snelle exotherme reactie vindt plaats bij $T = 105^\circ\text{C}$. De endotherme dissociatie van ammoniumcarbamaat vindt plaats in het temperatuurgebied van 80-110°C waardoor dit systeem geschikt is voor restwarmte van 80-110°C. De reactiesnelheid is relatief groot waardoor het systeem relatief compact kan blijven. Voor een warmteproductie 58,8 MW/(17 uur) zijn de afmetingen van de reactoren 90 m³.

Het systeem opereert bij drukken tussen de 3,2 en 13 bar. Het vermogen van het systeem is 956 W. De auteurs stellen twee processchema's voor. Processchema 1 heeft een efficiency van 65% en het tweede processchema heeft een efficiency 86% waarbij de efficiency is gedefinieerd als warmte uit /theoretisch warmte in. Een voordeel van dit proces is dat ammoniumcarbamaat een tussenproduct is voor de synthese van ureum zodat voor de exotherme reactie van bestaande technologie gebruik gemaakt kan worden.

Ammoniumcarbamaat is een witte kristallijne stof die tevens oplosbaar is in water. Het wordt in waterige oplossing omgezet in ammoniumcarbonaat. Boven de 60°C wordt het weer omgezet in ammoniumcarbamaat. Ammoniumcarbamaat een smeltpunt van 150°C [Kirk & Othmer]. Dit betekent dat de aggregatietoestand van ammoniumcarbamaat de vaste fase is in het temperatuurniveau waarbij dit systeem opereert. Dit systeem kan ook toegepast worden als thermochemisch transportsysteem indien het ammoniumcarbamaat wordt gesuspendeerd in een suspensiedragermedium. In dit systeem wordt petroleum voorge-

steld als oplosmiddel voor ammoniumcarbamaat. Dowthermen komen ook in aanmerking.

Voor- en nadelen van dit systeem

- Een nadeel van dit systeem als transportsysteem is dat ammoniumcarbamaat een vaste stof is, maar dat wordt in dit systeem ondervangen door het ammoniumcarbamaat te suspenderen in petroleum;
- Indien water in het systeem aanwezig is worden nevenproducten gevormd zoals ureum of ammoniumcarbonaat;
- Een voordeel van dit systeem is dat de grondstoffen goedkoop zijn. Tevens zijn de stoffeigenschappen van ammoniumcarbamaat bekend omdat het een tussenproduct is in de synthese van ureum;
- Temperatuurgebied waarbij dit systeem werkt is interessant voor thermochemische warmte- transport en opslag;

B3.3.3 Quasi vloeibare metaalhydriden

In verband met waterstof opslag in een auto noemen Jacober en Leiswer [1994] de mogelijkheid van een MgNi_2 hydride gesuspendeerd in polyalphaolefin (PAO 6). In deze vorm is waterstof makkelijk te tanken maar dit principe leent zich ook voor warmte transport. Gedurende de hydrogenering van de hydride is de druk 20 bar en de dehydrogenering vindt plaats bij $p = 2$ bar. De (de)hydrogenering vindt plaats in het temperatuur traject tussen 300-340°C. De waterstofopslag capaciteit van deze suspensie is 3,0 m%. PAO 6 is een mengsel van C30- en C40 ketens. kookpunt is 400°C en de kinematische viscositeit $31,2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$. Een vereiste voor een acceptabele reactiesnelheid is dat de suspensie tijdens (de)hydrogenering geroerd wordt.

B3.4 Thermochemische organische systemen

B3.4.1 Criteria thermochemische warmtetransport systemen

Reacties die in aanmerking komen voor het thermochemisch concept zijn reversibele chemische reacties die gemanipuleerd kunnen worden door middel van temperatuur en druk. Algemene criteria die ten grondslag liggen aan de keuze van een stoffenpaar en die voor zowel een technische als economisch haalbare exploitatie van een thermochemisch systeem gelden zijn:

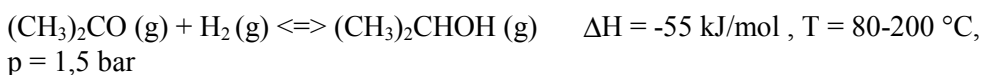
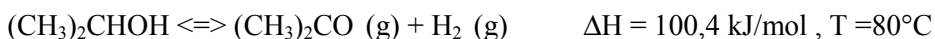
- de hoeveelheid geabsorbeerde warmte of bij de reactie vrijkomende energie (reactie enthalpie) moet zo groot mogelijk zijn. Hierdoor wordt het te verpompen massa debiet minimaal gehouden. Dit houdt de kosten van pijpleidingen en exploitatiekosten zoals pompvermogen zo laag mogelijk;
- de conversie moet zo hoog mogelijk zijn;
- de selectiviteit dient zo hoog mogelijk zijn (vorming van zo weinig mogelijk nevenproducten);
- kinetiek van de reactie moet voldoende hoog zijn (vermogen);
- een goede cycleerbaarheid zodat de systeemprestaties in de tijd gelijk blijven;
- de temperatuur waarbij de endotherme reactie plaatsvindt dient overeen te komen met de temperatuur van de warmtebron (toepasbare temperatuurniveau van de reactie);

- druk waarbij reactie bedreven wordt;
- de chemische stoffen dienen dusdanige eigenschappen bezitten dat voor toepassing als thermochemisch warmtetransportsysteem voldaan wordt aan de milieu- en veiligheidseisen;
- hoge verhouding tussen reactie-enthalpie/voelbare warmte (dus de soortelijke warmte dient zo klein mogelijk te zijn);
- voldoende hoge mechanische en chemische stabiliteit van het stoffenpaar;
- kosten per eenheid energie bijvoorbeeld Hf/kJ (waarbij de kosten zijn opgebouwd uit systeemkosten (incl. chemicaliën) + operationele kosten);

B3.4.2 Systeem isopropanol/aceton/waterstof

Het systeem isopropanol/aceton/waterstof wordt veel onderzocht als chemische warmtepomp en lijkt met enige aanpassingen geschikt voor een transport concept. De endotherme katalytische dehydrogenering van isopropanol tot aceton en waterstof is een reactie die veelvuldig is onderzocht evenals de exotherme terugreactie

Door middel van (rest)warmte (80 °C) vindt de dehydrogenering van isopropanol plaats onder invloed van een geschikte katalysator waarbij aceton en waterstof worden gevormd. De optredende reacties zijn:



De benodigde energie voor de dehydrogenering van isopropanol wordt geleverd door een restwarmte met een temperatuur van 80°C. In de destillatiekolom wordt het bij de dehydrogenatiereactie vrijkomende waterstof en aceton gescheiden van het niet gereageerd hebbende isopropanol. Een condensor is nodig om deze scheiding te bewerkstelligen.

Een nadeel bij de dehydrogenatie van isopropanol is de lage conversie bij 80°C. Een mogelijke oplossing hiervoor is het onttrekken van aceton door middel van een membraan waardoor de ligging van het chemisch evenwicht gunstig wordt beïnvloed. De exotherme reactie kan plaats vinden tussen 80 en 200°C. In het lage temperatuurgebied kan de kinetiek niet voldoende blijken te zijn.

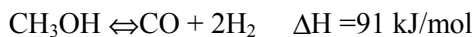
B3.4.3 CH₃OH/CO+H₂

In het kader van het “New Sunshine Program” zijn er plannen in Japan [Takemura *et al*, 1995] om aan een vergelijkbaar systeem als het EVA-ADAM systeem onderzoek te gaan doen, waarbij de decompositie van methanol in syngas gebruikt wordt. Het projectvoorstel heet “Wide-Area energy Utilization Network Technology”. Het woord energie moet gelezen worden als warmte; in het kader van dit project worden technieken ontwikkeld voor het transport van warmte over afstanden van 30-50 km. In dit systeem zullen de warmteproducent en de warmteconsument verbonden worden met een dubbele pijpleiding.

Het temperatuurgebied waarbij de synthese/dissociatie van methanol plaatsvindt is: 150-200°C. Streefgetallen die genoemd worden: lengte 30 km, nuttig effect 80%. In de lite-

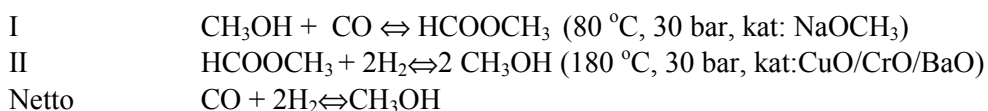
ratuur zijn, voorzover bekend, nog geen resultaten gepubliceerd van experimenten betreffende het totale systeem. Een uitgebreide beschrijving van dit systeem is gemaakt door Haije [1998].

De reactie vergelijking is als volgt:



De meeste informatie is op dit moment te vinden over de synthese van methanol uit CO en H₂ in de gasfase, gezien het feit ook dat methanol al lange tijd een bulkchemisch product is. Er wordt nog steeds veel onderzoek gedaan naar verbeteringen aan het proces omdat er veel recycle loops nodig zijn voor al het uitgangsmateriaal is omgezet. Kenmerkende synthese parameters zijn: reactie temperatuur 250 °C, 50-100 bar druk, 50% omzetting bij eerste pass, katalysator CuO/ZnO.

Verbeteringen worden vooral gezocht in een alternatieve route die via methylformaat loopt:



Deze reacties treden op in de vloeistof fase (methanol). Decarbonylatie ('de terugreactie van I') van de ester in reactie II is een mogelijke nevenreactie [G. Braca et al.]. Met name de katalysator in reactie II is onderwerp van recent experimenteel werk.

Een uitwerking van deze route wordt gegeven in [Sei-ichi Ohyama, 1994] waarin met name de BNL (Brookhaven National Laboratory) methode wordt toegelicht. De BNL synthese verloopt al bij 100 °C, over een homogene Ni-kat plus alkoxide in een organisch oplosmiddel (triglyme = triethyleneglycol-dimethylether). De methanol vorming is daar optimaal bij 160°C en 50 bar: >90% CO conversie, >99% selectiviteit (zie ook John W, Tierney [1995] voor vergelijkbare geclaimde prestaties)

Vooralsnog ziet het er naar uit dat een geoptimaliseerde d.w.z. in ieder geval een lage-druk (<< 30 bar) methanol synthese nog enige tijd op zich zal laten wachten zowel via de gasfase als via de vloeistoffase. Aangezien de exotherme of afname kant niets anders dan een complete methanolfabriek is, is het raadzaam de ontwikkelingen op dit vlak te blijven volgen. Ook de endotherme of aanbod kant dient de labschaal te ontgroeien. Hierbij geldt voor beide reactoren dat zo hoog mogelijke conversies maar in ieder geval zeer hoge selectiviteiten van eminent belang zijn om het geheel als *gesloten* systeem te kunnen laten draaien. Is de conversie laag dan zijn grote recycle stromen nodig om de reactanten om te zetten, is de selectiviteit laag dan moeten nevenproducten gepurged worden en dient het systeem 'bijgevuld' te worden. De inspanningen in het kader van het New Sunshine Program zijn door prioriteitsverleggingen op een laag pitje gezet.

B3.4.4 Hoge temperatuur systemen

In het temperatuur bereik boven 200°C zijn nog de volgende systemen in de literatuur bekend.

Systeem cyclohexaan/benzeen/waterstof

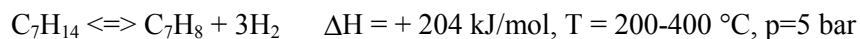
- Hydrogenering van benzeen /dehydrogenering van cyclohexaan:

(General Electric, 1979, Cacciola *et al.*, 1984, Nakabayashi, Yamashita en Saito, 1993, Cacciola, 1993).



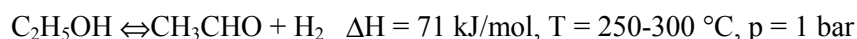
Systeem methylcyclohexaan/tolueen/waterstof

- Hydrogenering van tolueen/dehydrogenering van methylcyclohexaan: (Ali *et al.*, 1995, Baiker *et al.*, 1995, Aristov *et al.*, 1993)



Systeem ethanol/acetaldehyde/waterstof

- Hydrogenering acetaldehyde/dehydrogenering ethanol (Wakao¹ *et al.*, 1988)



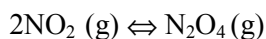
Deze systemen worden met name onderzocht in relatie tot chemische warmtepomp ontwikkelingen maar zijn voor deze studie niet interessant gezien het temperatuur niveau.

B3.5 Thermochemische anorganische systemen

B3.5.1 Systeem distikstoftetra-oxide/stikstofdioxide

Aan dit systeem is onderzoek verricht in relatie tot warmteopslag door Ragaini [1982] van de Università degli Studi Sassari, en door Nieuwenhuizen *et al.* [1994] van de Technische Universiteit Eindhoven met als toepassing een chemische warmte pomp.

De reactievergelijking is:



Deze twee componenten zijn bij iedere druk en temperatuur met elkaar in evenwicht. De dissociatie van N_2O_4 vindt plaats in het temperatuurgebied beginnend bij 60°C toenemend tot 140°C. Bij deze temperatuur wordt een conversie van 100% behaald.

Afhankelijk van de temperatuur waarbij de reversibele reactie plaatsvindt is de warmteopslag-capaciteit 335-837 kJ/l (Tabel B8) indien de reversibele reactie plaatsvindt in de vloeistof fase.

Tabel B8 *Warmteopslagcapaciteit in de vloeistoffase*

Temperatuurcombinatie		Warmteopslag capaciteit
T _{min}	T _{max}	
60°C	90°C	335 kJ/l
40°C	140°C	837 kJ/l

Het voordeel van dit systeem is de relatief lage temperatuur(60°C) waarbij de endotherme reactie plaatsvindt en de hoge warmteopslagcapaciteit in de vloeistoffase. Het nadeel van dit systeem zijn de veiligheidsaspecten van het gebruikte stoffenpaar. De genoemde

¹ Inmiddels werkzaam bij de Kanto Gakuin University

resultaten zijn bereikt met experimenten op laboratoriumschaal in de gasfase. Er zijn geen gegevens bekend betreffende dit systeem op pilotschaal.

Materiaalkundige aspecten

NO₂/ N₂O₄ mengsels zijn toxisch, waardoor extra veiligheids voorzorgsmaatregelen moeten worden getroffen. Mengsels van NO₂ en vloeibare koolwaterstoffen zijn explosief. In aanwezigheid van vocht is N₂O₄ corrosief ten aanzien van veel metalen. Roestvrijstaal type 304-L en Molybdeen rvs zijn redelijk bestand tegen de corroderende eigenschappen van N₂O₄.

Slotopmerking

Nieuwenhuizen *et al.* [1994] van de TUE heeft dit systeem vergeleken met een conventionele warmtepomp gebaseerd op chloorfluorkoolwaterstoffen (COP 2,6) en berekende een COP van 3,0 voor het systeem NO₂/ N₂O₄. Door Nieuwenhuizen *et al.* is dit systeem als chemische warmtepomp gemodelleerd en zijn thermodynamische gegevens bepaald. Een door ECN uitgevoerde simulatie m.b.v. Aspen berekende bij dezelfde condities als de TUE een COP van 2,82. Indien dit systeem onderatmosferisch wordt bedreven en de condensatie/verdampingswarmte in de simulatie wordt meegenomen wordt een COP van 6,1 berekend.

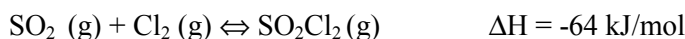
Als thermochemisch warmtetransportsysteem is dit systeem niet geschikt vanwege het temperatuurafhankelijk chemisch evenwicht van N₂O₄ en NO₂. Dit betekent dat tijdens het transport door afkoelen in de transport leiding de terugreactie al optreedt.

B3.5.2 Systeem SO₂/Cl₂/SO₂Cl₂

In een uitgebreide studie naar geschikte stoffenparen voor thermochemisch warmtetransport met een restwarmtetemperatuur van 100-180°C wordt het systeem SO₂/Cl₂/SO₂Cl₂ als meest veelbelovend geselecteerd [Luchtman et al., 1979] uit een totaal van ongeveer 8000 anorganisch chemische reacties.

De reactie is als volgt:

kat



De exotherme reactietemperatuur is drukafhankelijk. Bij 1 bar is de temperatuur 80°C en bij een druk van 4 bar vindt de reactie plaats bij 170 °C. De conversie van de vorming van SO₂Cl₂ bedraagt 93%. Het gasvormig SO₂Cl₂ wordt vervolgens gecondenseerd. De condensatiewarmte bedraagt 27,2 kJ/mol SO₂Cl₂.

Zowel de dissociatie als de recombinitie zijn kinetisch gelimiteerd, maar kunnen d.m.v. een eenvoudige katalysator (bv AlCl₃ of actieve kool) verbeterd worden.

Transport drukken

- mengsel SO₂ /Cl₂ p= 9 bar
- SO₂Cl₂ bij 20 °C p = 4 bar

Uit de economische evaluatie blijkt dat dit chemisch warmtetransport systeem bij een transportvermogen van 100 MW en een afstand groter dan 25 km concurrerend is met een transportsysteem van eenzelfde vermogen gebaseerd op water.

De nadelen van dit systeem zijn de corrosieve en toxische eigenschappen van deze stoffen. Sulfurylchloride tast in combinatie met vocht vele metalen aan onder vorming van waterstof. Hierdoor is het vereist dat het warmtetransportsysteem vochtvrij dient te zijn.

B3.6 Overige systemen

In dit hoofdstuk worden voor de volledigheid nog enkele hybride thermochemische systemen genoemd.

B3.6.1 Hysorb

Dit systeem bestaat uit een vloeibaar metaalcomplex $(O^5-C_5H_5)FeH(H_2)(P(CH_3)_3)$ en waarbij als koudemiddel H_2 gas gebruikt wordt [Feldman *et al.*, 1998]. Het organometaal is in staat om 1,3 massa% waterstof te absorberen. Dit is evenveel als de betere metaalhydrides. De absorptie van 1 mol H_2 gaat gepaard met een enthalpie-effect van 33,4 kJ/mol H_2 .

Het voordeel van dit systeem is dat het een vloeibaar is waardoor het te verpompen is. Tevens is de warmte-overdracht van dit vloeibaar organometaal goed. Volgens de auteurs is het organometaalcomplex niet toxisch en niet schadelijk voor het milieu. De synthese van het organometaal is waarschijnlijk wel schadelijk voor het milieu.

Gegevens metaalcomplex: $c_p = 1,6$ kJ/kg.K, $\rho = 1500$ kg/m³, molmassa 199,8 g/mol.

Volgens de auteurs is de verhouding $\Delta H/c_p$ 10 tot 15 keer groter dan voor het ammoniak/water stoffenpaar. Wanneer 1 mol metaalcomplex 1,3 m% waterstof kan absorberen betekent dit dat 1,29 mol waterstof geabsorbeerd wordt per mol metaalcomplex. Dit betekent dat de ΔH 43,3 kJ/mol metaalcomplex is. De verhouding $\Delta H/c_p$ van dit systeem wordt daarmee 130 K⁻¹. Dit is in vergelijking met thermochemische systemen een factor 10 tot 20 slechter.

Het Hysorb systeem wordt ontwikkeld voor toepassing als koelmachine. Voor deze toepassing is het waterstofgas als koudemiddel minder geschikt. Daarom wil men nu stikstof (Nisorb systeem) als koudemiddel toepassen in dit systeem. Resultaten van het gebruik van stikstof zijn niet bekend.

Op dit moment bevindt de synthese van het organometaal zich in een vroeg experimenteel stadium. De karakterisering van het organometaal is gebaseerd op basis van een NMR meting. De materialen benodigd voor de synthese van het organometaal worden gemaakt door middel van een gecompliceerde metaalatomy synthese. Dit betekent dat men over zeer minieme hoeveelheden spreekt. Volgens de auteurs wordt er nu onderzoek verricht naar een methode om het organometaal efficiënt en op een grotere schaal te kunnen produceren. De componenten van een werkend apparaat zijn standaard en dus zouden de kosten laag kunnen zijn; echter de stabiliteit bij cycleren van de organometaal verbinding is onbekend. Dit betekent dat toepassing van dit Hysorb systeem in de nabije toekomst niet aan de orde is!

B3.7 Geraadpleegde referenties

- [1] Anon, Auf dem wege zu neuen energiesystemen, IV Fernenergie, Bonn, Germany:BMFT, 1975
- [2] Anon.,Energy storage and transmission by chemical heat pipe, The heating and air conditioning journal, vol 49, p12,14,16, 1979
- [3] Aristov Y., Parmon V.N., Cacciola G., Giordano N., High temperature chemical heat pump based on reversible catalytic reactions of cyclohexane-dehydrogenation/benzene hydrogenation, Int. J. Energy Res., Vol. 17, pp.293-303, 1993
- [4] Baker N.R., Transmission of Energy by Open Loop Chemical Energy pipelines, Final Report, Sandia Contract 18-6284, Institute of Gas Technology, Chicago, IL, (August 1978)
- [5] Bassols J., Hoog rendement door flexibel absorptieproces, Koude Magazine, aug 1993
- [6] Berntsson T., Per-Ake Franck, Learning from experiences with Industrial Heat Pumps, Caddet Analyses series No. 23, 1997
- [7] Bokelmann, H., Auswahl, messung thermophysikalischer eigenschaften und beurteilung der eignung von niederdruck-stoffsystemen fuer absorptions-waermepumpen, Deutscher Kaelte- und Klimatechnischer Verein e.V., Stuttgart, 19 Oct 1984.
- [8] Braca et al, Ind Eng Chem Res, 1995, 34, 2358-2363
- [9] Cacciola G., Aristov Y.I., Restuccia, Parmon V.N., Influence of hydrogen-permeable membranes upon the efficiency of the high-temperature chemical heat pumps based on cyclohexane dehydrogenation-benzene hydrogenation reactions. Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 18, No. 8 pp. 673-680, 1993
- [10] Cacciola G., Giordano N., Hydrogen transmission by a chemical closed-loop cycle, an alternative option for long distance transport of energy, Advances in Hydrogen Energy 4 v 1.Publ by Pergamon Press, New York, 1984
- [11] Colenbrander C.B., Jansen A.E., Meijen A.J., Stuyt H.J.A., Thermische warmtepompen en membraantechnologie Fase 1:Globale concepten van TMWP concepten, TNO-rapport, 1989
- [12] Dijkgraaf A., Overheid heeft zichzelf klem gezet met goedkope warmtekracht,PT-procestechniek, dec. 1996
- [13] Dijkstra J.W., Resultaten modellering methylcyclohexaan/tolueen/waterstof chemische warmtepomp, 7.6119-PC4, ECN-BCM, 1997
- [14] Eckerlin, P. Klopfer, A., Schroeder, J., Untersuchung und Entwicklung von Systemen zur Speicherung thermischer Energie im Temperaturbereich zwischen -25 deg C und +150 deg C., Philips Forschungslaboratorium G.m.b.H., Aachen (Germany, F.R.), EUR--6936-DE; DE82902811
- [15] Eisa M.A.R., Holland F.A., A study of the optimum interaction between the working fluid and the absorbent in absorption heat pump systems, heat Recovery Systems, Vol. 7, No. 2, pp. 107-117, 1987
- [16] Element technology development program uit Eco-energy city project, Nedo, Japan
- [17] Feldman K.T., Jensen C.M., Kim K.J., Razaini A., A new absorption heat pump, SF-98-18-3, 1998
- [18] Freni S., Recupero V., Cacciola G., (Istituto CNR-TAE), Thermal energy recovery and storage by a sulphuric acid-water process, Resour. Conserv. (Aug 1987) v. 15(3) p. 191-203

- [19] Haije W.G., Warmtetransportsysteem op basis van methanol/syngas, Thermal Matching, Interne notitie 0010.02, 1998.
- [20] Hanna W.T., Krause H.H., Friedel W., Yanase Y., Chemical Heat Pump State of the art survey, Final report ORNL Sub-83-13876/1, 10 aug 1983
- [21] Herraiz J., Boer D., Coronas A., Absorption heat pump cycles with trifluorethanol-polyethyleneglycol dimethylethers: properties and performances, International Absorption Heat Pump Conference Absorption 96, vol 2, 1996
- [22] Hockett en Serth, High temperature thermal energy storage system, 12th IECEC, pp. 540-546, 1978
- [23] Iannucci, J.D. Fish, T.T. Bramlette, Review and assessment of thermal energy storage systems based upon reversible chemical reactions, SAND79-8239, Sandia laboratories, Livermore, CA (August 1979)
- [24] Iymen-Schwarz Z., Lechner M.D., Energiespeicherung durch chemische reactionen. I. DSC-messungen zur quantitativen verfolgung der enthalpieanderungen von speicherstoffen fur die hin- und ruckreaktion, Thermochimica Acta, 68 (1983) p. 349-361
- [25] Iyoki, S.; Iwasaki, S.; Kuriyama, Y.; Uemura, T., Integral enthalpies of mixing for water + lithium bromide + lithiumiodide and water + lithium chloride + lithium nitrate at 298.15 K. ,Journal of Chemical and Engineering Data (United States) (Apr 1993) v. 38(2) p. 299-301
- [26] Jacober P., Leiser U., Quasi liquid metal hydrides (QLMH) as hydrogen carrier for automobiles, Hydrogen Energy Progress X, Proceedings of the 10th World Hydrogen energy Conference, Florida, 1994
- [27] Jakober P., Leiser U., Quasi liquid metal hydrides (OLMH) as hydrogen carrier for automobiles, Hydrogen Energy Progress X, editors Block D.L., Veziroglu T.N, 1994
- [28] Jamal et al. Int.J. Hydr. En., vol 19-7, 1994, 557-572
- [29] John W, Tierney, US patent, 5,385,949, 1995
- [30] Kato,-Yukitaka; Honda,- Takuya; Kanzawa,-Atsushi, Kinetic measurement on the isobutene/water/tert-butanol chemical heat pump; dehydration of tert-butanol, International-Journal-of-Energy-Research, 1996, v.20 (8), p.681-692
- [31] Kawasaki H., Watanabe T., Kanzawa A., Studies on Paraldehyde Depolymerization for chemical heat pump, EU4, jaartal onbekend
- [32] Kiguchi Y., Watanabe T., Kanzawa A., Heat transfer characteristics in *tert*-Butanol dehydration reaction used for heat transport, Heat transfer-japanese research, 24 (3), 1995
- [33] Kirk & Othmer, Encyclopedia of chemical technology, vol. 13, pp 370- 319,
- [34] Koutinas A.A., Yianoulis P., Lycourghiotis A., Industrial scale modelling of the thermochemical energy storage system bases on $\text{CO}_2 + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_2\text{COONH}_4$ equilibrium, Energy Convers.Mgmt., vol. 23, (1) pp.55-63, 1983
- [35] Krekel van der Woerd Wouterse BV, Toepassingsorientatie absorptie warmte-transmissiesystemen in de industrie, Rotterdam, 1986
- [36] Levy M., Levitan R., Rosin H., Rubin R., Methane reforming by direct solar irradiation of the catalyst, Energy Vol. 17, No. 8, pp 756-189, 19920
- [37] Levy M., Levitan R., Rosin H., Rubin R., Solar Energy storage via a closed loop chemical heat pipe, Solar Energy Vol. 50, No. 2, pp 179-189, 1993
- [38] Levy M., Levitan R., Rosin H., Rubin R., Solar Energy storage via a closed loop chemical heat pipe, Solar Energy Vol. 50, No. 2, pp 179-189, 1993
- [39] Levy M., Segal A., Computer modelling of a solar chemical heat pipe in a closed loop operation, Weizman Institute of Science, Rehovot, Israel.

- [40] Luchtman, G. Schippers, K., An economic supply of Heat to Distant localities by rail transport, *Energiewirtschaftliche Tagesfragen* (Feb. 1981) vol.31, no.2, p.146-50.
- [41] Luchtman G., Wirtschaftliche Fernwärmeversorgung der Städte aus Kraftwerken in weiter Entfernung durch ein geeignetes Wärmetransport- und -verteilungssystem, Dissertation RWTH Aachen, 1980.
- [42] Luchtman G., Winske P., Cremer H., Hegels S., Schneider W., Flores A., Rafflenbeul L. Leitungsgebunder Transport von Niedertemperaturwärme aus Großkraftwerken mittels alternativer Wärmeträger. Forschungsvorhaben ET 5067 A des Bundesministeriums für Forschung und Technologie
- [43] Macriss, R.A.; Zawacki, T.S. (Institute of Gas Technology, Chicago), Absorption fluids data survey, Oak Ridge National Lab., TN (USA) Research and development on heat pumps for space conditioning applications: proceedings of the DOE/ORNL Heat Pump Conference, pp. 235-243, Editor(s): Jacobs, Y.A.; Powell, R.H. Jr., Dec 1984
- [44] Manago A., Research and development on working fluids, IEA Heat Pump Programme HPP-Annex 14-1, Volume 2, august 1995
- [45] Mar R, Materials science issues encountered during the development of thermochemical concepts, *Solar Materials Science*. Editor(s): Murr, L.E. (1980), New York, NY: Academic Press, Inc. pp. 459-485
- [46] Mashimo K., Demonstration of solar powdered absorption refrigerating machine using TFE/NMP, IEA Heat Pump Programme Working Fluids and transport phenomena in advanced absorption heat pumps, Final Report: Volume 2, 1995
- [47] Meng N., Shinoda S., Saito Y., Improvements on thermal efficiency of chemical heat pump involving the reaction couple of iso-propanol dehydrogenation and acetone hydrogenation, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 22. No. 4, pp.361-367, 1997.
- [48] Moore W.J., *Physical Chemistry*, Prentice hall Ltd, 5th ed, 1972
- [49] Nakabayashi, M.; Yamashita, M.; Saito, Y., Up-grading of thermal energy by use of cyclohexane dehydrogenation, Proceedings of the 14th hydrogen energy system symposium (HESS The Hydrogen Energy Systems Society of Japan. 25 Nov 1993. p. 1-4
- [50] New technology Japan, Vol. 25, No. 10, jan. 1998, 8-10
- [51] New technology Japan, Vol. 25, No. 10, january 1998, 8-10.
- [52] Nieuwenhuizen J.K., Stein H.N., Matthijssen J.G.A., Zomers E.P.G., TU Eindhoven, faculteit mechanische techniek, rapportnr.:TUE-ITCT-93.07, 1994.
- [53] Nonnenmacher A., Groll M., Chemical heat storage and heat transformation using reversible solid-gas reactions, *International Conference on Energy Storage*, Brighton, 1981
- [54] Nowaczyk, U., Kriterien zur Auswahl von Arbeitsstoffgemischen fuer Absorptionsprozesse und erste Auswahlmessungen, Diss. Univ. Essen, Fachbereich 8 - Chemie, Stuttgart, 1991
- [55] Perry R.H., Green D.W., *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7th edition, McGraw-Hill, 1997
- [56] Ploetz U., Schaper W., Basic examination of possible economic applications of chemical heat pumps, Apr. 1988, 165 p. Published in two separated volumes, PC A08/MF AO1 as DE90759258
- [57] Ragaini V., Solar energy storage by the reversible reaction: $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$, theoretical and experimental results, *Solar Energy*, vol. 29, N0.6, pp.525-540, 1982

- [58] Rigopoulos R., P. Yianoulis, Koutinas A., Tsolis A., Method of storage and recovery of thermal energy by the use of the chemical system: (ethylsulfate)-(ethylene, sulfuric acid), J. Silverman, Energy Storage, Pergamon Press, Oxford, 1979]
- [59] Rockenfeller U., Horn G., New industrial chemical heat pump working fluids, Nevada University., Boulder City, 1986
- [60] Roesler R., Zittel W., Wasserstoff als Energieträger., IKARUS Instrumente für klimagas-Reduktionsstrategien, Jülich, 1989?
- [61] Ruiter J.P., Thermal Energy storage by means of an absorption cycle, Proefschrift, TU Delft, 1987
- [62] Satyapal S., Hall R., Evans C., Dehydrogenation of isopropanol for Heat and/or Hydrogen Storage and transport, IEEE pp. 775-780, 1996
- [63] Schippers K., Luchtman G., Wirtschaftliche Fernwärmeverversorgung aus Kraftwerken in grösser Entfernung mit einem schienengebundenen transportsystem für Wärme, Energiewirtschaftliche Tagesfragen 31 jrg., 1981
- [64] Schulten R., Wasserspaltung zur erzeugung umweltfreundlicher energieträger, ISU Mitt. vol. 6, pp. 120-126, 1977.
- [65] Segal A., Levy M., Computer modelling of a solar chemical heat pipe in a closed loop operation, Weizman Institute of Science, Rehovot, Israel.
- [66] Sei-ichi Ohyama, Prepr.Paper Am. Chem. Soc. div. Fuel Chemistry, 1994, vol 39-4, pp1182-6
- [67] Spacil H.S., Transport of heat as chemical energy, US Patent 3967676, General Electric Company, 1976
- [68] Stephan K., Hengerer R., Ternary Working Fluid TFE-H₂O-E 181, IEA Heat Pump Programme Working Fluids and transport phenomena in advanced absorption heat pumps, Final Report: Volume 2, 1995
- [69] Takemura Y., Ishida H., Yanagishita H., R&D plans for broad energy utilization network system, IECEC paper No. ES-263, ASME, 1995
- [70] Tanisho S., Fahim M.A., Wakao N., Heat transport cycle with methyl alcohol-acetaldehyde chemical reaction, Energy Research, vol. 9, pp.445-453, 1985
- [71] Valkov V., Tanguay F., Chemical heat pump prototype, Proceedings of the 25th intersociety energy conversion engineering conference, vol. 2, p.228-231, 1990
- [72] Valkov V., Test results on a 5 kilowatts-scale chemical heat pump prototype, Proceedings of the 27th intersociety energy conversion engineering conference, vol. 3, p.245-3.250, 1992
- [73] VDI Wärmeatlas. Achte Auflage, Springer-Verlag Berlin, 1997
- [74] Wakao N., Smith J., Ogasawara S., Acetaldehyde/ethyl-alcohol reaction for a medium level heat transport system, Int. J. Energy Research, vol. 12, pp.165-174, 1988
- [75] Wakao N., Smith J.M., Ogasawara S., Acetaldehyde/ethyl-alcohol reaction for a medium-level heat transport system, Int. J. of Energy Research, vol. 12, pp. 165-174, 1988
- [76] Ali J.K., Rippin D.W.T., Baiker A., Improving methylcyclohexane dehydrogenation with ex-situ hydrogen separation in a reactor-interstaged membrane system, Ind. Eng. Res., vol. 34, No.9, pp.2940-2948, 1995
- [77] Werf E. van der, Aanvulling op het verslag Technische economische evaluatie van een chemisch warmtepomp systeem, ECN BCM 7.6119-GR1
- [78] Westra J.J., development of an advanced absorption heat transformer, Proefschrift Faculteit der Werktuigbouwkunde en Maritieme Techniek TUD, 1990
- [79] White S.D., O'Neill B.K.O., A novel absorption cycle heat pump, Part II-Heating, Applied Energy, vol. 47, 1994
- [80] Wu-Hsun Cheng, Applied Cat A: General 130, 1995, 13-30
- [81] Wu-Hsun Cheng, Applied Cat. B: Environmental 7, 1995, 127-136

- [82] Yabe A., Yamashita I., Method and apparatus for transporting, utilising and recovering heat utilising decomposing and synthesising reactions of methanol, patent number US 5,297,620, mar. 29, 1994
- [83] Yasuyuki Matsumara et al, Catalysis Letters, 44,1997, 189-191
- [84] Yozo Takemura et al, IECEC paper no. ES-236, AME 1995, p357-362
- [85] Zaltash A., Grossman G., Simulation and performance of basic GAX and advanced GAX cycles with ammonia/water and ammonia/water/LiBr absorption fluids, International Absorption Heat Pump Conference Absorption 96, vol 2, 1996

BIJLAGE 4 ALTERNATIEVE REACTIEKOPPELS VOOR THERMOCHEMISCHE WARMTEOPSLAG- EN TRANSPORT

B4.1 Inleiding

In de voorliggende studie naar geschikte thermochemische reacties toepasbaar voor thermochemisch warmtetransport zijn twee methoden gevolgd. De eerste methode bestaat uit een inventarisatie op basis van een uitgebreide literatuurrecherche van alle mogelijke thermochemische systemen toepasbaar voor warmtetransport. De tweede methode bestaat uit het selecteren van reversibele chemische reacties op systematische wijze waarbij met name de organisch chemische vakliteratuur als uitgangspunt dient. In deze bijlage wordt de tweede methode beschreven.

Ter bepaling van de meest geschikte reacties voor thermochemische warmte-opslag en -transport bij lage temperatuur worden de mogelijk geschikte reacties geselecteerd aan de hand van enkele criteria. Voor het bepalen van deze criteria is uitgegaan van de thermodynamische principes, die van toepassing zijn op reversibele chemische reacties:



Een endotherme reactie treedt slechts dan spontaan op wanneer de verandering van de Gibbs energie van het systeem ten gevolge van de reactie negatief is, oftewel $\Delta_r G_{\text{sys}} < 0$. Voor de Gibbs energie van een reactie geldt bij standaardcondities:

$$\Delta_r G_{\text{sys}}^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$$

voor $(\Delta_r G)_{p,T} < 0$ is een proces spontaan en irreversibel;

voor $(\Delta_r G)_{p,T} > 0$ kan het proces niet spontaan verlopen;

voor $(\Delta_r G)_{p,T} = 0$ is er een minimum, waarbij evenwicht optreedt.

Wil een *endotherme* reactie ($\Delta_r H^\circ > 0$) spontaan verlopen, dan moet de entropieverandering ($\Delta_r S^\circ$) positief zijn. Een voorbeeld van een reactie waarbij de entropie toeneemt is de ontleding van water in waterstof en zuurstof.

$\Delta_r G^\circ = 0$ betekent dat het systeem in thermodynamisch evenwicht is. Er is dan geen voorkeur voor het systeem om naar links of naar rechts te reageren. Deze situatie treedt op bij een temperatuur waarvoor geldt:

$$T = \Delta_r H^\circ / \Delta_r S \quad (1)$$

Deze temperatuur wordt aangeduid als de ‘turnover’ temperatuur, T^* , en geeft aan bij welke temperatuur warmte vrijkomt en/of kan worden opgeslagen in een thermochemisch warmtetransport/opslag systeem.

De turnover temperatuur wordt dus bepaald door de enthalpie en de entropie van de reactie. Voor het project thermochemische warmte transport en opslag dient T^* ongeveer 100°C te zijn. Hiermee ligt de verhouding tussen enthalpie en entropie van de reactie vast. Dit betekent dat wanneer een reactie gepaard gaat met een hoge reactie-enthalpie de entropie van de reactie eveneens groot dient te zijn zodat de reactie een acceptabele ‘turnover’ temperatuur T^* heeft.

In theorie zijn er legio mogelijke chemische reacties die toegepast kunnen worden voor thermo-chemische warmte-opslag en warmtetransport. We beperken ons echter tot reac-

ties met stoffen waarvan de ketenlengte minimaal 2 C-atomen bevat en maximaal 7 C-atomen. Minimaal 2 C-atomen omdat er met 1 C-aatoom geen geschikte reacties bestaan en maximaal 7 C-atomen omdat bij grotere moleculen de kans van het optreden van nevenreacties groter wordt en omdat bij grotere moleculen de fysische eigenschappen zoals kookpunt, stolpunt en viscositeit de toepasbaarheid nadelig beïnvloeden.

Tevens dienen de reacties volledig reversibel te zijn. Voor de uitvoerbaarheid dient de reactie eenvoudig te zijn dat wil zeggen dat de reactie uit één 'stap' dient te bestaan.

Organische reacties die hiervoor gebruikt kunnen worden zijn onder te verdelen naar het type reactie. Ter indicatie zijn een aantal organische reacties weergegeven in onderstaande tabel. Ter bepaling van de geschiktheid van een specifieke organische reactie wordt een selectie gemaakt op basis van de criteria: milieukundige-aspecten en materiaalkundige-aspecten, reversibiliteit, complexiteit, reactie-enthalpie van de reactie en de turnover temperatuur.

Tabel B9 *Hanteerbaarheid van verschillende reacties*

Reactie	Milieukundige-aspecten: -toxiciteit -carcinogeniteit -explosiviteit	Reversibiliteit	Complexiteit reactie	Reactie enthalpie	Turnover temperatuur	Materiaalkundige aspecten:	Beoordeling
(de)hydrogenatie reactie	¹ +	+	+	+		+	+
(de)hydratatie reactie	¹ +	+	+	+		+	+
(de)polymerisatie reactie			+	+		+	+
Diels-Alder reactie	-	+	+	+			+
isomerisatie reactie		+	+	±	+	+	+
verestering	+	±	+	-			-
fotocemische reacties	-		±	+		-	-
alkoxyalkanen	±	+	+	+		±	±
nitroering	-		±				
halogenering	-		±	- tot ² +		-	-
decarboxylatie	-			+			
oxidatie/reductie	-						
reacties volgens Grignard	-	-	-	+		-	-
bereiding aromatische aldehyden	-		-	?			-
sulfonering				+		-	
diazotering	-		-	+			-
nitrosering	-		-			-	-
chloormethylering	-					-	-
reactie volgens Friedel en Crafts			±	+			
condensatiereacties			-	+			-
N- en O- Acylering				+			

betekenis:

- : negatief

±: redelijk

+: positief

¹ hangt van de gekozen stoffen af

² jodium matig, broom redelijk en fluor hoge reactie enthalpie

Hieruit blijkt dat (de)hydrogenerings, (de)hydratatatie reacties, de Diels-Alder reactie, isomerisatiereacties, reacties waarbij een cycloalkaan (een) en reacties waarbij een ether wordt gevormd waarschijnlijk het meest geschikt zijn voor toepassing in een thermochemisch systeem. Van deze zes specifieke organische reacties worden op een systematische wijze een aantal reacties beschreven en beoordeeld op hun toepasbaarheid voor thermochemische doeleinden.

B4.2 Onderzoek naar alternatieve thermochemische reacties

B4.2.1 (De)hydratatatie reacties

Algemene zuren die gebruikt worden als katalysator voor de dehydratatatie van alcoholen zijn Brønsted zuren zoals zwavelzuur en fosforzuur. In de industrie worden meestal Lewis zuren zoals alumina (Al_2O_3) gebruikt. Tertiaire alcoholen ondergaan gemakkelijker dehydratatatie dan secundaire alcoholen en deze weer gemakkelijker dan primaire alcoholen. Deze volgorde in reactiviteit wijst op een reactiemechanisme dat verloopt via carbokationen¹ als intermediaren. Het mechanisme voor de zuurgekatalyseerde dehydratatatie van alcoholen verloopt in feite identiek aan dat voor de zuurgekatalyseerde additie van water aan alkenen, maar dan in de andere richting. Dehydratatatie reacties die meer dan één alkeen kunnen opleveren geven het meest gesubstitueerde alkeen (meest stabiel) als hoofdproduct.

(De)hydratatatie van ethanol

De industriële synthese van ethanol via hydratatatie van etheen vindt plaats bij 235°C en $p = 70$ bar [Schlueter *et al.*, 1993].

Ethanol is een primair alcohol waardoor voor de synthese condities (p, T) relatief veel energie nodig is in vergelijking met secundaire en tertiaire alcoholen.

In een patent van Schlueter *et al.* [1993] wordt een methode beschreven voor de katalysator bereiding voor de hydratatatie van $\text{C}_2\text{-C}_3$ -alkenen tot alcoholen.

(De)hydratatatie van isopropanol

Dehydratatatie van isopropanol vindt plaats bij 120 °C onder vorming van water en propen waarbij als katalysator V_2O_5 (vanadiumpentaoxide) gebruikt wordt [Cunningham, 1984].

De industriële synthese van isopropanol via hydratatatie van propen vindt plaats in de gasfase bij 186°C en $p = 38$ bar [Schlueter *et al.*, 1993] en [Cockman *et al.*, 1993]. Als katalysator wordt fosforzuur geïmpregneerd in silica toegepast.

De druk benodigd voor de hydratatatie reactie is redelijk hoog. De selectiviteit en de conversie moeten nog bepaald worden.

(De)hydratatatie van *tert*-Amylalcohol (2-methyl-2-butanol)

Bij de hydratatatie van 2-methyl-buteen-1 en/of 2-methyl-buteen-2 wordt in beide gevallen *tert*-Amylalcohol verkregen. Het grote verschil in kookpunt tussen 2-methyl-2-buteen (38°C) en *tert*-Amylalcohol (102 °C) geeft aan dat een scheiding van de reactieproducten d.m.v. destillatie geen probleem mag zijn.

¹ positief geladen deeltje

Tabel B10 *Reactieproducten van de dehydratatie van tert-Amyl alcohol*

naam	synoniem	mol. Formule	Molmassa (g)	T smelt (°C)	T kook (°C)
2-methyl-1-buteen		CH ₃ CH=C(CH ₃) ₂	70,14	-133,8	38,6
2-methyl-2-buteen		CH ₃ CH ₂ CC(CH ₃)=CH ₂	70,14	-137,5	31,2

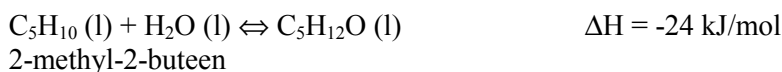
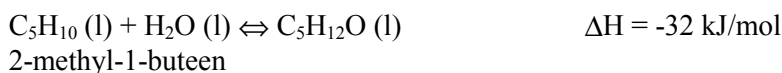
De resultaten van de dehydratatie *tert*-Amyl alcohol zijn als volgt [Pillai *et al.*, 1961]:

Tabel B11 *Dehydratatie van tert-Amyl alcohol*

T (°C)	LHSV ¹	2-methyl-1-buteen (%)	2-methyl-2-buteen (%)	1,1-dimethyl cyclopropan (%)	conversie
275	1	57,4	42,6	0	85
275	4	55,9	44,1	0	45
275	8	58,0	41,9	0	29
327		33	66		

Als katalysator wordt alumina gebruikt. De alcoholflow wordt met 10 massa% bijgemengd met piperidine. Door het piperidine wordt de zuurgraad van de katalysator gereduceerd (regeneratie van de katalysator). Hieruit is de invloed van de flowsnelheid (LHSV) op de conversie af te leiden. Bij de dehydratatie van *tert*-Amyl alcohol ontstaan dus twee alkenen plus water, maar bij de hydratatie van deze alkenen wordt uitsluitend *tert*-Amyl alcohol verkregen [Franzen, 1973].

De reactie-enthalpie van de vorming van *tert*-Amyl alcohol bedraagt respectievelijk 32 en 24 kJ/mol (NIST) afhankelijk van de reactanten:



Wiberg en Hao hebben experimenteel de hydratatie enthalpieën vastgesteld van 2-methyl-1-buteen en 2-methyl-2-buteen. Deze enthalpie wijkt af van de waarden verkregen uit de NIST databank.

	ΔH (kJ/mol) NIST	ΔH (kJ/mol) Wiberg en Hao
2-methyl-1-buteen	-32	-45,6
2-methyl-2-buteen	-24	-38

¹ LHSV Liquid hourly space velocity [uur⁻¹]

Een geschikte katalysator is ook bij deze reactie uitermate belangrijk i.v.m. het sturen van de reactie. In Roberts et al wordt een tert-amylalcohol opbrengst van 74% genoemd wanneer als katalysator zwavelzuur wordt toegepast.

In onderstaande tabel zijn de resultaten van enkele dehydratatie experimenten samengevat [Müller et al, 1972].

Uitgangsstof	katalysator/oplosmiddel	temperatuur (°C)	reactietijd	reactieproducten	conversie
2-methyl-2-butanol	H ₂ SO ₄ 15%			2-methyl-2-buteen 2-methyl-1-buteen	85,9 % 11,9 %
2-methyl-2-butanol	POCl ₃ (28 ml) piridine (150 ml)	0 neemt toe tot 52		2-methyl-2-buteen 2-methyl-1-buteen	53%
2-methyl-2-butanol	dimethylsulfoxide	185	14,5 uur	2-methyl-2-buteen 2-methyl-1-buteen	70%
2-methyl-2-butanol	fenylisocynaat in toluen		1,5 uur	2-methyl-2-buteen 2-methyl-1-buteen	94%

De ligging van het chemisch evenwicht van de hydratatie van 2-methyl-2-buteen tot tert-Amylalcohol beperkt de alkeen conversies tot 50% [Gonzalez et al, 1997]. Als katalysator wordt een Amberlyst-15 gebruikt. De exotherme reactie-enthalpie is bepaald en bedraagt 26,5 kJ/mol. Uit de experimenten blijkt dat de waterconcentratie een vertragend effect heeft op de reactiesnelheid en de conversie. Als oorzaak wordt genoemd dat water de actieve plaatsen van de Amberlyst katalysator bezet, waardoor 2-methyl-2-buteen minder kans krijgt om te reageren met water tot tert-Amylalcohol.

Deze reactie komt in aanmerking voor nader onderzoek.

(De)hydratatie van 2,2-dimethyl-1-propanol

De dehydratatie van 2,2-dimethyl-1-propanol (neopentylalcohol) is experimenteel onderzocht door Pillai *et al.* [1961].

De resultaten van de dehydratatie van 2,2-dimethyl-1-propanol zijn als volgt [Pillai *et al.*, 1961]:

Tabel B12 *Dehydratatie van 2,2-dimethyl-1-propanol.*

T (°C)	LHSV	2-methyl-1-buteen (%)	2-methyl-2-buteen (%)	1,1-dimethyl cyclopropaan (%)	conversie
345	1	64,8	32,5	2,7	32
345	4	73,7	23,8	2,5	19
345	8	69,4	27,8	2,9	5

Uit de gegevens in deze tabel is de invloed van de flowsnelheid (LHSV) op de conversie af te leiden. De oplossing bedroeg 25% alcohol in ethylbenzeen. Er ontstaan bij de dehydratatie van 2,2-dimethyl-1-propanol dus drie reactieproducten. Alleen als de terugreactie 1 product oplevert is het systeem interessant voor nader onderzoek.

(N.B. De temperaturen zoals die in de tabel worden genoemd zijn de temperaturen waar bij het conversie experiment is uitgevoerd. Dit betekent niet per se dat de reactie niet bij lagere temperaturen kan worden uitgevoerd).

(De)hydratatie van 3-pentanol

De resultaten van de dehydratatie van 3-pentanol zijn als volgt [Pillai, *et al.*, 1961]:

Tabel B13 *Dehydratatie van 3-pentanol.*

T (°C)	LHSV	olefin (%)	cis-2 penteen(%)	trans-2 penteen(%)	conversie
300	1	0,75	70,8	28,5	88
300	4	0,68	70,8	28,5	63
300	8	0,50	70,8	28,5	36

Als katalysator werd alumina toegepast. De stoltemperatuur van 3-pentanol is -69°C. Deze reactie komt in aanmerking voor nader onderzoek.

(NB. De temperaturen zoals die in de tabel worden genoemd zijn de temperaturen waarbij het conversie experiment is uitgevoerd. Dit betekent niet per se dat de reactie niet bij lagere temperaturen kan worden uitgevoerd).

(De)hydratatie van 3,3-dimethyl-2-butanol

Bij de dehydratatie van 3,3-dimethyl-2-butanol (een C6-molecuul) bij T= 80°C) ontstaan naast water 2,3-dimethyl-2-buteen en 2,3-dimethyl-1-buteen in de verhouding 80%:20%. Als protondonor wordt fosforzuur gebruikt [Graham, 1988]. Bij de endotherme terugreactie ontstaat waarschijnlijk niet uitsluitend 3,3-dimethyl-2-butanol maar ook andere producten. Vanwege het ontstaan van nevenproducten is deze reactie minder geschikt voor thermo-chemische toepassingen tenzij een geschikte - d.w.z. een selectieve- katalysator wordt gevonden.

(De)hydratatie van 3-methyl-3-pentanol

De stoltemperatuur van 3-methyl-3-pentanol is -23°C. Bij de dehydratatiereactie ontstaat naast water, trans-3-methyl-2-penteen en cis-3-methyleenpentaan. Bij de hydratatie reactie ontstaat waarschijnlijk uitsluitend 3-methyl-3-pentanol. De hydratatie-enthalpie van trans-3-methyl-2-penteen is 36,8 kJ/mol en de hydratatie-enthalpie van cis-3-methyl-2-penteen is 37,7 kJ/mol [Wiberg *et al.*, 1991].

In Turkije is de dehydratatie van 3-methyl-3-pentanol in de aanwezigheid van de volgende katalysatoren CoSO₄.H₂O, CuSO₄ en NiSO₄ bij een reactietemperatuur van 110-150°C uitgevoerd. Hierbij werd uitsluitend cis-3-methyl-2-penteen verkregen.

Deze reactie lijkt dus geschikt voor nader onderzoek.

B4.2.2 (De)hydrogenatie reacties

De hydrogenatie van aceton tot isopropanol is inmiddels een bekende hydrogenatie-reactie in relatie tot het thermochemisch concept. Naar analogie van deze reactie zijn andere reacties geselecteerd en onderzocht. De resultaten hiervan wordt in de hier navolgende paragrafen behandeld.

Systeem 2-butanol / 2-butanon + H₂

De entropieverandering van deze reactie is $\Delta S_{298} = 110 \text{ J/K.mol}$ [Buckley *et al.*, 1965]. Daaruit volgt dat de turnovertemperatuur van deze reactie 227°C is.

Systeem 3-pentanol / 3-pentanon + H₂

Deze evenwichtsreactie is onderzocht door Buckley *et al.* [1965].



De entropieverandering van deze reactie is $\Delta S_{298} = 118 \text{ J/K.mol}$ [Buckley *et al.*, 1965]. Daaruit volgt dat de turnovertemperatuur 207°C is.

Systeem cyclohexaan/cyclohexeen+H₂

De hydrogenatie van cyclohexeen geeft cyclohexaan.

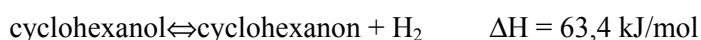
$$\Delta H = -116,7 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S_{298} = 143,6 \text{ J/K.mol}$$

Hieruit volgt dat de turnovertemperatuur van deze reactie 540°C is en dus veel te hoog.

Systeem cyclohexanol/cyclohexanon+H₂

Industriële gegevens m.b.t. de synthese van cyclohexanon zijn [Perry, 1997]:



$$T = 107^\circ\text{C}, p = 1 \text{ atm}$$

Kabo *et al.* [1988] heeft de thermodynamische eigenschappen van deze reactie experimenteel bepaald.

Thermodynamische gegevens:

$$\Delta H = 63,4 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S = 119,9 \text{ J/mol.K}$$

Hieruit volgt dat de turnovertemperatuur van deze reactie 255°C is.

Het nadeel van cyclohexanol is de hoge stoltemperatuur (25°C) waardoor dit systeem niet geschikt is voor thermochemisch warmtetransport maar wel voor warmte-opslag. Gesubstitueerde varianten zullen waarschijnlijk ook niet voldoen.

Systeem ethylbenzeen / styreen + H₂

De dehydrogenatie van ethylbenzeen geeft styreen en waterstof. De dehydrogenering van ethylbenzeen vindt industrieel plaats bij $p = 2,4 \text{ bar}$ en $T = 650^\circ\text{C}$. Ethylbenzeen conversies variëren hierbij van 52 tot 61% afhankelijk van de gebruikte katalysator [Abdalla, 1994]. Wanneer deze reactie wordt uitgevoerd in een membraanreactor (paladium-membraan) wordt een 10% hogere conversie behaald.

Wanneer als katalysator ijzeroxide wordt toegepast wordt per cyclus een conversie van 65-70% behaald. Nevenreacties die dan optreden zijn de dealkylatie van ethylbenzeen tot toluen en benzeen [Ullmann, 1992].

De reactietemperatuur van deze reactie is te hoog voor onderhavige thermochemische toepassingen. Dit wordt veroorzaakt door de hoge activeringsenergie van de reactie.

Systeem bicyclo[2,2,0]hex-1(4)-een

De hydrogenatie van bicyclo[2,2,0]hex-1(4)-een geeft als product cyclohexaan. De reactie-enthalpie van deze reactie is zeer hoog (-426,8 kJ/mol). De entropie van de reactie is nog niet bekend. Maar gelet op de hoge reactie-enthalpie is de turnovertemperatuur van deze reactie waarschijnlijk hoog. Hierdoor verloopt de terugreactie moeizaam.

B4.2.3 Diels-Alder reactie

Het principe van een Diels-Alder reactie is dat een geconjugeerd dieen of alkyn(diënofiel) een speciaal type 1,4 additie ondergaat, waarbij de dubbele binding van een alkeen reageert met de 1,4-positie van een dieen. Een algemene aanduiding van dit reactietype is cyclo-additie, omdat bij deze reactie een cyclisch reactieproduct ontstaat (adduct).

Diels-Alder reacties zijn exotherm en zeer selectief (geen nevenreacties). De selectiviteit wordt veroorzaakt door het gelijktijdig verbreken en de vorming van chemische bindingen zodat geen reactieve radikaal deeltjes in de reactie voorkomen. Indien de endotherme reactie, de ontleding van het Diels-alder adduct, nu plaats vindt onder invloed van thermische warmte dan zijn Diels-Alder reacties in principe geschikt voor toepassing in een thermochemisch systeem in tegenstelling tot de fotochemische geïnduceerde Diels-Alder reactie. Diels-Alder reacties kunnen zuurgekatalyseerd reacties zijn. Lewis zuren zijn bijvoorbeeld katalysatoren (eventueel op een drager) die de Diels-Alder reactie katalyseren.

Diels-Alder reacties waarbij een [4+2] cycloadditie optreedt kunnen thermisch geactiveerd worden en reacties waarbij een [2+2] cycloadditie optreedt kunnen geactiveerd worden door bestraling met ultra-violet licht (fotochemische reactie). Een bekend voorbeeld hiervan is de fotochemische omzetting van norbornadien in quadricycleen. Fotochemische reacties zijn niet geschikt voor thermische warmte-opslag maar wel voor opslag van zonne-energie in de vorm van fotonen (UV). In deze beschouwing zal dus alleen de [4+2] cycloadditie nader worden bestudeerd.

Lenz *et al.* [1979] heeft enkele Diels-Alder reacties onderzocht voor toepassing in een thermochemisch systeem. Een eenvoudige Diels-Alder reactie is de volgende [4+2] cycloadditie:

etheen + butadien $\rightleftharpoons$ cyclohexeen

Deze reactie is volledig reversibel.

Systeem 1,3-cyclopentadien/dicyclopentadien

Lenz *et al.* [1989] heeft van de dimerisatie van 1,3-cyclopentadien de thermodynamische eigenschappen bepaald. De reactie-enthalpie van de dimerisatie is 195,1 kJ/mol.

1,3-cyclopentadien heeft een smelttemperatuur van 20°C waardoor het systeem alleen inzetbaar is als warmteopslagsysteem.

Systeem antraceen/isopropyl maleïnezuuranhydride

Thermodynamische gegevens van de reactie:

$$\Delta S = -186 \text{ J/mol.K}$$

$$\Delta H = -87,5 \text{ kJ/mol}$$

De evenwichtstemperatuur is dan 197 °C.

Antraceen is een C₁₄H₁₀ molecuul en heeft dus een hoog smeltpunt (488 °C). Deze reactie is daarmee eventueel alleen geschikt als warmteopslag systeem en dan alleen bij hogere temperaturen.

Systeem bis(cyclo-1-penteen)/dimethylester fumaarzuur

Bij dit systeem reageert bis(cyclo-1-penteen met dimethylester van fumaarzuur tot een adduct.

Lenz *et al.* [1982] heeft dit type reactie onderzocht. Bij een temperatuur van 130°C is de conversie 100% na 24 uur. Wanneer dezelfde reactie wordt uitgevoerd bij 170°C dan wordt 100% conversie bereikt na 18 uur. Om de reactietijd te versnellen zijn geschikte katalysatoren nodig. Dimethylester fumaarzuur heeft een stoltemperatuur van 103°C zodat deze reactie niet geschikt is voor transportdoeleinden.

Conclusie Diels-Alder reactie

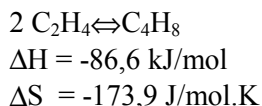
De Diels-Alder reacties waarbij een [4+2] cycloadditie optreedt zijn in principe toepasbaar in thermochemische systemen. Een geschikte reactie voor warmtetransport of -opslag is echter (voor zover op dit moment bekend is) nog niet gevonden. Dit hangt samen met de stoltemperatuur van het gevormde adduct maar ook van de uitgangsstoffen.

B4.2.4 Cycloalkanen

Het kleinst mogelijk cycloalkaan is cyclopropaan. De bindingshoeken in cyclopropaan (60°) wijken aanzienlijk af van de normale bindingshoeken (109,5°) in een sp³ gehybrideerd koolstofatoom. Dit leidt tot een hoekspanning in cyclopropaan en heeft tot gevolg dat cyclopropaan redelijk gemakkelijk reacties geeft waarbij de ring wordt opengebrouwen. In cyclobutaan is reeds minder te merken van de hoekspanning.

Systeem etheen/ cyclobutaan

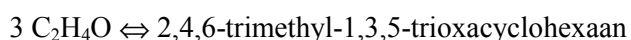
De optredende reactie is als volgt:



Hieruit volgt dat de turnovertemperatuur 225°C bedraagt.

Systeem paraldehyde/acetaldehyde

Dit systeem wordt onderzocht door Kanzawa *et al.* van het Tokyo Institute of Technology te Japan maar is ook toepasbaar als chemisch warmte transport systeem. De reversibele reacties van dit systeem zijn: depolymerisatie van paraldehyde en de polymerisatie van acetaldehyde.



Wanneer de trimerisatiereactie van acetaldehyde tot paraldehyde wordt uitgevoerd in de vloeibare fase bedraagt de reactie enthalpie $\Delta H_r = 87 \text{ kJ/mol}$. In de gasfase bedraagt de reactie-enthalpie 98,1 kJ/mol.

Volgens Ullmann ligt het evenwicht bij 94,3 % paraldehyde bij T= 15 °C. In een continue productie van paraldehyde uit acetaldehyde bij T= 40-50°C wordt een conversie >90% behaald. De depolymerisatiereactie is een eerste orde reactie (d.w.z de reactiesnelheid is evenredig met de concentratie van de reactant).

Vloeibare paraldehyde wordt m.b.v. een katalysator gedepolymeriseerd in een endotherme reactor bij lage temperatuur en druk tot gasvormig acetaldehyde. Het gasvormig acetaldehyde wordt gecomprimeerd en verpompt naar de exotherme reactor, waar het over een zure katalysator gepolymeriseerd wordt tot vloeibaar paraldehyde (2,4,6-trimethyl-1,3,5-trioxacyclohexaan). De polymerisatie en depolymerisatie reacties zijn selectief. De scheiding van paraldehyde van acetaldehyde is eenvoudig vanwege de grote verschillen in kookpunt (paraldehyde 128 °C en acetaldehyde 20,8°C).

Bij de trimerisatie van acetaldehyde kan naast paraldehyde ook metaldehyde (2,4,6,8-tetramethyl-1,3,5,7-tetraoxacyclooctaan) gevormd worden.

Acetaldehyde is zeer vluchtig en zeer giftig.

B4.2.5 Isomerisatie reacties

Als er van een molecuulformule meer dan één structuur (constitutie) te maken is heten de verschillende structuren isomeren.

Systeem methylcyclopentaan/cyclohexaan

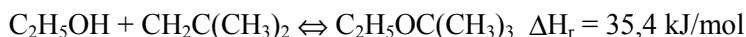
De reactie-enthalpie van de isomerisatie van cyclohexaan is 18 kJ/mol. Enthalpieën van isomerisatiereacties zijn meestal laag. De selectiviteit van isomerisatiereacties zijn eveneens laag zodat dit type reactie, ook in zijn algemeenheid, niet geschikt lijkt voor thermochemische toepassingen.

B4.2.6 Alkoxyalkanen

Bij een reactie van een alcohol met een iso-olefin wordt een ether (alkoxyalkaan) gevormd. In de industrie wordt deze reactie gebruikt om additieven te produceren voor motorbrandstoffen. Ethers zijn niet erg reactief. Ethersplitsing kan alleen optreden in zuur milieu in aanwezigheid van een nucleofiel (een deeltje dat positieve elektrische ladingen 'mint'). Het etherzuurstofatoom wordt dan geprotoneerd waardoor bij aanval van het nucleofiel een neutraal alcoholmolecuul als vertrekkende groep op kan treden.

Systeem ethanol/2-methylpropeen

De reactie van ethanol met 2-methylpropeen geeft ethyl-*tert* butylether.



De reversibele reactie treedt op in het temperatuurgebied van 40-139°C [Sharonov *et al.*, 1995]. Als katalysator wordt een sulfonzuurkation KU-23 gebruikt. De ΔS_r van deze reactie is 82,4 J/K.mol. Hieruit volgt dat de turnovertemperatuur van deze reactie 156°C is.

Tabel B14 Resultaten van de reactie in de vloeibare fase met een katalysator KU-23.

T (°C)	10 ² .w	t (h)	X _{ethanol}	X _{2-methylpropeen}	X _{ethylbutaan}	K _x
50	10-15	20-110	0,8400	0,0070	0,1530	26,02
70	10-15	2- 18	0,8020	0,0178	0,1802	12,62
90	10-12	7- 17	0,7730	0,0385	0,1885	6,33
110	8-10	1- 15	0,7675	0,0624	0,1701	3,55
130	5-8	0,25-6	0,7734	0,0938	0,1328	1,83

In tabel B14 zijn de resultaten weergegeven. Hierin is K_x de evenwichtsconstante, X de molfractie en w de massafractie katalysator. Van de terugreactie, de splitsing van het ether, zijn nog geen gegevens bekend omtrent de selectiviteit en de conversie.

Systeem ethanol/2-methylbuteen

De reactie van ethanol met 2-methylbuteen geeft 2-ethyl-2-ethoxypropan



De reversibele reactie treedt op in hetzelfde temperatuurgebied als de vorige reactie van 40-139°C [Sharonov *et al.*, 1995]. Als katalysator wordt een sulfonzuurkation gebruikt. De ΔS van deze reactie is 87,8 J/K.mol. Hieruit volgt dat de turnovertemperatuur van deze reactie 115°C is.

Tabel B15 Resultaten van de reactie in de vloeibare fase met een katalysator KU-23.

T (°C)	10 ² .w	t (h)	X ethanol	X 2-methyl buteen	X 2-ethyl-2-ethoxypropaan	K _x
40	12-15	20-100	0,8114	0,0168	0,1718	12,60
50	10-15	20-80	0,8119	0,0232	0,1649	8,75
70	10-15	3-20	0,8125	0,0452	0,1432	3,87
90	10-12	2-10	0,8361	0,0577	0,1062	2,20
110	8-10	0,50-8	0,8395	0,0827	0,0778	1,12
130	5-8	0,25-5	0,8462	0,0940	0,0598	0,75
140	3-5	0,15-3	0,8576	0,0992	0,0432	0,0432

Van de terugreactie, de splitsing van het ether, zijn nog geen gegevens omtrent de selectiviteit en de conversie bekend.

Systeem 2-butanol/2-methylpropeen

De reactie van 2-butanol met 2-methylpropeen geeft 1-methyl-1-t-butoxypropaan.



De reversibele reactie is onderzocht in het temperatuurgebied 42-91°C [Sharonov *et al.*, 1991]. Als katalysator wordt een sulfonzuurkation gebruikt. De ΔS van deze reactie is -108,5 J/K.mol. Hieruit volgt dat de turnovertemperatuur van deze reactie 74 °C is.

Tabel B16 Resultaten van de reactie in de vloeibare fase met een katalysator KU-23.

T (°C)	10 ² .w	t (h)	X 2-butanol	X 2-methylpropeen	X 1-methyl-1-t-butoxypropaan	K _x
40	10-15	8-16	0,7650	0,05993	0,1751	12,60
50	10-15	3-8	0,7692	0,07692	0,1538	8,75
60	10-15	5-14	0,7729	0,09147	0,1357	3,87
70	10-15	1,5-8	0,7786	0,1145	0,1069	2,20
80	8-15	2-4,5	0,7830	0,1321	0,08481	1,12
90	5-15	1,5-3	0,7873	0,1492	0,06344	0,75

Van de terugreactie, de splitsing van het ether, zijn nog geen gegevens omtrent de selectiviteit en de conversie bekend.

B4.3 Conclusies

- De Diels-Alder reacties waarbij een [4+2] cycloadditie optreedt, zijn in principe toepasbaar in thermochemisch systemen. Een geschikte Diels-Alder reactie voor thermochemisch warmtetransport en -opslag is echter nog niet gevonden. Dit hangt samen met de stoltemperaturen;
- M.b.t. de hydrogenering/dehydrogenering reacties zijn nog geen andere geschikte reacties gevonden voor warmtetransport. Hierbij dient opgemerkt te worden dat van de beschreven reacties nog niet alle thermodynamische gegevens zijn verzameld ten behoeve van de berekening van de turnovertemperatuur;

- Van de reacties waarbij een ether wordt gevormd komen twee reacties in aanmerking voor nader onderzoek:
reactie van ethanol met 2-methylbuteen tot 2-ethyl-2-ethoxypropan
reactie van ethanol met 2-methylpropeen tot ethyl-*tert* butylether
Van deze reacties is nog niet duidelijk of deze toegepast kunnen worden in een thermochemisch warmtetransportsysteem. Dit zal met name afhangen van de selectiviteit van de endotherme reactie (ethersplitsing) en de conversies van zowel de endotherme als de exotherme reactie. Dit moet nader uitgezocht worden.
- Van de hydratatiereacties komen drie chemische reacties in aanmerking voor nader onderzoek, te weten:
de (de)hydratatie van *tert*-Amylalcohol (2-methyl-2-butanol)
de (de)hydratatie van 3-pentanol
de (de)hydratatie van 3-methyl-3-pentanol

Deze systemen lijken onder voorbehoud geschikt te zijn voor toepassing in thermochemisch warmtetransport bij lage temperatuur.

Wellicht dat één van deze reacties (wanneer blijkt dat er mogelijkheden zijn voor ontwikkeling als thermochemisch warmtetransport systeem) in de vervolgfase experimenteel onderzocht kan worden zodat de selectiviteit en de conversies van de endotherme en de exotherme reactie vastgesteld kunnen worden.

B4.3.1 Thermochemische warmte-opslag

De bovengenoemde systemen die bij kamertemperatuur vloeibaar zijn, zijn in principe voor zowel transport als opslag van warmte geschikt.

B4.3.2 Tenslotte

De systematische studie naar geschikte thermochemische reacties voor transport en opslag in de organisch chemische vakliteratuur heeft een vijftal alternatieve reacties opgeleverd.

Omdat er veel gegevens ontbreken is er nog een aanzienlijke researchinspanning nodig om de systemen op hun merites te beoordelen. Het is daardoor niet te verwachten dat er op korte termijn (<5 jaar) een systeem voor warmtetransport of -opslag ontwikkeld zou kunnen worden.

Op een aantal punten scoren ze echter beter dan het behandelde isopropanol systeem:

Voor transport:

- minder transportleidingen doordat de stoffen waarschijnlijk gemengd getransporteerd kunnen worden
- goedkopere transportleidingen doordat er alleen vloeistoffen verpompt worden die een veel kleinere diameter leiding nodig hebben
- minder compressiearbeid voor transport en dus een hogere COP

en in het geval van opslag:

- geen gasvormige componenten zodat er compact opgeslagen kan worden en er geen compressiearbeid nodig is

Het verdient dan ook aanbeveling de stofeigenschappen, gekatalyseerde reactieverlopen en thermodynamische randvoorwaarden boven tafel te krijgen en open oog te houden voor vergelijkbare reacties in de organisch chemische literatuur.

B4.4 Referenties

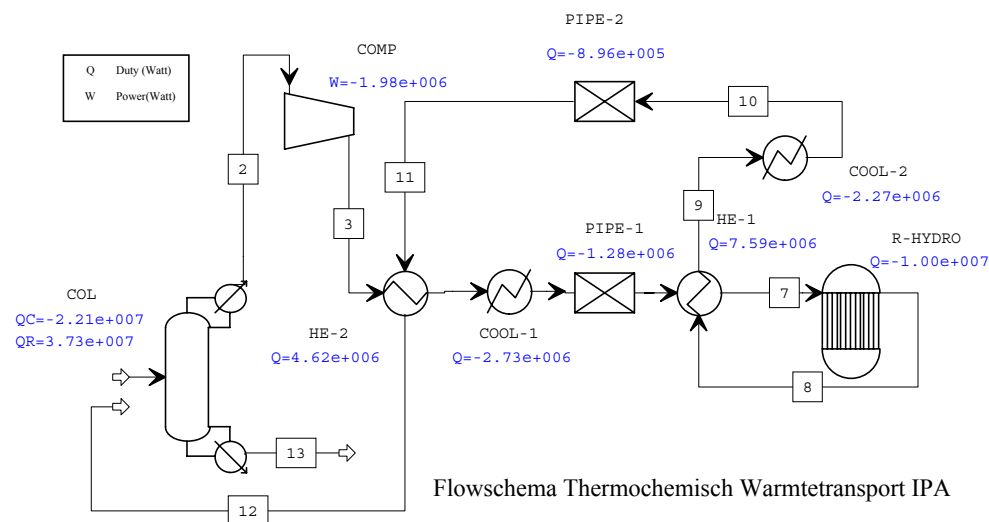
- [1] Abdalla B., Elnashaie S.S.E.H., Catalytic dehydrogenation of ethylbenzene to styrene in membrane reactors, *AIChE Journal*, 40,2055-2059, 1994
- [2] Buckley E., Herington E.F.G., Equilibria in some secondary alcohol + hydrogen + ketone systems, *Trans. Faraday Soc.*, 61, pp. 1618-1625, 1965
- [3] Cockman R.W., Haining G.J., Lusman P., Melville A.D., Olefin hydration process, U.S. patent 5349096, 1994
- [4] Cunningham J., Ilyas M., Nunan J., Surface reactions and catalysis at alcohol vapour/3d transition metal oxide interfaces at $T < 475$ K. Part I: Dehydration and dehydrogenation of isopropanol over V_2O_5 and V_2O_3 , *Canadian J. of Chem.*, 62, 1984, 785-790
- [5] Franzen V, Kropf H., Alcohole aus Olefinen durch Hydratisierung, in 'Methoden der Organischen Chemie' Band VI/1a deel 1, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1973
- [6] Graham T.W., Organic Chemistry, John Wiley & Sons, 4th edition, 1988.
- [7] Ijpelaar, G.F., Hydrogen absorbents based on vanadium oxide bronzes, Liquid-phase dehydrogenation by bronze formation of Pd/ V_2O_5 , Proefschrift, 1996
- [8] Kabo G.J., Yursha I.A., Frenkel M.L., Poleschchuk P.A., Fedoeenko V.I., Ladutko A.I., Thermodynamic properties of cyclohexanol and cyclohexanone, *J. Chem. Thermodynamics*, 20, 1988 429-437
- [9] Khoumeri B., Balbi N., Bighelli A., Tomi F., Casanova J., The reaction between 2-methoxyfuran and dimethylacetylenedicarboxylate: Thermochemical and kinetical data, *Thermochimica Acta* 259 pp.121-131, 1995
- [10] Lenz T.G., Hegedus L.S., Moderate temperature solar thermochemical systems- An application of Diels-Alder Chemistry, *SUN II*, vol. 1, edited by Böer K.W, 1979
- [11] Lenz T.G., Vaughan J.D., Employing force field calculations to predict equilibrium constants and other thermodynamic properties for the dimerization of 1,3-cyclopentadiene, *J. Phys. Chem.*, 93, 1592-1596, 1989
- [12] Lenz T.G., Vaughan J.D., Kar M., Thermodynamic measurements for the Diels-Alder adduct of anthracene and maleic anhydride, *J. Chem. Thermodynamics*, 24, 151-157, 1992
- [13] Lenz T.G., Hegedus L.S., Vaughan J.D., Liquid phase thermochemical energy conversion systems- an application of Diels-Alder chemistry, *Energy Res.*, vol. 6, pp. 357-365, 1982
- [14] Müller et al, Methoden der Organischen Chemie, Band VI/1b, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1972
- [15] NIST Standard Reference Database Number 69 - March 1998 Release Internet: <http://webbook.nist.gov/chemistry/default.htm>
- [16] Pilai C.N., Pines H., Alumina: Catalyst and Support XL. Mechanism of Dehydration of Aliphatic Alcohols and the Formation of Cyclopropanes during Dehydration, *J. of the Am. Chem. Soc.*, 83, pp. 3274-3279, 1961
- [17] Schueter D., Baumeister F., Schubert K., Process for the preparation of a catalyst for the hydration of olefins to give alcohols, U.S. Patent 5,208,195, 1993
- [18] Sharanov K.G., Rozhnov A.M., Korol'kov A.V., Karaseve S.Y., Miroshnichenko E.A., Korchatova L.I., Enthalpies of formation of 2-methyl-2-ethoxypropane and

- 2-ethyl-2-ethoxypropane from equilibrium measurements, J. Chem. Thermodynamics, 27, pp.751-753, 1995
- [19] Ullmann's Encyclopedia, Vol. 10, VCH Publishers Inc., 1992
- [20] Wiberg K.B., Hao S., Enthalpies of hydration of alkenes, Formation of acyclic tert-alcohols, J.Org. Chem. 1991, 56, 5108-5110

BIJLAGE 5 SYSTEEMSTUDIE

Flowsheet met procescondities voor base case
Invloed temperatuurverschil over reactor op COP en enthalpisch rendement
Performance en leidingdimensionering base case
Berekeningsmethode leidingkosten
Economische evaluatie base case

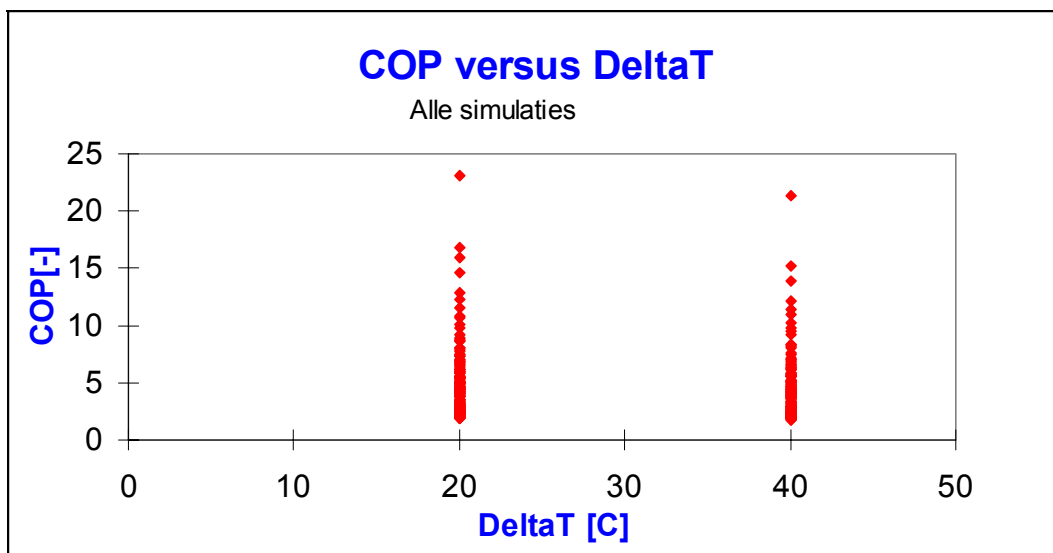
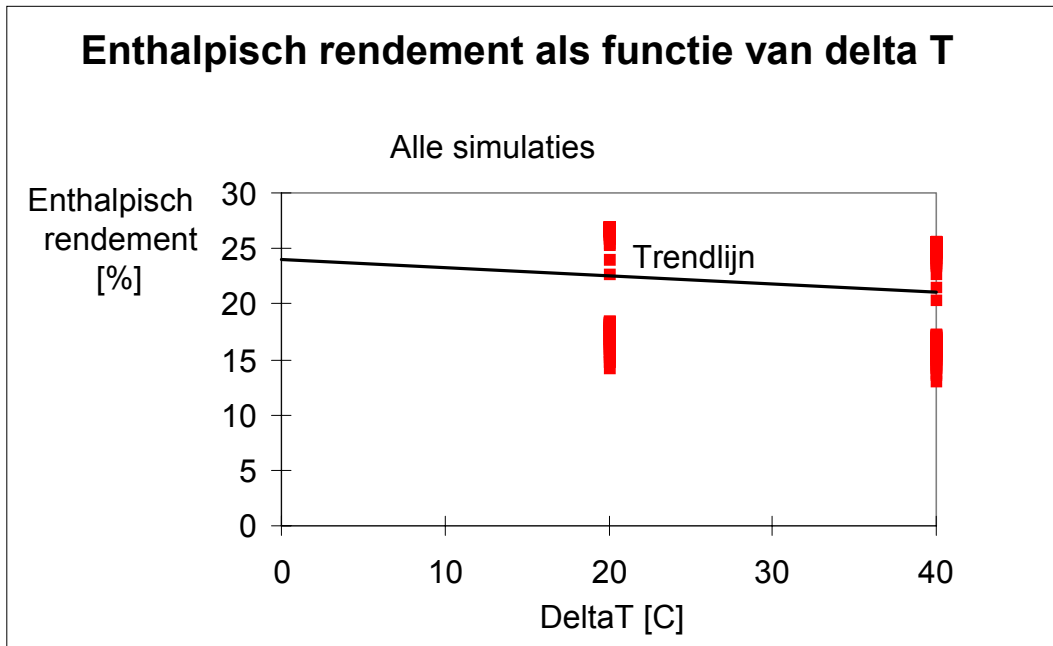
B5.1 Flowsheet met procescondities Base Case



Heat and Material Balance Table								
File: TR_68_101								
Stream ID		1	2	3	4	5	6	7
Temperature	C	72,5	37,6	124,3	60,0	35,0	10,0	80,0
Pressure	BAR	1,000	1,000	3,500	3,500	3,500	2,500	2,500
Vapor Frac		0,362	1,000	1,000	0,735	0,570	0,527	1,000
Mole Flow	KMOL/HR	787,437	1439,621	1439,621	1439,621	1439,621	1439,621	1439,621
Mass Flow	KG/HR	43690,248	43690,248	43690,248	43690,248	43690,248	43690,248	43690,248
Volume Flow	CUM/HR	8233,332	37198,384	13591,675	8406,671	6050,363	7196,916	16908,093
Enthalpy	MMKCAL/HR	-50,507	-37,423	-35,721	-39,697	-42,044	-43,147	-36,620
Mole Flow	KMOL/HR							
H2		60,429	712,613	712,613	712,613	712,613	712,613	712,613
ACETONE		60,429	712,613	712,613	712,613	712,613	712,613	712,613
2-PROP		666,580	14,396	14,396	14,396	14,396	14,396	14,396
Stream ID		8	9	10	11	12	13	
Temperature	C	100,0	78,2	35,0	10,0	72,5		
Pressure	BAR	2,000	2,000	2,000	1,000	1,000		
Vapor Frac		1,000	0,162	0,084	0,080	0,362		
Mole Flow	KMOL/HR	787,453	787,453	787,453	787,453	787,453	0,000	
Mass Flow	KG/HR	43691,152	43691,152	43691,152	43691,152	43691,152	0,000	
Volume Flow	CUM/HR	12215,334	1917,963	901,328	1544,556	8233,441	0,000	
Enthalpy	MMKCAL/HR	-45,234	-51,760	-53,713	-54,484	-50,508		
Mole Flow	KMOL/HR							
H2		60,429	60,429	60,429	60,429	60,429		
ACETONE		60,429	60,429	60,429	60,429	60,429		
2-PROP		666,594	666,594	666,594	666,594	666,594		

De gegevens op deze pagina zijn berekend met Aspen 10.0-1

B5.2 Invloed van temperatuurverschil over hydrogenerings-reactor



B5.3 Performance en leidingdimensionering

Base Case

Performanceberekening:

File: TR68_101 80→90 C Pcomp=3.5 bara, deltap totaal = 2 bara, DeltaT=20				
T(omgeving)	15 C	(Baehr)		
Performance				
<i>In</i>		Temperatuur bron/put		Exergie
Reboiler	37,3 MW	80 C		6,865355 MW
Hfeed	0 MW			
<i>Uit</i>				
Rhydro	10 MW	90 C		2,065262 MW
Cool-2	2,27 MW			
Cool-1	2,73 MW			
Condensor	22,1 MW			
<i>Work</i>				
Comp-1	1,98 MW			
Performance				
COP_1	6,19697 MW			
COP_2	5,050505 MW			
eta(enth)_1	35,4932 %			
eta(enth)_2	26,80965 %			
eta(ex)	30,08238 %			

Toelichting:

Index = _1: Nuttige warmte is geproduceerde warmte in R-Hydro en Cool-2

Index = _2: Nuttige warmte is geproduceerde warmte in R-hydro

Leidingdimensionering:

Dampleiding heen

Volumeflow gas:	7147 m ³ /hr	Uitgang pipe-1, vapor
Gassnelheid	10 m/s	
Oppervlak	0,198528 m ²	
Diameter	502,7658 mm	
rel. ruwheid	0,00009 -	
Visc.	1,00E-05 Pa s	
Dichtheid	0,579 kg/m ³	
Re	2,91E+05 -	
f/2	0,0018 -	Aflezen grafiek
delta P/m	0,829173 Pa/m	
km/bar enkele reis	120,602 km/bar	

Vloeistofleiding heen

Volumeflow vloeistof:	49,27 m ³ /hr	Uitgang pipe-1 liquid
Vloeistofsnelheid	0,75 m/s	
Oppervlak	0,018248 m ²	
Diameter	152,4279 mm	
rel. ruwheid	0,00030 -	
Visc.	3,70E-04 Pa s	
Dichtheid	802 kg/m ³	
Re	2,48E+05 -	
f/2	0,0023 -	Aflezen grafiek
delta P/m	27,22828 Pa/m	
km/bar enkele reis	3,672652 km/bar	

Dampleiding terug

Volumeflow gas:	1490 m ³ /hr	Uitgang pipe-2, vapor
Gassnelheid	10 m/s	
Oppervlak	0,041389 m ²	
Diameter	229,5604 mm	
rel. ruwheid	0,00020 -	
Visc.	1,00E-05 Pa s	
Dichtheid	0,199 kg/m ³	
Re	4,57E+04 -	
f/2	0,0028 -	Aflezen grafiek
delta P/m	0,970899 Pa/m	
km/bar enkele reis	102,9973 km/bar	

Vloeistofleiding terug

Volumeflow vloeistof:	53,533 m ³ /hr	Uitgang pipe-2 liquid
Vloeistofsnelheid	0,75 m/s	
Oppervlak	0,019827 m ²	
Diameter	158,8854 mm	
rel. ruwheid	0,00028 -	
Visc.	2,70E-03 Pa s	
Dichtheid	810 kg/m ³	
Re	3,57E+04 -	
f/2	0,003 -	Aflezen grafiek
delta P/m	34,4116 Pa/m	
km/bar enkele reis	2,905997 km/bar	

B5.4 Toelichting berekening leidingkosten

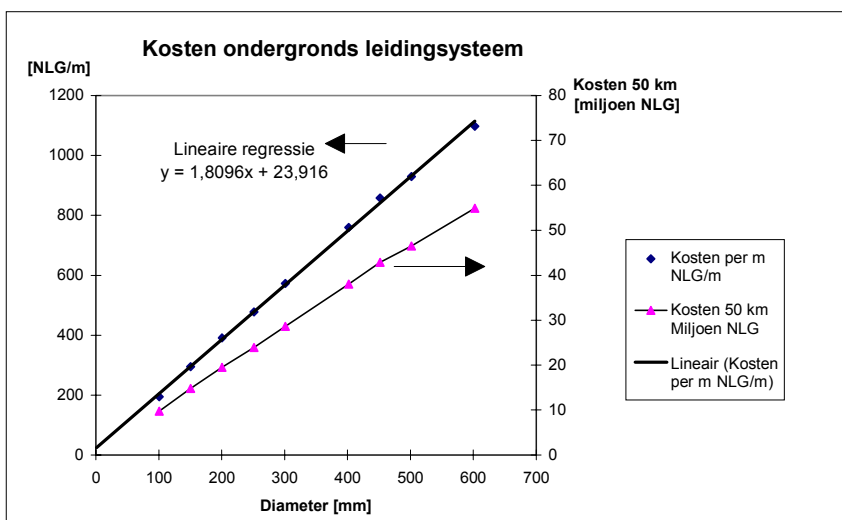
WUBO/WEBCE-boekje 1991

Compleet gemonteerde ondergrondse stalen transportleidingsystemen

Minimale lengte 10 km

Inclusief Ontwerp
Project- en constructiemanagement
Grondzakenkosten
Materiaal
Constructie
Testing en commissioning
Scaper Yards
Blokafsluiters
Kleine weg- en waterkruisingen
Gronddekking van 125 cm
Exclusief Grote rivier- kanaal en wegekruisingen

Diameter Inches	Min. kosten NLG/m	Max kosten NLG/m	Diameter mm	Kosten per m NLG/m	Kosten 50 km Miljoen NLG
4	175	215	100,4	195	9,75
6	265	325	150,6	295	14,75
8	350	430	200,8	390	19,5
10	425	530	251	477,5	23,875
12	515	630	301,2	572,5	28,625
16	680	840	401,6	760	38
18	765	950	451,8	857,5	42,875
20	830	1030	502	930	46,5
24	960	1235	602,4	1097,5	54,875



Correctie leidingkosten voor besparing aanleggen van 4 leidingen in 1 sleuf

	250 mm prijs [Roesler 1989] DM(1986)/m	%	Correctie Factor	Product
Planning	62,5	13,63140676	1	13,631407
Materialen	144	31,40676118	4	125,62704
Buizen leggen	121	26,39040349	4	105,56161
Grond/oppervlakte werkzaamheden	131	28,57142857	1	28,571429
Totaal	458,5	100		273,39149
Correctiefactor				0,6834787

Toelichting:

De planningskosten voor 4 leidingen zijn gelijk aan die voor 1 leiding

Materiaalkosten geen effect

Buizen leggen bestaat voornamelijk uit stelwerkzaamheden en lassen en heeft geen effect

Grond en oppervlaktewerkzaamheden: nagenoeg onafhankelijk van gewenste breedte sleuf

B5.5 Ecomische Evaluatie Base Case

File: TR68_101

Investeringsraming

Produkt	Warmte(80-200C)	Korte procesbeschrijving:
Locatie		Chemisch warmtetransportsysteem gebaseerd op het
Startup	1997	reactiekoppel 2-propanol/aceton/waterstof dat gebruik
Valuta	hfl	maakt van reactieve destillatie.
Ontwerpcapaciteit MW Warmte	10	Conversie dehydrogenatie reactie: 30%
Bedrijfsuren/jaar	8300	Index CE = 368.1
Warmteproductie (J/jaar)	2,988E+14	

Afschrijving van directe investeringen 25 jaar lineair

Capaciteit		Aantal	f.o.b.-prijs [khfl]
Procesapparatuur			
Reboiler	37,3 MW	1	1.386
Kolom	40 MW sys	1	740
Condensor	21,2 MW	1	1.024
Refluxvat	40 MW sys	1	80
Blower	1,98 MW	1	449
Warmtewisselaar 1	7,59 MW sys	1	1.114
Warmtewisselaar 2	4,62 MW sys	1	827
Hydrogenatie reactor	10 MW	1	1.119
Koeler cool-1	2,73 MW	1	299
Koeler cool-2	2,27 MW	1	268
Totale kosten procesapparatuur			7.306
	% totale kosten procesapparatuur		Kosten [khfl]
Installatie	26,1		1.909
Instrumentatie	13,0		950
Pijpen	50,0		3.653
Electrische apparatuur	10,0		731
Gebouwen	0,0		0
Service faciliteiten	30,0		2.192
Land	0,0		0

Totaal directe investeringen 16.739

% totaal directe investeringen		
Engineering en toezicht	5,0	837
Constructie & toelevering	6,0	1.004
Onvoorzien	5,0	837

Totaal indirecte investeringen 2.678
 Eenmalige investeringen 5,0 837

Totale procesinvestering Jaar: 1997 Valuta: hfl Plaats: NL 20.255

	Diameter	lengte(km)	Aantal	
Ind. Investering Dampleiding heen	502	50	1	46.617
Ind. Investering Vloeist.leiding heen	152	50	1	14.949
Ind. Investering Dampleiding terug	229	50	1	21.916
Ind. Investering Vloeist.leiding terug	158	50	1	15.492
Som ind. invest.afzonderlijke leidingen				98.973
Factor Besparing gezamenlijke aanleg			0,6825	
Totale proc. investering Leidingen				67.549

Totale procesinvestering + Leidingen 87.804

Tijdcorrectie: CE index = 381 factor 1,04
 Plaatscorrectie 1

Totale correctiefactor 1,04 91.316

Gecorrigeerde procesinvestering 91.316
 Werkkapitaal % van gecorr. procesinvestering: 5,0 4.566

Totaal gebonden kapitaal: 95.882

BIJLAGE 6 HET IPA/ACETON+H₂ SYSTEEM VOOR OPSLAG

B6.1 Inleiding

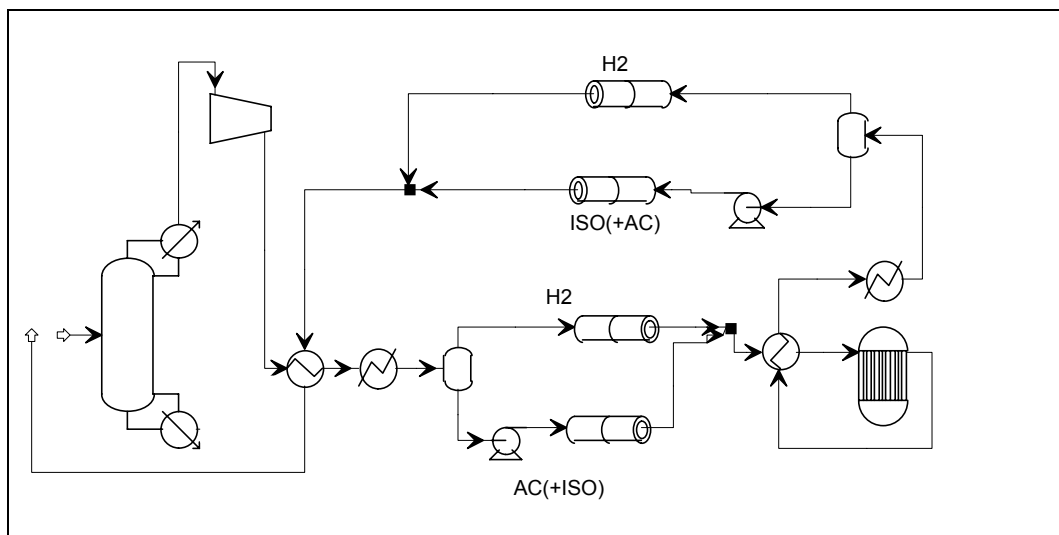
In deze bijlage wordt een evaluatie gemaakt van de mogelijkheden tot warmteopslag met het thermochemische systeem Isopropanol/Aceton/Waterstof (IPA) gebruik makend van de reversibele reactie:



De gewenste opslagtijd is die voor een dagcyclus en bedraagt enkele uren tot een halve dag.

B6.2 Systeemmodificaties

Uitgegaan wordt van de flowsheet van het IPA warmtetransportsysteem als in Figuur 1.



Figuur B2 *Uitgangspunt: Processchema thermochemisch warmtetransportsysteem IPA.*

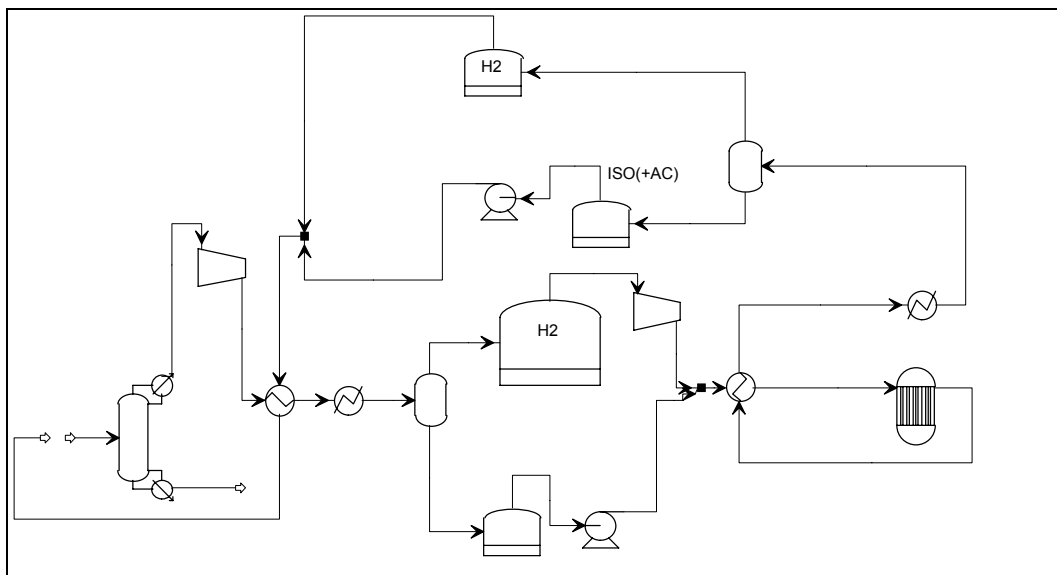
In de bodem van de kolom vindt de endotherme vloeistoffase dehydrogeneringsreactie plaats. Hier wordt (afval) warmte toegevoerd. De ontstane reactieproducten worden d.m.v. destillatie gescheiden van de isopropanol. De reactieproducten worden gecomprimeerd en getransporteerd naar de plaats van warmtebehoefte. In de hydrogeneringsreactor vindt de exotherme hydrogenering in de gasfase plaats. In de hydrogeneringsreactor vindt warmteoverdracht plaats met een warmteput. Het effluent van de hydrogeneringsreactor wordt gebruikt om de voeding op te warmen. De reactieproducten worden via een pijpleiding teruggetransporteerd richting de kolom. Aan het eind van de pijpleiding wordt de stroom opgewarmd met effluent van de compressor, en wordt deze in de kolom gevoerd.

Dit systeem kan worden gemodificeerd voor opslag van warmte in chemische vorm. De opslag zal op twee plaatsen moeten plaats vinden:

Opslag van waterstof en van aceton met een kleine hoeveelheid isopropanol op de plaats van leiding PIPE-1.

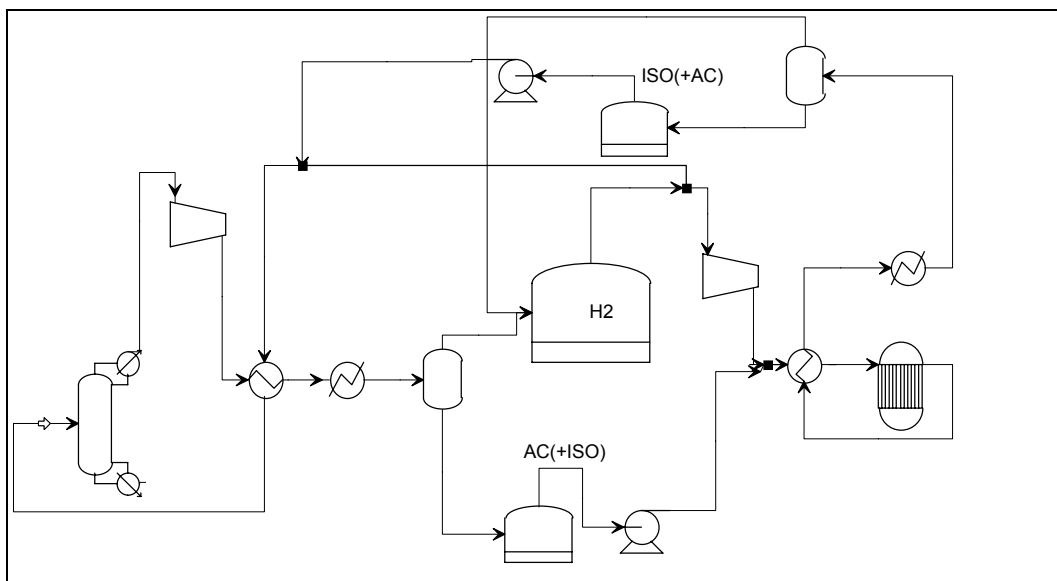
Opslag van een mengsel van isopropanol met aceton, en van waterstof op de plaats van leiding PIPE-2.

Voor opslag is de plaatsing van extra compressoren en pompen nodig. Het gemodificeerde schema voor opslag dat hierdoor verkregen wordt is gegeven in Figuur 2.



Figuur B3 *Processchema thermochemische warmteopslag IPA.*

Combinatie van opslag van beide waterstofopslagunits in één opslagunit voor beide plaatsen kan indien dit geografisch mogelijk is. Het vereenvoudigde prinseschema voor warmteopslag dat hierdoor is verkregen, is gegeven in Figuur B2.



Figuur B4 *Processchema vereenvoudigd thermochemische warmteopslag.*

Opslag van aceton en isopropanol zal kunnen plaatsvinden in standaard opslagtanks voor chemicaliën. Daarbij dient rekening te worden gehouden met explosie/brandpreventieve maatregelen als gevolg van de brandbaarheid van de aceton en isopropanol, en met de aanwezigheid van opgeloste waterstof.

Opslag van waterstof zal kunnen plaatsvinden op drie manieren.

Opslag in een drukvat. De hierbij toegepaste druk is een optimalisatie van compressor-kosten, drukvatkosten, en energieverbruik(kosten).

Van dit systeem zijn twee varianten denkbaar. Bij beide varianten wordt het produkt van de kolom gecompriëerd (tot een druk van bijvoorbeeld 8 bara), en wordt opgeslagen in een tank bij deze druk. Bij beide gevallen wordt de bufferwerking verkregen door de druk in het drukvat af te laten nemen.

Bij de eerste variant wordt de stroom uit het buffervat gehydrogeneerd bij de druk die op dat moment in het buffervat heerst. De compressor na het waterstofopslagvat kan hierdoor vervallen. De verlaagde druk zal een verlaagde hydrogeneringsconversie tot gevolg hebben. Daardoor zal een verlaagde efficiency van het warmteopslagsysteem het gevolg zijn. Daarnaast is het ontwerp van de hydrogeneringsreactor gecompliceerder vanwege de grote variatie in volumeflow. Integratie van twee waterstofopslag-tanks tot een als in Figuur 3 is dan niet mogelijk.

Bij de tweede variant wordt de stroom uit het buffervat gecompriëerd, en bij een constante druk van ca. 8 bara gehydrogeneerd. Hierdoor blijft een hoge conversie behouden. Dit systeem heeft als nadeel de noodzaak van een verhoogd energiegebruik en de noodzaak van investering in een compressor.

Opslag in cryogene vorm. De grootte van het opslagvat is vele malen kleiner dan bij opslag onder druk door de grotere dichtheid van de opgeslagen waterstof. Deze methode heeft echter als nadeel een hoog energieverbruik en de noodzaak van de bouw van een cryogene installatie.

Opslag in de vorm van binding aan metaalhydriden. Hierbij wordt de waterstof chemisch gebonden aan een metaallegering (b.v. $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$). Voordeel van deze methode is dat per volumeenheid veel meer waterstof kan worden opgeslagen dan bij opslag in een drukvat (bij dezelfde of lagere druk). De volumetrische opslagdichtheid in het methaalhydride zelf is groter dan die in vloeibare waterstof. Voor het laten vrijkomen van de waterstof is een drukverlaging/en of verwarming van de metaalhydride noodzakelijk. De desorptie uit het metaalhydride is een endotherm proces, absorptie is een exotherm proces. Temperatuurbeheersing is gezien de grote temperatuureffecten van absorptie en desorptie een belangrijk aandachtspunt bij opslag in metaalhydriden. Verdere nadelen zijn de hoge kosten van het metaalhydride, vermindering van de opnamecapaciteit door veroudering en het feit dat sommige metaalhydriden katalytisch actief zijn voor de hydrogenering van aceton (Snijder, 1992).

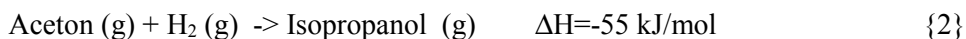
B6.3 Evaluatie

B6.3.1 Opslag in een drukvat

Om te beoordelen of een verdere uitwerking van het systeem zinvol is voor opslag van thermische energie zijn enkele karakteristieke parameters afgeschat zonder gebruik te maken van uitgebreide flowsheetsimulaties.

In onderstaande zullen enkele karakteristieke parameters worden afgeschat zonder gebruik te maken van flowsheetsimulaties.

Gekozen wordt van een opslagdruk van 8 bara. Gebruik van veel hogere drukken verlaagd naar verwachting de COP van het systeem tot onaanvaardbaar lage waarden. Aangenomen wordt dat de conversie in de hydrogeneringsreactor volledig is (best case scenario) Het enthalpie-effect is dan dat van de reactie:



Als aangenomen wordt dat de nuttige warmte gelijk is aan de reactiewarmte is de benodigde waterstofstroom 181 mol/s.

De opslagdichtheid van waterstof in een drukvat bij 8 bara, 10° C bedraagt $\rho = 0.52 \text{ kg/m}^3$. Hierbij wordt uitgegaan van leegtrekken van de tank tot 1 bara en van de ideale gaswet.

De grootst verkrijgbare standaard cyclindrische tank is 100 m^3 (13.7 m lang, 3 m diameter) en kost NLG 114 000 (goedkoopste staalsoort: Staal H II, 10 mm wanddikte, prijs 1991, ex. Btw (Dace).

De berekende karakteristieke maten voor een 10MW systeem met $100 \text{ m}^3 \text{ H}_2$ -opslag op 8 bara staan vermeld in Tabel B17.

Tabel B17 *Karakteristieke inhoudsmaten drukvat 100 m^3 tank bij 8 bara voor een opslagsysteem van 10 MW.*

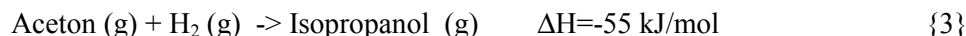
Karakteristieken $100 \text{ m}^3 \text{ H}_2$-drukvat bij 8 bara	
Massa-opslagdichtheid	0.52 kg/m^3
Volume-opslagdichtheid (nuttig)	$7 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$
Energie-opslagdichtheid	$16.4 \text{ MJ/m}^3 = 45.4 \text{ kWh}_{\text{th}}/\text{m}^3$
Massa-Capaciteit	52 kg
Volume-capaciteit	700 Nm^3
Energie-capaciteit	$1.64 \text{ GJ}_{\text{th}} = 455 \text{ kWh}_{\text{th}}$
Buffertijd 10 MW IPA warmtepomp	163 seconden = 2.7 minuten
Investeringskosten per kWh_{th} buffercapaciteit	250 NLG/ kWh_{th}

De buffertijd is onvoldoende om variaties in de energievraag over een hele dag op te vangen. Voor buffertijden in de grootteorde van uren moet het volume of aantal van de tanks vergroot worden met een factor 100 of de leveringscapaciteit verlaagd worden met een factor 100.

Een alternatieve optie is opslag bij hogere druk, en gebruik maken van terugwinning van expansieenergie m.b.v. een expander met generator. Door de significante verliezen in compressor en expander zal niet alle energie voor compressie benodigd in de expander teruggewonnen kunnen worden. Ook is warmtetoevoer aan het gas voor of tijdens expansie benodigd. Bij 80 bara is de opslagcapaciteit en buffertijd per volumeenheid ruwweg een factor 10 groter dan bij 8 bara.

B6.3.2 Opslag in cryogene vorm

Voor het cryogeen maken van waterstof is compressiearbeid vereist, in de vorm van elektrische energie. Op dit moment bedragen deze $0.8 \cdot 10^{-3} \text{ kWh}_{\text{el}}/\text{m}^3_{\text{H}_2}$ (Hyweb, 1998). Dit komt overeen met een primair energieverbruik van ca 160 kJ/mol H_2 . Dit moet worden afgezet tegen het enthalpie-effect van 55 kJ/mol H_2 van de reactie

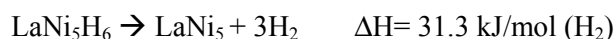


Het cryogeen maken van de waterstof kost meer energie dan de exotherme reactie met aceton oplevert. Opslag in cryogene vorm is daarom niet aantrekkelijk.

In de toekomst zou de energiekosten van het cryogeen maken van waterstof kunnen dalen tot $0.35 \cdot 10^{-3} \text{ kWh}_{\text{el}}/\text{m}^3_{\text{H}_2}$ (Hyweb 1998) hetgeen overeenkomt met een primair energieverbruik van ca. 70 kJ/mol H_2 . De totale energieopbrengst is dan nog steeds negatief.

B6.3.3 Opslag in de vorm van metaalhydriden

De absorptie van waterstof in metaalhydriden is exotherm, de desorptie is endotherm. De temperatuur waarbij deze plaatsvindt is stuurbaar met de samenstelling van het metaalhydride. Het enthalpie-effect is aanzienlijk b.v. (Snijder, 1992)



De betrokken warmte kan, bij een gunstige keuze van het metaalhydride onttrokken worden aan omgevingslucht, of aan proceswater. Het warmteopslagsysteem zal dan tijdelijk als chemische warmtepomp gaan werken. Indien het niet mogelijk mocht zijn voldoende warmte toe te voeren, of indien warmtetoevoer op een temperatuurniveau hoger dan de omgevingsdruk toe te voeren, dan gaat het warmte-effect tijdelijk ten koste van de thermische efficiency. Deze is dan nog net positief.

Als grootste eenheid wordt een eenheid met een capaciteit van $100 \text{ Nm}^3 \text{ H}_2$ genoemd (Hyweb, 1998). Dit is voldoende voor een buffertijd van 29 s, verre onvoldoende voor praktische toepassingen.

Als investeringsprijs wordt genoemd een bedrag van 300-1100 DM/ Nm^3 . Dit komt overeen met een investeringsprijs van 330 000 - $1.2 \cdot 10^6 \text{ NLG/Nm}^3$ of ca. 50 000 NLG/ kWh_{th}

B6.4 Conclusies

- De mogelijkheden van opslag van thermische energie met het IPA systeem zijn geëvalueerd. Bepalende factor voor de efficiency en capaciteit is de opslagmethode van waterstof.
- Opslag van waterstof in een drukvat heeft bij het grootst verkrijgbare standaard drukvat (100 m^3) een korte buffertijd (Buffertijd=163 s). Voor een 10 MW systeem met dagopslag zijn hierdoor 100 drukvaten van 100 m^3 benodigd.
- Opslag van waterstof in een drukvat heeft een investering van ca. 250 NLG/ kWh_{th}
- Opslag van waterstof in cryogene vorm kost netto energie is daarom niet aantrekkelijk.
- Opslag van waterstof in metaalhydriden is op dit moment nog niet interessant vanwege het vroege stadium van ontwikkeling, de kleine opslagcapaciteit en de zeer hoge kosten.
- Opslag van thermische energie in thermochemische vorm met het IPA systeem is niet aantrekkelijk genoeg om verder uit te werken m.b.v. flowsheetsimulaties.

B6.5 Referenties

- [1] Snijder, E.D., Metal Hydrides as Catalyst and Hydrogen Suppliers, Thesis, University of Twente, 1992.
- [2] DACE, WEBCI and WUBO Prijzenboekje 15^{de} editie, DACE, Dutch association of Cost Engineers, mei 1991.
- [3] Hyweb: <http://www.hyweb.de/Wissen/w-i-energie4.html>

BIJLAGE 7 CONVENTIONELE ENERGIETRANSPORTSYSTEMEN

B7.1 Inleiding

Momenteel wordt in tegenstelling tot aardgas en elektriciteit, warmte slechts over korte afstand (10 tot maximaal 20 kilometer) getransporteerd. Door de hogere warmteverliezen over langere afstand is een warmtenet gebruikmakend van voelbare warmte momenteel economisch gezien geen haalbaar alternatief als energiedrager. Thermochemisch transport van warmte kan in de toekomst een alternatief zijn voor het huidige warmtenet. Deze vorm van energietransport gaat niet gepaard met warmteverliezen en maakt warmtetransport over grotere afstanden mogelijk wel economisch verantwoordelijk. Om dit te kunnen beoordelen is het noodzakelijk meer inzicht te hebben in huidige transport- en distributiekosten van energie.

B7.2 Warmtenet

B7.2.1 Inleiding

Voor het warmtenet maakt men een onderverdeling in:

Lange-afstand transport;
Primair distributienet;
Secundair distributienet.

Het lange-afstand transport beperkt zich momenteel tot afstanden van rond de 10 kilometer. Het gaat om het transport van een grootschalige warmtebron (elektriciteitscentrale, AVI) naar het gebied van de afnemers (woonwijk, glastuinbouwgebied). Voor dit net wordt veelal gebruik gemaakt van een staal-in-staal pijpsysteem. De geïsoleerde ruimte tussen de stalen medium- en mantelbuis wordt over het algemeen vacuüm gezogen om de warmte-isolatie te verhogen. Een lekdetectiesysteem bewaakt het systeem op lekkages van water / lucht.

Tabel B18 *Kentallen warmtetransport*[Ossebaard 1994].

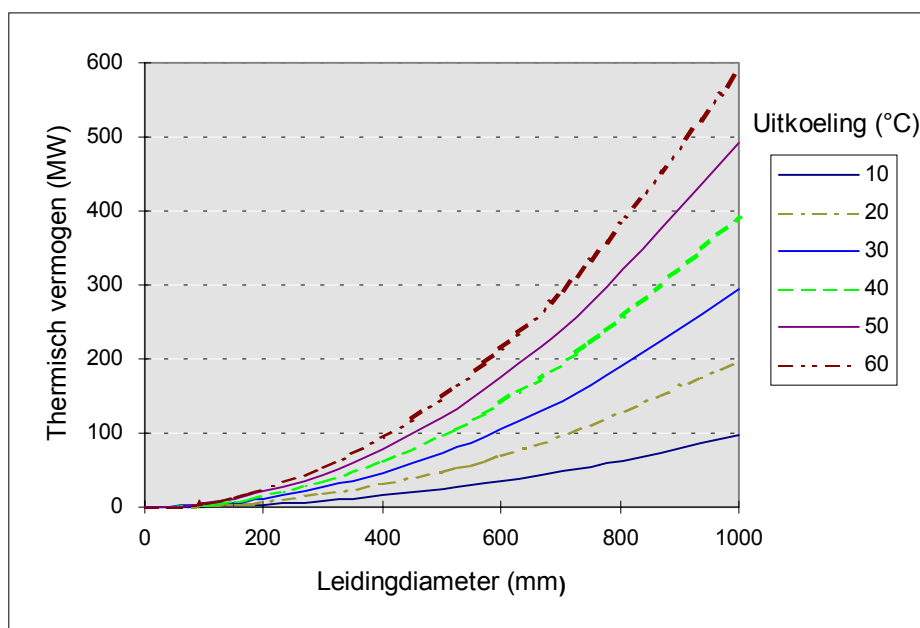
	Transportnet	Primair distributienet	Secundair distributienet	
Thermisch vermogen	> 25			MW
Stooklijn				°C
- aanvoer	100 - 140	80 - 130	70 - 100	
- retour		50 - 75	50 - 80	
Leidingdiameter	0,30 - 0,80	0,20 - 0,40	< 0,20	m
Totale lengte in Nederland	436	411	1163	km
Werkdruk	± 15 max. 19	max. 6		bar

Voor het overige leidingnet (primaire- en secundaire distributienet), maar ook steeds meer voor het transportnet, wordt veelal gebruik gemaakt van prefab staal/PUR/PE bui-

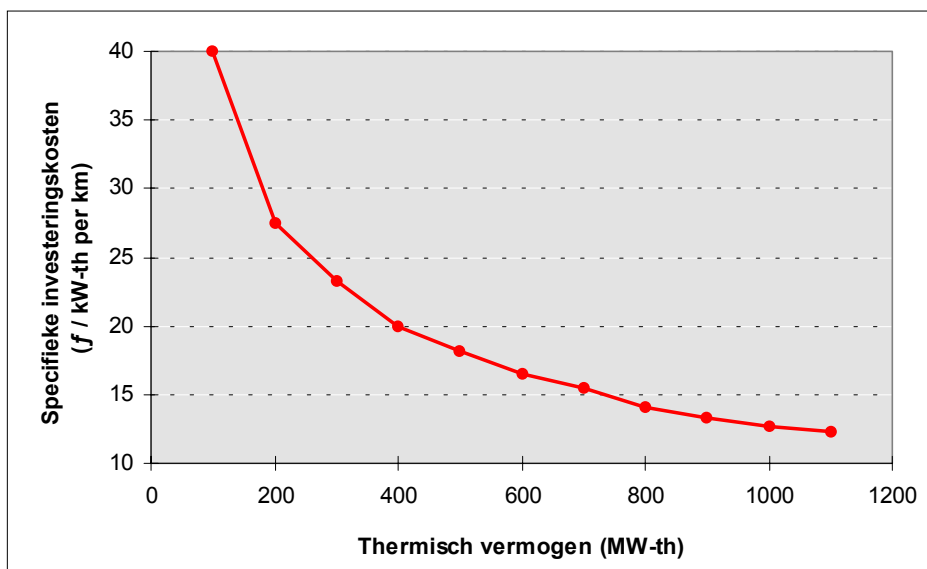
zen. Met behulp van een mof worden de mantelpijpen met elkaar verbonden. Ook hier wordt gebruik gemaakt van een lekdetectiesysteem om vocht in de isolatie te signaleren.

B7.3.2 Transportnet

Het thermische vermogen van een transportnet is een functie van het hydraulische vermogen (debiet) en de uitkoeling (verschil aanvoer en retour temperatuur). De maximale stroomsnelheid van leidingsystemen ligt rond de 3 m/s, de nominale snelheid rond de 1,5 m/s. Bij een hoger debiet nemen de pompverliezen sterk toe. De maximale aanvoertemperatuur wordt begrensd door de materiaaleigenschappen van de leidingen en de afgiftetemperatuur van de warmtebron. Om het vermogen van het net te vergroten is het verlagen van de retourtemperatuur belangrijk. In Figuur B5 is de relatie tussen leidingdiameter en thermische vermogen grafisch weergegeven.

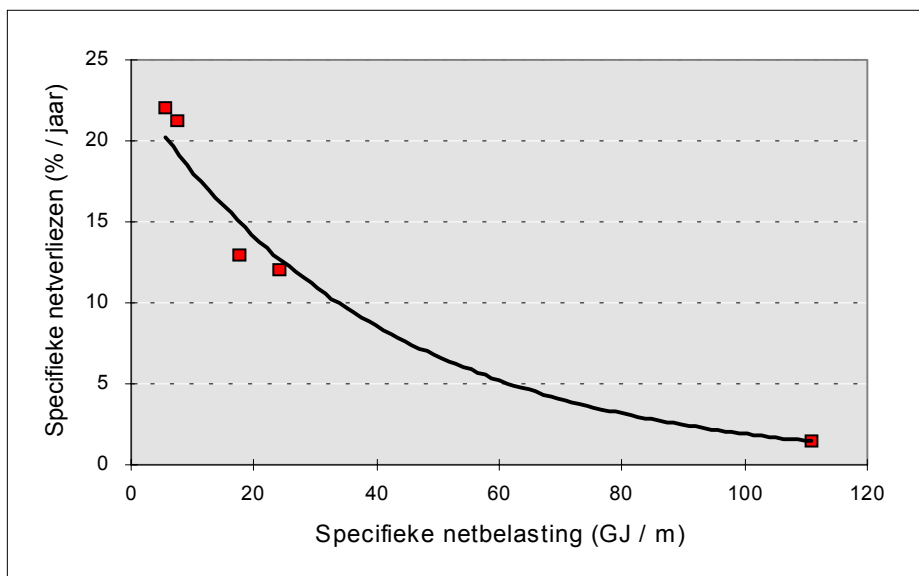


Figuur B5 *Maximaal thermisch vermogen van een leidingnet voor warmtetransport als functie van de diameter en de uitkoeling.*



Figuur B5 *Specifieke investeringskosten van een warmtetransportnet voor de glastuinbouw (lengte net = 10 km). [Hoogsteen, 1997].*

Inherent aan het transport van latente warmte zijn de warmte- en pompverliezen. De relatie met de leidingdiameter is weergegeven in Tabel B19. De warmteverliezen over het jaar heen gezien hangen ook af van de benutting van het net. De combinatie van benutting, uitgedrukt in vollasturen per jaar, en de invloed van het thermische vermogen van een leiding kan worden uitgedrukt in de specifieke netbelasting. Een voorbeeld van een project met een zeer hoge specifieke netbelasting is het CO₂-Delfland project. Hier wordt aan tuinders warmte en CO₂ aangeleverd. Het project combineert een hoge uitkoeling van 57°C met een hoog aantal vollasturen, wat bereikt is door de installatie op basislast te dimensioneren. Uit Figuur B7 blijkt ook dat de gemiddelde warmteverliezen die daardoor optreden gering zijn.

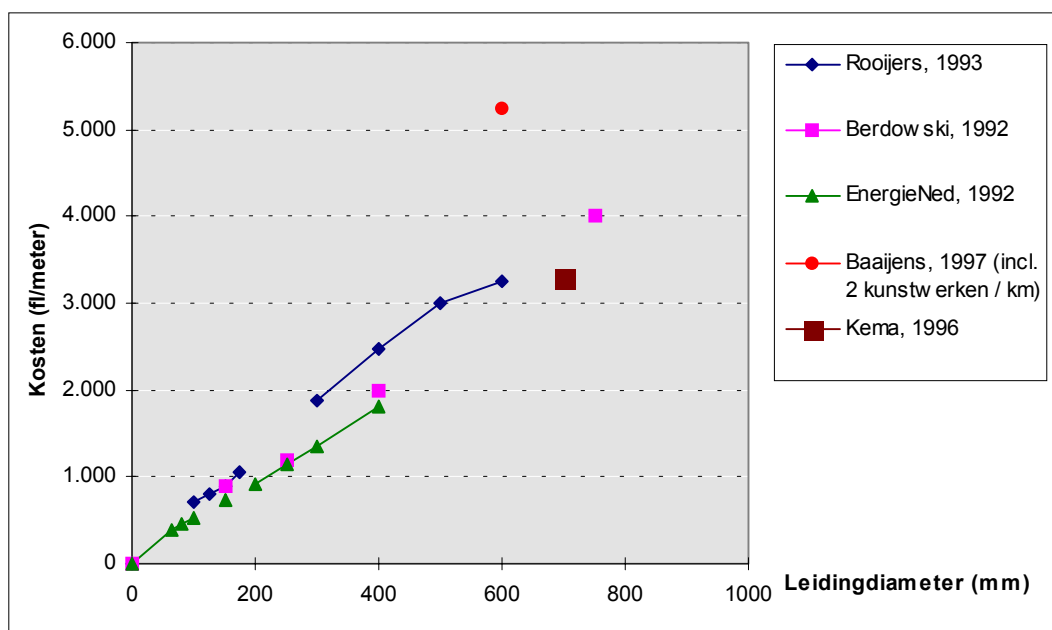


Figuur B7 *Praktijkwaarden van relatie specifieke netbelasting (= Netto geleverde warmte / tracélengte) en de specifieke warmteverliezen.*

Tabel B19 *Overzicht van de energieverliezen en pompenergie voor (PUR-geïsoleerde) transportleidingen [Ossebaard, 1994b].*

Diameter	150	250	400	800	mm
Warmteverlies	2	0,65	0,4	0,4	%/km
Pompenergie	0,15	0,15	0,14	0,12	kWh/GJ km

De investeringskosten van een project voor het aanleggen van een warmtenet zijn hoofdzakelijk afhankelijk van de diameter van de leidingen (zie Figuur B8). Voor kleinere diameter leidingen zijn de procentuele kosten van de leidingen beperkter dan van grotere diameters. De investeringskosten hangen sterk af van het aantal kunstwerken welke in de prijs wordt meegenomen en de of de kosten van het uitkoppelen van de warmte met behulp van warmtewisselaars of verdeelleidingen aan het project worden toegerekend. In Tabel B20 worden de belangrijkste kentallen van een viertal referenties vergeleken.



Figuur B8 *Relatie investeringskosten per meter als functie van de diameter voor verschillende bronnen (kosten excl. uitkoppeling).*

Tabel B20 *Overzicht kosten warmwatertransportnet volgens Stork Engineering & Contractors [Baaijens, 1997], volgens een schatting van Visser & Smit Hannab [van Ham, 1998] en volgens literatuurstudie ECN 1997.*

	[Baaijens]	[van Ham]	[Smeding]	
Diameter	600	800-900	600	mm
Investering	5,25 ¹	10 ²	3,5	x 10 ⁶ f / km
	73,6	22,2	29,2	f / kW per km
Max. stroomsnelheid	2,9		2,75 1,5-3,5	m / s
Temperatuurverschil	20		37,3	°C
Getransporteerde hoeveelheid warmte	1			x 10 ⁶ GJ / jaar
Maximale transport capaciteit	2,25 71,3	14,2 450	3,8 120	x 10 ⁶ GJ / jaar MW
Lengte transportnet	12,5	6	12,5	km
Specifieke netbelasting	80		7,6-111	GJ / m
Aantal vollasturen	3900 (45%)			uur
Pompverlies	1,38 4968 0,35			GWh / jaar per km GJ / jaar per km MW per km
Warmteverlies (12,5 km)	1670 2,1 0,166		1,5-21,3 0,4	GJ / jaar per km % / jaar % / km
Transportkosten	0,70			f / GJ per km

B7.4 Gasnet

B7.4.1 Inleiding

In Nederland ligt ruim 11.000 kilometer transportleiding voor gas onder de grond. De leidingdiameters zijn 18 tot 48 inch (45 - 120 cm). De leidingen zijn gemaakt van diverse soorten staal; een systeem van 'kathodische bescherming' beschermt ze tegen corrosie.

De Gasunie beheert in Nederland dit hoofd- en regionaaltransportnet. In het net van hoofdtransportleidingen wordt zowel Gronings- als hoogcalorisch gas getransporteerd. In de rest van dit hoofdstuk wordt hierin geen onderscheid gemaakt. De energiedistributiebedrijven beheren de lokale netten. Zie voor kentallen Tabel B21.

¹ Inclusief 2 kunstwerken per kilometer

² Zeer moeilijk traject door diverse kruizingen / kunstwerken (waaronder Amsterdam-Rijnkanaal) en door moeilijk toegankelijk veenpoldergebied.

Tabel B21 *Kentallen gastransport [Boels, 1994].*

	Landelijk / hoofd trans- portleiding (HTL) ¹	Regionaal transport- leiding (RTL)	Lokaal net hogedruk	Lokaal net hogedruk / middeldruk	Lokaal net dienstleidingen
Leidingdiameter (m)	0,45 - 1,20	0,05 - 0,60			
Totale lengte in Nederland (km)	4.515	6.016			
Totale vermogen (GW)	200				
Doorstroomsnelheid					
- (km / h)	5 - 50				
- (m / s)	1,4 - 14				
Werkdruk (bar)	40 - 65	16 - 40	4 - 8	0,2 - 4	0,025 - 0,2

B7.4.2 Transportnet

Uitgezonderd de kentallen zoals deze zijn vermeld door CE (Tabel B22), zijn er alleen waarden gevonden van een aantal nationale en internationale projecten die een goed beeld geven van de kosten van een hoofdtransportnet voor gas.

Tabel B22 *Kapitaalkosten per meter per jaar en investeringskosten (rente = 5%, afschrijvingstermijn = 25 jaar [Boels, 1994].*

	Hoofd transportleiding	
Kapitaalkosten	144	f / meter jaar
Investeringskosten		
– vermogens onafhankelijke	2.210	f / meter
– vermogens afhankelijke	0	f / GW meter
Onderhoudskosten	75	f / m / jaar
Energieverliezen	0,1	%

¹ Het HTL wordt in tegenstelling tot RTL gecoat om roestvorming te voorkomen en de leidingweerstand te verminderen.

Tabel B23 *Voorbeelden van projecten uitgevoerd door KOOP groep*
[<http://www.koop.nl/pijp/projepe.htm>]

Project	Gasopslag Grijpskerk ¹	Portugal	MIDAL	STRO-Ural	
Diameter	1,07-1,22 (42"-48") 0,20 (8") water	0,71 (28") 0,51 (20") 0,10-0,71(4"-28")	1,02 (40") 0,81 (32")	1,42 (56")	m
Lengte	29,5	332 (28") 44 (20") 242 (4"-28")	135 (40") 115 (32")	166	km
Jaar	1996	1994-1996	1992-1993	1990-1991	
Locatie	van: Grijpskerk naar: Tripscompagnie	van: Setubal naar: Braga Portugal	van: Emden via: Kassel naar: Ludwigshafen Duitsland	van: Jamburg naar: Powolska Rusland	
Project kosten	70 2.373	± 520 841	± 391 1.564	± 250 (124 \$) 1.506	x 10 ⁶ f f / m
Overige		Heuvelachtig, rotsachtig & moerasachtig gebied incl. 70 kunstwerken	Heuvelachtig gebied incl. aantal rivierkruizingen	Steile hellingen, bosachtig en moerasachtig gebied	

B7.5 Elektriciteitsnet

B7.5.1 Inleiding

Een overzicht van de kosten van elektrische energiedistributie is van belang omdat elektriciteit indirect een vorm van thermisch energietransport kan zijn. Maar ook de keuze tussen centrale grootschalige en decentrale kleinschalige elektriciteitsopwekking bepaald voor een belangrijk deel de wijze van energietransport waarbij de kosten van de infrastructuur van de elektriciteitsvoorziening niet mogen ontbreken.

In Nederland wordt alleen voor hoogspanning gebruik gemaakt van bovengrondstransport. Voor alle overige spanningsniveaus wordt gebruik gemaakt van ondergrondstransport, met name het 10 kV net (middenspanning) is een zeer uitgebreid ondergrondnet van ruim 80.000 km. Voor een overzicht wordt verwezen naar Tabel B24.

¹ Inclusief condensatie

Tabel B24 *Kentallen elektrische infrastructuur waarbij de lengte de som is van de afzonderlijke verbindingen op een tracé [bron: Elektriciteit in Nederland 1997].*

	Hoogspanning (HS)	Middenspanning (MS)	Laagspanning (LS)
Spanningniveau (kV)	50 - 380	3 - 25	< 1
Totale lengte in Nederland (1997) (km)			
- ondergronds	3.571	96.364	138.434
- bovengronds	8.627	-	

B7.5.2 Transportnet

In Nederland wordt hoofdzakelijk wisselstroom toegepast (AC). Er is een ontwikkeling om ook voor gelijkstroomtoepassingen te kiezen. Gelijkstroom (DC) is met name geschikt voor transport van grote vermogens over lange afstanden en heeft een aantal voordelen:

Lagere verliezen;

Geen beperking van kabellengten;

Eenvoudige constructies: een tweedraadse DC verbinding kan worden vergeleken met een zesdraadse AC verbinding. Voor zeeverbindingen kan worden volstaan met één draad; maar heeft een tweedraadse verbinding uit milieu oogpunt de voorkeur;

Stabilisatie van wisselstroomnetten.

Nadeel is de extra kostenpost voor de conversie van gelijk- naar wisselstroom (converters). Redenen voor ombouw van AC naar DC netten zijn:

De import van energie uit het buitenland;

Eventuele noodzakelijke verhoging van transportcapaciteit;

Toepassing van alternatieve energiebronnen met gelijkstroom uitgang (zonne- en brandstofcellen).

Door de KEMA is in het kader van de Syrene studie een overzicht gemaakt van transportkosten voor een gelijkstroom verbinding (Tabel B25). Om meer inzicht te krijgen in de transportkosten kan naar de netkosten van elektriciteit worden gekeken. In Nederland zijn deze kosten echter nog onafhankelijk van de afstand. Wel van belang zijn het aantal bedrijfsuren en het vermogen (Tabel B26).

Tabel B25 *Economische kentallen voor hoge vermogens gelijkstroom verbindingen (HVDC) [Fu, 1994].*

Converters kosten	500 - 600	f / kW
Kosten kabel gelegd in zee		$\times 10^6$ f / km
- 600 MW	1,0 - 1,5	
Kosten bovengrondse lijn		$\times 10^6$ f / km
- 1000 MW	0,3 - 0,6	
Transportverliezen		%
- 600 MW, 1000 km zeekabel	2,8 - 3,5	
Kosten bedrijfsvoering / onderhoud	0,3 - 0,5	% van investering
Technische levensduur	30 - 40	jaar

Tabel B26 *Netkosten van elektriciteit in Nederland [Energiebeurs Bulletin, mei 1998].*

Bedrijfstijd / vermogen	1 MW	20 MW
3000 - 4000 uur/jaar	5 ct / kWh	
6000 - 8000 uur/jaar		1,72 ct / kWh

B7.6 Waterstofnet

De lengte van het waterstofnet is nog zeer beperkt. In Nederland ligt slechts zo'n 48 km. Het gaat voornamelijk om transport in gasvormige vorm onder druk. Vloeibaar transport in vacuüm geïsoleerde pijpen is zeer kostbaar.

Tabel B27 *Kentallen waterstofgastransport.*

Leidingdiameter	1,40	m
Totale vermogen	24	GW _{therm}
Jaarlijkse doorvoer	200 10^9	kWh
Werkdruk	62 - 80	bar

Boels gaat ervan uit dat het waterstofnet ontstaat door het ombouwen van het aardgasnet tot waterstofnet. Verschillen tussen aardgas en waterstofgas zijn:

Waterstof heeft een hoger explosiegevaar;
Aardgas heeft een hogere energiedichtheid;
Waterstof geeft grotere lekverliezen bij gebruik van goedkopere materialen (PE).

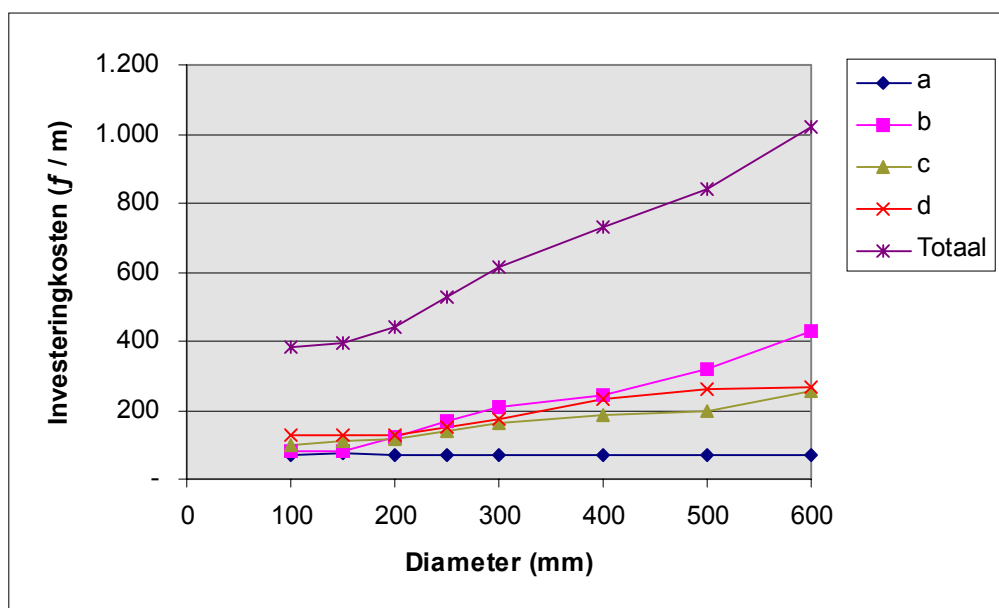
De energieverliezen liggen voor een waterstofleiding hoger dan bij een aardgasleiding. Volgens Boels bedragen de meerkosten voor waterstof distributie ten opzichte van aardgas distributie 15 - 25 % voor een landelijke en regionaal net en 5 - 10 % voor het lokale net. Volgens Roesler liggen deze waarden aanmerkelijk hoger (Tabel B29). De kosten voor het aanpassen van het huidige gasnet liggen een factor drie lager (Figuur B9).

Tabel B28 *Energieverliezen als percentage van de hoeveelheid getransporteerde energie [Boels, 1994].*

Energie verliezen (%)	
Waterstof	
- Hoofd Transport Leiding	0,9
- lokaal	0,45

Tabel B29 *Kosten voor waterstoftransport leiding met voor 60 % een diameter tussen DN200 en DN400 en 40 % tussen DN600 en DN1200. Prijsniveau 1986. Wisselkoers: 1 DM = f 1,15. [Roesler, 1989].*

	Kosten f / m	Percentage
Planning	575	16,6
Materialen	164,5	4,7
Buizen leggen	1260,5	36,4
Grond / oppervlakte werkzaamheden	1464	42,3
Totaal	3465	100



Figuur B9 *Investeringskosten voor een waterstoftransportnet door gasleidingen. a = planningskosten; b = materiaalkosten; c = buizen leggen; d = ondergrondse werken [Roesler, 1989].*

B7.7 Stoomnet

B7.7.1 Inleiding

In de industrie wordt nauwelijks gebruik gemaakt van warmwaternetten, maar veelal van stoomleidingen. Afhankelijk van de toepassing wordt stoom op verschillende drukniveaus getransporteerd. Bij de gebruiker wordt de druk zodanig gereduceerd dat de warmte op het juiste temperatuurniveau wordt aangeboden.

In de praktijk wordt een stoomnet gebruikt voor lokaal transport. Bij de aanleg van een leidingnet zijn de verschillen tussen de diverse projecten zeer groot. Zodoende is het vrijwel onmogelijk algemeen geldende kentallen te geven.

Tabel B30 *Overzicht van enkele praktijkwaarden van stoomdruk en -temperaturen.*

	LD-stoom	LD-stoom	HD-stoom	
Druk	4	10	41	bar
Stroomsnelheid	10 - 15	15 - 40	30 - 60	m / s
Temperatuur	200	280	380	°C

Stoom als medium voor een warmtenet wordt niet meer in Nederland toegepast. Door het zeer grote aantal gebruikers verontreinigde het water snel en moest het demi-water doorlopend worden vervangen [T. van Wunnik, ECN-BCM].

B7.7.2 Transportnet

In het begin van de jaren tachtig heeft er een studie plaats gevonden voor lange-afstand-stoomtransport. Indien men de in Tabel B31 genoemde cijfers corrigeert voor inflatie liggen de kosten van stoomtransport hoger dan de kosten van een grootschalig warmwater-net, uitgaande van een lengte van 24 km.

Tabel B31 *Waarden stoomtransport volgens Graves. Wisselkoers 1\$=f2,- [Graves, 1980].*

Investeringskosten (mln f per km)	Lengte (km)			
	24	80	160	
Diameter (m)	0,76	6,92		
	1,27	13,67	13,28	13,39
	1,78	15,75	15,70	-

Jaarlijkse kosten (mln f per jaar per km)	Lengte (km)			
	24	80	160	
Diameter (m)	0,76	1,35		
	1,27	2,66	2,82	3,25
	1,78	3,06	4,34	

Kosten (f/GJ per km)	Lengte (km)			
	24	80	160	
Diameter (m)	0,76	0,14		
	1,27	0,28	0,30	0,34
	1,78	0,32	0,60	

B7.8 Overzicht en conclusie

Hieronder is in tabelvorm een overzicht gegeven van de belangrijkste parameters voor energietransport. Onderstaande waarden moeten wel bekeken worden vanuit hun randvoorwaarden. Verschillen kunnen optreden door: verschil in referentiejaar, verschil in totale lengte, verschil in vermogen, verschil in aantal vollasturen, gekozen temperatuurniveaus.

De transport kosten van warmte liggen significant hoger dan van gas of elektriciteit. In vergelijking met de kentallen uit de Syrene studie is dit verschil groter geworden doordat de gemiddelde projectkosten voor warmtetransport hoger worden ingeschat.

Tabel B32 *Overzicht belangrijkste kentallen voor energietransport.*

	Warmte	Gas ¹	
Investerings kosten	12,5 - 73,6	0,086 - 9,88	f / kW per km
Transport kosten	0,30 - 0,70	0,014	f / GJ per km
Energie verliezen	0,17 - 2,0	1,0 - 5,0 $\times 10^{-3}$	% per km

B7.9 Literatuur

- [1] Graves R.L., Screening study on high temperature energy transport systems, Oak Ridge National Lab, oktober 1980.
- [2] Roesler R., W. Zittel, Wasserstoff als Energieträger: Wasserstofferzeugung, Wasserstoffeinsatz im Kraftwerkssektor, Wasserstoffspeicherung, -transport und -verteilung, Wasserstoff-Verflüssiger, H₂/O₂-Dampferzeuger, IKARUS, 1989.
- [3] Fu Y., A. Verkooijen, Technische kentallen met betrekking tot de infrastructuur van de elektriciteitsvoorziening, KEMA, Arnhem, 13 oktober 1994.
- [4] Ossebaard, M.T. van Wees, A.J.M. van Wijk, Duurzame warmtevoorziening: Studeerstudie van technologische opties voor de warmte-infrastructuur, Rijksuniversiteit Utrecht, december 1994a.
- [5] Ossebaard, M.T. van Wees, A.J.M. van Wijk, *Warmtedistributie: Technologieverkenning en gebiedsafhankelijke distributiekosten*, Rijksuniversiteit Utrecht, december 1994b.
- [6] Boels L.B.M.M., G.C. Bergsma, B. van den Haspel, F.J. Rooijers, G.J. Schepers, *Syrenestudie infrastructuur brandstoffen: distributie van energiedragers*, Centrum voor Energiebesparing en schone technologie, Delft, 30 november 1994.
- [7] Delfland, Bivalente warmtelevering aan de glastuinbouw; optimale inzet van het Warmte-CO₂ systeem, mei 1997.
- [8] Baayens P.S., *Technieken voor restwarmtebenutting in de procesindustrie*, Stork/Comprimo, 4 juni 1997, (vertrouwelijk).
- [9] van Bussel F.J.M., *Warmtedistributie, basisgegevens*, Novem, november 1997.
- [10] van Ham J.H.M., *Stadsverwarming Amsterdam-Zuidoost*, Visser & Smit Hanab, brochure en telefonische opgave (schatting), 17 maart 1998.
- [11] Elektriciteit in Nederland 1997, SEP & EnergieNed, Arnhem, juni 1998.

¹ Veronderstelling dat gemiddelde HTL 100 km bedraagt (geldt voor cursieve waarden)

BIJLAGE 8 INDUSTRIËLE RESTWARMTE

B8.1 Inleiding

Het totale energetische finale verbruik in Nederland bedraagt 2012PJ, waarvan in de industrie ongeveer 624 PJ verbruikt wordt (cijfers 1995). Hiervan is het aandeel warmteverbruik 495 PJ. Het grootste deel van het warmteverbruik wordt uiteindelijk als restwarmte in de omgeving geloosd.

Om een indruk te krijgen van de beschikbare restwarmte in Nederland is uitgegaan van een overzicht van de 220 grootste industriële warmtegebruikers uit de CE-lijst. Deze informatie is afkomstig uit de Warmtekaart die is ontwikkeld door CE (Center for energy conservation and environmental technology) uit Delft in opdracht van N.V. SEP en EnergieNed... Het totale warmteverbruik voor de 220 bedrijven bedraagt 188 PJ. Dit gegeven is, gerelateerd aan het totale energetische finaal verbruik van de Nederlandse industrie, ongeveer 30 %.

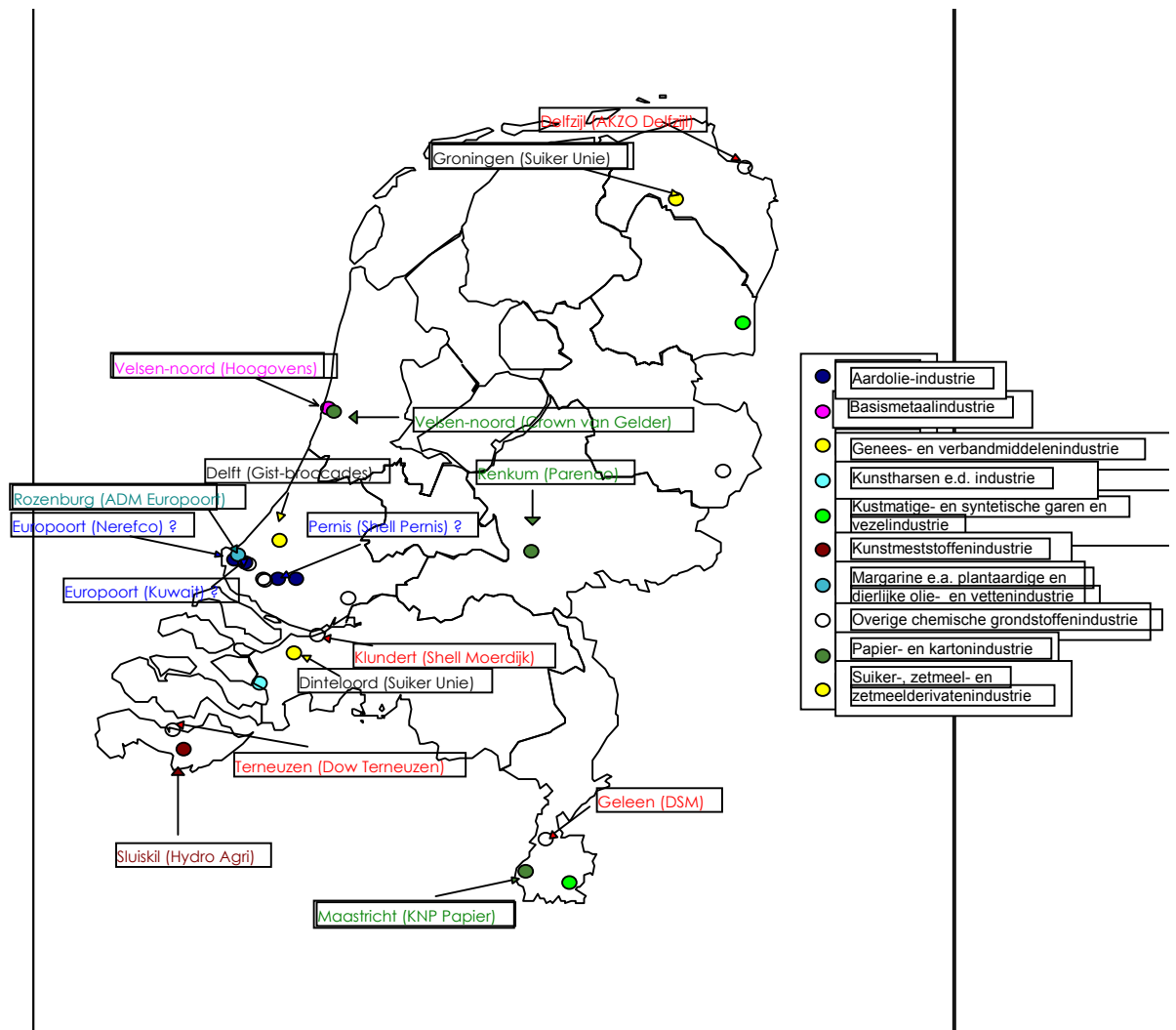
B8.2 Restwarmte in de industrie

Van de 220 grootste bedrijven uit de CE-lijst is een selectie gemaakt van de 25 grootste warmteverbruikers van de Nederlandse industriële bedrijven. De locaties van deze 25 grootste bedrijven zijn te vinden in Figuur B10. De totale warmtevraag voor deze bedrijven bedraagt 132 PJ. Dit is gerelateerd aan het totale warmteverbruik van de Nederlandse industrie ongeveer 27 %. Deze warmte komt voor een groot deel uiteindelijk weer vrij als afval- of restwarmte. Alleen al in het Europoort/Botlekgebied komt er grofweg 10.000 MW tot 80°C, 2.000 MW tussen 80-150°C en 4.000 MW tussen 400-600°C aan restwarmte vrij.

Om een goed inzicht te krijgen in de inzetbaarheid van de restwarmtestromen middels opslag en transport moet van deze restwarmtestromen de uitkoppelingstemperatuur, het vermogen, de locatie en het spreidingpatroon in de tijd bekend zijn.

Omdat er in het verleden is gebleken dat het zeer moeilijk is om bij de industrie gegevens los te krijgen over het energieverbruik voor de processen en de daarmee gepaard gaande restwarmtestromen is er in eerste instantie alleen gebruik gemaakt van gegevens uit de literatuur.

Het blijkt echter dat voor een zinvolle beoordeling van beschikbare restwarmtestromen pinchanalyses per locatie nodig zijn. Voor zo'n analyse zijn gedetailleerde, meestal vertrouwelijke, bedrijfsgegevens nodig, zodat alleen voor projecten waar deze bedrijven bij betrokken zijn de benodigde restwarmte-informatie verkregen kan worden.



Figuur B10 Locatie 25 grootste warmteverbruikers van de Nederlandse industrie.

Tabel B1 *Fysisch-chemische kentallen thermochemische warmtetransportsystemen.*

Nr.	Systeem	T _{endo} (°C)	T _{exo} (°C)	druk (bar)	ΔH _r (kJ/mol)	ρ _E (kJ/kg ¹)	ΔH ² (kJ/kg)	Cp (kJ/kg.K)	ΔH _r /Cp (K)	ρ _E ³ (MJ/m ³)	λ ⁴ (W/m.K)	reactie kinetiek	selectiviteit	Conversie	T _{hysteres}	T _{stol.} (°C)
1	isopropanol [*] /aceton +waterstof	80	80-200	1-1,5	55	916	900,0	2,6	352	719	0,162	?	-/+	10%		-126/-95
2	tert-butanol [*] /isobuteen + water	80	100	1	56	755	756,0			589		endo-/exo +	-/+			25 tert-butanol
3	syngas/ methanol [*]	200	150	50-100	91	2843	2808,0	2,5	1137	2251	0,202	?	-/+	50%		-98 methanol
4	ethanol [*] /acetaldehyde +waterstof	300	250	1	71	1543	1540,8	2,40	642	1217	0,167		-/+			-117 ethanol
5	ethylsulfaat/ethyleen+ zwavelzuur [*]	90	90	35	90,6	919	900,0	1,38	665	796	0,33	+	-	75%		
6	methylcyclohexaan [*] / tolueen+ waterstof	200	350	0,08-20	204	2077	2052,0	1,87	1110	1598						-127/ -95
7	cyclohexaan [*] /benzeen+ waterstof	200	350	1-20	206	2447	2448,0	1,85	1332	1904						7 cycloh.
8	H ₂ O +CO ₂ /NaHCO ₃ [*]	130	80	?	50	297	288,0			641						
9	H ₂ O + CO ₂ /KHCO ₃ [*]	165	100	?	54	270	270,0			585						
10	CO ₂ +H ₂ O+ ethanolamine [*]	150	120	?	71,2	583	576,0									
11	carbamaat [*] / CO ₂ +NH ₃ Dowtherm	105	105	3,2-13	136,5	1743	1728,0	1,68	1037			+				
12	CaCl ₂ .8NH ₃ / CaCl ₂ .4NH ₃ [*] / Dowtherm	90	90	15	46 kJ/mol NH ₃	1028	1008,0	1,045	983		0,24	+	?	?	?	
13	ZnCl ₂ .4NH ₃ /ZnCl ₂ .2NH ₃ / Dowtherm	120	120	3,3	48,5 kJ/mol NH ₃	569	576,0	0,88	646		0,01- 0,24	+	?	?	?	
14	MgO [*] /Mg(OH) ₂ /slurry	150	250	1	79,9	1960	1944,0			7000		+	100%	50%		-5
15	Hysorb TM			0,68 - 8,4	33,4 kJ/mol H ₂	217	216,0	1,60	130	325,5						
16	SO ₂ Cl ₂ [*] /SO ₂ +Cl ₂	170	170	4	64	474	468,0			790		+	+	90%		-54

¹ betrokken op *

² bij 100% conversie

³ theoretisch energie-opslagcapaciteit

⁴ geschat

Tabel B2 *Evaluatie thermochemische warmtetransportsystemen.*

w.f.	Criteria	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	druk	1	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0	0	1	1	0	1
6	temperatuur	1	1	0	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	0	0	1
3	reactie-enthalpie [kJ/mol]	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	1
2	verhouding reactie-enthalpie/ soortelijke warmte	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	-1	0
2	soortelijke volumetrisches energie-opslag dichtheid [MJ/m ³]	1	0	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	1	0	1
2	soortelijke gravimetrische energie-opslag dichtheid [MJ/kg]	1	0	0	1	1	1	1	-1	-1	-1	0	0	0	1	0	0
2	conversie	0	0	-1	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	1	1
3	selectiviteit	0	1	-1	-1	-1	0	0	1	1	1	1	0	0	1	1	1
3	reactiekinetiek	0	0	0	0	1	1	1	-1	-1	-1	0	0	0	0	1	1
2	temperatuurhysterese	1	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
2	veiligheid en milieu	0	0	0	0	-1	0	-1	0	0	0	0	-1	-1	0	0	-1
2	mechanische en chemische stabiliteit van het stoffenpaar	1	-1	-1	0	-1	0	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0	0	0
2	massa-overdracht	0	-1	0	1	0	0	0	-1	-1	0	-1	-1	-1	-1	-1	0
2	warmte-overdracht	0	-1	0	0	0	0	0	-1	-1	0	-1	0	0	0	0	0
2	kosten per eenheid energie [Hfl/kJ]	0	0	-1	0	0	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
2	complexiteit/grootte installatie	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
1	realisatietermijn	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
39	Totaal	15	4	-6	2	-1	2	-2	-3	-3	1	1	-2	-1	4	1	13

Nr.	Systeem	T _{endo} (°C)	T _{exo} (°C)	druk (bar)	ΔH _r (kJ/mol)	ρ _E (kJ/kg ¹)	ΔH ² (kJ/kg)	C _p (kJ/kg.K)	ΔH _r /C _p (K)	ρ _E ³ (MJ/m ³)	λ ⁴ (W/m.K)	reactie kinetiek	selectiviteit	conversie	T _{hysteres}	T _{stol.} (°C)
1	isopropanol [*] /aceton +waterstof	80	80-200	1-1,5	55	916	900,0	2,6	352	719	0,162	?	-/+	10%		-126/-95
2	tert-butanol [*] /isobuteen + water	80	100	1	56	755	756,0			589		endo-/exo +	-/+			25 tert-butanol
3	syngas/ methanol [*]	200	150	50-100	91	2843	2808,0	2,5	1137	2251	0,202	?	-/+	50%		-98 methanol
4	ethanol [*] /acetaldehyde /waterstof	300	250	1	71	1543	1540,8	2,40	642	1217	0,167		-/+			-117 ethanol
5	ethylsulfaat/ethyleen+ zwavelzuur [*]	90	90	35	90,6	919	900,0	1,38	665	796	0,33	+	-	75%		
6	methylcyclohexaan [*] /tolueen+ waterstof	200	350	0,08-20	204	2077	2052,0	1,87	1110	1598						-127/ -95
7	cyclohexaan [*] /benzeen + waterstof	200	350	1-20	206	2447	2448,0	1,85	1332	1904						7 cyclohexaan
8	H ₂ O / CO ₂ /NaHCO ₃ [*]	130	80	?	50	297	288,0			641						
9	H ₂ O / CO ₂ /KHCO ₃ [*]	165	100	?	54	270	270,0			585						
10	CO ₂ /H ₂ O/ ethanolamine [*]	150	120	?	71,2	583	576,0									
11	carbamaat [*] / CO ₂ +NH ₃ ⁵	105	105	3,2-13	136,5	1743	1728,0	1,68	1037			+				
12	CaCl ₂ .8NH ₃ / CaCl ₂ .4NH ₃ [*]	90	90	15	46 kJ /mol NH ₃	1028	1008,0	1,045	983		0,1-0,25	+	?	?	?	
13	ZnCl ₂ .4NH ₃ / ZnCl ₂ .2NH ₃ [*]	120	120	3,3	48,5 kJ /mol NH ₃	569	576,0	0,88	646		0,1-0,25	+	?	?	?	
14	N ₂ O ₄ [*] / NO ₂	100	80	<1	23,8	397	396,0	1,99	199	496		+	+	80%	+	
15	MgO [*] /Mg(OH) ₂ /slurry	150	250	1	79,9	1960	1944,0			7000		+	100%	50%		-5

¹ betrokken op *

² bij 100% conversie

³ theoretisch energie-opslagcapaciteit

⁴ geschat

⁵ hetzij met een Dowtherm hetzij met IMPEX

Nr.	Systeem	T _{laden} (°C)	T _{ontladen} (°C)	druk (bar)	ΔH _r (kJ/mol)	ρ _E (kJ/kg ¹)	ΔH ² (kJ/kg)	C _p (kJ/kg.K)	ΔH _r /C _p (K)	ρ _E ³ (MJ/m ³)	λ ⁴ (W/m.K)	reactie kinetiek	selectiviteit	T _{hysteres}
16	Hysorb™*			0,68 -8,4	33,4 kJ/mol H ₂	217	216,0	1,60	130	325,5				
17	MgCl ₂ 2H ₂ O* / H ₂ O (6-2)	140	95	0-1 bar	255	1945	1944,0			3695				-
18	CaCl ₂ /CaCl ₂ .CH ₃ OH (2-0)	140	60	35 mbar / 1 bar	104	1066	1044,0							
19	Na ₂ S* / H ₂ O (5-0,5) ⁵	90	80	0-1 bar	312,7	4000	3996,0	1,06	3773	6400	0,1			+
20	MgH ₂ /H ₂	250	250	1	75	3000	3240,0	1,01	2953	5220	0,87			?
21	CaBr ₂ / H ₂ O	150	150		?	205,6	205,2							?
22	CaCl ₂ 6H ₂ O / H ₂ O (6-1)	120	60 ⁶	200mbar	277	2148	2124,0	2,09 l) 1,42 (s)		3560 ⁶				-
23	zeoliet 13X* /H ₂ O	130	100	0-1 bar	75 ⁶	668	648,0	0,92	726	468				-
24	silicagel* /H ₂ O	110	90	0-1 bar	46 ¹²	765	756,0	0,88	869	513				-+
25	alumina* /H ₂ O	110	90	0-1 bar	44 ¹²	553	540,0	1,0	553	493				-+
26	sepioliet* /H ₂ O	110	90	0-1 bar	43 ¹²	240	252,0	?		120				-
27	silica gel (geimpreg. CaCl ₂)* /H ₂ O	110	90	0-1 bar	?	587	576,0	?		523				-+
28	actieve kool (geimpreg. CaCl ₂)* / H ₂ O	110	90	0-1 bar	41,8	900	900,0	1,09	825	416				-
29	NH ₃ */H ₂ O	120	100	8,5-25	30	270	273,6	4,62	58,4	260		n.v.t	n.v.t	
30	NaI*/NH ₃	70	70	1-5	30	540	540,0			880				-
31	acetaldehyde/paraldehyde*	100	100	0,5	133,5	1009	1008,0			1009		+	+	

¹ betrokken op *

² bij 100% conversie

³ theoretische energie opslagcapaciteit

⁴ geschat

⁵ systeem is gelimiteerd tot een vermogen van 500 kW

⁶ per mol H₂O