

# Ontwikkeling van een hoge temperatuur chemische warmtepomp

## Openbare eindrapportage OPTISORP project EOS-LT02027

Robert de Boer, Michel van der Pal

ECN-E--09-066

Revisie		
A	datum; concept versie	
B	datum; definitieve versie	
Gemaakt door:  R. de Boer	Goedgekeurd door:  S. Spoelstra	ECN Efficiency & Infrastructuur
Gecontroleerd door:  A. Wemmers	Uitgegeven door:  P.T. Alderliesten	

## Verantwoording

Dit document bevat de openbare eindrapportage van het project ‘Optimalisatie industriële warmtehuishouding via chemisorptieprocessen’ (OPTISORP) . Het project is uitgevoerd met subsidie van het Ministerie van Economische Zaken, regeling EOS: Lange Termijn uitgevoerd door SenterNovem. Het project is bij EOS-LT bekend onder projectnummer 02027

## Uitvoering

Het EOS-LT project is gestart per 1 januari 2006 met 3 partners, Energieonderzoek Centrum Nederland (ECN) als penvoerder, de Chemische Thermodynamica Groep van de Universiteit van Utrecht en Colibri BV.

Op 31 maart 2009 werd het project beëindigd, 3 maanden later dan de oorspronkelijke voorziene einddatum.

Dit rapport vormt de enige openbare rapportage van dit project en is te downloaden vanaf de ECN-website: [www.ecn.nl/publicaties](http://www.ecn.nl/publicaties).

## Inhoud

Lijst van figuren	4
Samenvatting	5
1. Achtergrond en doelstelling	7
2. Technologiebeschrijving	9
2.1 Principewerking	9
2.2 Onderzoek en ontwikkeling	10
3. Resultaten	12
3.1 Selectie en karakterisering van stoffenparen	12
3.2 Receptuur ontwikkeling	15
3.3 Optimalisatie van warmte- en stoftransport	16
3.4 Reactorconcept ontwikkeling	18
3.5 Bepaling prestaties van de proefopstelling	18
4. Conclusies en aanbevelingen	24
5. Bijdrage aan EOS-LT programma doelstellingen	26
6. Publicaties	28

## Lijst van figuren

Figuur 1.1	<i>Nederlands industrieel energiegebruik in 2006 (CBS).....</i>	7
Figuur 2.1	<i>Principewerking van de warmtegedreven warmtetransformator .....</i>	9
Figuur 2.2	<i>Schematische weergave van de werking van de warmtetransformator: links: weergave van de in en uitgaande warmtestromen. Midden: Procescyclus uitgezet op de druk-temperatuur evenwichtslijnen van de zouten. Rechts: basis uitvoeringsvorm van een thermochemische warmtetransformator .....</i>	10
Figuur 3.1	<i>Evenwichtsligging van de verschillende overgangsreacties voor <math>\text{LiCl-NH}_3</math> op basis van de DSC metingen. ....</i>	13
Figuur 3.2	<i>Het verloop van de warmte-effecten bij herhaaldelijke cycli van adsorptie (exotherm) en desorptie (endotherm) van ammoniak met <math>\text{MgCl}_2</math> in aluminiumschuim.....</i>	14
Figuur 3.3	<i>Foto's van <math>\text{LiCl-3NH}_3</math> en smelt: links: vervloeiing van het poeder bij <math>92^\circ\text{C}</math> onder autogene atmosfeer; midden: bij <math>97^\circ\text{C}</math> onder 5 bar ammoniak vormt zich een meniscus; en rechts: bij <math>107^\circ\text{C}</math> zien we bellen ten gevolge van de decompositiereactie .....</i>	14
Figuur 3.4	<i>Een laagje <math>\text{MgCl}_2</math> met 3 %wt. aquazol (binder) op een aluminium substraat na drogen (links) en na een eerste cyclus (rechts) .....</i>	15
Figuur 3.5	<i>Foto van aluminium schuim (met 40 porien per inch, ppi) zonder zout (links) en met zout belading (rechts) .....</i>	16
Figuur 3.6	<i>Verloop van de druk, belading, temperatuur en warmteflux in een zoutlaag als functie van de tijd bij een opgelegde temperatuurstap, waarbij <math>\text{NH}_3</math> desorbeert..</i>	17
Figuur 3.7	<i>Profielen van temperatuur en belading van het zout over de dikte van de zoutlaag. De belading is genormeerd. De waarde voor de belading van 0 en 1 correspondeert met <math>x=1</math> en <math>x=3</math> voor het <math>\text{LiCl}</math> zout .....</i>	17
Figuur 3.8	<i>Diagram ter illustratie van de relatie tussen de verschillende activiteiten van het project voor de ontwikkeling van de 'proof of principle' chemische warmtetransformator.....</i>	18
Figuur 3.9	<i>Globaal systeemontwerp van een full-scale chemische warmtetransformator .....</i>	19
Figuur 3.10	<i>Foto van de testopstelling na volledige assemblage (links) en foto van het binnenwerk van de reactoren tijdens de bouw (rechts) .....</i>	19
Figuur 3.11	<i>Opstelling van de chemische warmtetransformator (links op de foto) en verbinding met de installatie voor verwarming en koeling met thermische olie (rechts op de foto).....</i>	20
Figuur 3.12	<i>Druk-temperatuur verloop bij de adsorptie en desorptiereacties van <math>\text{NH}_3</math> op <math>\text{LiCl}</math> (blauw) en <math>\text{MgCl}_2</math> (rood). De lijnen in het diagram tonen de druk-temperatuur evenwichten van de diverse zout reacties (literatuur waarden) .....</i>	21
Figuur 3.13	<i>Thermische vermogens van de LT reactor en de HT reactor tijdens het doorlopen van temperatuurcycli. In de weergave is met correctie (oranje lijn) en zonder correctie (rode lijn) voor het warmteverlies naar de omgeving gerekend .....</i>	22
Figuur 3.14	<i>Temperatuurverschil tussen inlaat en uitlaat van de HT reactor bij het begin (blauw) en eind (rood) van de 100+ cycli onder identieke opgelegde temperaturen .....</i>	23

## Samenvatting

Dit openbare eindrapport beschrijft de belangrijkste resultaten en conclusies van het onderzoek dat is gericht op de opbouw van kennis op het gebied van thermochemische reacties (ook wel sorptiereacties) voor toepassing in een warmtetransformator. Met een dergelijke warmtetransformator is het mogelijk om industriële restwarmte van circa 120°C voor een deel op te waarderen naar een temperatuurniveau van circa 200°C waarbij deze weer nuttig in een proces kan worden ingezet.

Dit onderzoek is uitgevoerd vanuit de constatering dat er circa 200 PJ industriële restwarmte boven 50°C in de omgeving wordt geloosd waarvan circa 80 PJ boven 100°C. Een deel van die restwarmte zou via een warmtetransformator weer nuttig kunnen worden ingezet. Commercieel beschikbare warmtepompen zijn compressiewarmtepompen met een beperkte maximale temperatuur van circa 120°C voor de warmtelevering. Voor industriële toepassingen zijn warmtepompen nodig die bij hogere temperatuur werken, een grote temperatuurlift kunnen geven en bij voorkeur met de restwarmte zelf worden aangedreven. De thermochemische warmtetransformator wordt voor deze toepassing ontwikkeld.

Het onderzoek is gestart bij de basis van een thermochemische warmtetransformator: de combinatie van stoffenparen waarmee in het beoogde temperatuurgebied een warmtetransformator cyclus kan worden doorlopen. Voor de warmtetransformator is toepassing van de combinatie van LiCl en MgCl<sub>2</sub> met NH<sub>3</sub> geselecteerd waarmee een temperatuurlift van 50°C te realiseren is. De belangrijkste materiaal eigenschappen van deze zout-ammoniak combinaties zijn in detail geanalyseerd, en gevonden dat deze geschikt zijn voor de beoogde toepassing in een warmtetransformator en dat de maximaal haalbare temperatuurlift rond 70°C ligt.

De reversibele reacties tussen de zouten en ammoniak gaan gepaard met grote warmte-effecten, waardoor een efficiënt warmtetransformatorproces kan worden gecreëerd. Om deze reacties effectief te laten verlopen is een goede warmteoverdracht van en naar de vaste stof nodig en tevens een goede toegankelijkheid van het zout voor aan- en afvoer van de damp. In het project is voor dat doel een zout-metaalschuim composiet ontwikkeld. Deze composiet combineert een goede warmte- en stofoverdracht met de vereiste stabiliteit om de zouten gefixeerd te houden in het metaalschuim.

Deze zout-metaalschuim composiet is daarna geïntegreerd in een warmtewisselaar om een zout reactor te vormen. Een innovatief concept voor de reactor is ontwikkeld, uitgaande van een industrieel gangbare buis-vin warmtewisselaar. Er is een fabricageproces opgezet waarbij na volledige assemblage van de reactor de zouten vanuit een oplossing in het metaalschuim aangebracht worden. De procesvoering is zo ontwikkeld dat deze ook toepasbaar is voor toekomstige grotere systeemuitvoeringen.

Op basis van deze reactoren is een proefopstelling van de chemische warmtetransformator gebouwd en beladen met de zouten LiCl en MgCl<sub>2</sub>. De prestaties ervan zijn in het laboratorium vastgesteld. Met de proefopstelling is aangetoond dat druk-temperatuurevenwichten van de beide reactoren zeer goed overeenstemmen met die van de 'kale' zouten, dat de beoogde temperatuurlift van > 50°C wordt behaald en dat met restwarmte van 130°C warmte gemaakt kan worden bij een temperatuur van 180°C. De prestaties bleven bovendien stabiel gedurende meer dan 100 cycli. De geleverde vermogens lagen op 30 % van het beoogde niveau en het rendement van de opwaardering was eveneens lager dan beoogd.

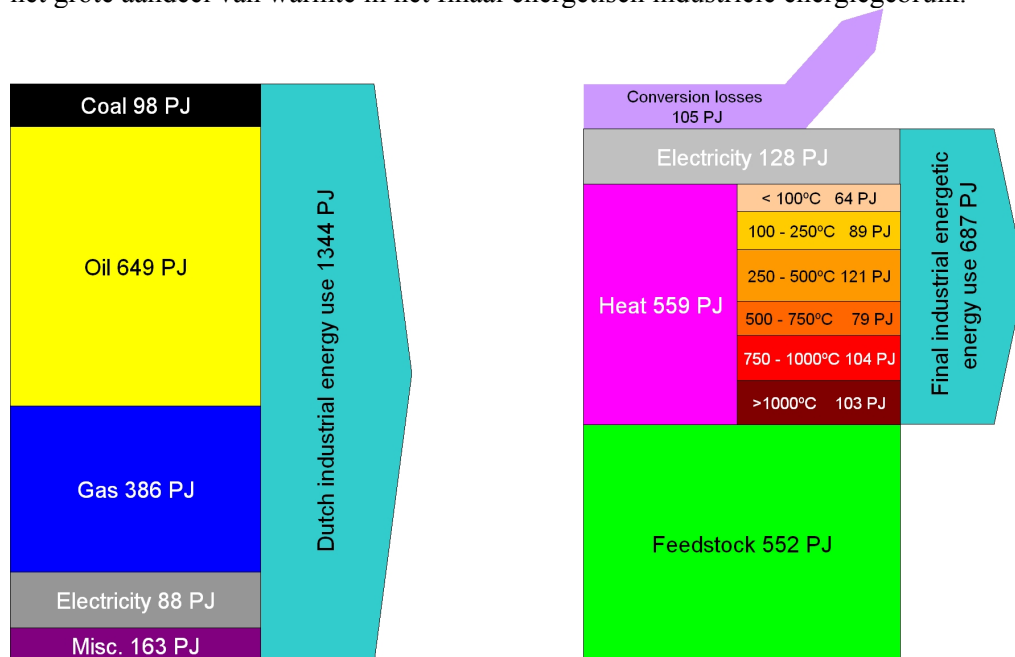
Het lagere vermogen en de lagere efficiency zijn veroorzaakt door langere reactietijden, een onvolledige zoutbenutting en een te groot warmteverlies van de reactoren.

De beoogde systeemefficiency van 30 % blijkt haalbaar, wanneer vanaf de huidige prestaties naar een full-scale systeem van 1 MW wordt geëxtrapoleerd. In een full-scale systeem is namelijk een betere verhouding tussen de zouthoeveelheid in de reactoren (thermisch actieve massa) en de reactormantel (thermisch dode massa) en kan interne warmteterugwinning tussen de reactorparen worden toegepast .

De resultaten behaald met deze proefopstelling tonen aan dat voor de ontwikkeling van de thermochemische warmtetransformator voldoende perspectief overblijft voor de uiteindelijke toepassing. Aanvullend onderzoek wordt aanbevolen om het inzicht in de warmte- en stofoverdracht op reactorniveau te vergroten. Daarmee moet zekerheid worden ingebouwd dat in de vervolgonwikkeling het systeem de beoogde thermische vermogens en rendementen gaat leveren.

## 1. Achtergrond en doelstelling

In heel Nederland maar met name in de industrie bestaat het grootste deel van de energiebehoefte uit de behoefte aan warmte. Van het totale eindgebruik aan energie in de industrie komt meer dan 80 % voort uit warmtebehoefte in de vorm van stoom op verschillende drukniveaus of voor ondervuring van fornuizen. Cijfers van het CBS voor het jaar 2006 leveren het volgende Sankey diagram op voor het energiegebruik in de industrie. Hieruit blijkt duidelijk het grote aandeel van warmte in het finaal energetisch industriële energiegebruik.



Figuur 1.1 *Nederlands industrieel energiegebruik in 2006 (CBS)*

Het grootste deel van die warmte komt uiteindelijk weer in de omgeving terecht via koelwater en koeltorens en door schoorsteen- en andere warmteverliezen. Deze ‘geloosde’ warmte noemen we Industriële Restwarmte. Theoretisch gezien is dit gelijk aan de totale energietoevoer aan de industrie, zijnde 792 PJ, als de warmte die nodig is of vrijkomt bij chemische omzettingen buiten beschouwing wordt gelaten. Nog afgezien van de thermische belasting op de omgeving die deze restwarmte met zich meebrengt, zou een nuttige bestemming van de geloosde warmte tot grote energiebesparing kunnen leiden.

Een eerste, voor de hand liggende, oplossing voor dit restwarmteprobleem is de vrijkomende warmte te benutten in het eigen proces of op de eigen locatie. Deze warmte-integratie wordt in de Nederlandse industrie reeds op grote schaal toegepast en biedt geen soelaas voor de overblijvende restwarmte. Het probleem met de nog vrijkomende restwarmte is, naast dat het vaak om een veelheid aan bronnen gaat, dat:

- Het temperatuurniveau van de restwarmte is te laag om nog te kunnen worden ingezet.
- De restwarmte komt vrij op een ander moment dan er behoefte aan warmte is.
- De locatie van de restwarmte ligt te ver af van de locatie van warmtebehoefte.

De grootste potentie biedt de oplossing voor het eerste probleem. Toepassing van een warmtetransformator kan het temperatuurniveau van de restwarmte verhogen tot een niveau waarbij de warmte nuttig kan worden toegepast. Van belang hierbij is het zogenoemde pinchpunt. Dit pinchpunt volgt uit een procesintegratiestudie en geeft het temperatuurniveau aan

waarboven warmte nodig is en waaronder warmte vrijkomt die niet kan worden ingezet. Een warmtetransformator dient altijd warmte op te waardenen van onder het pinchpunt naar boven het pinchpunt.

Warmtepompen die tegenwoordig commercieel beschikbaar zijn hebben doorgaans een beperkte temperatuurlift en werken op een relatief lage bedrijfstemperatuur ( $< 100^{\circ}\text{C}$ ). Voor de industriële toepassing die hier wordt beoogd zijn warmtepompen nodig die bij hogere temperatuur werken en een grote temperatuurlift creëren. Voor het opwaarderen van restwarmte is een warmtepomp nodig die een temperatuurlift kan genereren van  $50\text{-}100^{\circ}\text{C}$  en kan opereren in een breed temperatuurgebied van  $-160^{\circ}\text{C}$  tot meer dan  $200^{\circ}\text{C}$ . Een thermochemische warmtetransformator is hier in principe toe in staat.

#### *Doelstelling*

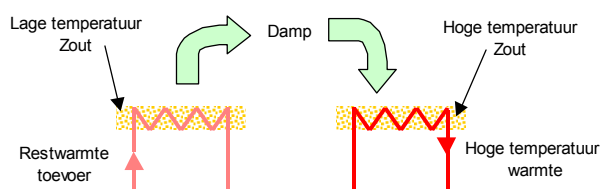
Het project heeft tot doel om de technologie voor sorptiewarmtepompen te ontwikkelen waarmee energiebesparing kan worden gerealiseerd in de industriële warmtehuishouding. De sorptietechnologie wordt in eerste instantie toegepast in hoge temperatuur warmtetransformator processen voor warmte opwaardering tot boven de proces pinch temperatuur ( $100\text{-}250^{\circ}\text{C}$ ). De technologie biedt uitzicht op een besparingspotentieel van circa 30 PJ/jaar in de Nederlandse industrie en een veelvoud daarvan buiten de industrie en buiten Nederland.



## 2. Technologiebeschrijving

### 2.1 Principewerking

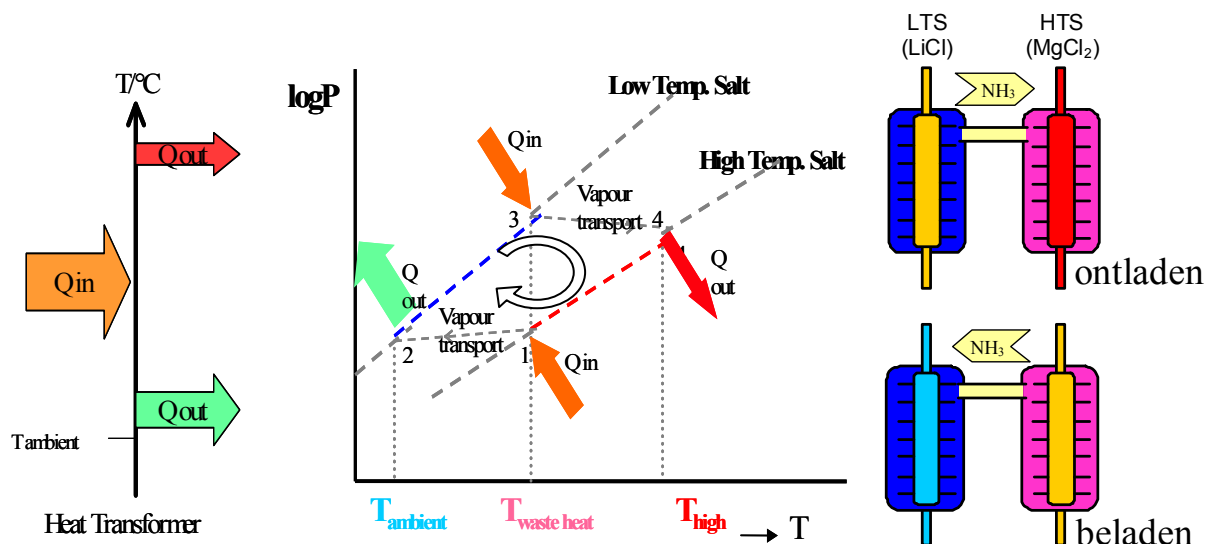
De werking van een thermochemische warmtetransformator is gebaseerd op de reversibele absorptie en desorptie van een damp (water, alcohol, ammoniak, waterstof) in een vaste stof (zout, keramiek, metaal etc.). De absorptie van damp is een exotherm proces en levert dus warmte, terwijl de desorptie van damp warmte vraagt (endotherm). Het specifieke vaste stof/damp koppel bepaalt het temperatuurgebied waarin de warmtetransformator werkt. Door een combinatie van twee verschillende vaste stoffen te gebruiken is het mogelijk warmtestromen te manipuleren, waardoor een warmtetransformator ontstaat, zie .



*De werking van de warmtetransformator is gebaseerd op de reversibele vorming van een chemische verbinding tussen sorbentia (bv. een zout) en de damp (bv. ammoniak). Bij de vorming komt warmte vrij, voor de ontleding is warmte nodig.*

Figuur 2.1 Principewerking van de warmtegedreven warmtetransformator

Hoe de warmte-effecten die optreden bij de absorptie en desorptie van damp in bijvoorbeeld een zout nuttig zijn te gebruiken voor een warmtetransformator staat schematisch aangegeven in de figuur op de volgende pagina. Hierin vinden we de dampevenwichtslijnen behorende bij twee verschillende zouten. Het lagetemperatuurzout (LTZ) heeft bij dezelfde temperatuur een hogere dampdruk dan het hogetemperatuurzout (HTZ). In het geval van deze warmtetransformator wordt een warmtebron gebruikt om damp vrij te maken uit het LTZ bij een restwarmte temperatuur  $T_M$  van bijvoorbeeld  $130^\circ\text{C}$ . Absorptie van deze damp door het HTZ levert warmte op een hoger temperatuurniveau  $T_H$  van  $180^\circ\text{C}$ . Dit proces gaat door totdat alle damp uit het LTZ is vrijgemaakt en door het drukverschil tussen de zouten naar het HTZ is gestroomd. Dit wordt het ontladen genoemd. Daarna wordt het systeem weer geladen. Dit gebeurt door restwarmte toe te voeren aan het HTZ bij het temperatuurniveau  $T_M$  van  $130^\circ\text{C}$ . De vrijkomende damp wordt getransporteerd door het drukverschil en geabsorbeerd door het LTZ bij een temperatuurniveau  $T_L$  (omgevingstemperatuur). Hiermee is het laadproces afgerond. Het overall-effect is dat het temperatuurverschil  $T_M - T_L$  bij het LTZ gebruikt wordt om warmte op te pompen van  $T_M$  naar  $T_H$  bij het HTZ. Een dergelijk systeem is alleen batchmatig te bedienen. Door de reactieven met zouten dubbel uit te voeren is dit batch proces continu te maken.



Figuur 2.2 Schematische weergave van de werking van de warmtetransformator: links: weergave van de in en uitgaande warmtestromen. Midden: Procescyclus uitgezet op de druk-temperatuur evenwichtslijnen van de zouten. Rechts: basis uitvoeringsvorm van een thermochemische warmtetransformator

## 2.2 Onderzoek en ontwikkeling

In het project zijn de volgende onderzoeksvragen en ontwikkelstappen aan bod gekomen

- Selectie en karakterisering van stoffenparen
- Ontwikkeling van receptuur voor het fixeren van de zouten op een drager
- Optimalisatie van warmte en stofoverdracht in de zout+drager composiet
- Ontwikkeling van zout-reactoren en bijbehorende fabricagemethode
- Bepaling van de prestaties middels een proefopstelling

Er is gestart bij de fundamentele thermodynamische eigenschappen van de te gebruiken stoffenparen. Welke combinatie van zouten is toepasbaar om de beoogde temperatuurlift te kunnen genereren? De werkgebieden (drukken en temperaturen) moeten goed aansluiten bij de beoogde toepassing. Informatie over reactiewarmtes, druk-temperatuurevenwichten, reactiekinetiek en smeltgedrag van de beoogde stoffenparen zijn experimenteel bepaald

Met de geselecteerde stoffenparen is vervolgens gewerkt aan het ontwikkelen van een zout+drager composiet. Dit composiet is nodig om de zouten hanteerbaar te maken voor de toepassing in de warmtetransformator. De receptuur hiervoor moet leiden tot een chemisch en mechanisch stabiel composiet, waarin de chemische reacties gedurende vele duizenden adsorptie en desorptiereacties stabiel blijven verlopen.

De samenstelling van het composiet moet geoptimaliseerd worden voor zowel warmteoverdracht als stofoverdracht. Dit is nodig om de beoogde reacties snel te laten verlopen en de warmte-effecten zo volledig mogelijk te benutten voor de warmtetransformator functie.

De zout-drager composiet moet worden geïntegreerd in een reactor, waarmee de warmte aan externe processtromen kan worden uitgewisseld. De fabricage van de reactor verdient speciale aandacht omdat het zout er uiteindelijk in aangebracht moet kunnen worden, zodanig dat het de maximale reactiviteit behoudt.

De laatste ontwikkeling betreft het ontwerp, bouw en test van een proefopstelling van de chemische warmtetransformator. Hierin wordt de kennis toegepast die is opgebouwd in de voorgaande onderdelen. Het doel daarvan is om op labschaal aan te tonen dat met de ontwikkelde chemische warmtetransformator de beoogde temperatuurliftten gehaald worden met de juiste thermische vermogens en overall efficiency.

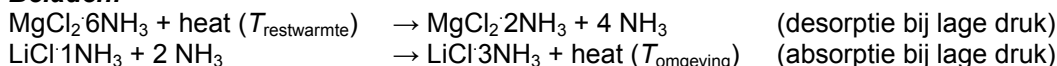
### 3. Resultaten

Dit hoofdstuk geeft een overzicht van de belangrijkste resultaten die in het project behaald zijn.

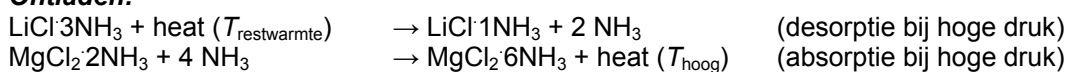
#### 3.1 Selectie en karakterisering van stoffenparen

De combinatie van de zouten  $\text{LiCl} \cdot x\text{NH}_3$  en  $\text{MgCl}_2 \cdot x\text{NH}_3$  is op basis van literatuurgegevens geselecteerd voor toepassing in de warmtetransformator. De betreffende reacties zijn:

**Beladen:**



**Ontladen:**

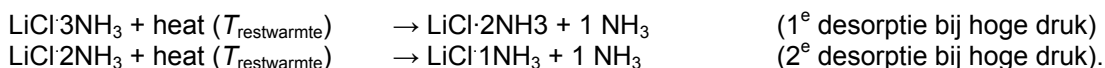


*Druk-temperatuur evenwichten*

Voor de ontwikkeling van de warmtetransformator op basis van thermochemische reacties, is het allereerst van belang de optredende reacties van de zouten te kennen. De temperaturen en drukken waarbij de absorptie en desorptiereacties optreden zijn bepalend voor het temperatuurgebied waarbinnen de warmtetransformatorcyclus verloopt.

Voor de bepaling van de druk-temperatuur evenwichten van het  $\text{LiCl-NH}_3$  systeem zijn DSC metingen en directe druk metingen aan temperatuurgeregelde cellen uitgevoerd. Deze verschillende metingen waarmee de relatie tussen druk en temperatuur van  $\text{LiCl} \cdot n\text{NH}_3$  is bepaald, vullen elkaar goed aan en zijn consistent.

In het onderzoek is duidelijk geworden dat  $\text{LiCl} \cdot 3\text{NH}_3$  bij een druk van ongeveer 5 bar  $\text{NH}_3$  een smeltfase vertoont bij een temperatuur vanaf ongeveer 95°C. Onder deze condities verandert ook de stoichiometrie van de reactie. Deze splitst op in twee afzonderlijke overgangen,

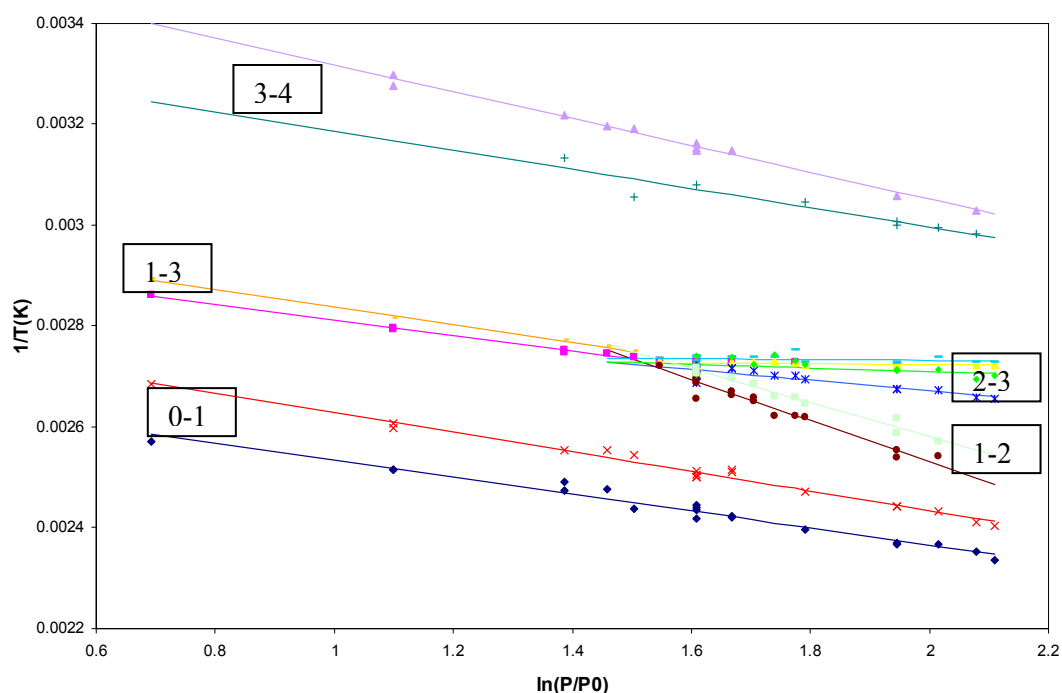


Dit gedrag van  $\text{LiCl-NH}_3$  is niet eerder gemeld in de vakliteratuur.

De resultaten van de drukmetingen laten zien dat de te bereiken temperatuurlift afhankelijk wordt van de desorptie stap wanneer de druk groter is dan 4.5 bar. Voor de  $\text{LiCl}(3-2)\text{NH}_3$  overgang kan de maximale temperatuurlift 90°C bij 20 bar  $\text{NH}_3$  druk bedragen. De  $\text{LiCl}(2-1)\text{NH}_3$  overgang geeft een maximale temperatuurlift van 70°C bij 14 bar.

In Figuur 3.1 staan de evenwichtslijnen van de sorptiereacties van  $\text{LiCl-NH}_3$  weergegeven. Deze evenwichtslijnen zijn geconstrueerd uit gemeten overgangen bij thermische analyse met Differential Scanning Calorimetry (DSC). Iedere reactie heeft twee lijnen; één voor de desorptiereactie en één voor de absorptiereactie. In een ideaal systeem vallen deze lijnen over elkaar. In een reëel systeem treedt er bij reacties altijd een verschil op in de heen en teruggaande reactie, een hysteresis-effect. Voor beide reacties is er een zekere activeringsenergie nodig om de reactie op gang te brengen. Dit veroorzaakt het verschil in de ligging van de lijnen.

In de 1-3 overgang is duidelijk te zien dat deze halverwege opsplitst in de 3-2 en de 2-1 overgang.



Figuur 3.1 Evenwichtsligging van de verschillende overgangsreacties voor  $\text{LiCl-NH}_3$  op basis van de DSC metingen.

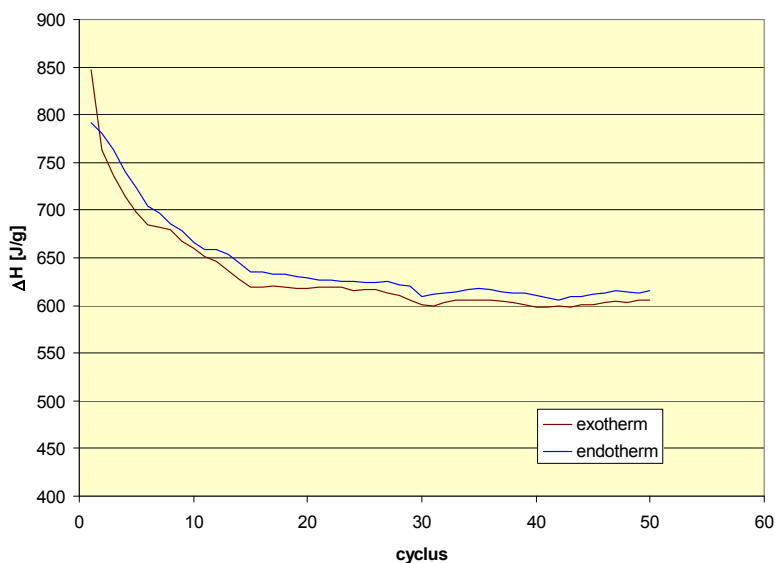
De druk – temperatuur evenwichten voor  $\text{MgCl}_2\text{-NH}_3$  zijn uit eerder onderzoek voldoende bekend om in het kader van dit project te kunnen gebruiken.

#### *Warmte-effect en cyclische stabiliteit*

Het warmte-effect bij de reactie van  $\text{LiCl}$  met ammoniak (1-3 overgang) is op basis van DSC metingen bepaald op 1.75 kJ/g  $\text{LiCl}$  oftewel 74 kJ/mol  $\text{LiCl}$ . Het warmte-effect bedraagt omgerekend per mol  $\text{NH}_3$  37 kJ/mol.

Het warmte-effect van  $\text{MgCl}_2(2-6)\text{NH}_3$  is bepaald op 1.52 kJ/g  $\text{MgCl}_2$  oftewel 145 kJ/mol  $\text{MgCl}_2$ . Het warmte-effect bedraagt omgerekend per mol  $\text{NH}_3$  36 kJ/mol.

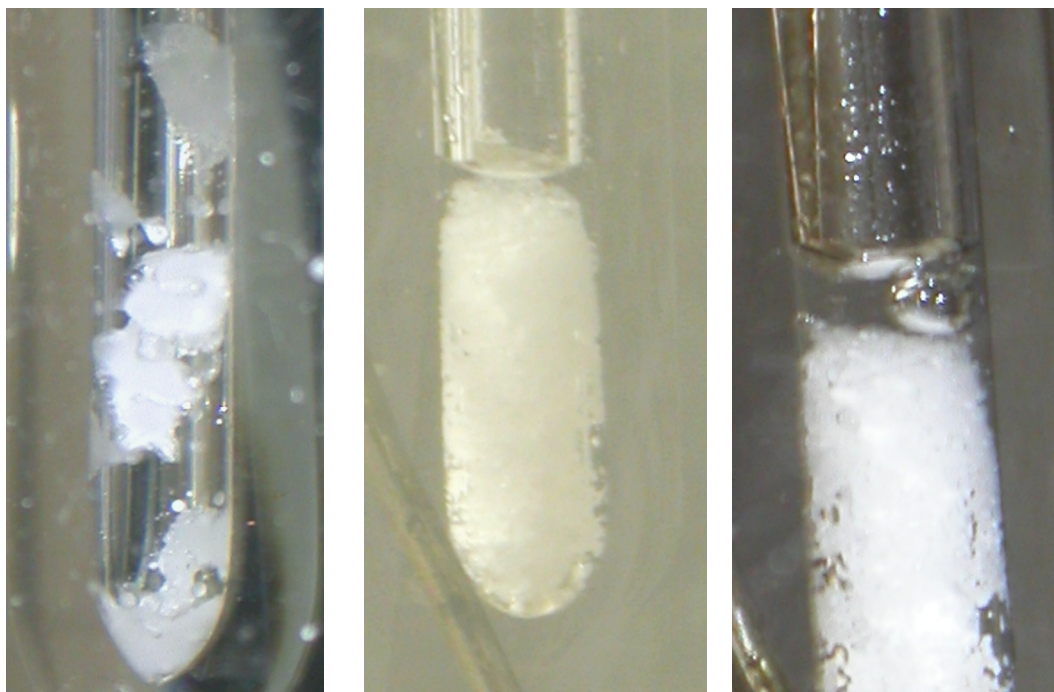
De stabilisatie van het warmte-effect na 25 cycli voor de reactie van  $\text{LiCl}\cdot 3\text{NH}_3$  naar  $\text{LiCl}\cdot 1\text{NH}_3$  (3-1) en omgekeerd (1-3) is aangetoond. De cyclische stabiliteit van het magnesiumchloride in de reactie van  $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{NH}_3$  naar  $\text{MgCl}_2\cdot 2\text{NH}_3$  (6-2) en omgekeerd (2-6) is aangetoond voor 50 cycli. Dit is weergegeven in de figuur hieronder. De waarde van het warmte-effect stabiliseert na 25 cycli op ongeveer 79% van de waarde van de tweede cyclus en blijft vervolgens constant. Dit geeft aan dat in principe vele cycli mogelijk zijn in een chemische warmtetransformator.



Figuur 3.2 *Het verloop van de warmte-effecten bij herhaaldelijke cycli van adsorptie (exotherm) en desorptie (endotherm) van ammoniak met  $\text{MgCl}_2$  in aluminiumschuim*

#### *Smeltgedrag*

Om beter inzicht te krijgen in het smeltgedrag van  $\text{LiCl} \cdot 3\text{NH}_3$  zijn een aantal proefbuisjes gevuld met het betreffende materiaal. De experimenten tonen de nieuw gevonden faseovergang in lithiumchloride-ammoniakaat bij een ammoniakdruk boven de 4.7 bar en een temperatuur tussen 92 en 119°C.



Figuur 3.3 *Foto's van  $\text{LiCl} \cdot 3\text{NH}_3$  en smelt: links: vervloeiing van het poeder bij 92°C onder autogene atmosfeer; midden: bij 97°C onder 5 bar ammoniak vormt zich een meniscus; en rechts: bij 107°C zien we bellen ten gevolge van de decompositiereactie*

Metingen hebben aangetoond dat het smelten van lithium chloride geen effect heeft op de ammoniak beladingsgraad wanneer het als composiet is opgesloten in aluminium schuim.

#### *Absorptie kinetiek*

Er zijn dynamische adsorptiemetingen uitgevoerd, met als doel de snelheid van absorptie van ammoniak in LiCl en  $MgCl_2$  te bepalen. Analyses met behulp van modelberekeningen aan de resultaten van deze kinetiekmetingen aan LiCl tonen dat de snelheid van adsorptie bepaald wordt door de snelheid waarmee de vrijkomende warmte wordt afgevoerd. Hieruit wordt geconcludeerd dat kinetische limitering van adsorptie van ammoniak door LiCl onwaarschijnlijk is. Ook de resultaten van de absorptie meting van ammoniak in  $MgCl_2$  duiden erop dat kinetische limiteringen geen rol spelen.

Dit betekent dat in het ontwerp van de zout reactoren kan worden uitgegaan van warmtetransport als snelheidsbepalende stap, en dat verbeteringen in warmtetransport een verbetering van de overall prestaties zullen geven.

### 3.2 Receptuur ontwikkeling

Met de geselecteerde stoffenparen is gewerkt aan het ontwikkelen van een zout+drager composiet. Deze composiet is nodig om de zouten hanteerbaar te maken voor de toepassing in de warmtetransformator. De receptuur hiervoor moet leiden tot een chemisch en mechanisch stabiel composiet, waarin de chemische reacties gedurende vele duizenden adsorptie en desorptiereacties stabiel blijven verlopen.

In eerste instantie is gestart met het bereiden van coatings van de betreffende zouten. In een latere fase is gewerkt aan het fixeren van het zout in een aluminiumschuim structuur.

#### *Coatingmethode*

De stabiliteit van de ontwikkelde coatings bleek bij tests onvoldoende. De vele varianten van de coatings die zijn gemaakt vertoonden scheuren en verloren de hechting door de volumeveranderingen van de zouten in reactie met ammoniak (zie figuur hieronder) . Om de hechting met het substraat te verbeteren zijn diverse bindermaterialen getest. Voor het  $MgCl_2$  is er geen geschikte binder gevonden, die ook bij de hoge bedrijfstemperaturen tot  $200^{\circ}C$  toepasbaar was. Voor LiCl kan PVP als binder gebruikt worden, maar dit gaat ten koste van de specifieke sorptiecapaciteit.



Figuur 3.4 Een laagje  $MgCl_2$  met 3 %wt. aquazol (binder) op een aluminium substraat na drogen (links) en na een eerste cyclus (rechts)

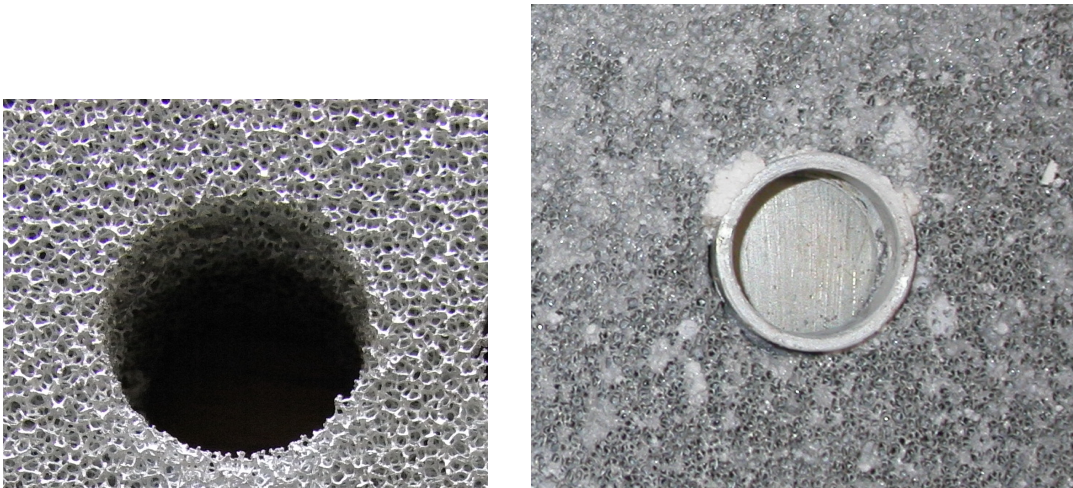
Omdat de coatingontwikkeling voor  $MgCl_2$  en LiCl niet het beoogde resultaat opleverde is een alternatieve route vervolgd waarbij zeer poreus aluminiumschuim als drager voor het zout wordt toegepast.



#### *Impregneringsmethode*

Het vasthouden van de zouten, die een grote volumeverandering ondergaan bij de reactie met ammoniak, is nodig om tot een voor lange duur stabiele, en goede prestatie van de warmtetransformator te komen. In het project is een receptuur ontwikkeld om aluminiumschuim vanuit een oplossing te impregneren met beide afzonderlijke zouten. Bij het impregneren kan gevarieerd worden met de concentratie van de oplossing, het te gebruiken oplosmiddel, toevoegingen voor de viscositeit, temperaturen en met de poriegroottes van het aluminiumschuim en de thermische nabehandeling om het oplosmiddel te verwijderen. Er is bij het impregneren altijd uitgegaan van een belading met zout die zodanig is dat na reactie met ammoniak de volume-expansie binnen de schuimstructuur wordt opgevangen, en het zout de binding met het schuim behoudt.

Met de open poreuze schuimstructuur is het niet meer nodig, voor zowel lithiumchloride als voor magnesiumchloride, om een binder te gebruiken. Het zout blijft gebonden in de schuimstructuur. Bij de ontwikkelde werkwijze voor het aanbrengen van het zout is ervan uitgegaan dat de methode opschaalbaar moet zijn. De sterk hygroscopische eigenschappen van de zouten vereisen wel dat onder geconditioneerde, watervrije condities moet worden gewerkt. Onderstaande foto's tonen een aluminiumschuim zonder zout en één met zoutbelading.

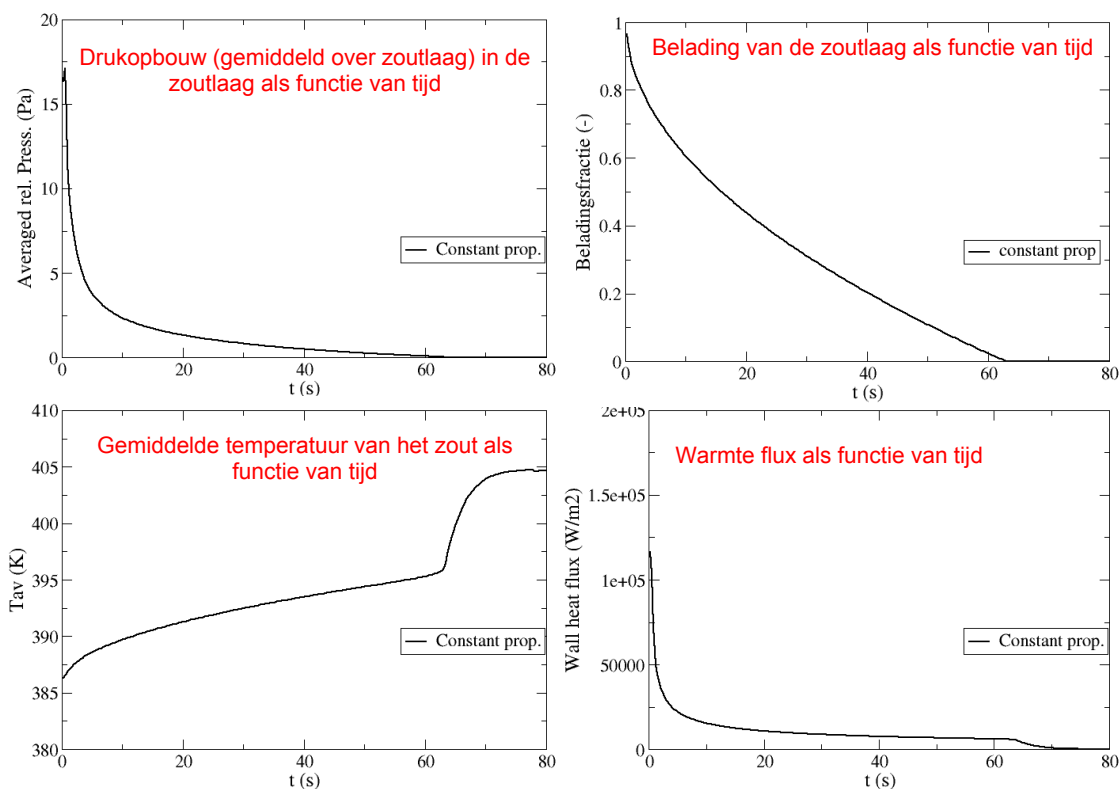


Figuur 3.5 Foto van aluminium schuim (met 40 poriën per inch, ppi) zonder zout (links) en met zout belading (rechts)

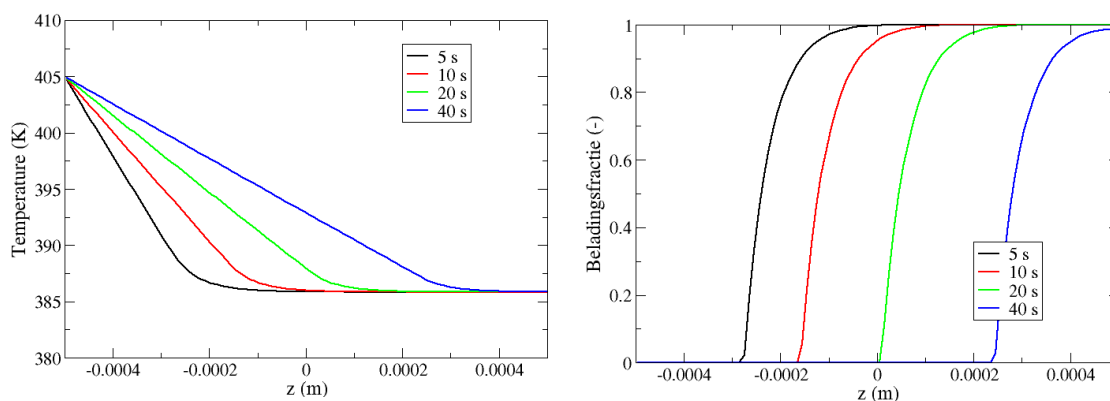
### 3.3 Optimalisatie van warmte- en stoftransport

Er is een Computational Fluid Dynamics (CFD) model ontwikkeld waarin het gecombineerde warmte- en stoftransport door dunne sorbentlagen kan worden beschreven en berekend. Deze sorbentia (de zouten  $\text{MgCl}_2$  en  $\text{LiCl}$ ) zijn hierin als een dunne laag op een warmtewisselaar wand aangebracht. Figuur 3.6 en Figuur 3.7 tonen de resultaten van deze CFD berekeningen.





Figuur 3.6 Verloop van de druk, belading, temperatuur en warmteflux in een zoutlaag als functie van de tijd bij een opgelegde temperatuurstap, waarbij  $\text{NH}_3$  desorbeert



Figuur 3.7 Profielen van temperatuur en belading van het zout over de dikte van de zoutlaag. De belading is genormeed. De waarde voor de belading van 0 en 1 correspondeert met  $x=1$  en  $x=3$  voor het  $\text{LiCl}$  zout

Met het CFD model wordt berekend dat de optredende drukval in een 1 mm dikke laag sorbent verwaarloosbaar klein is, zolang de individuele deeltjes groter zijn dan enkele micrometer. De modelberekeningen geven aan dat massatransportlimiteringen in een laagje zout van ongeveer 1 mm dikte pas zullen optreden wanneer de deeltjesgrootte van het zout 1 micrometer of kleiner is.

De cyclustijden worden sterk bepaald door de snelheid van warmtetransport in een laagje zout. De toegepaste laagdikte van het zout en de contactweerstand tussen een warmtegeleidende drager en het zout zijn hierin de belangrijkste factoren. Dit bevestigt dat de aanpak voor het aanbrengen van het zout in een dunne laag direct gehecht (goed thermisch contact) op een

metallisch oppervlak kan leiden tot systemen waarmee een korte cyclustijd kan worden behaald. Kortere cyclustijd leiden in principe tot systemen met een grotere vermogensdichtheid.

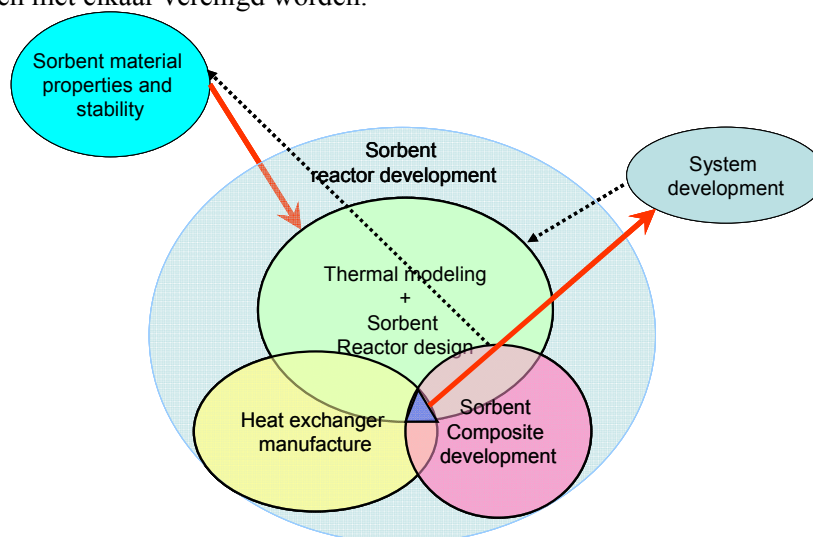
### 3.4 Reactorconcept ontwikkeling

Binnen de randvoorwaarden: drukbestandheid, laag gewicht, eenvoudig, opschaalbaar en goedkoop, blijkt een concept op basis van een buis/vin configuratie het best te voldoen. In de industrie worden buizenbundels en buis/vin warmtewisselaars op grote schaal toegepast: het concept is goed opschaalbaar, eenvoudig qua opbouw en constructie en kent een relatief goedkoop warmtewisselend oppervlak.

De prestaties van een chemische warmtetransformator worden primair bepaald door de snelheid waarmee de thermochemische reacties verlopen. Dit hangt direct samen met de snelheid waarmee de warmte van en naar het zout kan worden overgedragen en met de snelheid waarmee ammoniak kan worden aan- en afgevoerd. De sorbentreactor speelt een sleutelrol in de uiteindelijke systeemprestaties.

In het diagram (Figuur 3.8) is geïllustreerd hoe de activiteiten sorbent materiaal eigenschappen, systeem ontwikkeling en sorbent reactor ontwikkeling met elkaar verband houden.

In het te ontwikkelen reactorconcept moeten de drie aspecten: sorbent composiet ontwikkeling, fabricagemethodes voor warmtewisselaars en de vereiste warmte en stofoverdracht eigenschappen met elkaar verenigd worden.



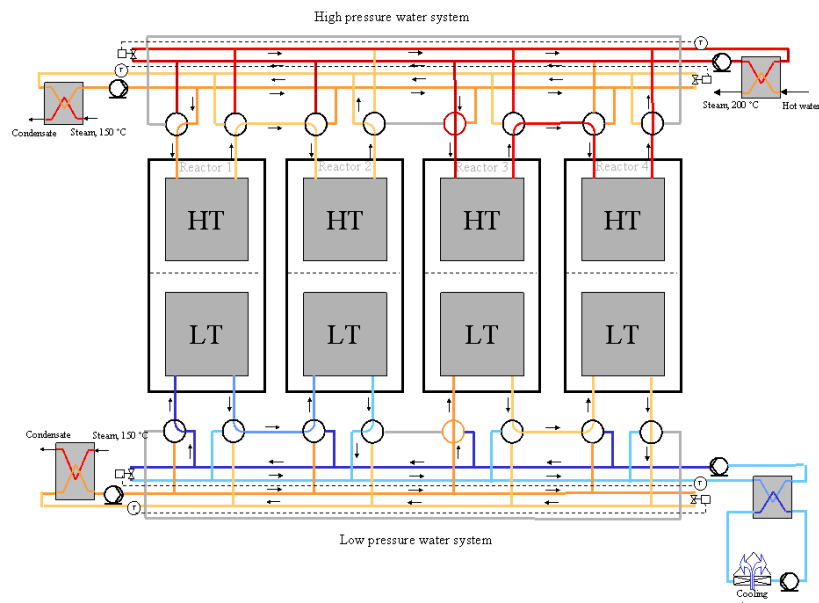
Figuur 3.8 *Diagram ter illustratie van de relatie tussen de verschillende activiteiten van het project voor de ontwikkeling van de 'proof of principle' chemische warmtetransformator*

Via een methodisch ontwerp aanpak is een aantal opties uitgewerkt voor het ontwerp en fabricageroute van de sorbent reactor. Via dit proces is een reactor ontwerp geselecteerd op basis van buis-vin geometrie. De vin-zijde wordt daarbij gedeeltelijk gevuld met sheets van aluminium schuim.

### 3.5 Bepaling prestaties van de proefopstelling

Voor de bepaling van de prestaties van de chemische warmtetransformator is een lab-schaal testsysteem ontwikkeld. Hierbij is gekozen om uit te gaan van een 'full-scale' industrieel ontwerp, om zo te komen tot een representatief, reëel en opschaalbaar labschaalmodel. Het basisontwerp voor het is gebaseerd op vier units (Figuur 3.9). Elke unit bestaat uit een

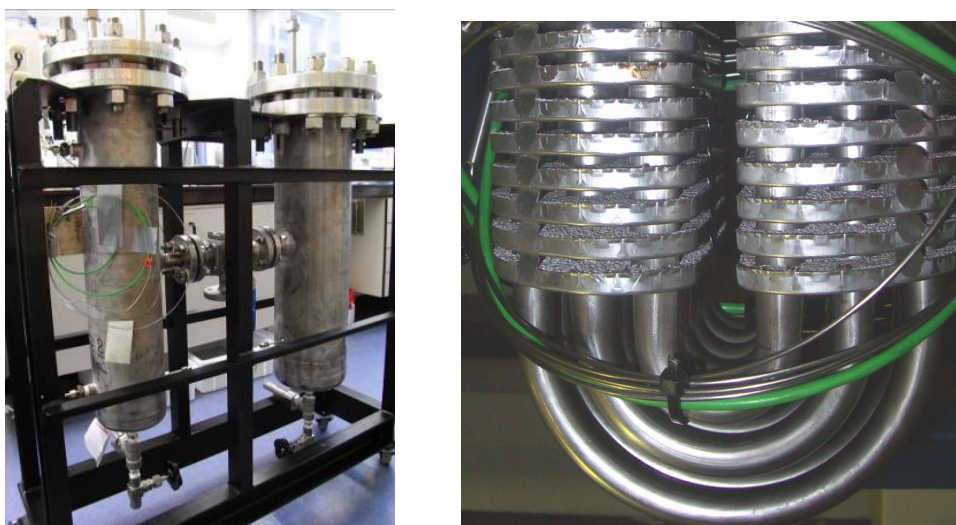
gecombineerde hoge en lage temperatuur reactor. Elke reactor kan verder bestaan uit meerdere parallelle modules. Via een stelsel van kleppen worden de reactoren afwisselend gekoeld en verwarmd.



Figuur 3.9 Globaal systeemontwerp van een full-scale chemische warmtetransformator

De basiseenheid van het systeemontwerp wordt gevormd door de LT reactor en de HT reactor die in een module zijn samengebouwd. In de vertaalslag naar een labschaalsysteem is gekozen om de twee reactoren apart te construeren. De belangrijkste reden hiervoor is dat er nog geen procedure voorhanden is om beide zouten in een reactorvat te kunnen aanbrengen zonder dat er vervuiling van het ene zout met het andere optreedt. Door de reactoren in het huidige ontwikkelstadium te scheiden kunnen beide zouten op gecontroleerde wijze worden aangebracht, zonder vermenging met elkaar.

In **Error! Reference source not found.** is de proefopstelling te zien en een detail van het binnenwerk met daarop de schuimplateaus.



Figuur 3.10 Foto van de testopstelling na volledige assemblage (links) en foto van het binnenwerk van de reactoren tijdens de bouw (rechts)

De proefopstelling van de chemische warmtetransformator is gekoppeld aan een installatie die thermische olie op verschillende temperatuurniveaus aanbiedt aan de reactoren. Hiermee kan het warmtetransformator proces worden aangestuurd en kunnen de thermische vermogens die worden overgedragen, worden bepaald, zie **Error! Reference source not found.**



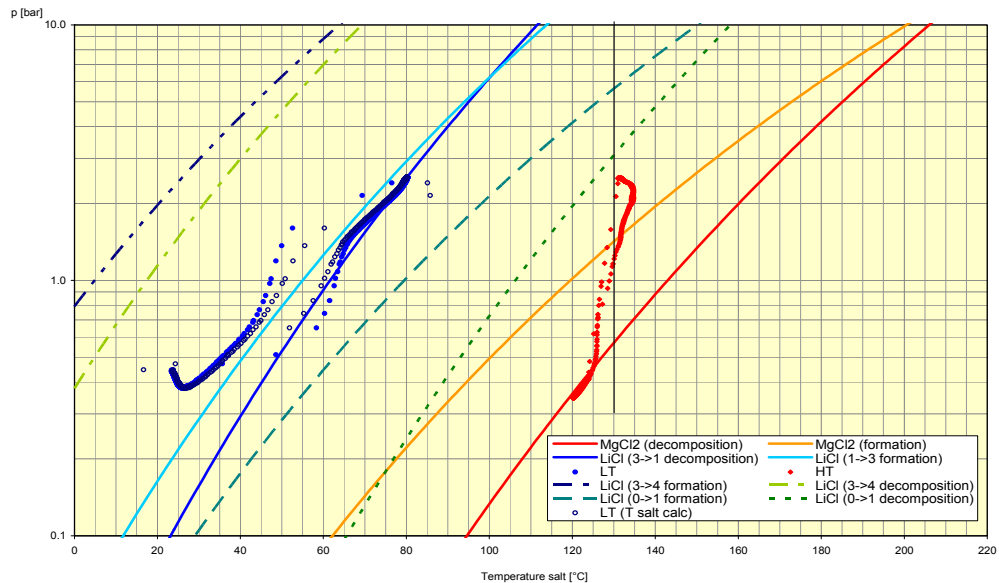
Figuur 3.11 *Opstelling van de chemische warmtetransformator (links op de foto) en verbinding met de installatie voor verwarming en koeling met thermische olie (rechts op de foto)*

### ***Meetresultaten***

Er is een meetprogramma uitgevoerd om de prestaties van het systeem vast te stellen. Dit programma was erop gericht de thermische prestaties te karakteriseren ten aanzien van de temperatuurlift, de thermische vermogens, de efficiency en de cyclische stabiliteit van het proces.

### ***Druk-temperatuur relatie***

Bij de eerste tests is het LT zout ( $\text{LiCl}$ ) in temperatuur gevarieerd en tussen 20 en 80°C terwijl het HT zout ( $\text{MgCl}_2$ ) op constante temperatuur van 130°C werd gehouden. Onder deze condities is het druk- en temperatuurverloop van de reactoren gevolgd en de weergave daarvan is in Figuur 3.12 te zien.



Figuur 3.12 Druk-temperatuur verloop bij de adsorptie en desorptiereacties van  $\text{NH}_3$  op  $\text{LiCl}$  (blauw) en  $\text{MgCl}_2$  (rood). De lijnen in het diagram tonen de druk-temperatuur evenwichten van de diverse zout reacties (literatuur waarden)

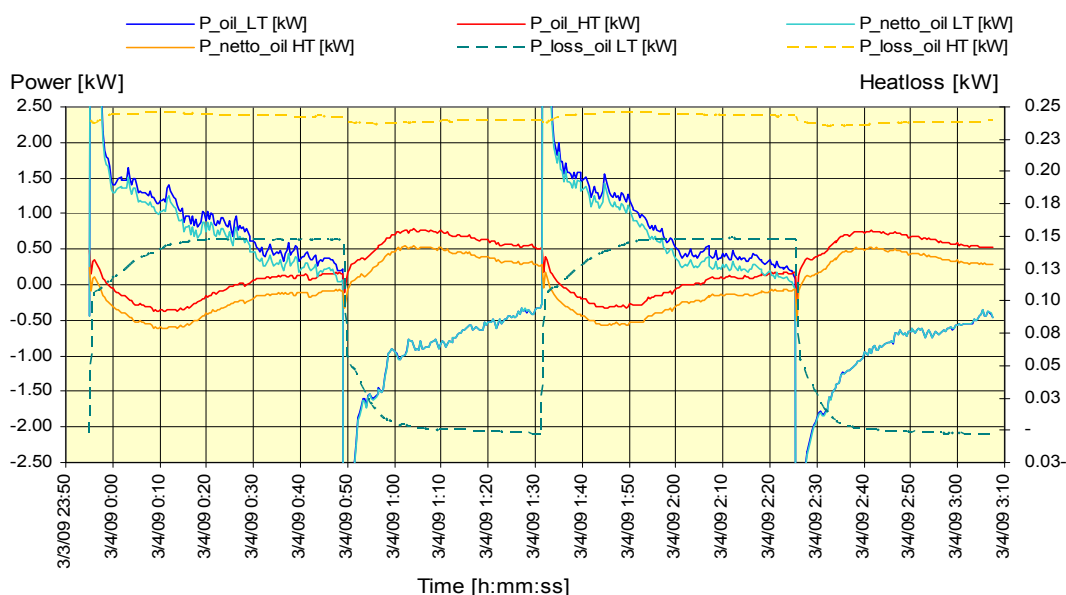
In deze figuur is te zien dat voor  $\text{LiCl}$  de gemeten waarden voor druk temperatuur in de reactor goed overeenkomen met die uit de literatuur, en op kleine schaal gemeten waarden voor de reactie  $\text{LiCl}$  (1-3)  $\text{NH}_3$ . De afwijking bij de lage druk en temperatuur van de evenwichtslijn wordt veroorzaakt doordat de gemeten druk bij die condities wordt bepaald door de druk van het  $\text{MgCl}_2$  waarmee de reactor in verbinding staat. Op dezelfde wijze wordt de afwijking bij  $\text{MgCl}_2$  bij de hoge druk veroorzaakt door de open verbinding met  $\text{LiCl}$  bij  $80^\circ\text{C}$ , die de druk aan het  $\text{MgCl}_2$  oplegt.

#### Temperatuur lift

De beoogde minimale temperatuurlift van  $50^\circ\text{C}$  is bij de bovenstaande experimenten haalbaar gebleken. Bij een warmte aanbod van  $80^\circ\text{C}$  op het LTZ wordt warmte bij  $130^\circ\text{C}$  verkregen op het HTZ. Vergelijkbare experimenten zijn in een latere fase eveneens uitgevoerd op een temperatuurniveau van  $130^\circ\text{C}$  op het LTZ waarbij warmte op  $180^\circ\text{C}$  en zelfs op  $200^\circ\text{C}$  is geproduceerd, respectievelijk een lift van 50 en  $70^\circ\text{C}$ .

#### Thermische vermogens

De vermogensmeting is uitgevoerd bij een constante temperatuur van de HT reactor van  $130^\circ\text{C}$  en wisselende temperatuur ( $20$ - $80^\circ\text{C}$ ) van de LT reactor. Er is gekozen voor een constante temperatuur op de HT reactor, om geen hinder te ondervinden van de grote thermische massa van de reactor die bij wisselende temperaturen een groot deel van de reactiewarmte zal opnemen en daarmee de meting bemoeilijkt. Figuur 3.13 toont de meetresultaten van dit experiment.



Figuur 3.13 *Thermische vermogens van de LT reactor en de HT reactor tijdens het doorlopen van temperatuurcycli. In de weergave is met correctie (oranje lijn) en zonder correctie (rode lijn) voor het warmteverlies naar de omgeving gerekend*

Het thermische vermogen gemeten aan de HT reactor bij 130°C heeft piekwaardes bij adsorptie en desorptie van 600W met gemiddelde waarde van 300W. Deze waarden zijn lager dan wat op basis van de thermische modelberekeningen voor het ontwerp van de reactoren werd verwacht. Gemiddelde vermogens van rond 1 kW werden verwacht. Hiervoor zijn in ieder geval twee oorzaken achterhaald.

- Beperkte zoutbenutting

Het thermische vermogen op de HT-reactor correspondeert met een hoeveelheid ammoniak die adsorbeert en desorbeert. Deze hoeveelheid ammoniak correspondeert met minder dan de helft van de beschikbare hoeveelheid  $\text{MgCl}_2$  die daadwerkelijk reageert. De oorzaak hiervoor is nog niet duidelijk en verder onderzoek hiernaar is nodig.

- Lange reactietijden

Bovenop de beperkte zoutbenutting speelt ook nog dat de snelheid van de reacties lager was dan op basis van de zuurkast experimenten was vastgesteld. De gehanteerde cyclustijden in de uitgevoerde metingen waren gemiddeld 1 uur adsorptie gevolgd door 1 uur desorptie. De zuurkast experimenten hadden een duur van maximaal een  $\frac{1}{2}$  uur per sorptiestap. Nader onderzoek naar reactietijden onder verschillende meetcondities wordt aanbevolen.

### *Systeemefficiency*

De thermische efficiency van het warmtetransformatorproces, uitgedrukt als de verhouding van geproduceerde warmte bij hoge temperatuur en de toegevoerde warmte bij middentemperatuur, was in de huidige proefopstelling gelijk aan 0. De geproduceerde warmte op het HTZ was net voldoende om de hoge temperatuur reactor zelf van 130 naar 180°C op te warmen, maar dan kan er daarna geen warmte meer worden onttrokken op de hoge temperatuur. De oorzaak hiervan was enerzijds dat van het HTZ minder dan de helft echt meedoet, anderzijds dat het warmteverlies naar de reactormantel en de zware flenzen en het warmteverlies naar de omgeving beduidend groter waren dan in het model was verondersteld. Dit maakte dat de beoogde efficiency van 30 % niet werd gehaald.

Wanneer vanaf de huidige resultaten met de kleine reactoren wordt ge-extrapoleerd naar een full-scale systeem dan wordt de verhouding tussen zouthoeveelheid in de reactoren (thermisch actieve massa) en de reactormantel (thermisch dode massa) een stuk gunstiger dan in de huidige kleinschalige opstelling. Dit reduceert de relatieve warmteverliezen sterk. Daarbij komt nog dat

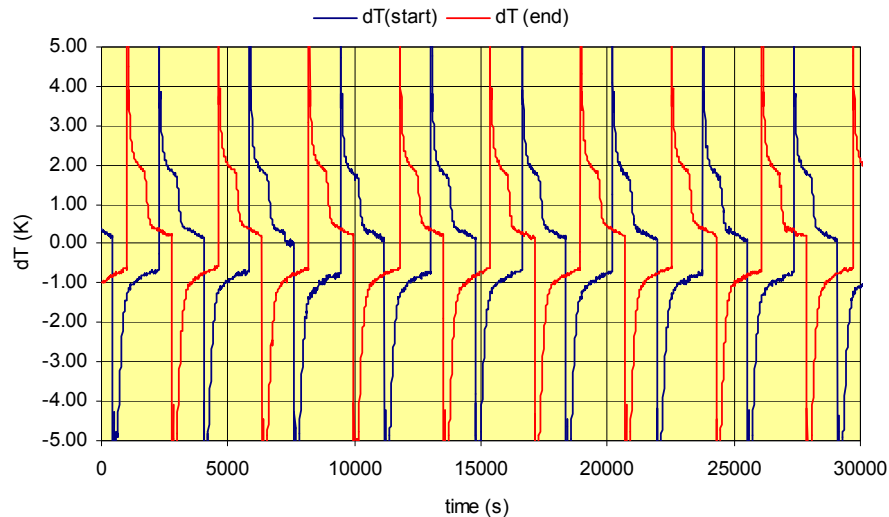


in een full-scale continue werkend systeem op basis van 2 reactorparen een gedeelte van de interne warmteverliezen voor opwarming van de zoutmassa's en de reactor internals kan worden teruggewonnen. Onder deze aannames is zelfs met de onvolledige zoutbenutting nog een efficiency van 25 % haalbaar.

Bij een meer volledige zoutbenutting van 80 % kan een efficiency van 35 % worden gehaald.

#### *Cyclische stabiliteit*

Figuur 3.14 toont het temperatuurverloop op de inlaat en uitlaat van de  $\text{MgCl}_2$ -reactor tijdens de start en bij het einde van de meer dan 100 gemeten cycli. De thermische vermogens zijn proportioneel met dit temperatuurverschil. Omdat de figuur identieke patronen laat zien gedurende de hele test, kan worden geconcludeerd dat de warmteopname en warmteafgifte stabiel is over tenminste 100+ cycli.



Figuur 3.14 *Temperatuurverschil tussen inlaat en uitlaat van de HT reactor bij het begin (blauw) en eind (rood) van de 100+ cycli onder identieke opgelegde temperaturen*

## 4. Conclusies en aanbevelingen

De belangrijkste conclusies die uit het verrichte onderzoek kunnen worden getrokken staan hieronder vermeld gevolgd door een aantal aanbevelingen voor de verdere ontwikkeling van de technologie

### Conclusies

#### *Materiaal onderzoek:*

- Met de combinatie van  $\text{LiCl}(1-3)\text{NH}_3$  en  $\text{MgCl}_2(2-6)\text{NH}_3$  is het mogelijk om een temperatuurlift van  $50^\circ\text{C}$  te genereren in een warmtetransformator toepassing
- De druk-temperatuur evenwichtsrelaties, de warmte-effecten, het smelt-gedrag, cyclische stabiliteit van deze zout-ammoniak combinaties zijn bepaald. De materialen zijn geschikt bevonden voor de beoogde toepassing in een warmtetransformator.
- Er is een zout-metaalschuim composiet ontwikkeld met goede eigenschappen voor massa- en warmtetransport en voldoende stabiliteit voor het gefixeerd houden van de zouten bij de reacties.
- Aan de hand van metingen van de reactiekinetiek van  $\text{LiCl}$  en  $\text{MgCl}_2$  met ammoniak is vastgesteld dat warmtetransport de snelheidsbepalende stap is bij de absorptie en desorptiereacties.
- Resultaten van CFD modelberekeningen aan de gecombineerde warmte- en stofoverdracht in een zoutlaag op een warmtewisselaar tonen eveneens dat de warmteoverdracht de snelheidsbepalende factor is.

•

#### *Proefopstelling*

Op basis van de gemeten prestaties aan de proefopstelling van de chemische warmtetransformator worden de volgende conclusies getrokken:

- De druk-temperatuurevenwichten van de beide reactoren stemmen zeer goed overeen met die van de 'kale' zouten.
- De temperatuurlift van  $> 50^\circ\text{C}$  aangetoond.
  - Met restwarmte van  $130^\circ\text{C}$  is warmte gemaakt bij een temperatuur van  $180^\circ\text{C}$
  - Warmtelevering op  $200^\circ\text{C}$  is eveneens behaald (lift van  $70^\circ\text{C}$ )
- Thermische vermogens
  - Het gemeten vermogen bij warmtelevering bedroeg gemiddeld 300W. Dit is 30 % van de 1 kW waarvoor het systeem was ontworpen.
- De prestaties zijn gedurende meer dan 100 cycli stabiel gebleven.
- De efficiency lag met een COP van 0 lager dan beoogd.
- Minder dan de helft van het  $\text{MgCl}_2$  heeft effectief meegedaan in de sorptie reactie.
- de snelheid van de reacties was een factor 2 lager dan op basis van zuurkast experimenten werd verwacht.

### Aanbevelingen

Voor de verdere ontwikkeling van de thermochemische warmtetransformator worden de volgende aanbevelingen gedaan:

#### *Verhoging inzicht in prestaties van huidige proefopstelling*

- Analyse van de zoutverdeling in de reactoren. Minder dan de helft van het  $\text{MgCl}_2$  deed actief mee aan de reactie en de oorzaak daarvan is nog onbekend. Inzicht in de uiteindelijke verdeling van de zoutmassa's ( $\text{LiCl}$  en  $\text{MgCl}_2$ ) in de reactoren kan een verklaring opleveren voor de tegenvallende prestaties.
- Onafhankelijke bepaling van de prestaties aan een zout-ammoniak reactor. In de huidige proefopstelling zijn beide reactoren aan elkaar gekoppeld en zijn de prestaties onderling



afhankelijk Een verhoogd inzicht is nodig in zowel warmte- en massatransport in een afzonderlijke reactor. De prestaties van de reactoren dienen daartoe ontkoppeld van elkaar gemeten te worden.

*Vervolg thermochemische warmtetransformator ontwikkeling*

- Vermindering van de thermische massa van de reactoren: Bij het ontwerp van een volgende testinstallatie (bench-scale) moet de verhouding tussen actieve zouthoeveelheid en dode metaal massa verder worden verhoogd om de gewenste efficiency te kunnen behalen
- Verlaging van de warmteverliezen naar de omgeving: In de huidige installatie was er ondanks thermische isolatie aan de buitenzijde een significant deel warmteverlies naar de omgeving. In een volgende installatie zal meer aandacht aan de thermische isolatie moeten worden besteed teneinde deze verliesfactor sterk te reduceren.
- Verfijning van huidig reactorconcept voor eenvoudiger seriematige productie: De huidige inpassing van aluminiumschuim in de warmtewisselaar is te bewerkelijk om op grote schaal te worden uitgevoerd.
- Lange duur cyclische stabiliteit: De proeven in dit project hebben getoond dat de zouten gedurende meer dan 100 cycli stabiel blijven. In de uiteindelijke toepassing zal het aantal te doorlopen cycli rond 100.000 liggen. Het wordt aanbevolen voor  $\text{MgCl}_2$  en  $\text{LiCl}$  om de zout/composiet/reaktor te onderwerpen aan gesimuleerde procescondities om vast te stellen of ook voor het beoogde aantal cycli de prestaties stabiel blijven.

## 5. Bijdrage aan EOS-LT programma doelstellingen

### ***Duurzame energiehuishouding:***

Het Optisorp project draagt bij aan de doelstellingen van het thema ‘Energie-efficiëntie in de industriële en agrarische sector’ uit het onderzoeksprogramma en valt binnen het speerpunt ‘Warmtehuishouding in de industrie en glastuinbouw’. Een belangrijke doelstelling binnen dit speerpunt is het ontwikkelen van kosteneffectieve technologieën die de technische opwaardering van industriële restwarmte mogelijk maken.

In dit project is aangetoond dat met de technologie van de thermochemische warmtetransformator het mogelijk is om met warmte van 100-150°C het warmtetrafo proces aan te drijven en temperatuurliften van 50°C of meer te maken. Restwarmte kan met dit proces worden opgewaardeerd tot een temperatuur van 200°C. De efficiency van dit proces ligt rond de 30 %. Thermochemische systemen kunnen daarmee een doorbraak vormen in het hergebruik van industriële restwarmte.

Op basis van het restwarmteaanbod kan een inschatting worden gemaakt van het energiebesparingpotentieel in de Nederlandse industrie. De hoeveelheid restwarmte boven de 130°C wordt geschat op circa 100 PJ per jaar. Indien de warmtetransformatoren de beoogde specificaties halen, is het mogelijk om 30 % van deze restwarmte om te zetten in nuttige warmte. De energiebesparing komt daarmee uit op 30 PJ/jaar in de Nederlandse industrie. De hier gegeven energiebesparing leidt tot een emissiereductie van CO<sub>2</sub> van meer dan 1,5 Mton per jaar waarbij aardgas als primaire energiebron is genomen.

### ***Innovatie***

Met de activiteiten en de behaalde resultaten uit dit Optisorp project is duidelijk progressie geboekt in het gebruik van thermochemische reacties voor warmtetransformator toepassingen. Op fundamenteel nivo bestaat dit uit verdieping van de kennis van de thermische en fysische eigenschappen van de gebruikte zouten. De werkgebieden, druk-temperatuur evenwichten van de reacties van de zouten met ammoniak zijn experimenteel vastgesteld, de optredende reactiewarmtes zijn bepaald en ook de cyclische stabiliteit (> 100 cycli) is vastgesteld.

Er is een innovatieve methode ontwikkeld om de betreffende zouten in een composiet te verwerken met aluminiumschuim. Het aluminiumschuim combineert hierin 3 functies:

- drager voor de zouten, ter voorkoming het verstuiwen van de zouten in een reactor
- het bevorderen van de warmteoverdracht van en naar de zouten
- het handhaven van een open structuur in een zoutbed voor een goed transport van ammoniakgas van en naar het zout.

Het aluminiumschuim is chemisch inert voor de reacties, heeft een zeer laag gewicht en is mechanisch eenvoudig te verwerken. Een octrooiaanvraag rondom het zout-aluminiumschuim composiet is in voorbereiding.

Voor de ontwikkeling van de proefopstelling van de chemische warmtetransformator is zoveel mogelijk gestreefd naar het gebruik van industrieel gangbare fabricagemethodes. Voor de zout-reactoren, het hart van de warmtetransformator, is een conventioneel buis-vin type warmtewisselaar als basis genomen en met enige aanpassingen toegepast om de zout-aluminium composieten op te nemen.

Voor de belading van de reactoren met zout is een nieuwe nat-chemische methode ontwikkeld die het mogelijk maakt om het zout als allerlaatste stap in het fabricageproces van de reactoren op te nemen. Deze scheiding van werktuigbouwkundige en chemische werkzaamheden bij de

fabricage van de chemische warmtetransformator systemen zal ook in de verdere ontwikkeling van de technologie een belangrijk criterium zijn om potentiële fabrikanten te interesseren.

In dit project is internationaal gezien de eerste Proof of Principle van een volledige warmtetransformator op basis van zout ammoniak reacties gerealiseerd en met succes getest. Er is aangetoond dat het temperatuurgebied waarin deze warmtetransformator werkt hoger ligt dan de tot nu toe haalbare temperaturen voor conventionele warmtetransformatoren op basis van lithiumbromide en water. Daarmee ontstaat een nieuwe toepassing voor opwaardering van restwarmtestromen die het mogelijk maakt om bijvoorbeeld middendruk stoom van 200°C uit lage druk stoom van 130°C te maken.

### ***Kennispositie***

In het project is de kennis versterkt op het gebied van thermodynamische, kinetische en cyclische stabiliteits eigenschappen en de bepaling ervan aan de ammoniakaten van LiCl en MgCl<sub>2</sub>. Ook voor andere stoffenparen kunnen de ontwikkelde en toegepaste onderzoeksmethoden worden aangewend ter verbreding van deze kennisbasis voor sorptiewarmtepompen.

Het onderzoek aan thermochemische warmtepompen was oorspronkelijk geconcentreerd in Frankrijk (CNRS in Perpignan) en in mindere mate in Canada (CanMet-Varenes). In Nederland wordt bij ECN vanaf begin 2000 aan de thermochemische warmtepomp gewerkt. Met de opgedane kennis en vaardigheden in het Optisorp project hebben we nu een goede positie verkregen in dit onderzoeksveld. De laatste jaren is er een duidelijk toename in thermochemisch onderzoek voor warmtepomp toepassingen vanuit China te zien.

Zorgelijk ten aanzien van het handhaven van de kennispositie in het veld van thermochemische warmtepompen is het grotendeels verdwijnen van thermochemisch en thermodynamica onderzoek aan de Nederlandse universiteiten. In het Optisorp project is dat al voelbaar geweest met de opheffing van de Chemische Thermodynamica Group van de Universiteit Utrecht. Het materiaalonderzoek, gericht op de bepaling van de thermodynamische en kinetische eigenschappen van de stoffenparen en het onderzoek naar de cyclische stabiliteit is fundamenteel van aard en past goed bij een universiteit. Ook de onderzoeksfaciliteiten die hiervoor noodzakelijk zijn en de kennis om ermee te werken verdwijnen bij de Nederlandse universiteiten.

## 6. Publicaties

De volgende openbare publicaties zijn verschenen tijdens de looptijd van het project:

### **Conferentiebijdragen**

M. van der Pal, R. de Boer, J. Veldhuis, Thermally driven ammonia-salt type II heat pump: development and test of a prototype, June 2009, ECN-M-09-059. Conference Paper for the Heat Powered Cycles conference, September 2009, Berlin.

M. van der Pal, R. de Boer, J.B.J. Veldhuis, Method for determining effect of kinetics and heat transfer on the adsorption rate of ammonia on LiCl, Proceedings of the International Sorption Heat Pump Conference (ISHPC2008), Seoul, September 2008.

S.F. Smeding, N. Bakker, R. de Boer, Design, simulation and experiments on a new flat plate sandwich heat exchanger, Proceedings of the 13th International Heat Transfer Conference, Sydney, 2006

### **Refereed tijdschrift bijdragen**

E.R.T. Bevers, P.J. van Ekeren, W.G. Haije, H.A.J. Oonk, Investigation of thermodynamic properties of magnesium chloride amines by HPDSC and TG, For application in a high-lift high-temperature chemical heat pump, Journal of thermal analysis and calorimetry, volume 90-3 (2007) 923-929

E.R.T. Bevers, P.J. van Ekeren, W.G. Haije, H.A.J. Oonk, Thermodynamic properties of lithium chloride ammonia complexes for application in a high-lift high temperature chemical heat pump, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 86 (2006) 3, 825–832.

W.G. Haije, J.B.J. Veldhuis, S.F. Smeding, R.J.H. Grisel, Solid/vapour sorption heat transformer: design and performance, Applied Thermal Engineering, 27 (2007) 1371-1376.

### **Populair/vaktechnisch**

S. Spoelstra, R. de Boer, ECN werkt aan unieke warmtepompen, Verwarming en Ventilatie+, mei 2008, p 346-351,(ook als ECN-V--08-018)

S. Spoelstra S, R. de Boer, P.W. Bach, Weggegooide warmte wordt bruikbaar, Technisch Weekblad, maart 2008 (22).

De benutting van de opgedane kennis is in de onlangs gestarte vervolgprojecten ROSA en HYACINT gewaarborgd. In deze projecten zitten ook fabrikanten, ingenieurbureaus en vertegenwoordigers van eindgebruikers die nauw betrokken zijn bij de verdere ontwikkeling.