



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
WIEN

## DIPLOMARBEIT

# Modellierung und Vergleich thermodynamischer Energiespeichermethoden

ausgeführt am Institut für

Energietechnik und Thermodynamik  
der Technischen Universität Wien

unter der Leitung von

Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Markus Haider

durch

**Lukas Striok**

01325358

Margaretenstraße 145/10

1050 Wien

Wien, im August 2019

## EIDESSTÄTTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

# Danksagung

Zu Beginn möchte ich mich bei meinem Betreuer Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Markus Haider bedanken, der mir nicht nur das Durchführen dieser Arbeit zu einem interessanten und zukunftssträchtigen Thema ermöglicht hat, sondern auch fachlich eine sehr große Unterstützung war und mich nicht nur einmal auf den Boden der Tatsachen zurückgeholt hat.

Ein großes Dankeschön geht auch an Herrn Dr. Hans-Peter Wolf von STEAG Energy Services GmbH, der mich in der Anfangsphase bei meinen zahlreichen Fragen zum Umgang mit der Prozesssimulationssoftware EBSILON unterstützt hat und mich so detailliert in das Programm eingeführt hat.

Weiters möchte ich meinen Eltern Regine und Manfred danken, dass sie mir in meiner langjährigen Ausbildung immer die Wahl gelassen haben und mich immer unterstützt haben. Der Nobelpreis ist sich nicht ausgegangen, aber ich denke, ihr seid trotzdem stolz auf mich. Ohne euch hätte ich das nicht geschafft und wäre heute nicht da, wo ich bin.

Außerdem bedanke ich mich bei Andreas, Carina, Marco, Nina, Peter und Tamara – meiner kleinen aber feinen Lerngruppe – aus der sich nicht nur Begleiter für die Studienzeit sondern für das Leben entwickelt haben. Mit euch waren sogar die zahlreichen Samstage in Lernräumen lustig und das Lernen und Durchhalten sicherlich nur halb so schwer.

Zu guter Letzt bedanke ich mich von ganzem Herzen bei zwei ganz besonderen Personen. Meiner Freundin Katharina danke ich dafür, dass sie mir immer eine Stütze war, mich durch das gesamte Studium begleitet hat und meine Zielstrebigkeit respektiert und schätzt. Sie musste manchmal viel zurückstecken und auf vieles verzichten, damit ich mein Studium so erfolgreich abschließen konnte. Danke auch an meine Tochter Rosalie, die mich jeden Tag aufgemuntert und mich daran erinnert hat, warum ich mir das alles angetan habe.

# Kurzfassung

Im Zuge dieser Arbeit wurden Energiespeicher für hohe elektrische Leistungen untersucht, in Prozesssimulations-Software modelliert und miteinander verglichen. Das Ziel ist, in Zukunft den Anteil der erneuerbaren Energien weiter erhöhen zu können. Zum einen wurden unterschiedliche Konzepte für elektrothermische Speicher, für kurze und mittlere Zykluszeiten gegenübergestellt. Zum anderen wurde auch ein thermochemischer Ammoniak-Speicher modelliert, der bei längeren Zykluszeiten, zum Beispiel saisonal, als Energiespeicher denkbar wäre. Außerdem wurde das kommerzielle Konzept der Methanisierung im Zusammenhang mit Power-to-Gas der Synthese von Ammoniak über den Haber-Bosch-Prozess gegenübergestellt. Dadurch soll die Konkurrenzfähigkeit von Ammoniak gegenüber Methan analysiert werden.

Die elektrothermischen Speicher, welche mit verschiedenen Arbeitsfluiden, Speichermedien und Speichertemperaturen in der Prozesssimulations-Software Epsilon Professional modelliert wurden, weisen Wirkungsgrade im Bereich von 41,6 % bis 56,3 % auf. Dabei konnte der Speicher mit Heißwasser als Speichermedium und moderaten Prozessbedingungen des Arbeitsfluides CO<sub>2</sub> mit Abstand den besten Wirkungsgrad erzielen. Als weiteres positives Ergebnis können Hochtemperatur-Speicher mit bis zu 560°C Speichertemperatur und Rankine-Dampfkraftprozessen für die Entladung der Speicher erwähnt werden. Diese Technologie hat das Potential, alte Kraftwerks-Standorte wiederzubeleben und somit bestehende, hocheffiziente Turbomaschinen wiederverwenden zu können. Mit im Zuge der Arbeit erzielten Wirkungsgraden von fast 50 % könnte sich auch diese Speicherart als wichtiger Schritt hin zu einem höheren Anteil an erneuerbaren Energien entpuppen.

Beim mit Aspen Plus simulierten thermochemischen Ammoniak-Speicher wurde ausgehend von einer Basisvariante einerseits der Speicher- und andererseits der Prozess-Druck variiert. Der zweiteilige Prozessaufbau mit Rezyklierung der nicht umgesetzten Stoffe und Rankine-Dampfkraftprozess zur Rückgewinnung der gespeicherten Energie erreichte einen Wirkungsgrad von maximal 26,9 %. Große Verlustenergiemengen fielen dabei aber bei Temperaturniveaus an, bei welchen sie eventuell noch weiter genutzt und in andere Prozesse integriert werden könnten, um den Wirkungsgrad steigern zu können.

Der Vergleich von Methanisierung und Haber-Bosch-Prozess im Power-to-Gas-Ansatz ergab vergleichbare Umwandlungswirkungsgrade. Bei beiden Prozessen wurden für den Strom-zu-Strom-Wirkungsgrad über SOFC Werte in der Größenordnung von 36,5 % erzielt.

# Abstract

In this diploma thesis various energy storage types for high electrical power output were investigated, modelled with process simulation software tools and compared. For short and medium storage cycle times different concepts of electrothermal energy storages were compared. For increased storage times up to seasonal storages a thermochemical ammonia-based storage was modelled. Additionally, the commercially used methanization for power-to-gas systems was compared to the synthesis of ammonia through the Haber-Bosch process to evaluate Ammonia's ability to compete with Methane.

Electrothermal energy storages operated with diverse working fluids, storage fluids and storage temperatures were modelled with the process simulation tool Epsilon Professional. The storage cycles achieved efficiencies in the range of 41,6 % to 56,3 %. The highest efficiency was attained by a CO<sub>2</sub>-based storage process with hot water as a storage fluid and moderate process conditions. Further positive results were achieved by high-temperature storages with up to 560°C storage temperature combined with a Rankine steam cycle for discharging. This technology has the potential to revitalize abandoned power plants and thus use existing turbomachinery with high efficiencies. With nearly 50 % storage efficiency in the performed static simulation this storage types may turn out to be an important factor for increasing the renewable energy percentage.

For the thermochemical Ammonia storage simulated with Aspen Plus three different process parameter sets with varying storage and process pressure were modelled. With a separated model structure for decomposition and synthesis, both recycling the not converted reactants, as well as an integrated Rankine steam cycle for energy recovery an efficiency of 26,9 % could be reached. Main energy losses occur at temperature levels possibly allowing further use or integration into other processes and therefore improving storage efficiencies.

The comparison of methanization and the Haber-Bosch process for Power-to-gas proved a competitiveness of the Ammonia synthesis. In both processes electric round-trip efficiencies of approximately 36,5 % were obtained.



**Bibliothek**

Die approbierte Originalversion dieser Diplomarbeit ist in der TU Wien Bibliothek verfügbar.  
The approved original version of this thesis is available at the TU Wien Bibliothek.

---

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung .....	1
2	Energiespeicherung .....	3
2.1	Kommerzielle Energiespeicher .....	4
2.2	Elektrothermische Energiespeicher .....	5
2.2.1	Allgemein .....	5
2.2.2	ETES mit Kohlendioxid als Arbeitsfluid .....	9
2.2.3	Brayton-Batterie (Elektrothermischer Idealgas-Prozess).....	12
2.2.4	Regelung .....	13
2.3	Thermochemische Energiespeicher .....	15
2.3.1	Allgemein .....	15
2.3.2	Thermochemischer Ammoniak-Speicher .....	16
2.3.3	Haber-Bosch-Synthese – Power to Gas.....	19
2.3.4	Methanisierung – Power to Gas .....	20
3	Simulationen .....	22
3.1	Elektrothermische Energiespeicher .....	22
3.1.1	Allgemeines .....	22
3.1.2	Option 1.1 – Niedertemperatur-CO <sub>2</sub> -Speicher .....	24
3.1.3	Option 1.2 – Mitteltemperatur-CO <sub>2</sub> -Speicher .....	31
3.1.4	Optionen 1.3 und 1.4 – Hochtemperatur-CO <sub>2</sub> -Speicher .....	37
3.1.5	Optionen 2.1, 2.2 und 2.3 – Brayton-Batterien .....	55
3.2	Thermochemische Energiespeicher .....	72
3.2.1	Ammoniak-Speicher .....	72
3.2.2	Vergleich von Ammoniak-Synthese und Methanisierung (Power-to-Gas).....	85
4	Zusammenfassung .....	92
4.1	Elektrothermische Energiespeicher .....	92
4.2	Elektrochemische Energiespeicher .....	94
4.2.1	Ammoniak-Speicher .....	94
4.2.2	Vergleich von Ammoniak-Synthese und Methanisierung .....	96
5	Ausblick.....	98
6	Literaturverzeichnis .....	100
7	Abkürzungsverzeichnis .....	103
8	Abbildungsverzeichnis .....	104
9	Tabellenverzeichnis .....	106



**Bibliothek** >

Die approbierte Originalversion dieser Diplomarbeit ist in der TU Wien Bibliothek verfügbar.  
The approved original version of this thesis is available at the TU Wien Bibliothek.

# 1 Einleitung

Die Mitgliedsstaaten der europäischen Union haben sich Zuge der EU-Richtlinie 2009/28/EG rechtsverbindliche Zielvorgaben für den Anteil an erneuerbaren Energien gesetzt. Konkret geht es hierbei um das Vorantreiben von nicht-fossilen Energiequellen, mit dem Ziel, bis 2020 EU-weit einen Anteil von mindestens 20 % erneuerbarer Energien am Bruttoendenergieverbrauch vorweisen zu können. Hierfür wurden den einzelnen Mitgliedsstaaten aufgrund unterschiedlicher Ausgangslagen und wirtschaftlicher Möglichkeiten individuelle Ziele gesetzt. [1]

Laut statistischer Erhebung im Januar 2018 hat der Anteil an erneuerbaren Energien von 2004 bis 2016 deutlich zugenommen und viele Staaten sowie die EU im Ganzen sind auf einem guten Weg, die Ziele im Jahr 2020 zu erfüllen. (Abbildung 1) [2]

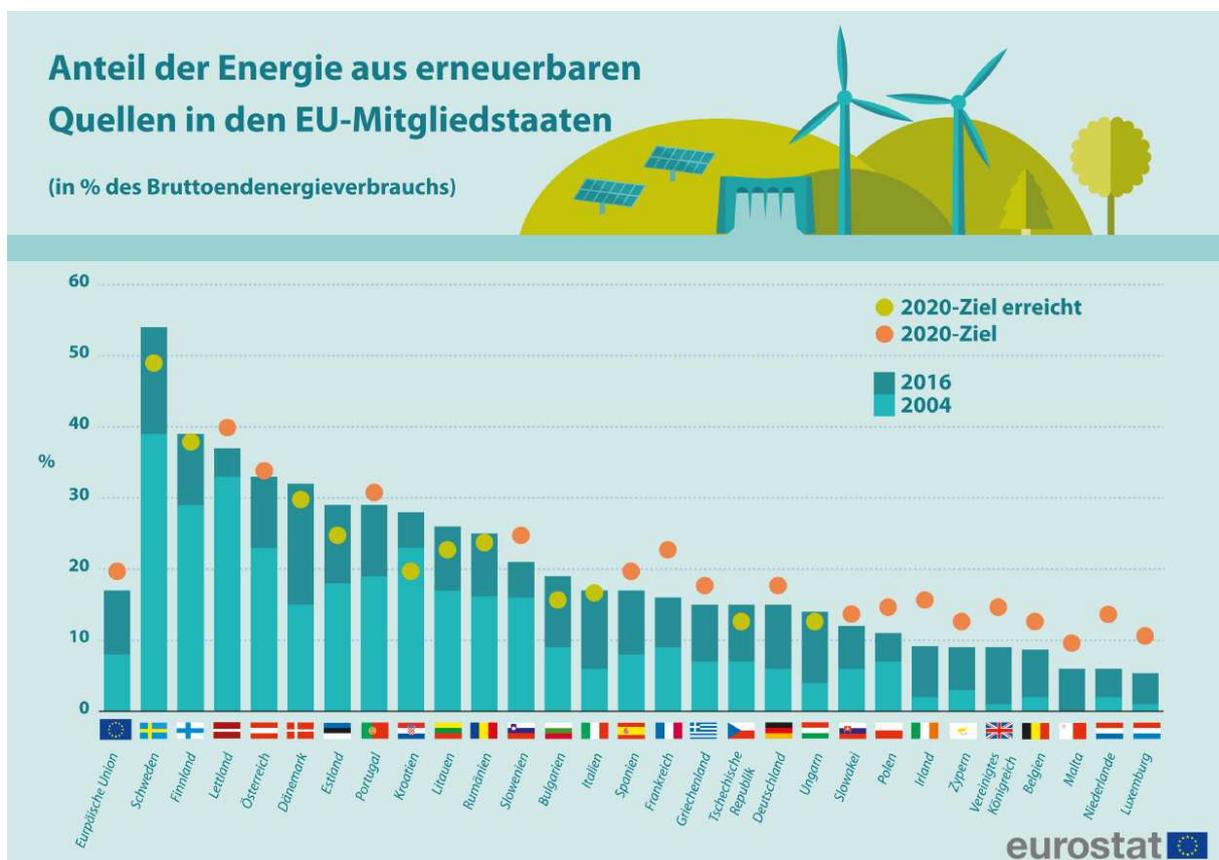


Abbildung 1: Anteil der Energie aus erneuerbaren Quellen in den EU-Mitgliedstaaten [2]

Erneuerbare Energien sind dabei Windkraft, Solarenergie (thermische, photovoltaische und konzentrierte), Wasserkraft, Gezeitenkraft, geothermische Energie sowie Biokraftstoffe und erneuerbare Abfälle. Den größten Anteil am Bruttoinlandsenergieverbrauch liefert dabei der Bereich Biokraftstoffe und erneuerbare Abfälle mit 8,6 %, welcher unter anderem auch Holz und andere Biomassen umfasst. Dahinter folgen Wasserkraft (1,8 %), Windenergie (1,6 %), Solarenergie (0,8 %) und Geothermische Energie (0,4 %). [2]

Auffällig ist, dass der Anteil der Energie aus Biokraftstoffen, Wasserkraft und Geothermie, welche im Tagesverlauf konstant verfügbar sind, knapp 82 % der erneuerbaren Energien ausmachen. Auf Wind- und Solarenergie, welche im Tagesverlauf mitunter stark schwanken, entfällt nur ein Anteil von ca. 18 % vom Gesamtvolumen der erneuerbaren Energien. Durch den Einsatz innovativer Speichermethoden, die einen Ausgleich der Schwankungen und somit ein stabiles Stromnetz ermöglichen würden, könnten diese Energieformen noch interessanter werden und vielleicht in Zukunft einen größeren Prozentsatz beisteuern. Sie könnten auch ein Schlüssel für weitere Zielvorgaben bis hin zur kompletten Unabhängigkeit von fossilen Brennstoffen sein.

Die derzeit kommerziell eingesetzten Energiespeicher beschränken sich hauptsächlich auf Druckluftspeicher und Wasserpotentialspeicher, welche jedoch von geografischen Gegebenheiten abhängig sind. [3]

Diese Arbeit befasst sich mit der zyklischen Ladung und Entladung von möglichen, geografisch unabhängigen Speichersystemen, wobei Systeme für tägliche Ein- und Ausspeicherprozesse und auch saisonale Systeme betrachtet werden. Für diesen Zweck werden Modelle mit den Prozesssimulationsprogrammen EBSILON Professional 13 und Aspen Plus V10 erstellt und hinsichtlich energetischen Nutzens und Wirkungsgrades verglichen.

## 2 Energiespeicherung

Traditionellerweise wird die Regelung der Netzstabilität bei großen Netzen durch prädiktive Rechenmodelle basierend auf statistischen Langzeitauswertungen vorgenommen. Über den Tagesverlauf kann auf diese Art mit ziemlich hoher Wahrscheinlichkeit der Verbrauch zu einer bestimmten Zeit an einem bestimmten Tag vorhergesagt werden und somit die Versorgung entsprechend angepasst werden. In Netzen mit einem hohen Anteil an erneuerbaren Energien treten allerdings zwei Phänomene auf, die die Regelung erschweren. Einerseits kommt es durch den Anschluss von vielen kleineren privaten oder industriellen Verbrauchern und Einspeisern, welche die Regelung zum optimalen persönlichen Nutzen selbst durchführen, regional zu einem Ungleichgewicht im Netz, welches früher relativ einfach durch die überregionale Regelung ausgeglichen werden konnte. Andererseits ist auch die Verfügbarkeit der erneuerbaren Energien schwankend, was eine zweite Störgröße in die Regelung miteinbringt. Somit sind sowohl der Verbrauch als auch die Versorgung schwer vorherzusagen, was ein derartiges Netz destabilisiert. [4] Als Konsequenz steigt auch die erforderliche Leistungsreserve aus herkömmlichen Quellen in üblichen Netzen bei der Installation von 1 GW aus Windkraft ungefähr um 200 MW, um Schwankungen abfangen zu können. [5]

Hier kommt die Energiespeicherung ins Spiel, welche eingesetzt werden kann, um eben diese Destabilisation auszugleichen und den möglichen Anteil an erneuerbaren Energien somit zu maximieren. Die Speicherung von elektrischer Energie in Zeiten des Überschusses mit dem Ziel, diese bei Spitzenlasten wieder in das Netz einzuspeisen und so eine Stabilisierung herbeizuführen, kann durch unterschiedliche Speicherarten realisiert werden. Eine Einteilung dieser unterschiedlichen Arten erfolgt gemäß Luo et al. [6] entsprechend der gespeicherten Energieform in die folgenden sechs Kategorien:

- Mechanische
  - Wasserpumpspeicher (PHS)
  - Druckluftspeicher (CAES)
  - Schwungräder
- Elektrochemische
  - Batterien
  - Flussbatterien
- Elektrische
  - Kondensatoren
  - Supraleitender Magnetischer Energiespeicher
- Thermochemische
  - Solartreibstoffe
- Chemische
  - Wasserstoff-Brennstoffzellen

- Thermische
  - Sensibler/Latenter Wärmespeicher

Diese Arbeit beschäftigt sich hauptsächlich mit zwei Arten, nämlich einerseits den sogenannten elektrothermischen Energiespeichern (ETES), welche man den thermischen Speichern zuordnen kann, sowie thermochemischen Speichern. Dabei sollen elektrothermische Speicher aufgrund von potentiellen Wärmeverlusten für kürzere Speicherzeiten, zum Beispiel als Tagesspeicher oder Monatsspeicher, und thermochemische Speicher, welche dank der Stabilität der chemischen Verbindungen weniger Verluste im zeitlichen Verlauf aufweisen, für längere Speicherzeiten, beispielsweise als saisonale Speicher, eingesetzt werden.

## 2.1 Kommerzielle Energiespeicher

Derzeit gibt es zwei eingesetzte Arten der Bulk-Speicherung von Energie, welche beide den mechanischen Speichern zugeordnet werden können, die Druckluftspeicherung (CAES) sowie die Wasserpumpspeicherung (PHS). Beide können mit hohen Leistungen ausgestattet sein, dabei werden bis zu 100 MW bei Druckluftspeicherung und 3 GW bei Wasserpumpspeicherung genannt. [6]

Druckluftspeicher arbeiten in Zeiten geringen Energiebedarfs mit reversiblen Motoren bzw. Generatoren, welche Verdichter betreiben, die Umgebungsluft in einen Speicherbehälter pressen. Als Speicherbehälter dienen dabei entweder dichte unterirdische Kavernen oder oberirdische Tanks. Steigt der Energiebedarf wieder, kann die gespeicherte Druckluft über einen Rekuperator und bei Bedarf Verbrennung von fossilen Brennstoffen erwärmt und Turbinen zugeführt werden, die den Generator versorgen. Die Abluft aus den Turbinen dient der Vorwärmung im Rekuperator und wird anschließend an die Umgebung abgelassen (siehe Abbildung 2). [6]

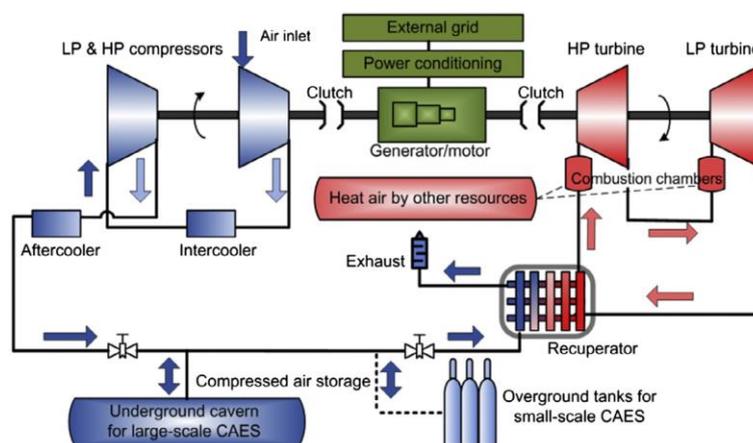


Abbildung 2: Schematische Darstellung eines Druckluftspeichers [6]

Wasserpumpspeicher arbeiten mit der Möglichkeit, Energie als potenzielle Energie zu speichern. Es werden zwei Wasserreservoirs mit unterschiedlichen Höhenniveaus benötigt, wobei bei Überschüssen Wasser aus dem unteren in das obere Reservoir gepumpt

wird, um bei Bedarf das Wasser aus dem oberen über Turbinen in das untere Reservoir zu leiten (siehe Abbildung 3). [6]

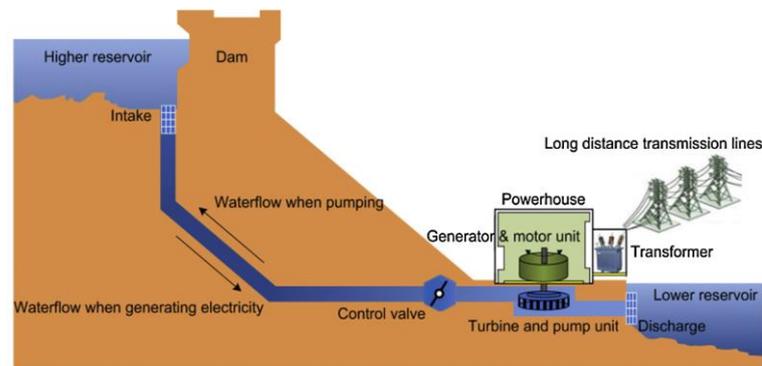


Abbildung 3: Darstellung eines Wasserpumpspeichers [6]

Beide Speicherformen haben eine Gemeinsamkeit bezüglich ihres Einsatzgebietes: Sie sind an geografische Gegebenheiten gebunden. Seien es dichte Kavernen beim Druckluftspeicher oder Gebirge beim Wasserpumpspeicher, durch diese Einschränkungen können sie nicht flächendeckend in großem Stil zur Speicherung eingesetzt werden.

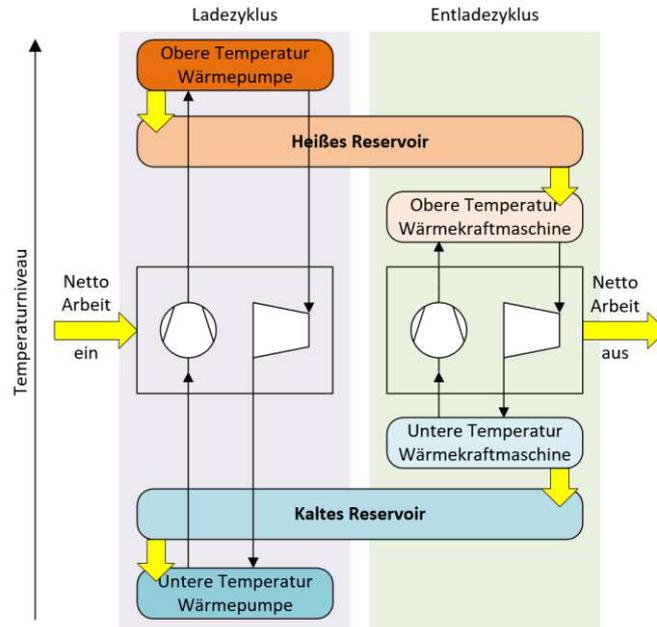
## 2.2 Elektrothermische Energiespeicher

### 2.2.1 Allgemein

Das Arbeitsprinzip von elektrothermischen Energiespeichern entspricht jenem von Wärmepumpen und Wärmekraftmaschinen. Dabei wird im Ladezyklus bzw. Wärmepumpenprozess das Arbeitsmedium durch Kompression von einem niedrigen auf ein hohes Temperaturniveau gehoben und erwärmt ein heißes Reservoir. Im Entladezyklus bzw. Wärmekraftmaschinenprozess wird das komprimierte Arbeitsmedium wiederum vom heißen Reservoir erwärmt und anschließend über eine Turbine entspannt, wodurch Energie rückgewonnen werden kann. [3] In Zeiten überschüssiger Energie im Netz würde demnach die Wärmepumpe betrieben werden, um Energie thermisch im heißen Reservoir zu speichern, und im Bedarfsfall könnte die Wärmekraftmaschine betrieben werden, um elektrische Energie ins Netz einzuspeisen.

Im Wärmepumpenprozess wird nach der Erwärmung des heißen Reservoirs das Arbeitsmedium über eine Turbine entspannt. Wichtig ist bei der Entspannung eine Abkühlung des Arbeitsmediums auf eine Temperatur unterhalb der Temperatur des kalten Reservoirs, um Wärme vom Reservoir auf das Arbeitsmedium übertragen zu können.

Im Wärmekraftmaschinenprozess wird nach der Entspannung über die Turbine Wärme vom Arbeitsmedium an das kalte Reservoir übertragen, um es anschließend wieder zu komprimieren. Schematisch ist die elektrothermische Energiespeicherung in Abbildung 4 dargestellt.



**Abbildung 4: Schematische Darstellung der elektrothermischen Energiespeicherung [3]**

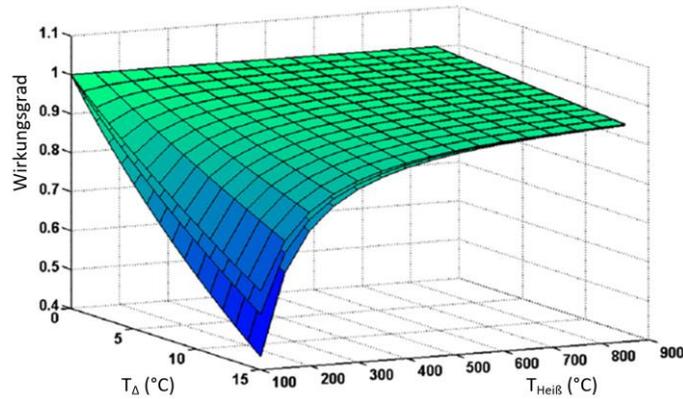
Der Wirkungsgrad derartiger Kreisprozesse wird in einer ersten Abschätzung üblicherweise über den Wirkungsgrad des korrespondierenden Carnot Prozesses abgeschätzt, der relativ simpel über die unterschiedlichen Temperaturniveaus errechnet werden kann. Gemäß Mercangöz et al. [3] kann der Gesamtwirkungsgrad des Carnot Prozesses wie in Formel 1 dargestellt werden.

$$\frac{W_{el,aus}}{W_{el,ein}} = \left( \frac{(T_{Hei\beta} - T_{\Delta}) - (T_{Kalt} + T_{\Delta})}{(T_{Hei\beta} - T_{\Delta})} \right) * \left( \frac{(T_{Hei\beta} + T_{\Delta})}{(T_{Hei\beta} + T_{\Delta}) - (T_{Kalt} - T_{\Delta})} \right)$$

**Formel 1: Wirkungsgrad Carnot ETES [3]**

Dabei sind  $T_{Hei\beta}$  und  $T_{Kalt}$  die Temperaturen des heißen und kalten Reservoirs und  $T_{\Delta}$  die finite Temperaturdifferenz für den Wärmetransfer. Aus Formel 1 und der daraus erzeugten Abbildung 5 können gemäß Mercangöz et al. [3] einige Aussagen abgeleitet werden:

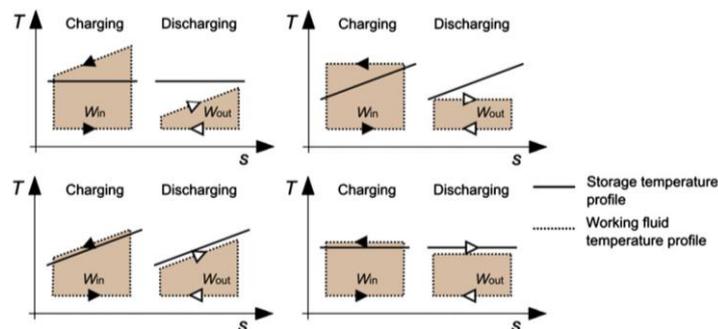
- Bei verschwindender Temperaturdifferenz ist der Wirkungsgrad aufgrund der thermodynamischen Reversierbarkeit unabhängig von den Temperaturen  $T_{Hei\beta}$  und  $T_{Kalt}$  gleich 1.
- Bei steigender Temperaturdifferenz sinkt der Wirkungsgrad rapide ab, wobei dieser Effekt bei geringerem  $T_{Hei\beta}$  stärker ist als bei höherem.
- Bei geringerem  $T_{Kalt}$ , dargestellt als einzelne Ebenen – niedrigste Temperatur ist die oberste Ebene – steigt der Wirkungsgrad, da der positive Einfluss auf den Wirkungsgrad der Wärmekraftmaschine stärker ist als der negative auf den Leistungskoeffizient der Wärmepumpe. Daraus wird abgeleitet, dass der Wärmekraftprozess einen stärkeren Einfluss auf den Gesamtwirkungsgrad hat.
- Der Wirkungsgrad steigt nicht signifikant durch Erhöhen von  $T_{Hei\beta}$  auf über 400°C.



**Abbildung 5: Gesamtwirkungsgrad des korrespondierenden Carnot Prozesses für elektrothermische Energiespeicher [3]**

Eine der wichtigsten Größen, die beeinflusst werden kann und zur Optimierung des Wirkungsgrades bei elektrothermischen Energiespeichern auch beeinflusst werden muss, ist die Temperaturdifferenz  $T_{\Delta}$ , welche so gering wie möglich sein muss. Diese Temperaturdifferenz ist jene beim Wärmetransfer, also im Wärmetauscher zwischen den jeweiligen Reservoirs und dem Arbeitsfluid.

Bei der Umsetzung in Prozesse mit definierten Temperaturniveaus und Arbeitsfluiden spielt demnach das Zusammenspiel von Arbeitsfluiden und Speichermedien in einem bestimmten Temperaturbereich eine entscheidende Rolle. Generell gibt es die beiden unterschiedlichen Möglichkeiten der latenten sowie der sensiblen Wärmespeicher. Während latente Wärmespeicher Wärme ohne Temperaturänderung durch Phasenwechsel aufnehmen und abgeben können, ändern sensible Wärmespeicher ihre Temperatur bei Wärmezufuhr oder -abfuhr. Welcher Speicher sinnvoll eingesetzt werden kann hängt vom jeweiligen Arbeitsfluid ab. [3]



**Abbildung 6: Zusammenspiel von Arbeitsfluid und Wärmespeicherart [3]**

Abbildung 6 zeigt das Zusammenspiel von Arbeitsfluiden (Working fluid) und Wärmespeichern (Storage) bei schlechter und guter Wahl der Speicher zum entsprechenden Arbeitsfluid anhand von T-s-Diagrammen. Die eingezeichneten Flächen stehen für die Arbeiten bei Einspeicherung (Charging) und Ausspeicherung (Discharging), wobei die linken Diagramme einen sensiblen Wärmeübergang des Arbeitsfluides darstellen und die rechten einen latenten, also einen Phasenübergang. Kombiniert man einen sensiblen Wärmeübergang des Arbeitsfluides mit einem latenten Wärmeübergang des Speicher-

mediums (links oben), wird klar ersichtlich, dass die ausgespeicherte Arbeit deutlich geringer ist als bei der Kombination mit einem sensiblen Wärmeübergang des Speichermediums (links unten). Selbiges gilt auch für den latenten Wärmeübergang des Arbeitsmediums auf der rechten Seite. Selbst bei Wahl von passenden Wärmespeichern zu einem bestimmten Arbeitsfluid können ähnliche, wenngleich auch untergeordnete, sogenannte Pinch-Probleme auftreten. [3]

Entscheidend für die Attraktivität eines wärmetechnischen Speicherprozesses ist in erster Linie der tatsächliche Wirkungsgrad, mit dem über die gesamte Speicherung gerechnet werden kann. Dafür kann der komplette Prozess in seine zwei Einzelprozesse, die Wärmepumpe und die Wärmekraftmaschine, aufgeteilt werden.

Für Wärmepumpen wird üblicherweise die Leistungszahl bzw. im englischsprachigen Raum der Coefficient of Performance COP, zur Ermittlung der Effizienz angegeben. Dieser ist das Verhältnis der gespeicherten thermischen zur eingebrachten elektrischen Leistung (Formel 2).

$$\text{COP}_{\text{WP}} = \frac{\dot{Q}_{\text{Speicher}}}{P_{\text{netto,ein}}}$$

**Formel 2: Leistungszahl Wärmepumpe**

Der Wirkungsgrad des Wärmekraftprozesses gibt den Anteil der thermischen Leistung, der in mechanische bzw. in diesem Fall elektrische Leistung umgewandelt werden kann, wieder (Formel 3).

$$\eta_{\text{WK}} = \frac{P_{\text{netto,aus}}}{\dot{Q}_{\text{Speicher}}}$$

**Formel 3: Wirkungsgrad Wärmekraftprozess**

Nachdem der Speicherprozess Wärmepumpe und der Wärmekraftprozess hintereinander einsetzen, wird der Gesamtwirkungsgrad gemäß Formel 4 über das Produkt von Leistungszahl und Wärmekraftprozesswirkungsgrad bzw. über die elektrischen Nettoleistungen für den Lade- und Entladezyklus ausgedrückt.

$$\eta_{\text{tot}} = \text{COP}_{\text{WP}} * \eta_{\text{WK}} = \frac{P_{\text{netto,aus}}}{P_{\text{netto,ein}}}$$

**Formel 4: Wirkungsgrad ETES gesamt**

Der maximale theoretische Wirkungsgrad einiger solcher Energiespeicher wurde im Rahmen mehrerer Arbeiten errechnet und abgeschätzt und beträgt je nach Prozess zwischen 60 % und 72 %. [3] [7] [8]

## 2.2.2 ETES mit Kohlendioxid als Arbeitsfluid

Viele Arbeiten beschäftigen sich mit Kohlendioxid (R477) als Arbeitsfluid. Nachdem das am Beginn der Kühltechnik häufig gebrauchte  $\text{CO}_2$  durch organische Kältemittel verdrängt wurde, wird es aufgrund der Treibhausgasproblematik der organischen Kältemittel mittlerweile wieder immer häufiger verwendet. Ein Grund dafür ist der niedrige kritische Punkt bei  $31,1^\circ\text{C}$  und  $7,38\text{ MPa}$  sowie die hohe Energiedichte, wodurch sich Kohlendioxid für Wasserwärmepumpen oder Autoklimaanlagen anbietet. [3]

### Niedertemperaturanwendung

Aufgrund des niedrigen kritischen Punktes bietet es sich bei  $\text{CO}_2$  an, einen Kreisprozess teilweise überkritisch zu betreiben. [3] [5] [9] Dadurch liegt die kalte Seite des Wärmepumpenprozesses im Zweiphasengebiet des Kohlendioxids, wodurch ein latenter Wärmeübergang stattfinden kann, und die heiße Seite des Prozesses im überkritischen Bereich, wodurch ein sensibler Wärmeübergang stattfinden kann. Mercangöz et al. [3] und Fuller et al. [9] arbeiten mit diesen Prozessen mit einem latenten kalten Reservoir (z.B. einem Eis-Speicher) und Wasser als heißem Reservoir. Ein Beispiel eines T-s-Diagramm eines derartigen Prozesses ist in Abbildung 7 dargestellt.

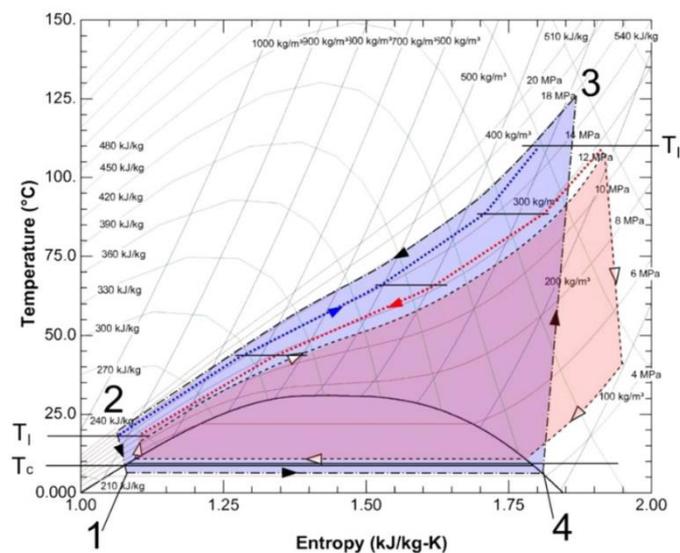


Abbildung 7: T-s-Diagramm  $\text{CO}_2$ -Zyklus [3]

Die blaue Fläche stellt dabei den Ladezyklus und die rote Fläche den Entladezyklus dar,  $T_c$  ist die Temperatur des kalten Speichers und  $T_1$  sowie  $T_{II}$  sind die untere bzw. obere Temperatur des heißen Speichers. Gut ersichtlich ist die gute Anpassung des heißen Speichers (blau bzw. rot punktiert) an die geschwungene isobare im überkritischen Bereich, um möglichst geringe Verluste sicherzustellen.

Wasser bietet sich für diese Anwendung aus mehreren Gründen an. Einerseits ist die Wärmekapazität mehr als viermal so hoch wie jene von Sand und mehr als doppelt so hoch wie jene von Thermo-Öl. Andererseits sind auch der Wärmeübergang und die

Transporteigenschaften sehr gut und die Umweltfreundlichkeit, Handhabbarkeit und Verfügbarkeit ist deutlich besser als bei anderen Optionen. Ein Nachteil ist der verhältnismäßig geringe Einsatzbereich von Wasser als flüssiger Wärmeträger von  $0^{\circ}\text{C}$  bis  $100^{\circ}\text{C}$ , wodurch Hochtemperaturanwendungen mit Wasser als Speichermedium ausgeschlossen werden können. [3]

Dieser Einsatzbereich liegt allerdings verhältnismäßig gut um den kritischen Punkt von  $\text{CO}_2$  bei  $31,1^{\circ}\text{C}$ , wodurch es sich für den sensiblen Wärmeübergang im überkritischen Bereich des Kohlendioxids gut eignet.

Der latente kalte Speicher kann beispielsweise als Eisspeicher ausgeführt werden, welcher im Vergleich zum Einsatz der Umgebungsluft als kalten Speicher den Vorteil der Standortunabhängigkeit des Prozesses hat. Außerdem wird durch die Reduktion der Temperatur der kalten Seite von Umgebungstemperatur auf unter  $0^{\circ}\text{C}$  der Gesamtwirkungsgrad positiv beeinflusst. Eisspeicher können beispielsweise mit einer eutektischen Mischung aus Eis und Wasser bei  $-5^{\circ}\text{C}$  als Eis-Slurry-Speicher betrieben werden. [3]

Abbildung 8 zeigt einen typischen Ladezyklus (links) und Entladezyklus (rechts) eines elektrothermischen Energiespeichers mit Kohlendioxid als Arbeitsfluid.

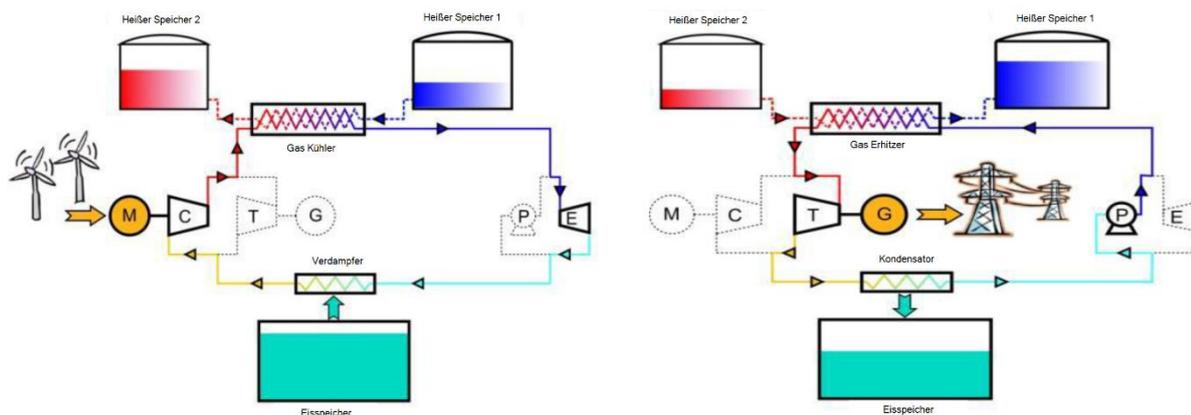


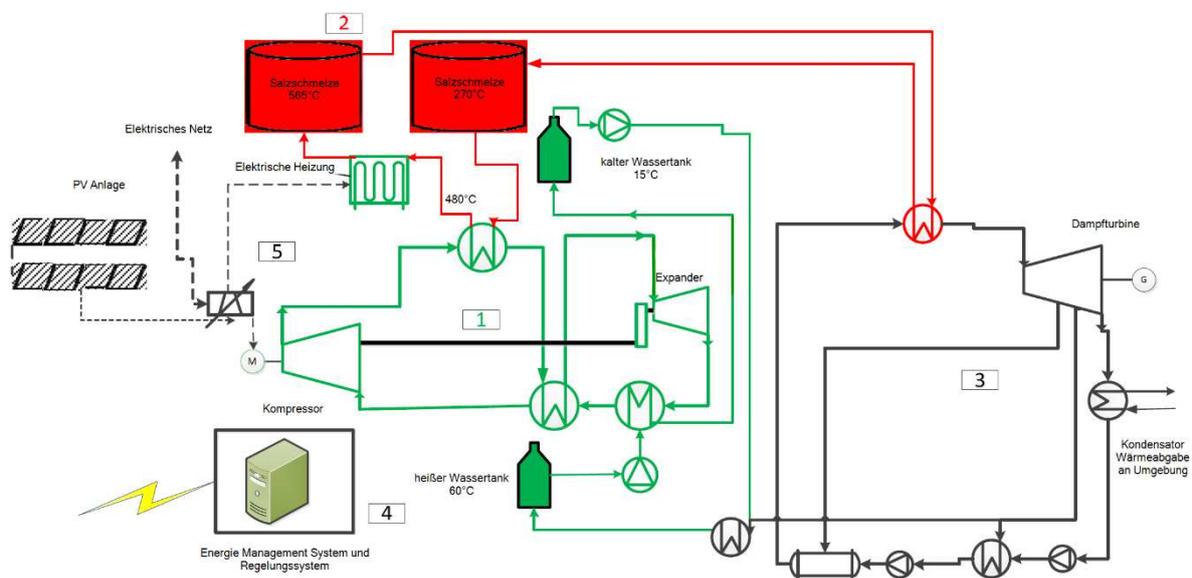
Abbildung 8: Elektrothermischer Energiespeicher mit  $\text{CO}_2$  als Arbeitsfluid; links laden, rechts entladen [5]

### Hochtemperaturanwendung

Eine weitere Variante des Prozesses arbeitet mit Hochtemperatur-Speichermedien, wie beispielsweise eutektischen Salzschnmelzen (Kaliumnitrat  $\text{KNO}_3$  und Natriumnitrat  $\text{NaNO}_3$ ) oder Quarzsand, wobei Temperaturen von bis zu ca.  $560^{\circ}\text{C}$  erreicht werden können. Durch die hohen Temperaturen bietet es sich an, den Entladezyklus als herkömmlichen Rankine-Dampfprozess zu betreiben, welcher in der Energietechnik weit verbreitet ist, was zusätzliche Vorteile in der technischen Umsetzbarkeit mit sich bringt. [10] Einer der größten Vorteile der Prozessführung im Hochtemperaturbereich wäre wohl die Möglichkeit, stillgelegte Kraftwerks-Standorte mit dieser Technologie nachzurüsten und somit existierendes, hocheffizientes Equipment wiederzuverwenden.

Bei Steigerung der oberen Speichertemperatur verändert sich durch die Verschiebung des Kreisprozesses vom teilweise zweiphasigen und teilweise überkritischen in den komplett dampfförmigen und überkritischen Bereich auch die Charakteristik des unteren Reservoirs. Dieses wird passend zum sensiblen Wärmeübergang des überkritischen Kohlendioxids ebenfalls sensibel betrieben, um Verluste minimieren zu können.

Gemäß Aga et al. [10] kann ein Hochtemperatur-Kohlendioxid-Kreisprozess mit einer Salzschnmelze (270-565°C) und Wasser (15-60°C) als Speichermedien sowie einem Rankine-Dampfkraftprozess Wirkungsgrade von ungefähr 50-55 % erzielen. In Abbildung 9 ist das dazugehörige Schema dargestellt, wobei der Speichervorgang grün und der Rankine-Prozess schwarz gezeichnet ist.



**Abbildung 9: Schematische Darstellung einer Hochtemperatur-Anwendung von Kohlendioxid-Kreisprozessen [10]**

Der hierfür eingesetzte  $\text{CO}_2$ -Kompressor orientiert sich an den derzeit am Markt erhältlichen Kompressoren aus der Öl- und Gas-Industrie, mit welchen maximale Temperaturen von ca. 480°C erreicht werden können. Höhere Temperaturen wären wohl technologisch möglich, wurden allerdings aufgrund von fehlendem Bedarf noch nicht entwickelt. Bei einer Steigerung der Attraktivität solcher Anwendungen kann die Entwicklung dahingehend weiter vorangetrieben werden. [10] Das Erhitzen der Salzschnmelze auf die obere Speichertemperatur erfolgt in diesem konkreten Fall mit einer elektrischen Heizung.

Abbildung 10 zeigt ein typisches T-s-Diagramm einer Kohlendioxid-Wärmepumpe, welche im überkritischen Bereich betrieben wird. Verglichen mit den T-s-Diagrammen der Niedertemperatur-Anwendung (siehe Abbildung 7) sind sowohl der Wärmeübergang auf der heißen Seite (2 nach 3) als auch jener auf der kalten Seite (4 nach 1) sensibel. Die Isobare auf der heißen Seite weist keine doppelte Krümmung auf, wie bei der Niedertemperaturanwendung, was sich vereinfachend auf den Betrieb des heißen Speichers auswirkt.

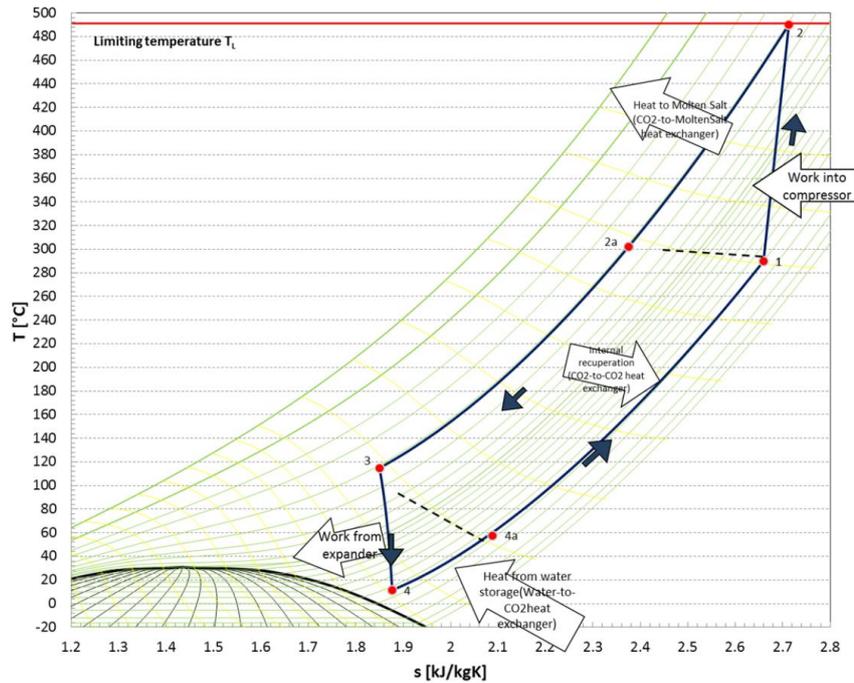


Abbildung 10: Repräsentatives T-s-Diagramm des Hochtemperatur-Prozesses [10]

### 2.2.3 Brayton-Batterie (Elektrothermischer Idealgas-Prozess)

Neben den Prozessen mit Kohlendioxid als Arbeitsfluid wurde durch Laughlin [8] eine etwas abgeänderte Variante mit Stickstoff  $N_2$  oder Argon  $Ar$  postuliert. Der prinzipielle Aufbau (siehe Abbildung 11) von Wärmepumpe und -kraftmaschine ändert sich dabei nicht, durch den Einsatz anderer Arbeitsfluide ändern sich aber auch die Speichermedien und die Temperaturen der Speicher.

Gemäß Laughlin [8] werden als heiße Speicher Salzschnmelzen ( $NaNO_3/KNO_3$ ) mit maximal  $550^\circ C$  eingesetzt, als kalte Speicher fungieren Kohlenwasserstoffe (z.B. n-Hexan) bei Temperaturen mit bis zu  $-93^\circ C$  (siehe Tabelle 1).

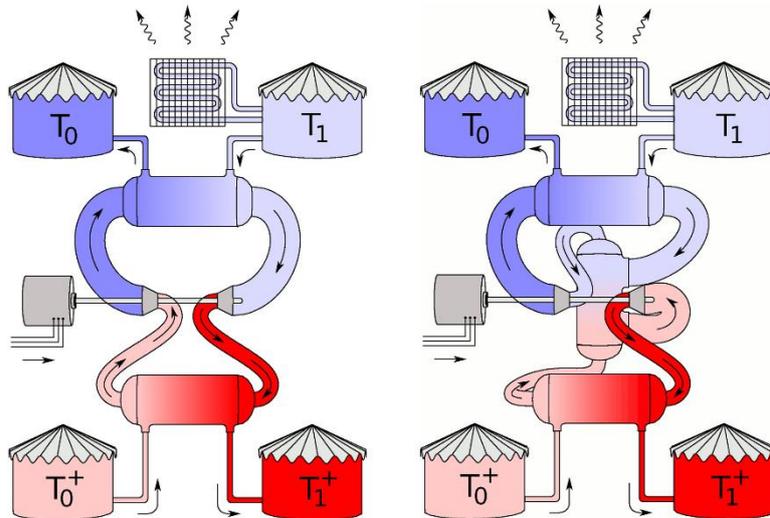
Tabelle 1: Temperaturen in der Brayton-Batterie [8]

	Temperatur [K]	Temperatur [°C]
$T_0$	180	93,15
$T_1$	300	26,85
$T_{0^+}$	495	221,85
$T_{1^+}$	823	549,85
$T_U$	300	26,85

Sowohl beim Stickstoff- als auch beim Argon-Prozess wird der untere Druck im Wärmepumpen- und Wärmekraftprozess mit 10 bar angegeben. Die Enddrücke unterscheiden sich in Abhängigkeit vom jeweiligen Arbeitsmedium und betragen 35,5 bar für Argon und 65,2 bar für Stickstoff.

Bei Betrachtung der Temperaturen im Prozess fallen vor allem zwei Punkte auf:

- Erstens ist die Umgebungstemperatur  $T_U$  gleich der oberen Speichertemperatur des kalten Speichers  $T_1$ , wodurch eine Wärmeabgabe vom Speicher an die Umgebung (siehe Abbildung 11) nicht möglich ist.
- Zweitens ist die Wahl der unteren Temperatur des heißen Speichers mit  $221,85^\circ\text{C}$  äußerst knapp am Schmelzpunkt des eutektischen Gemisches von  $220^\circ\text{C}$  [8], weshalb ein Betrieb an diesem Punkt praktisch zu Komplikationen führen kann.



**Abbildung 11: Schematische Darstellung der Brayton-Batterie gemäß [8]; Ladezyklus links, Entladezyklus rechts**

Gemäß Laughlin [8] ist die Verwendung von Argon gegenüber Stickstoff zu bevorzugen. Es weist ein geringeres Verdichtungsverhältnis und vermutlich auch einen höheren adiabaten Wirkungsgrad auf, da es keinen internen Freiheitsgrad besitzt. Allerdings gibt es aufgrund der technologischen Verfügbarkeit von Turbomaschinen für die Anwendung mit Luft auch gute Gründe, auf Stickstoff als Arbeitsfluid zu setzen.

Bei Berechnung des Wirkungsgrades über die Entropie im Speicherprozess können bis zu 72 % erreicht werden. Dabei werden allerdings keine Temperatur-Spreizungen in den Wärmetauschern berücksichtigt, welche einen erheblichen Einfluss auf die Wirkungsgrade von ETES-Systemen haben (siehe Formel 1).

## 2.2.4 Regelung

Wegen der starken Abhängigkeit aller Energiespeicherprozesse von intermittierenden Energiequellen ergibt sich für die Regelung der Teilprozesse sowie des Gesamtprozesses eine komplexe Aufgabe. Außerdem erfordert der zyklische Betrieb derartiger Speicher eine entsprechende Regelung, um am Ende eines jeden Zyklus den vorgesehenen Ausgangszustand wieder zu erreichen. Weitere Problemstellungen verbergen sich hinter dem Anfahr- und Abfahr-Vorgang, Notfall-Situationen und Fehlfunktionen, welche hier aber nicht weiter ausgeführt werden. In Wright et al. [5] wird das Thema der Regelung

von elektrothermischen Energiespeichern anhand vom Speicherprozess mit dem Arbeitsfluid Kohlendioxid, welcher in Abbildung 8 dargestellt ist, erläutert.

Nachfolgend sind die Regelungsvariablen für diesen Prozess gegeben [5]:

- Wassermassenstrom im Wasser-CO<sub>2</sub>-Wärmetauscher
- Bypass Wassermassenstrom vom kalten in den heißen Tank oder umgekehrt
- Luftmassenstrom durch den CO<sub>2</sub>-Luft-Zwischenkühler der Turbine
- Verdichter- oder Pumpen-Drehzahl
- Verdichter- oder Pumpen-Eingangsdruck
- Lufttemperatur und Wassertank-Temperaturen

### **Regelung des Ladezyklus gemäß Wright et al. [5]**

Im Ladezyklus muss auf die unterschiedlichen Umwelteinflüsse Rücksicht genommen werden. Bei schwankenden elektrischen Eingangsleistungen kann beispielsweise bei zu geringer Leistung am Verdichter nicht die gewünschte obere Temperatur im Wasserspeicher erreicht werden. Bei zu hohem Energieinput hingegen kann zum Beispiel die erforderliche untere Temperatur im Zyklus nicht eingestellt und somit nicht die korrekte Eismenge hergestellt werden. Es ist wichtig, diese beiden Speichergrößen unabhängig voneinander beeinflussen zu können, da man sonst beim Einstellen einer oberen Zyklustemperatur Eis schmelzen würde und beim Versuch, Eis herzustellen die Temperatur des heißen Wasserspeichers nicht erreichen würde.

Durch Verringern des Wassermassenstroms durch den Wasser-CO<sub>2</sub>-Wärmetauscher steigt die Wassertemperatur und es wird weniger Eis produziert. Dieser Mechanismus allein reicht demnach nicht aus, um den Prozess zu regeln. Wird aber zusätzlich die Verdichterdrehzahl erhöht steigt die Wassertemperatur ebenfalls an, aber es wird durch die höhere Druckdifferenz über die Turbine zusätzlich auch mehr Eis produziert. Somit könnte also die Eisproduktion ausgeglichen werden und ausschließlich die Heißwassertemperatur eingestellt werden.

Für die Regelung des Ladezyklus bei veränderlichen Eingangsbedingungen können demnach die Verdichterdrehzahl und der Wassermassenstrom durch den Wasser-CO<sub>2</sub>-Wärmetauscher herangezogen werden.

### **Regelung des Entladezyklus gemäß Wright et al. [5]**

Die Regelung des Entladezyklus gestaltet sich wesentlich einfacher als jene des Ladezyklus, obwohl einerseits der Einfluss der Umwelt durch schwankende Leistungsabgaben an das Netz abgefangen und andererseits der Ausgangszustand wiedereingestellt werden muss. Da im Entladezyklus die komplette Energie, welche im Ladezyklus eingespeichert wurde, wieder ausgespeichert werden muss, was entweder durch Verwertung in der Turbine oder durch Abgabe der Wärme an die Umgebung erfolgen kann, wird ein

Wärmetauscher für diese Wärmeabgabe benötigt. Realisiert werden kann dieser als CO<sub>2</sub>-Luft-Zwischenkühler zwischen zwei Turbinen-Stufen, durch den auch auf die Regelung Einfluss genommen werden kann.

Besteht das Regelungsziel darin, den heißen Wasserspeicher abzukühlen, kann durch Verringern der Pumpendrehzahl die erreichte Temperatur des Kohlendioxids verringert werden. Damit sinkt die Speichertemperatur des Wassers und die Menge an geschmolzenem Eis steigt durch die Erhöhung der unteren Zyklustemperatur. Wird der Luftmassenstrom über den Zwischenkühler erhöht, schmilzt weniger Eis und gleicht den Effekt der Verringerung der Pumpendrehzahl aus, wodurch nur noch die Speichertemperatur des heißen Speichers sinkt.

Im Entladezyklus wird demnach die Regelungsproblematik durch den zusätzlichen CO<sub>2</sub>-Luft-Wärmetauscher vereinfacht.

## 2.3 Thermochemische Energiespeicher

### 2.3.1 Allgemein

Neben der elektrothermischen ist die zweite in dieser Arbeit behandelte Art der Energiespeicherung die thermochemische, welche andere Vor- und Nachteile mit sich bringt. Grundsätzlich werden bei dieser Speichermethode reversible chemische Reaktionen ausgenutzt:



Ein thermochemischer Stoff C wird durch Wärmeaufnahme in einer endothermen Reaktion in zwei Stoffe aufgespalten, welche getrennt gelagert werden können. Durch Zusammenbringen der beiden Stoffe A und B kann durch die reverse Reaktion der Stoff C wiederhergestellt werden, wobei Wärme entsteht. Normalerweise ist der Stoff A ein Hydroxid, Hydrat, Karbonat etc. und Stoff B ist Wasser, CO, Ammoniak, Wasserstoff etc. [11]

Auf diese Weise kann die in kommerzielle chemische Prozesse eingebrachte Energie in lagerbaren Stoffen gespeichert und kann zu einem späteren Zeitpunkt bei Ablauf der reversiblen exothermen Reaktion wiedergewonnen werden. Es wird derzeit an vielen unterschiedlichen Speicherstoffen und -reaktionen geforscht, wobei noch nicht klar ist, welche davon die besten Wirkungsgrade und die beste Umsetzbarkeit aufweisen werden.

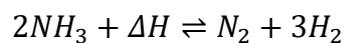
Einige mögliche thermochemischen Speicherstoffe sind in der nachfolgenden Liste angeführt:

- Wasser (Knallgasreaktion von O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>)
- Methan (Methanisierung von CO und H<sub>2</sub>)
- Ammoniak (Haber-Bosch-Synthese von N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>)
- Kalziumhydroxid (Löschen von CaO mit H<sub>2</sub>O)
- Kalziumkarbonat (Reaktion von CaO mit CO<sub>2</sub>)

Diese Speicherarten sind aufgrund der komplexen Prozessführung mit Reaktoren und Katalysatoren bei unterschiedlichen Temperaturen und Drücken, den daraus resultierenden An- und Abfahrzeiten und somit langsamen Reaktionszeiten des Systems eher für längere Speicherzeiten geeignet als für Tag-Nacht-Zyklen. Im Zuge dieser Arbeit wurde von einer saisonalen Speicherung mit Einspeicherung in den Sommermonaten und Auspeicherung während des Winters ausgegangen.

### 2.3.2 Thermochemischer Ammoniak-Speicher

Bei ammoniakbasierten Speichern wird die Reaktionsenthalpie der reversiblen Dissoziation von Ammoniak zu Wasserstoff und Stickstoff als Speichergröße verwendet.



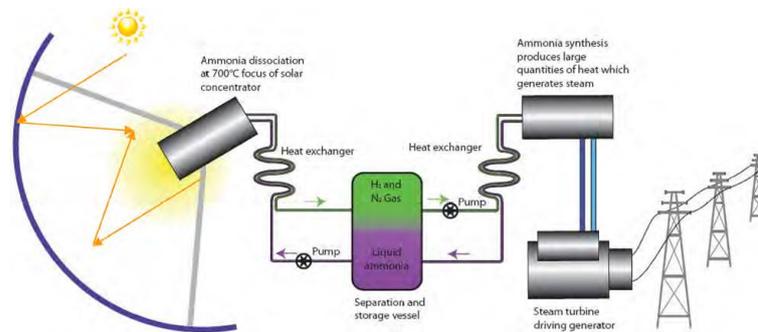
Dabei kommt es zum Einsatz von mit Katalysatoren gefüllten Reaktoren, wobei die Reaktionsenthalpie bei 20 MPa und 300 K mit 66,8 kJ/mol angegeben ist. [12]

Die Haber-Bosch-Synthese läuft bei Temperaturen von 300-500°C und hohen Drücken über 150 bar ab, wobei Eisen- oder Ruthenium-Katalysatoren zum Einsatz kommen. [13] [14] Gemäß dem Prinzip von Le Chatelier wirkt sich eine weitere Drucksteigerung positiv auf die Ammoniak-Ausbeute aus.

Es gibt mehrere Möglichkeiten, die elektrische Energie aus erneuerbaren Energien in den Speicherprozess einzubringen, wie beispielsweise mittels elektrischer Heizung. Die aktuellen Forschungen arbeiten aber in Richtung eines direkt solar beheizten Reaktors zur Dissoziation des Ammoniaks. [12] [15] [16] Die Speicherung der Reaktanden ist als zweiphasiger Speicher gedacht, wobei der Druck im Speicher hoch genug sein muss, um ein Verdampfen des Ammoniaks bei der Speicher- und Umgebungstemperatur zu vermeiden. Dadurch kommt es automatisch zu einer Phasentrennung NH<sub>3</sub> (flüssig) und Stickstoff/Wasserstoff (gasförmig), wodurch keine separaten Speicherbehälter benötigt werden. [17]

Mit der Reaktionswärme der Ammoniaksynthese kann ein Rankine-Dampfkraftprozess betrieben werden, um die gespeicherte chemische Energie über thermische wieder in

elektrische Energie umzuwandeln. Durch die konstante Prozessfahrweise wäre es möglich, mit einem derartigen System die Grundlast in einem Stromnetz sicherzustellen. Der Prozess ist schematisch in Abbildung 12 dargestellt.

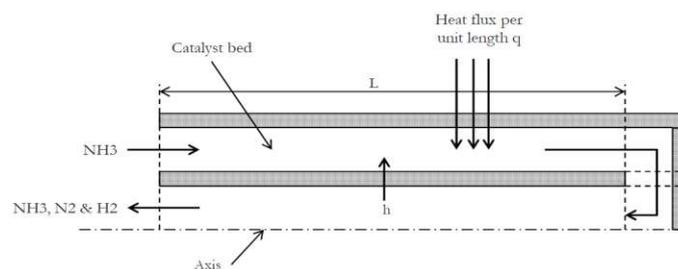


**Abbildung 12: Schematische Darstellung eines ammoniakbasierten thermochemischen Speichers [12]**

Der erreichbare Wirkungsgrad derartiger Systeme bezogen auf Solar-zu-Speicher-zu-Elektrisch ist zum jetzigen Zeitpunkt schwer vorher zu sagen. Derzeit werden einzelne Teile des Systems genauer untersucht und optimiert.

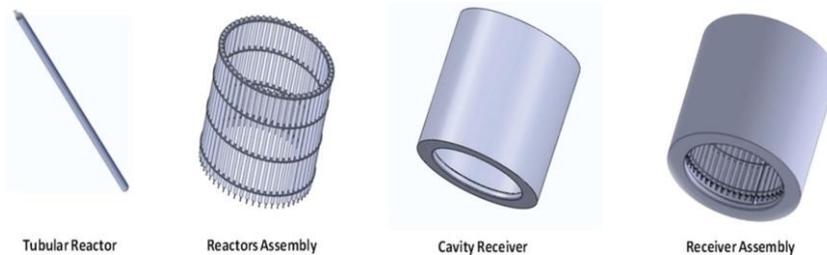
### **Dissoziations-Reaktor**

Der solarbeheizte Dissoziations-Reaktor kann nach Abdiwe [16] mit zwei konzentrischen Rohren ausgeführt werden. (siehe Abbildung 13) Im äußeren Rohr strömt der Ammoniak durch das Katalysatorbett und wird dabei von außen solar beheizt. Nach einer Länge  $L$  wird der Strom in das innere Rohr umgeleitet und reagiert in diesem fertig. Während des gesamten Durchlaufs durch den Katalysator dissoziiert Ammoniak zu Stickstoff und Wasserstoff.



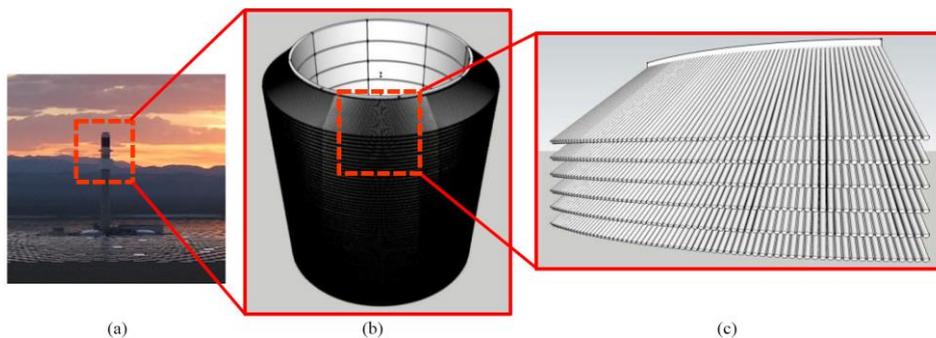
**Abbildung 13: Längsschnitt durch einen solarbeheizten Dissoziationsreaktor [16]**

Mehrere solcher einzelne Rohrreaktoren werden dann zu einem Solar-Receiver zusammengebaut (siehe Abbildung 14). Dabei sind die einzelnen Rohre so anzuordnen, dass ein möglichst gleichmäßiger Wärmeeintrag der Solarenergie über die gesamte Rohroberfläche gewährleistet werden kann. [16]



**Abbildung 14: Zusammenbau des Dissoziationsreaktors [16]**

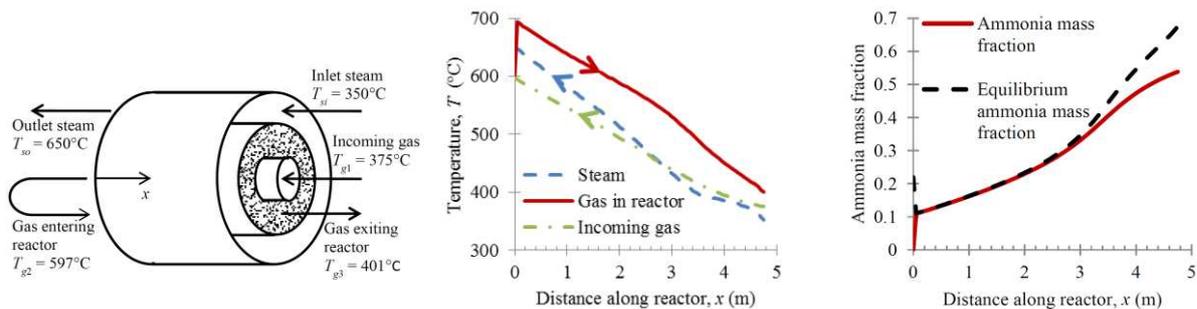
Ein anderes Reaktor-Design wurde von Lavine et al. [15] beschrieben, wobei auch hier die tubuläre Ausführung der Einzelreaktoren das Grundgerüst bildet. Diese werden aber nicht parallel sondern sternförmig mit  $7^\circ$  Neigung und in mehreren Schichten übereinander angeordnet, um die auftreffende Strahlung der eingesetzten Heliostats optimal verteilen zu können (Abbildung 15).



**Abbildung 15: (a) Turm-Receiver mit (b) konzeptionellem Modell und (c) Nahansicht der Reaktoren [15]**

### **Synthese-Reaktor**

Auch der Synthese-Reaktor, in welchem die exotherme Haber-Bosch-Reaktion abläuft, kann mittels konzentrischer Rohre realisiert werden. Gemäß Lavine et al. [15] werden allerdings drei Rohre verwendet, um einerseits das Vorheizen des Stickstoff-Wasserstoff-Gemisches auf Reaktionstemperatur und andererseits die Kühlung mit Hilfe von Dampf umsetzen zu können. Die beiden inneren Rohre werden ähnlich aufgebaut wie beim Dissoziations-Reaktor, allerdings wird der kältere Gasstrom zur Vorwärmung im innersten Rohr geführt. Über die beiden Reaktions-Rohre wird noch ein weiteres Rohr zur Dampfkühlung der Reaktion geschoben (siehe Abbildung 16). Dadurch kann einerseits die Reaktion kontrolliert ablaufen und andererseits kann Prozessdampf erzeugt werden, welcher in einem entsprechenden Dampfkraftprozess verwertet werden kann.



**Abbildung 16: Aufbau, Temperaturprofil und Ammoniakkonzentrationsprofil des Synthesereaktors [15]**

Das dargestellte Modell arbeitet mit 2,5 g/s Dampf und 3 g/s Reaktionsgas. Im Temperaturprofil des Reaktors ist gut erkennbar, dass das Synthesegas mit  $375^\circ\text{C}$  in den Reaktor eintritt und dort auf eine Temperatur von  $597^\circ\text{C}$  vorgewärmt wird. Anschließend tritt es in das mittlere Rohr, welches mit Katalysator gefüllt ist, ein. Dadurch startet die Reaktion, was einen weiteren Temperaturanstieg auf ca.  $700^\circ\text{C}$  bewirkt. Im mittleren Rohr strömt das reagierende Gasgemisch nun im Gegenstrom mit Dampf, welcher von  $350^\circ\text{C}$  auf  $650^\circ\text{C}$  erhitzt wird, und dem vorzuwärmenden Synthesegas. Am Ende verlässt das Gas den Reaktor mit  $401^\circ\text{C}$  und einem Ammoniakmassenanteil von 0,5.

### 2.3.3 Haber-Bosch-Synthese – Power to Gas

Ein weiterer Ansatz neben dem zyklischen Speicherbetrieb wie in 2.3.2 beschrieben, ist Power to Gas, wobei überschüssige elektrische Energie zur Gassynthese eingesetzt wird. Dieses Gas kann in einem nachgeschalteten Prozess wiederum in elektrische Energie umgewandelt werden, wofür abhängig vom Gas der Einsatz von Brennstoffzellen oder aber auch Verbrennung möglich ist. In dieser Arbeit werden die Gase Ammoniak und Methan hinsichtlich des Strom-zu-Strom-Wirkungsgrades miteinander verglichen.

Wird Ammoniak im Sinne von Power to Gas erzeugt, erfolgt die Synthese dem unter 2.3.2 beschriebenen Haber-Bosch-Prozess. Nachdem man nicht von einem zyklischen Speicher ausgeht müssen die Ausgangsstoffe Stickstoff und Wasserstoff in einem vorausgehenden Schritt in einer ausreichenden Reinheit erzeugt werden. Dafür kommt zum Beispiel die Luftzerlegung für Stickstoff und die Elektrolyse von Wasser für Wasserstoff in Frage. Die in diesen Prozessschritten aufgewandte elektrische Energie muss zur Betrachtung der gesamten Prozesskette in die Wirkungsgradberechnung miteinbezogen werden.

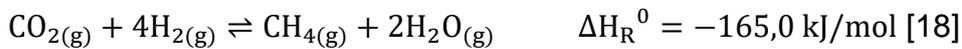
Die Reaktionswärme aus dem Haber-Bosch-Prozess sowie die Wärme aus der Verdichtung der Edukt-Gase sollte zum Erreichen von gewünschten Wirkungsgraden beispielsweise zum Beheizen eines Dampfkraftprozesses (ähnlich 2.3.2) genutzt werden. Der erzeugte Ammoniak kann in einer SOFC wieder zersetzt werden, um die gespeicherte chemische Energie wieder in elektrische umzuwandeln.

Verglichen mit den bei der Methanisierung auftretenden Stoffen und Reaktionen ist die Ammoniak-Synthese relativ simpel, dafür ist die Reaktionsenthalpie bei der Methanisierung deutlich höher. Der untere Heizwert von Ammoniak liegt bei 18,6 MJ/kg [14], welcher für die Vergleichbarkeit der beiden Stoffe herangezogen werden kann.

### 2.3.4 Methanisierung – Power to Gas

Neben der energetischen Nutzung der Prozesswärme der Haber-Bosch-Synthese wird in dieser Arbeit auch jene aus der Methanisierung behandelt, vor allem in Hinblick auf die Konkurrenzfähigkeit der Ammoniak-Synthese gegenüber der Methanisierung von einem Gasgemisch aus Kohlendioxid  $\text{CO}_2$  und Wasserstoff  $\text{H}_2$  beim Konzept Power to Gas. [18]

Über eine Methanisierung nach der Sabatier-Reaktion reagieren  $\text{CO}_2$  oder  $\text{CO}$  mit  $\text{H}_2$  zu Methan  $\text{CH}_4$  und Wasserdampf  $\text{H}_2\text{O}$ .



Weiters tritt auch die Wassergas-Shift-Reaktion sowie deren Umkehrung auf.

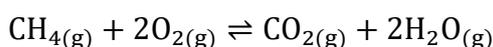


Nachdem in einem Methanisierungsreaktor aufgrund der obenstehenden Reaktionsgleichungen  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$  als Spezies vorkommen, kann auch das Boudouard-Gleichgewicht die Reaktionsbedingungen beeinflussen.



Das aus dem Reaktor austretende Produktgas kann aufgrund der Vielzahl unterschiedlicher Reaktionen neben dem erwarteten Methan und Wasserdampf auch noch nicht umgesetzt Eduktgas (Kohlenmonoxid und Wasserstoff) enthalten. Auch fester Kohlenstoff kann entstehen, welcher sich im Reaktor und an dem Katalysator absetzen würde. [18]

Das erzeugte Methan mit einem unteren Heizwert von 802,30 kJ/mol [19], was umgerechnet 50,0 MJ/kg entspricht, wird üblicherweise anders als Ammoniak im unter 2.3.2 beschriebenen Prozess verbrannt, um die gespeicherte chemische Energie wieder thermisch freizusetzen.



Das im Produktgas enthaltene Kohlendioxid, welches für die Methanisierung benötigt wird, müsste für die Rezyklierung für einen neuerlichen Speichervorgang entweder aus dem Gasstrom abgetrennt oder frisch in den Prozess eingebracht werden.

Die Prozessbedingungen für die Methanisierung von  $\text{CO}_2$  belaufen sich auf bis zu ca. 80 bar und bis zu  $750^\circ\text{C}$ , je nach Prozessführung. Nach dem Prinzip von Le Chatelier wirken sich hohe Drücke positiv auf die Methanausbeute aus, allerdings ist dieser Effekt im Temperaturbereich unter  $350^\circ\text{C}$  nur schwach ausgeprägt und verstärkt sich dann bei Temperaturen über  $350^\circ\text{C}$ . Die Temperaturen sollten allerdings möglichst niedrig gehalten werden, um die exotherme Methanisierung optimal ablaufen zu lassen, wobei  $200^\circ\text{C}$  aufgrund der bei diesen Temperaturen an eingesetzten Nickel-Katalysatoren entstehenden giftigen Nickelcarbonyle nicht unterschritten werden dürfen. Als optimaler Reaktionsbereich für die Methanisierung kann ein Bereich von  $200\text{-}400^\circ\text{C}$  und  $<20$  bar identifiziert werden. [19] Je nach Einsatzgebiet und Systemdruck des nachgeschalteten Erdgasnetzes können aber Temperatur und Druck bei Bedarf erhöht werden.

## 3 Simulationen

### 3.1 Elektrothermische Energiespeicher

#### 3.1.1 Allgemeines

Für die Betrachtung von elektrothermischen Energiespeichern mittels Prozesssimulationen wurde die iterative Software EBSILON® Professional<sup>1</sup> eingesetzt. Diese bietet eine gute und intuitive grafische Benutzeroberfläche und eignet sich zur Simulation und Berechnung energietechnischer Problemstellungen.

Betrachtet wurden grundsätzlich zwei Varianten mit unterschiedlichen Arbeitsmedien, einerseits Kohlendioxid, für welches die Arbeiten von Mercangöz et al. [3] und Aga et al. [10] mit diversen Abweichungen zugrunde gelegt wurden, und andererseits Stickstoff bzw. Luft nach Laughlin [8], wobei wieder Adaptionen vorgenommen wurden. Weiters wurde bei den CO<sub>2</sub>-Prozessen in Hinblick auf die Art und Temperatur des kalten bzw. warmen Speicherreservoirs und somit die möglichen Temperaturspreizung in den Wärmetauschern unterschieden. Tabelle 2 gibt einen Überblick über die erarbeiteten Varianten, aufgeteilt in zwei grundsätzliche Prozess-Optionen 1 mit CO<sub>2</sub> und 2 mit N<sub>2</sub>/Luft, sowie weiteren Unterteilungen.

Tabelle 2: Überblick simulierte elektrothermische Energiespeicher

Option Leistung	Einspeicherung	Kaltes Reser- voir	Warmes Reser- voir	Ausspeicherung
Option 1.1 100 MW [3]	Kohlendioxid Wärmepumpe	Eisspeicher 0°C (latent)	Wasserspeicher 19 – 111°C	Kohlendioxid Wärme­kraftprozess
Option 1.2 100 MW		Eisspeicher 0°C (latent)	Sandspeicher 90 – 265°C	
Option 1.3 100 MW [10]		Wasser-/ Glykol- speicher -20 – 17,5°C	Sandspeicher 250 – 560°C	Wasserdampf Rankine
Option 1.4 100 MW [10]		Wasser-/ Glykol- speicher -20 – 17,5°C	Salzspeicher 250 – 560°C	
Option 2.1 100 MW [8]	Stickstoff Wärmepumpe	n-Hexan -93 – 27°C	Salzspeicher 250 – 560°C	Stickstoff Wärme­kraftprozess
Option 2.2 100 MW [8]		n-Hexan -93 – 27°C	Sandspeicher 250 – 560°C	
Option 2.3 100 MW [8]	Luft Wärmepumpe	n-Hexan -93 – 27°C	Salzspeicher 250 – 560°C	Luft Wärme­kraftprozess

<sup>1</sup> EBSILONProfessional Version 13.02 – Release (Patch 2); Steag Energy Services GmbH

Die Eingangsleistung am Kompressor für die einzelnen Varianten ist in Tabelle 2 in Spalte „Option *Leistung*“ angeführt und beträgt bei allen Varianten 100 MW, um eine Vergleichbarkeit der auftretenden thermischen und elektrischen Leistungen zwischen den Optionen zu gewährleisten. Die isentropen Wirkungsgrade der Turbomaschinen wurden für alle Varianten gleich und relativ hoch angesetzt. Modell-Einstellungen, welche analog für alle Varianten getroffen wurden sind in Tabelle 3 dargestellt.

**Tabelle 3: Allgemeine Modell-Einstellungen Epsilon**

Kompressor-Eingangsleistung Laden	100 MW
Isentroper Wirkungsgrad Turbinen	0,93
Isentroper Wirkungsgrad Verdichter und Pumpen	0,91
Zyklus-Zeit	8h
Druckverluste	nicht berücksichtigt
Elektrische und Mechanische Wirkungsgrade	1
Dampftabelle	IAPWS-IF97
Formulation Gas table	Ideale Gase (außer H <sub>2</sub> O)
Identische Ein- und Ausspeicherzeiten	

Bei den Simulationen sollten aufbauend auf den bereits veröffentlichten, großteils stark idealisierten Prozessen von Mercangöz et al. [3], Laughlin [8] und Aga et al. [10] mögliche Konfigurationen abgebildet werden, welche technisch mögliche Temperatur-Spreizungen in den Wärmetauschern beinhalten. Von den so modellierten Prozessen sollte jeweils der Wirkungsgrad errechnet werden, um sie untereinander vergleichen zu können.

Dafür wurde in allen Epsilon-Modellen der Einspeicher- und Ausspeicher-Prozess in einem Modell abgebildet und über die Ströme der Speichermedien miteinander verbunden, um die Beeinflussungen der beiden Teilprozesse untereinander zu erfassen und immer einen kompletten Zyklus bestehend aus Laden und Entladen darzustellen. Für die Wirkungsgrad-Berechnung wurden Pumpen-Leistungen, welche zum Transport der Speichermedien aufgewendet werden müssen, nicht berücksichtigt.

Alle Speicher werden immer stationär isotherm betrieben. Das Laden und Entladen der sensiblen Speicher im 2-Tank-Prinzip funktioniert durch Wärmeübergang und Transport von Speichermasse von Behältern mit niedrigeren zu jenen mit höheren Temperaturen oder umgekehrt. Im Falle der latenten Speicher ändert sich in den Speichern das Verhältnis der Phasen zueinander. Die eingesetzten Speichermedien sowie die jeweiligen Quellen der Stoffdaten sind in Tabelle 4 angeführt.

**Tabelle 4: Stoffdaten der Speichermedien**

Heiße Speicher		Kalte Speicher	
Wasser	Water (liquid) <i>Epsilon</i>	Eis	Liblce: Water (3 phases) <i>Epsilon</i>
Sand	Quarzsand [20]	Wasser/Gly.	Glycerol/Water mix (Xl=0,5) <i>Epsilon</i>
Salz	60 % NaNO <sub>3</sub> + 40 % KNO <sub>3</sub> <i>Epsilon</i>	n-Hexan	Refprop: Hexane <i>Epsilon</i>

### 3.1.2 Option 1.1 – Niedertemperatur-CO<sub>2</sub>-Speicher

Der Niedertemperatur-Speicher nach Mercangöz et al. [3] bzw. Wright et al. [5] basiert auf einem CO<sub>2</sub>-Kreisprozess mit teilweise überkritischem Zustand (transkritischer Betrieb). Dabei ist der latente kalte Speicher als Eis-Slurry und der sensible heiße Speicher als Heißwasser unter Druck ausgeführt, um Temperaturen über 100°C erreichen zu können. Die im Zuge dieser Arbeit angesetzten Modell-Eigenschaften zusätzlich zu jenen in Tabelle 3 sind in Tabelle 5 angeführt.

Die Temperatur-Spreizungen in den Wärmetauschern sind essenziell für den Speicher-Wirkungsgrad (siehe 2.2.1). Das Speicherfluid Wasser erlaubt einen besonders guten Wärmeübergang und somit kleine Spreizungen.

**Tabelle 5: Modell-Einstellungen Niedertemperatur-CO<sub>2</sub>-Speicher**

Min. WT-Spreizung überkritisches CO <sub>2</sub> – H <sub>2</sub> O	5 K
Min. WT-Spreizung flüssiges CO <sub>2</sub> – Eis-Slurry	1 K
Min. WT-Spreizung CO <sub>2</sub> – CO <sub>2</sub>	15 K
Umgebungstemperatur	20°C
Speicherdruck Wasser	2 bar
Speichertemperaturen Heißwasser	19°C / 46°C / 75°C / 111°C
Speichertemperatur Eis-Slurry	0°C

Anhand der vorgegebenen Druckdifferenz über den Kompressor im Ladezyklus und der Leistung von 100 MW wird mittels Regler der erforderliche Massenstrom an CO<sub>2</sub> errechnet. Dieser ist für den Lade- und Entladeprozess ident. Die vorgegebenen Drücke und erreichten Temperaturen der beiden CO<sub>2</sub>-Prozesse sind in Tabelle 6 angeführt.

**Tabelle 6: Drücke und Temperaturen in den CO<sub>2</sub>-Kreisprozessen des Niedertemperatur-CO<sub>2</sub>-Speichers**

Vorgegebene Drücke Ladezyklus	32,6 bar	140 bar
Temperaturen Ladezyklus	-2,7°C	117,5°C
Vorgegebene Drücke Entladezyklus	36 bar	133 bar
Temperaturen Entladezyklus	1°C	100°C

Die Leistungen der Speicher im Modell sind für Lade- und Entladezyklus dieselben, was durch die Regelung des Luftmassenstroms in einem Luft-CO<sub>2</sub>-Wärmetauscher zwischen Mittel- und Niederdruck-Turbine im Entladezyklus erreicht wird.

Durch den Einsatz von mehreren Speichern auf der heißen Seite des Prozesses können die Massenströme zwischen den Speichern bzw. in den CO<sub>2</sub>/Wasser-Wärmetauschern individuell angepasst werden, was sich gemäß Formel 5 bei unveränderter Wärmekapazität  $c_p$  und Temperaturdifferenz  $\Delta T$  direkt auf die Neigung der Kurve im q-T-Diagramm auswirkt. Im Lade- und Entladezyklus wurden dieselben Wassermassenströme angesetzt.

$$\dot{Q} = \dot{m} \cdot c_p \cdot \Delta T$$

**Formel 5: Wärmestrom in den Wärmetauschern**

Die Massenströme sowie die Wahl der konkreten Speichertemperaturen wurden in der Simulation manuell angepasst, um die Temperatur-Spreizungen in den Wärmetauschern über den gesamten Wärmeaustausch-Vorgang möglichst konstant zu halten und so die Exergieverluste zu minimieren.

Abbildung 17 zeigt das beschriebene Epsilon Modell des Niedertemperatur-CO<sub>2</sub>-Speichers. Es beinhaltet im Ladezyklus (oben) keine internen CO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-Rekuperatoren, im Entladezyklus (unten) weist es je einen zwischen den Turbinenstufen auf. Diese dienen dazu, mittels interner Wärmerückgewinnung die unteren Startwerte der CO<sub>2</sub>-Wasser-Wärmetauscher zu erreichen, um wieder den möglichst parallelen Verlauf der q-T-Kurven sicherzustellen. Im Ladezyklus ist außerdem zwischen den beiden Turbinen-Stufen eine Kühlung des CO<sub>2</sub> mit Eis aus dem Eisspeicher vorgesehen, um bei der zweiten Turbinenstufe nicht in das Zweiphasengebiet zu gelangen (Diskussion siehe Seite 29). Der kalte Speicher wird durch zwei separate Massenspeicher mit ca. 0°C im Modell dargestellt, welche links oben und rechts unten zu finden sind. Mit Hilfe eines Reglers wurden die Leistungen in den beiden kalten Speichern gleichgesetzt, was aufgrund der gleichen Zykluszeit von Laden und Entladen einer Gleichsetzung der Energien entspricht. Der heiße Speicher ist kombiniert rechts oben dargestellt.

Anhand der in Epsilon errechneten Leistungen an Turbomaschinen und Speichern können die drei Kennwerte Leistungszahl COP (Formel 6), Wirkungsgrad des Wärmekraftprozesses  $\eta_{WK}$  (Formel 7) und Gesamtwirkungsgrad  $\eta_{tot}$  (Formel 8) berechnet werden.

$$COP = \frac{\dot{Q}_{\text{Wasserspeicher}}}{P_{\text{Verdichter,Laden}} - P_{\text{Turbine,Laden}}} = \frac{357,9 \text{ MW}}{100 \text{ MW} - 15,9 \text{ MW}} = 4,25$$

**Formel 6: Leistungszahl Niedertemperatur-CO<sub>2</sub>-Speicher**

$$\eta_{WK} = \frac{P_{\text{Turbine,Entladen}} - P_{\text{Verdichter,Entladen}}}{\dot{Q}_{\text{Wasserspeicher}}} = \frac{63,9 \text{ MW} - 16,5 \text{ MW}}{357,9 \text{ MW}} = 0,132 = 13,2 \%$$

**Formel 7: Wirkungsgrad Wärmekraftprozess Niedertemperatur-CO<sub>2</sub>-Speicher**

$$\eta_{tot} = \frac{P_{\text{Turbine,Entladen}} - P_{\text{Verdichter,Entladen}}}{P_{\text{Verdichter,Laden}} - P_{\text{Turbine,Laden}}} = \frac{63,9 \text{ MW} - 16,5 \text{ MW}}{100 \text{ MW} - 15,9 \text{ MW}} = 0,563 = 56,3 \%$$

**Formel 8: Gesamtwirkungsgrad Niedertemperatur-CO<sub>2</sub>-Speicher**

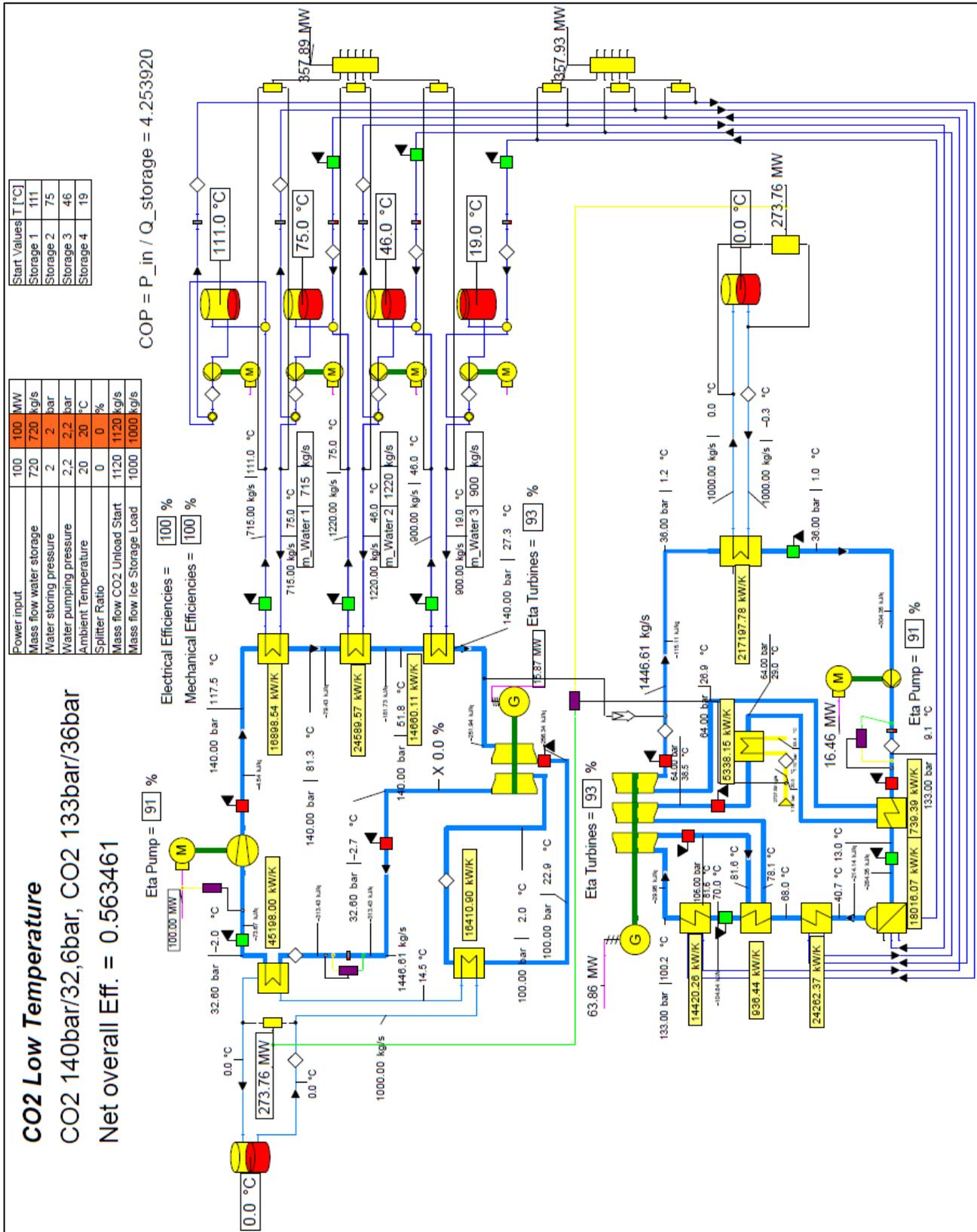


Abbildung 17: Niedertemperatur-CO<sub>2</sub>-Speichermodell in Epsilon

Verglichen mit dem Ausgangsmodell in Wright et al. [5], welches mit schlechteren Turbomaschinenwirkungsgraden von 85-90 % eine Leistungszahl von 4,51 und einen Gesamtwirkungsgrad von 60,2 % aufweist, kann von einer recht guten Anpassung ausgegangen werden. Der gravierendste Parameter, die minimale Spreizung in den Wärmetauschern wurde allerdings in Wright et al. [5] mit 1-3 K angesetzt, wodurch sich der höhere Wirkungsgrad erklären lässt.

**Tabelle 7:  $k^*A$ -Werte der Wärmetauscher in den CO<sub>2</sub>-Kreisprozessen des Niedertemperatur-CO<sub>2</sub>-Speichers**

<b>Ladezyklus</b>	
Eis-CO <sub>2</sub> -Wärmetauscher	45198 kW/K
CO <sub>2</sub> -Wasser-Wärmetauscher (75-111°C)	16899 kW/K
CO <sub>2</sub> -Wasser-Wärmetauscher (46-75°C)	24590 kW/K
CO <sub>2</sub> -Wasser-Wärmetauscher (19-46°C)	14660 kW/K
CO <sub>2</sub> -Eis-Wärmetauscher (Zwischenkühler)	16411 kW/K
<b>Entladezyklus</b>	
CO <sub>2</sub> -Eis-Wärmetauscher	217198 kW/K
CO <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> -Wärmetauscher (Niedertemperatur)	739 kW/K
Wasser-CO <sub>2</sub> -Wärmetauscher (19-46°C)	18016 kW/K
Wasser-CO <sub>2</sub> -Wärmetauscher (46-75°C)	24262 kW/K
CO <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> -Wärmetauscher (Hochtemperatur)	936 kW/K
Wasser-CO <sub>2</sub> -Wärmetauscher (75-111°C)	14420 kW/K
CO <sub>2</sub> -Luft-Wärmetauscher	5338 kW/K

In Tabelle 7 sind die  $k^*A$ -Werte der Wärmetauscher, welche auch im Fließschema (Abbildung 17) neben den Wärmetauschern in Gelb angezeigt werden, aufgelistet.

Abbildung 18 zeigt das q-T-Diagramm des Ladens und des Entladens des Heißwasser-Speichers, welches die übertragene Wärmemenge q den Temperaturen T in einem Wärmetauscher gegenüberstellt, wobei immer das heißere Medium rot und das kältere Medium blau dargestellt ist. Links wird der Entladezyklus gezeigt, welcher zusätzlich zu den drei Wasser-CO<sub>2</sub>-Wärmetauschern noch zwei Rekuperatoren enthält. Rechts wird der Ladezyklus mit den drei Wasser-CO<sub>2</sub>-Wärmetauschern und dem Zwischenkühler dargestellt. Durch die unterschiedlichen Wassermassenströme in den Wärmetauschern kann in beiden Prozessen eine gute Anpassung der Wasser-Kurve (links rot, rechts blau) an die doppelt gekrümmte Kurve des Kohlendioxids erreicht werden.

In Abbildung 19 sind in einem T-s-Diagramm die beiden Kreisprozesse über dem Phasendiagramm von CO<sub>2</sub> dargestellt. Gut erkennbar ist die zweistufige Expansion mit Zwischenkühlung im Ladezyklus, ansonsten ist es sehr ähnlich dem Diagramm aus Mercangöz et al. [3] (Abbildung 7 auf Seite 9).

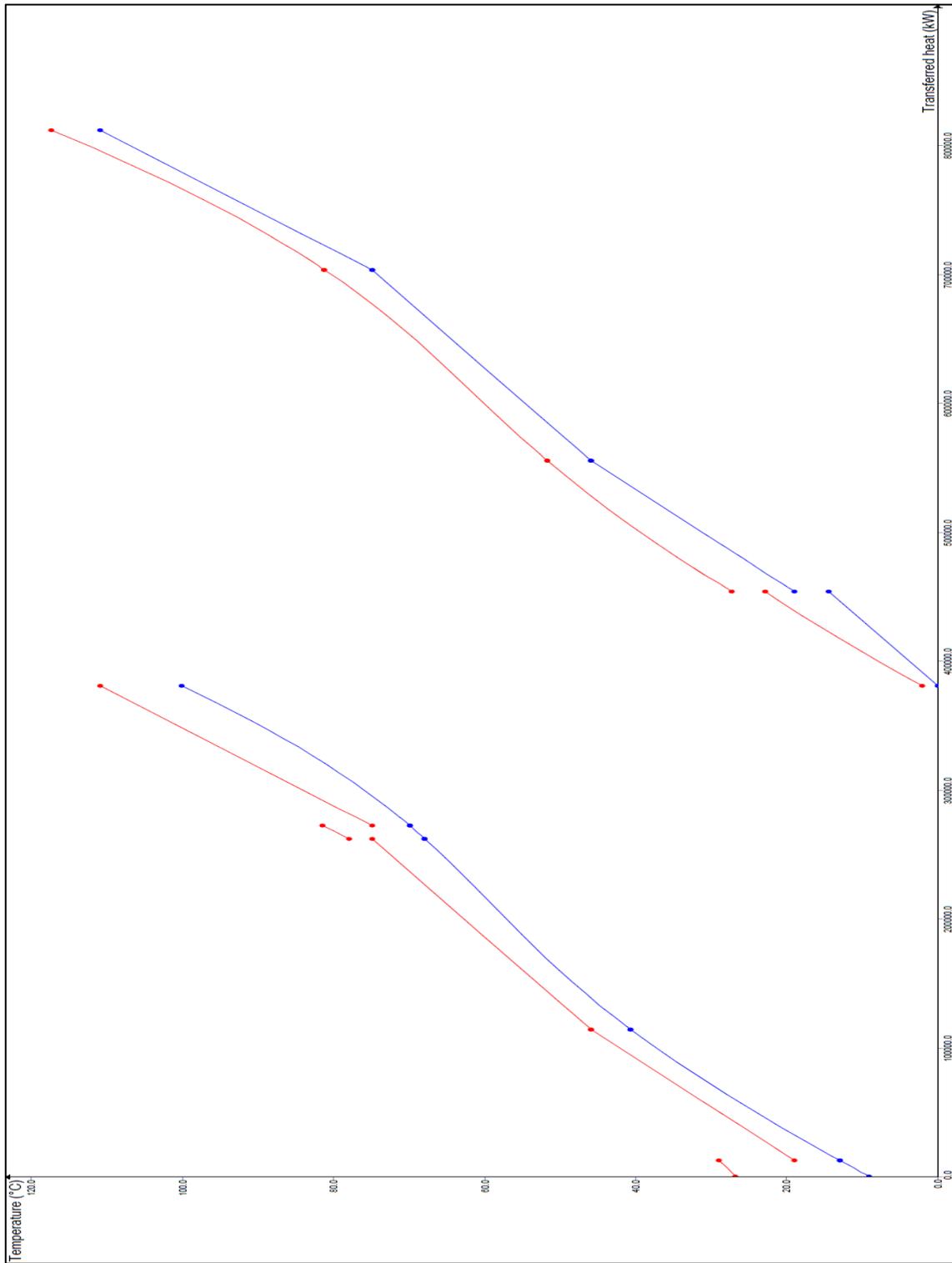
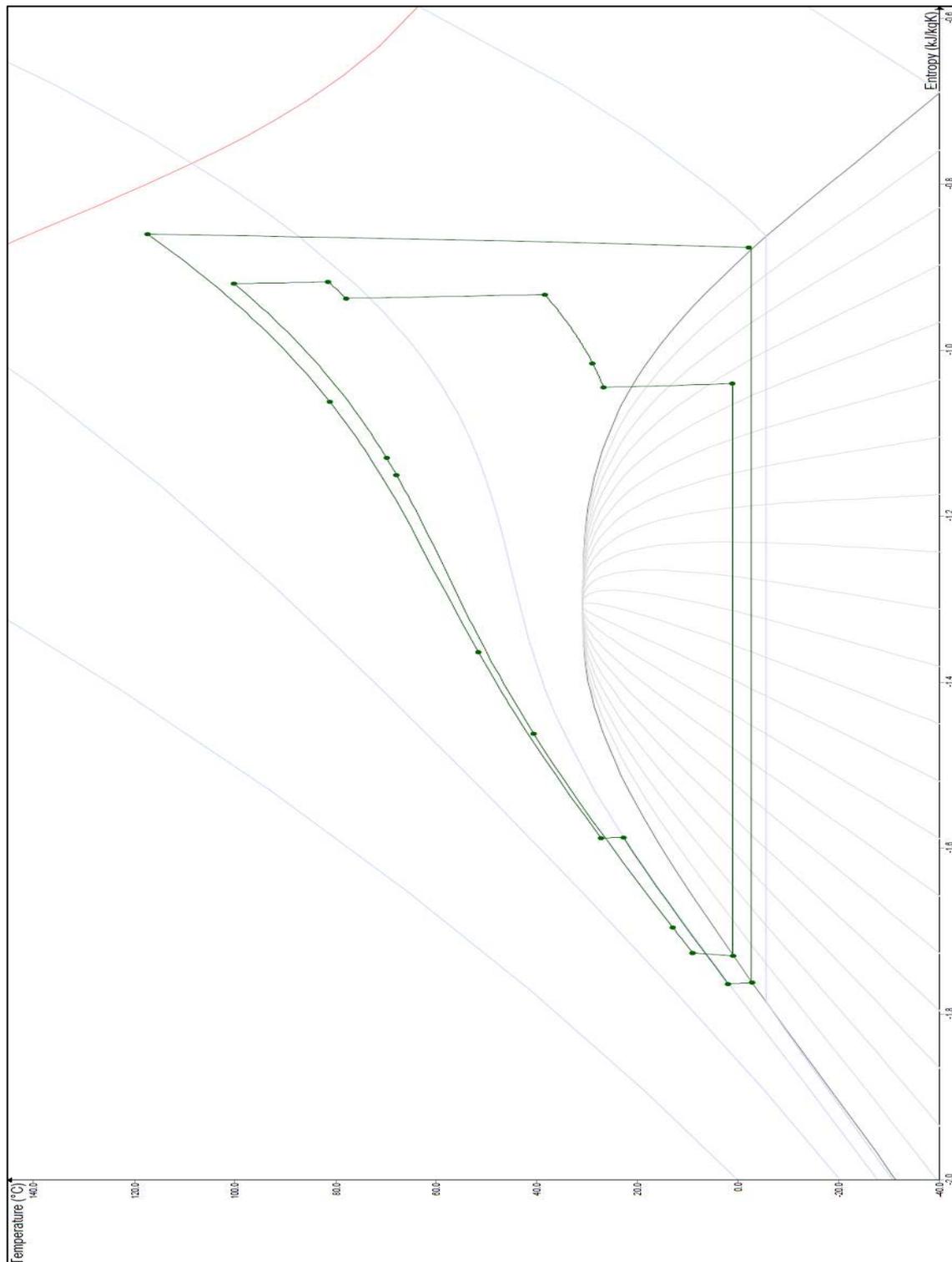


Abbildung 18: q-T-Diagramm des Niedertemperatur-CO<sub>2</sub>-Speichers

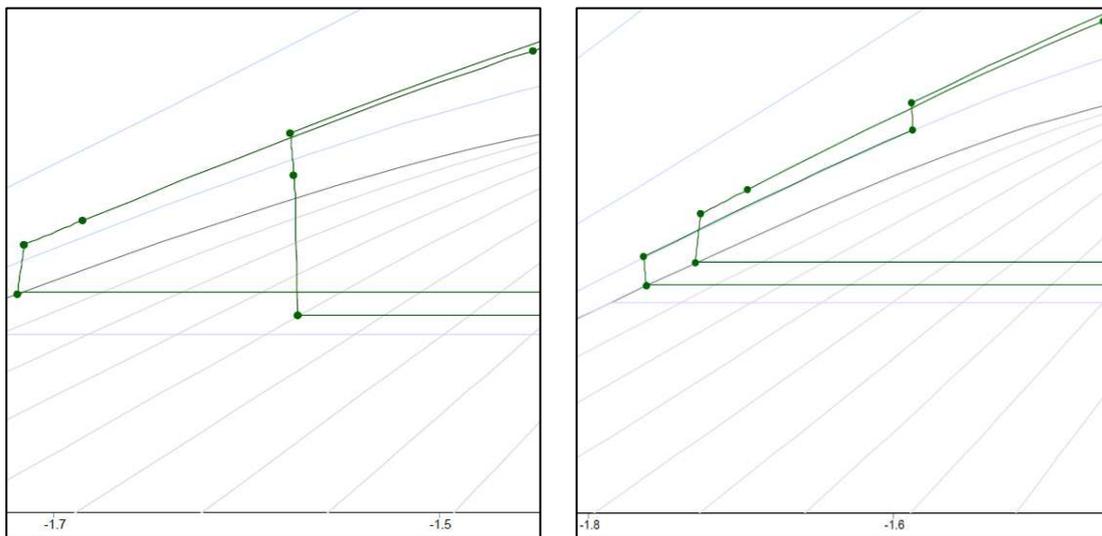


**Abbildung 19: T-s-Diagramm des Niedertemperatur-CO<sub>2</sub>-Speichers**

Eine der größten Änderungen gegenüber den zugrundeliegenden Prozessen von Mercangöz et al. [3] oder Wright et al. [5] ist die Endnässe der zweiten Turbinenstufe. Während in den genannten Quellen das Thema nicht diskutiert wird, konnte im Zuge dieser Arbeit eine Nässe von ca.  $x=19\%$  am Austritt aus der zweiten Turbine beobachtet werden. Dies würde vermutlich rasch zu Kavitationsproblemen führen, weshalb hier noch eine Zwischenkühlung mit Eis aus dem Eisspeicher mitmodelliert wurde. Durch diese wird

sichergestellt, dass das Kohlendioxid flüssig aus der Turbine austritt, allerdings sinkt auch der Wirkungsgrad von 59,5 % auf 56,3 % ab.

Abbildung 20 zeigt die Ausschnitte aus den beiden T-s-Diagrammen ohne sowie mit Zwischenkühlung. Eine weitere Variante wäre es, die zweite Expansion mittels Drossel zu realisieren, allerdings sinkt hier der Wirkungsgrad stärker als bei Verwendung einer Zwischenkühlung.



**Abbildung 20: T-s-Diagramm Endnässe in der zweiten Turbinenstufe des Niedertemperatur-CO<sub>2</sub>-Speichers ohne (links) und mit (rechts) Zwischenkühlung**

### 3.1.3 Option 1.2 – Mitteltemperatur-CO<sub>2</sub>-Speicher

Für die Option mit einem Mitteltemperatur-Speicher wurde, angelehnt an die CO<sub>2</sub>-Prozesse mit teilweise überkritischer Betriebsweise nach Mercangöz et al. [3] oder Wright et al. [5], ein teilweise überkritischer Prozess mit höheren Enddrücken für das Kohlendioxid als bei der Niedertemperatur-Variante entworfen. Somit arbeitet der latente kalte Speicher mit einem Eis-Slurry und der sensible heiße Speicher mit Quarzsand. Die im Zuge dieser Arbeit angesetzten Modell-Eigenschaften zusätzlich zu jenen in Tabelle 3 sind in Tabelle 8 angeführt.

**Tabelle 8: Modell-Einstellungen Mitteltemperatur-CO<sub>2</sub>-Speicher**

Min. WT-Spreizung überkritisches CO <sub>2</sub> – Sand	25 K
Min. WT-Spreizung flüssiges CO <sub>2</sub> – Eis-Slurry	1 K
Min. WT-Spreizung CO <sub>2</sub> – CO <sub>2</sub>	15 K
Umgebungstemperatur	20°C
Speichertemperaturen Quarzsand	90°C / 180°C / 265°C
Speichertemperatur Eis-Slurry	0°C

Wie bei der Niedertemperatur-Variante wird anhand der vorgegebenen Druckdifferenz über den Kompressor im Ladezyklus und der Leistung von 100 MW mittels Regler der erforderliche Massenstrom an CO<sub>2</sub> errechnet. Im Entladezyklus wurde gegenüber dem Ladezyklus ein um 5 % reduzierter Massenstrom vorgegeben. Die vorgegebenen Drücke und erreichten Temperaturen der beiden CO<sub>2</sub>-Prozesse sind in Tabelle 9 angeführt.

**Tabelle 9: Drücke und Temperaturen in den CO<sub>2</sub>-Kreisprozessen des Mitteltemperatur-CO<sub>2</sub>-Speichers**

Vorgegebene Drücke Ladezyklus	32,6 bar	205 bar
Temperaturen Ladezyklus	-2,8°C	290,7°C
Vorgegebene Drücke Entladezyklus	42 bar	180 bar
Temperaturen Entladezyklus	7,2°C	238,3°C

Ebenfalls ident zum Niedertemperatur-Speicher sind die Regelung des Luftmassenstroms im Luft-CO<sub>2</sub>-Wärmetauscher des Entladezyklus zur Einstellung der Wärmeleistung des kalten Speichers und somit zur Gewährleistung derselben Leistungen für den Lade- und Entlade-Vorgang und die Zwischenkühlung zwischen den Turbinenstufen im Ladeprozess, um keine Verdampfung in der Turbine zuzulassen.

Durch Anpassung der Sandmassenströme in den CO<sub>2</sub>-Sand-Wärmetauschern wird wiederum gemäß Formel 5 die Neigung der q-T-Kurven verändert und an die Erfordernisse des CO<sub>2</sub>-Pinchs angepasst. Die Temperatur-Spreizungen in den Wärmetauschern wurden somit über den gesamten Wärmeübergang möglichst konstant gehalten. Damit ergeben sich 800 kg/s Sand im ersten und 1050 kg/s Sand im zweiten Wärmetauscher.



In Abbildung 21 ist das Epsilon-Modell des Mitteltemperatur-Speichers dargestellt. Es ist ähnlich aufgebaut, wie jenes des Niedertemperatur-Speichers (Abbildung 17), weist allerdings abgesehen von den Prozess-Parametern in manchen Punkten Unterschiede auf.

Die Darstellung der Speicher und Regelung der Speicherleistung im Entladezyklus ist ident zur Niedertemperatur-Variante. Der Ladezyklus verfügt allerdings über einen Rekuperator vor dem Kompressor, um die höhere End-Temperatur von 290°C nach der Verdichtung erreichen zu können. Im Entladezyklus kommen vor den Sand-CO<sub>2</sub>-Wärmetauschern jeweils Rekuperatoren zum Einsatz, um die Temperaturspreizung am Eingang der beiden CO<sub>2</sub>-Sand-Wärmetauscher auf 25 K zu bringen.

Um den CO<sub>2</sub>-Eis-Wärmetauscher zur Zwischenkühlung verkleinern zu können ist vor der ersten Turbine im Ladezyklus ein Luftkühler vorgesehen, der dem System zusätzlich Wärme entzieht.

**Tabelle 10: k\*A-Werte der Wärmetauscher in den CO<sub>2</sub>-Kreisprozessen des Mitteltemperatur-CO<sub>2</sub>-Speichers**

<b>Ladezyklus</b>	
Eis-CO <sub>2</sub> -Wärmetauscher	64756 kW/K
CO <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> -Wärmetauscher	1992 kW/K
CO <sub>2</sub> -Sand-Wärmetauscher (180-265°C)	2541 kW/K
CO <sub>2</sub> -Sand-Wärmetauscher (90-180°C)	3578 kW/K
CO <sub>2</sub> -Luft-Wärmetauscher	4710 kW/K
CO <sub>2</sub> -Eis-Wärmetauscher (Zwischenkühler)	3018 kW/K
<b>Entladezyklus</b>	
CO <sub>2</sub> -Eis-Wärmetauscher	15334 kW/K
CO <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> -Wärmetauscher (Niedertemperatur)	1338 kW/K
Sand-CO <sub>2</sub> -Wärmetauscher (90-180°C)	2638 kW/K
CO <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> -Wärmetauscher (Hochtemperatur)	1589 kW/K
Sand-CO <sub>2</sub> -Wärmetauscher (180-265°C)	2600 kW/K
CO <sub>2</sub> -Luft-Wärmetauscher	355 kW/K

In Tabelle 10 sind die k\*A-Werte der Wärmetauscher, welche auch im Fließschema (Abbildung 21) neben den Wärmetauschern in Gelb angezeigt werden, aufgelistet.

Die Berechnung der drei Kennwerte Leistungszahl COP (Formel 9), Wirkungsgrad des Wärmekraftprozesses  $\eta_{WK}$  (Formel 10) und Gesamtwirkungsgrad  $\eta_{tot}$  (Formel 11) erfolgte auch aus den Leistungen an Turbomaschinen und Speichern aus dem Modell.

$$COP = \frac{\dot{Q}_{\text{Sandspeicher}}}{P_{\text{Verdichter,Laden}} - P_{\text{Turbine,Laden}}} = \frac{160,1 \text{ MW}}{100 \text{ MW} - 10,8 \text{ MW}} = 1,79$$

**Formel 9: Leistungszahl Mitteltemperatur-CO<sub>2</sub>-Speicher**

$$\eta_{\text{WK}} = \frac{P_{\text{Turbine,Entladen}} - P_{\text{Verdichter,Entladen}}}{\dot{Q}_{\text{Sandspeicher}}} = \frac{47,0 \text{ MW} - 9,8 \text{ MW}}{160,1 \text{ MW}} = 0,232 = 23,2 \%$$

**Formel 10: Wirkungsgrad Wärmekraftprozess Mitteltemperatur-CO<sub>2</sub>-Speicher**

$$\eta_{\text{tot}} = \frac{P_{\text{Turbine,Entladen}} - P_{\text{Verdichter,Entladen}}}{P_{\text{Verdichter,Laden}} - P_{\text{Turbine,Laden}}} = \frac{47,0 \text{ MW} - 9,8 \text{ MW}}{100 \text{ MW} - 10,8 \text{ MW}} = 0,416 = 41,6 \%$$

**Formel 11: Gesamtwirkungsgrad Mitteltemperatur-CO<sub>2</sub>-Speicher**

Mit diesen Werten ist der designierte Prozess verglichen mit seinem Pendant, dem Niedertemperatur-Speicher, deutlich schlechter. Der Hauptgrund dafür liegt neben dem ungünstigen Pinch des Kohlendioxids in ebendiesem Temperaturbereich, wie auch die linke Kurve im q-T-Diagramm zeigt, auch in der hohen Druckdifferenz des Eingangskompressors, um die notwendige End-Temperatur zu erreichen.

In dem q-T-Diagramm in Abbildung 22 ist links der Entladezyklus dargestellt, die blaue Kurve zeigt das vom heißen Speicher erwärmte CO<sub>2</sub>. Im Ladezyklus auf der rechten Seite ist die CO<sub>2</sub>-Kurve in Rot dargestellt. Auffallend ist das gute Zusammenspiel von CO<sub>2</sub>-Prozess und Sandmassenstrom während des Ladens – die q-T-Kurven sind annähernd parallel. Beim Entladen kommt es allerdings zu einer großen Abweichung im kälteren CO<sub>2</sub>-Sand-Wärmetauscher aufgrund des Pinches des überkritischen Kohlendioxids. Die Temperatur-Spreizung wächst von 25 K am Eingang auf knapp 50 K am Ausgang des Wärmetauschers an. Dadurch steigen auch die Exergie-Verluste, was zu einem schlechteren Wirkungsgrad führt. Dies ist markant für diesen Temperatur- und Druckbereich, eine bessere Anpassung durch Variation der Massenströme durch die Wärmetauscher ist kaum möglich.

Das in Abbildung 23 dargestellte T-s-Diagramm zeigt die beiden Kreisprozesse, wobei gut erkennbar ist, dass die Turbinen in Lade- und Entlade-Prozess aufgrund der Vor- und Zwischenkühlung im Ladeprozess günstige Endnässen aufweisen. Dem Entlade-Prozess kommt in der Hinsicht der Luft-Vorkühler zugute, da aufgrund dessen mehr Eis im Speicher vorhanden ist, welches beim Entladen zur Kondensation genutzt werden kann.

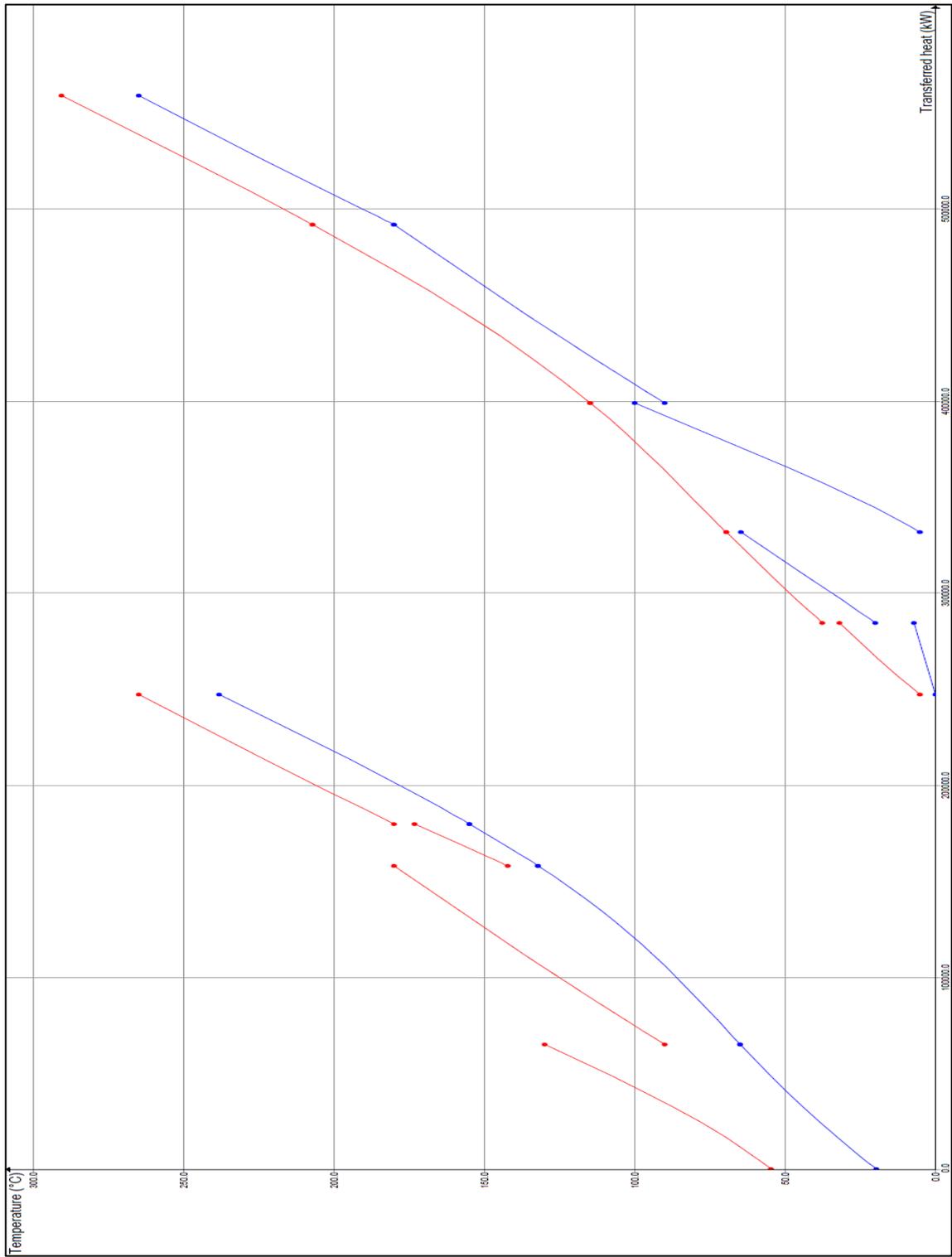


Abbildung 22: q-T-Diagramm des Mitteltemperatur-CO<sub>2</sub>-Speichers

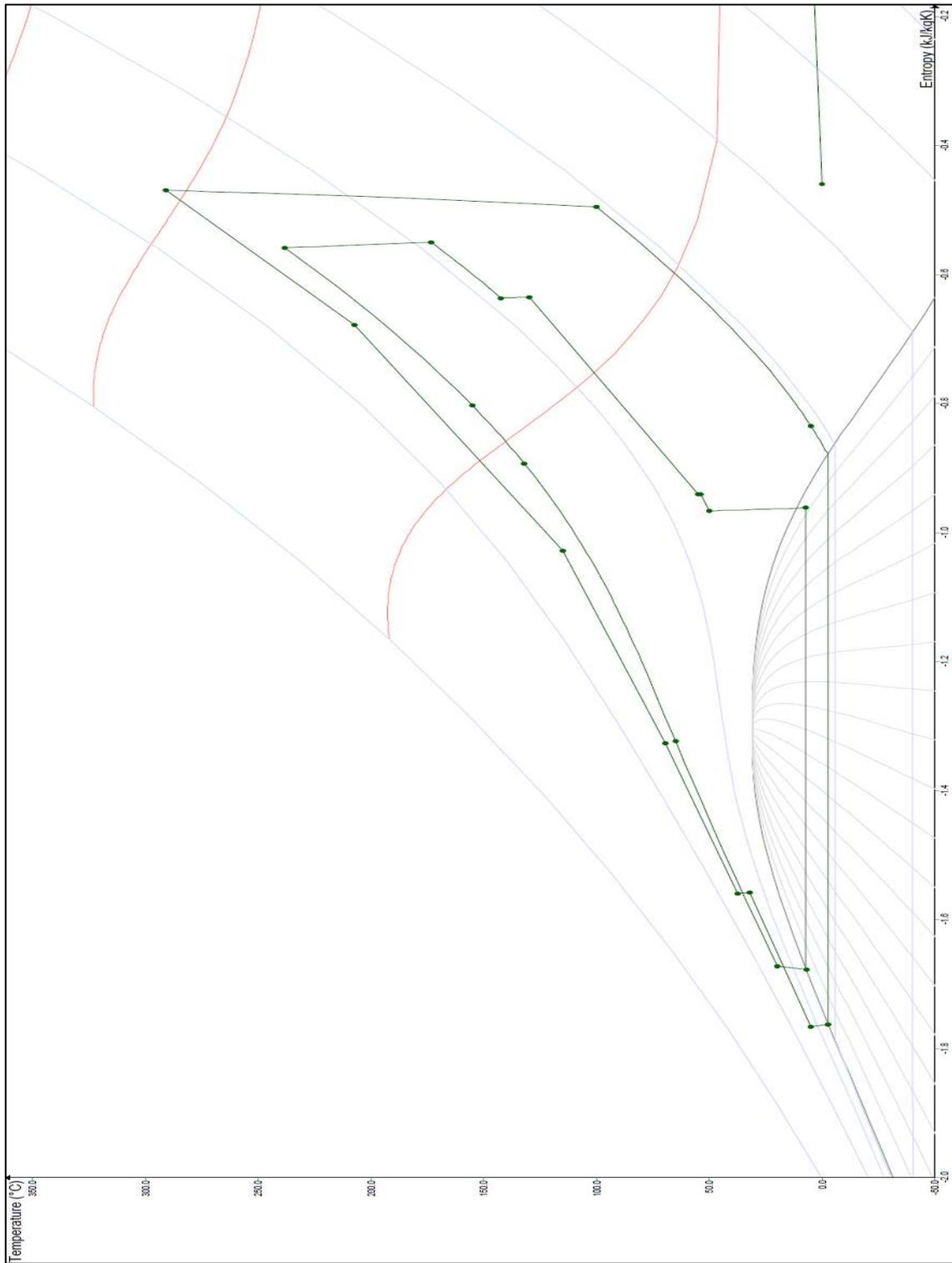


Abbildung 23: T-s-Diagramm des Mitteltemperatur-CO<sub>2</sub>-Speichers

### 3.1.4 Optionen 1.3 und 1.4 – Hochtemperatur-CO<sub>2</sub>-Speicher

Bei den beiden Hochtemperatur-Prozessen mit Kohlendioxid als Arbeitsmittel werden zwei Optionen unterschieden, welche beide an den Prozess aus Aga et al. [10] angelehnt sind, aber relativ stark abgewandelt wurden. Dabei wird der Ladezyklus als CO<sub>2</sub>-Kreisprozess und der Entladezyklus als herkömmlicher Rankine-Dampfkraft-Prozess betrieben. Als heißer Speicher wird einerseits Quarzsand (Option 1.3) und andererseits Solar-salz (Option 1.4), welches als Schmelze eines Gemischs aus 60 % NaNO<sub>3</sub> mit 40 % KNO<sub>3</sub> vorliegt, verwendet. Beide werden im selben Temperaturbereich eingesetzt, unterscheiden sich aber in den Wärmekapazitäten und vor allem auch in den möglichen Temperaturspreizungen in den Wärmetauschern.

Diese Unterschiede resultieren beim Einsatz von Quarzsand zum einen in deutlich höheren erforderlichen Massenströmen und zum anderen in höheren Exergieverlusten in den Sand-CO<sub>2</sub>-Wärmetauschern. Nichtsdestotrotz ist die Betrachtung von Sand aufgrund des größeren möglichen Einsatzbereichs verglichen mit Solarsalz für weiterführende Arbeiten sinnvoll, auch wenn dieser Bereich hier nicht modelliert wurde. Da der Schmelzpunkt der eutektischen Mischung des Salzes im Bereich von ca. 220°C liegt, wird die untere Einsatztemperatur der Salzschmelze in dieser Anwendung mit 250°C angenommen. Durch Wärmeverluste bei längeren Stillständen könnte so ein Erstarren der Schmelze im Speicher möglicherweise vermieden werden, was für den Betrieb des Speichers Vorteile bringen würde. Quarzsand kann ohne Probleme auch in Temperaturbereichen weit unterhalb von 220°C eingesetzt werden, womit es auch für andere Problemstellungen oder schwankende Prozessbedingungen verwendet werden könnte. Als obere Grenztemperatur wurde für beide Speicher-Materialien eine Temperatur von 560°C festgelegt, welche sich einerseits durch die Zersetzungstemperatur der Salzschmelze, welche schon früher beginnt [8], und andererseits durch den Quarzsprung bei 570°C ergibt. Ab diesen Temperaturen sind die Eigenschaften der Speicher schwieriger vorauszusagen.

Da zurzeit intensiv an der Entwicklung verbesserter Flüssigsalze gearbeitet wird, ist zu hoffen, dass auch der Betriebsbereich vergrößert werden kann. Das Drei-Komponenten-Salz Yara MOST der Yara GmbH hat beispielsweise einen Schmelzpunkt von 131°C, die maximale Einsatztemperatur ist allerdings noch nicht validiert und in Prozessen erprobt. In Demonstrationen konnte es bei bis zu 525°C eingesetzt werden, obere Einsatztemperaturen von über 500°C können daher mit hoher Wahrscheinlichkeit erreicht werden. Yara MOST besteht aus 43 % KNO<sub>3</sub>, 15 % NaNO<sub>3</sub> und 42 % Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, wobei als Kalzium-nitratquelle ein patentiertes Doppelsalz (KNO<sub>3</sub> · 5Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 10H<sub>2</sub>O) zum Einsatz kommt. [21]

Der kalte Speicher ist bei beiden modellierten Fällen als 50 %iges Gemisch von Glykol in Wasser angesetzt und das Kohlendioxid befindet sich ständig im überkritischen Bereich. Die für die beiden unterschiedlichen Fälle herangezogenen Modell-Eigenschaften zusätzlich zu jenen in Tabelle 3 sind in Tabelle 11 angeführt.

**Tabelle 11: Modell-Einstellungen Hochtemperatur-CO<sub>2</sub>-Speicher**

Min. WT-Spreizung CO <sub>2</sub> – Wasser/Glykol	10 K
Min. WT-Spreizung CO <sub>2</sub> – CO <sub>2</sub>	15 K
Umgebungstemperatur	23°C
Speichertemperaturen Heißer Speicher	250°C / 400°C / 560°C
Speichertemperaturen Wasser/Glykol	-20°C / 17,5°C
<i>Option 1.3 – Quarzsand</i>	
Min. WT-Spreizung CO <sub>2</sub> – Sand	24 K
<i>Option 1.4 – Solarsalz 60 % NaNO<sub>3</sub> + 40 % KNO<sub>3</sub></i>	
Min. WT-Spreizung CO <sub>2</sub> – Salz	8 K

Das Prozess-Design aus Aga et al. [10] ist in Abbildung 9 (Seite 11) dargestellt. Die Temperaturen des heißen Salz-Speichers betragen dabei 270°C und 560°C und die des kalten Wasser-Speichers 15°C und 60°C. Durch die Reduktion der Speichertemperatur des kalten Reservoirs kann gemäß Formel 1 (Seite 6) der Wirkungsgrad des Systems verbessert werden. Weitere Anpassungen wurden im Bereich des Rankine-Dampfkraftprozesses vorgenommen, welcher über einen optimierten Aufbau durch gezielte Druckstufung, Speisewasservorwärmung und Turbinengegendruck verbessert wurde.

Zur weiteren Wirkungsgradsteigerung wurde die Temperatur des Speichermediums nach dem heißen Sand-CO<sub>2</sub>- bzw. Salz-CO<sub>2</sub>-Wärmetauscher an die durch die Kompression des Kohlendioxids erreichte Temperatur angepasst, wobei die jeweiligen minimalen Temperaturspreizungen berücksichtigt wurden. Die verbleibende Wärme, um den Sand- bzw. Salz-Massenstrom auf die obere Speichertemperatur von 560°C zu bringen wurde mit einer elektrischen Beheizung eingebracht. Somit konnte die CO<sub>2</sub>-Prozesstemperatur relativ unabhängig von der oberen Speichertemperatur eingestellt werden.

Der Massenstrom an Kohlendioxid im Ladezyklus wird über einen Regler automatisch eingestellt, der anhand der vorgegebenen Druckdifferenz und Leistung beim Verdichter den Massenstrom über den Verdichter regelt. Die Prozessdaten von Kohlendioxid- und Rankine-Dampfkraft-Prozess sind sowohl für die Speicher mit Quarzsand als auch mit Salzschmelze in Tabelle 12 angeführt.

**Tabelle 12: Drücke und Temperaturen im CO<sub>2</sub>-Kreisprozess und Rankine-Dampfkraftprozess der Hochtemperatur-CO<sub>2</sub>-Speicher**

<i>Option 1.3 – Quarzsand</i>		
Vorgegebene Drücke CO <sub>2</sub> -Ladezyklus	11 bar	156 bar
Temperaturen CO <sub>2</sub> -Ladezyklus	-29,2°C	464°C
Vorgegebene Drücke Rankine-Entladezyklus	50 mbar	150 bar
Temperaturen Rankine-Entladezyklus	32,9°C	503°C
<i>Option 1.4 – Solarsalz 60 % NaNO<sub>3</sub> + 40 % KNO<sub>3</sub></i>		
Vorgegebene Drücke CO <sub>2</sub> -Ladezyklus	11 bar	156 bar
Temperaturen CO <sub>2</sub> -Ladezyklus	-37,5°C	458°C
Vorgegebene Drücke Rankine-Entladezyklus	50 mbar	150 bar
Temperaturen Rankine-Entladezyklus	32,9°C	554°C

In den Modellen der Hochtemperatur-CO<sub>2</sub>-Speicher sind sowohl der heiße als auch der kalte Speicher mit den beiden Einzelprozessen verknüpft. Die Leistung, die dem sensiblen kalten Speicher während des Entladens wieder zugeführt werden muss, kann aufgrund der niedrigen Temperaturen von -20°C und 17,5°C mit Hilfe von Wasser mit Umgebungstemperatur von 23°C übertragen werden. Dadurch kann der kalte Speicher wieder in den ursprünglichen Zustand vor dem Ladezyklus versetzt werden. Das Wasser mit reduzierter Temperatur wird anschließend zur kompletten Kondensation des Dampfmassestroms im Rankine-Prozess eingesetzt, wobei durch die geringe Temperatur ein niedrigerer Gegendruck von 50 mbar erreicht werden kann.

Die Massenströme in den Sand-CO<sub>2</sub>- bzw. Salz-CO<sub>2</sub>-Wärmetauschern werden mittels eines Reglers eingestellt, der die CO<sub>2</sub>-Austrittstemperatur des ersten heißen Wärmetauschers des Ladezyklus an die Sand- bzw. Salz-Eintrittstemperatur angepasst, um die zulässigen Spreizungen zu gewährleisten.

**Tabelle 13: k\*A-Werte der Wärmetauscher in den CO<sub>2</sub>-Kreisprozessen der Hochtemperatur-CO<sub>2</sub>-Speicher**

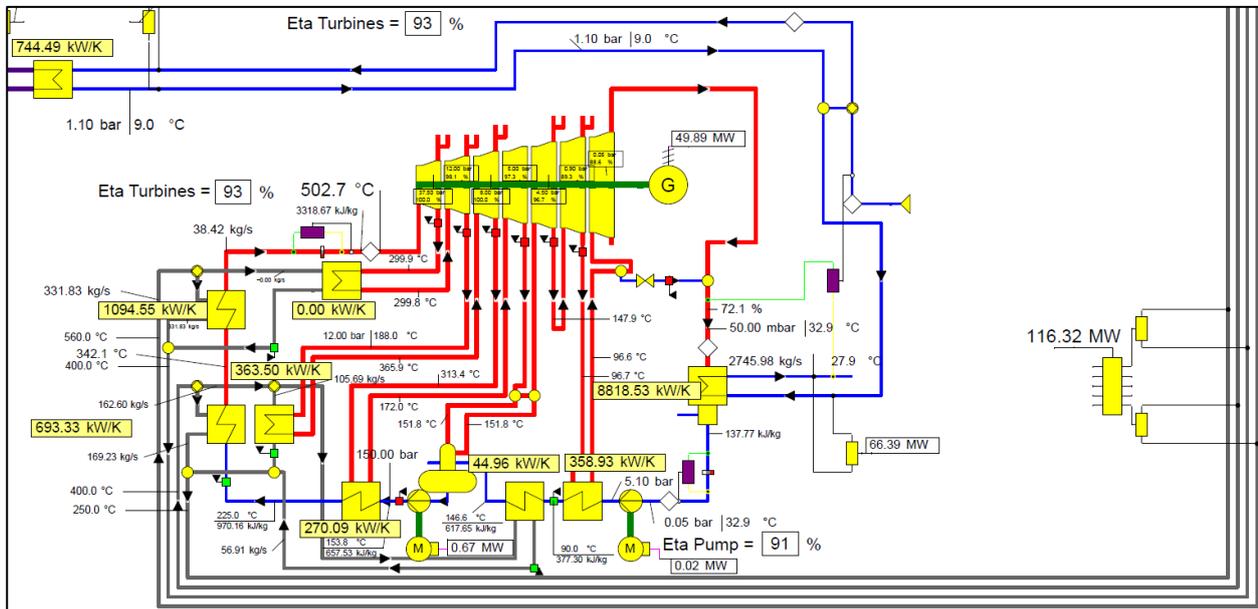
	1.3 Quarzsand	1.4 Solarsalz
<b>Ladezyklus</b>		
Glykol/Wasser-CO <sub>2</sub> -Wärmetauscher	950 kW/K	457 kW/K
CO <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> -Wärmetauscher	326 kW/K	404 kW/K
CO <sub>2</sub> -Sand-Wärmetauscher (400-560°C)	622 kW/K	2112 kW/K
CO <sub>2</sub> -Sand-Wärmetauscher (250-400°C)	1706 kW/K	4230 kW/K
<b>Entladezyklus</b>		
CO <sub>2</sub> - Glykol/Wasser -Wärmetauscher	744 kW/K	856 kW/K
Kondensator	8819 kW/K	8510 kW/K
Niederdruck-Speisewasservorwärmer 1	359 kW/K	359 kW/K
Niederdruck-Speisewasservorwärmer 2	45 kW/K	163 kW/K
Hochdruck-Speisewasservorwärmer	270 kW/K	75 kW/K
Speisewasservorwärmer/Verdampfer	693 kW/K	831 kW/K
Verdampfer/Überhitzer	1095 kW/K	2447 kW/K
Zwischenüberhitzer 1	0 kW/K	34 kW/K
Zwischenüberhitzer 2	364 kW/K	639 kW/K

Tabelle 13 listet die k\*A-Werte für die Wärmetauscher der beiden Optionen, Quarzsand- und Solarsalz-Speicher, auf. Diese sind auch in den Fließschemata (Abbildung 25 und Abbildung 30) in Gelb neben den Wärmetauschern abgebildet.

### **Option 1.3 – Speicher mit Quarzsand**

Das in Abbildung 25 dargestellte Modell-Schema zeigt das Epsilon-Modell des Quarzsand-Speichers mit den entsprechenden Modell-Einstellungen. Oben sieht man den Einspeicher-Prozess mit CO<sub>2</sub>, links und rechts davon das kalte bzw. heiße Reservoir. Neben den beiden Wärmetauschern für das Laden des heißen Speichers besitzt der Kreispro-

zess auch einen Rekuperator, um eine entsprechend hohe obere Temperatur des Kohlendioxids erreichen zu können. Der Entlade-Zyklus im unteren Bereich des Modells wird in Abbildung 24 vergrößert dargestellt.



**Abbildung 24: Entlade-Prozess des Hochtemperatur-CO<sub>2</sub>-Speichers mit Quarzsand in Epsilon**

Beginnend am Kondensator (mittig in Abbildung 24), welcher mit Wasser gekühlt wird, wird das Speisewasser mit einer Pumpe von 50 mbar auf den Druck des Misch-Wärmetauschers von 5 bar angehoben. Anschließend durchläuft es zwei Niederdruck-Speisewasservorwärmer, welche in der ersten Stufe mit Dampf mit 0,9 bar und in der zweiten Stufe mit Quarzsand mit 250-400°C beheizt werden. Im Misch-Wärmetauscher erfolgt dann die Durchmischung mit 5 bar Dampf, wobei das Speisewasser die Siedelinie erreicht. Anschließend erfolgt die Druckerhöhung auf 150 bar mit nachfolgender Hochdruck-Vorwärmung mittels 8 bar Dampf auf 207°C.

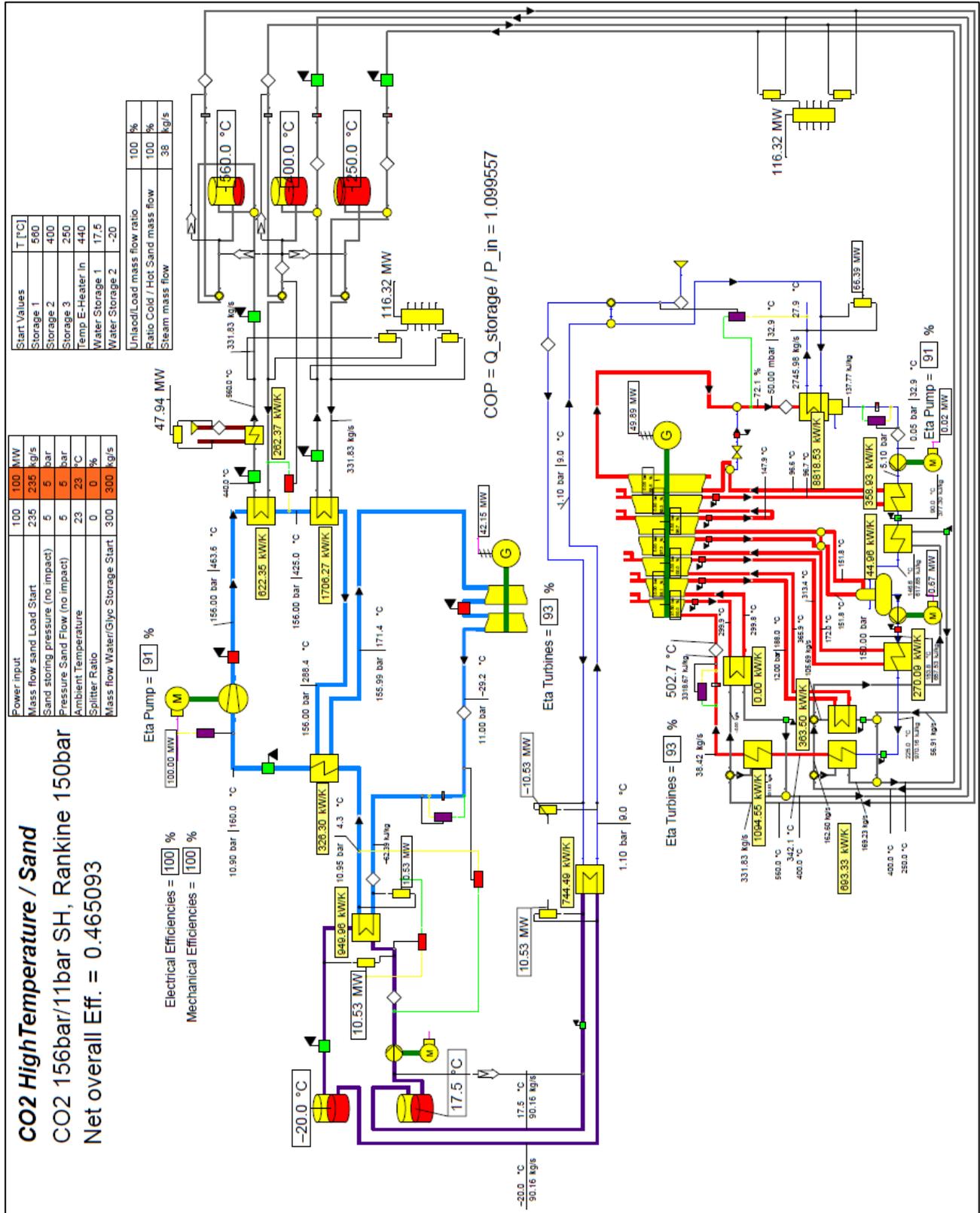


Abbildung 25: Hochtemperatur-CO<sub>2</sub>-Speichersmodell mit Quarzsand in Epsilon

Nach der internen Speisewasser-Vorwärmung erfolgt im nächsten Wärmetauscher die restliche Vorwärmung auf 342°C Siedetemperatur und eine teilweise Verdampfung mit Quarzsand mit 250-400°C. Im nächsten externen Verdampfer und Überhitzer wird wieder mit Quarzsand, diesmal aber mit 400-560°C beheizt, und eine Dampftemperatur von 503°C erreicht. In einer ersten Turbinenstufe wird der Dampf auf 37,5 bar entspannt, der nachfolgende Zwischenüberhitzer überträgt in diesem Modell keine Wärme. Nach der zweiten Turbinenstufe, in welcher auf 12 bar entspannt wird, ist neuerlich eine Zwischenüberhitzung mit Quarzsand von 188°C auf 364°C vorgesehen. Danach wird der Dampf für die interne Speisewasservorwärmung auf unterschiedlichen Druckniveaus eingesetzt.

Der Dampfgehalt von 0,8 in der Turbine sollte nie unterschritten werden, weshalb nach der kältesten Speisewasservorwärmung ein Abscheiden des gebildeten Kondensats vorgesehen ist. Der dampfförmige Anteil des Stroms wird in einer Niederdruck-Turbinenstufe von 0,9 bar auf 50 mbar entspannt und anschließend wieder dem Kondensator zugeführt.

Der Prozess kann an insgesamt fünf Wärmetauschern extern mit Quarzsand beheizt werden. Die Sandtemperaturen betragen dabei entsprechend den Speichertemperaturen bei Vorwärmer/Verdampfer, Zwischenüberhitzer 2 und Niederdruck-Speisewasservorwärmer 250-400°C und bei Verdampfer/Überhitzer und Zwischenüberhitzer 1 400-560°C. Die Aufteilung des jeweiligen Gesamtmassenstroms an Sand auf die einzelnen Wärmetauscher erfolgt in Splittern, wodurch auch hier die Neigungen der q-T-Kurven geändert werden konnten. Sie wurde zum Erreichen einer möglichst hohen Dampftemperatur am Ende variiert, der Rest des Sandmassenstroms wurde zum Beheizen der Zwischenüberhitzer bzw. Speisewasservorwärmers eingesetzt. Durch diese Aufteilung konnte eine wesentliche Wirkungsgrad-Verbesserung erzielt werden.

Die drei Kennwerte Leistungszahl COP (Formel 12), Wirkungsgrad des Wärmekraftprozesses  $\eta_{WK}$  (Formel 13) und Wirkungsgrad  $\eta_{tot}$  (Formel 14) wurden aus den Leistungen an Turbomaschinen, Elektroheizung und Speichern aus dem Modell berechnet.

$$COP = \frac{\dot{Q}_{\text{Sandspeicher}}}{P_{\text{Verdichter,Laden}} - P_{\text{Turbine,Laden}} + \dot{Q}_{\text{E-Heizung}}} = \frac{116,3 \text{ MW}}{100 \text{ MW} - 42,2 \text{ MW} + 47,9 \text{ MW}}$$

$$COP = 1,10$$

**Formel 12: Leistungszahl Hochtemperatur-CO<sub>2</sub>-Speicher mit Quarzsand**

$$\eta_{WK} = \frac{P_{\text{Turbine,Entladen}} - P_{\text{Pumpen,Entladen}}}{\dot{Q}_{\text{Sandspeicher}}} = \frac{49,9 \text{ MW} - 0,7 \text{ MW}}{116,3 \text{ MW}} = 0,423 = 42,3 \%$$

**Formel 13: Wirkungsgrad Wärmekraftprozess Hochtemperatur-CO<sub>2</sub>-Speicher mit Quarzsand**

$$\eta_{\text{tot}} = \frac{P_{\text{Turbine,Entladen}} - P_{\text{Pumpen,Entladen}}}{P_{\text{Verdichter,Laden}} - P_{\text{Turbine,Laden}} + \dot{Q}_{\text{E-Heizung}}} = \frac{49,9 \text{ MW} - 0,7 \text{ MW}}{100 \text{ MW} - 42,2 \text{ MW} + 47,9 \text{ MW}}$$

$$\eta_{\text{tot}} = 0,465 = 46,5 \%$$

#### Formel 14: Gesamtwirkungsgrad Hochtemperatur-CO<sub>2</sub>-Speicher mit Quarzsand

In Abbildung 26 ist das q-T-Diagramm des Ladevorgangs dargestellt, in welchem von links nach rechts die vier Wärmetauscher nach abfallender CO<sub>2</sub>-Temperatur geordnet sind. In den beiden Sand-CO<sub>2</sub>-Wärmetauschern links erkennt man die gute Anpassung des Sandmassenstroms an die aufzunehmende Wärmemenge unter Einhaltung der minimalen Spreizung von 24 K.

Abbildung 27 zeigt das q-T-Diagramm des Rankine-Dampfkraftprozesses zum Entladen des heißen Sand-Speichers. Dabei ist das Diagramm beginnend vom Kondensator dem Prozess folgend angeordnet. Im Vorwärmer/Verdampfer, welcher nur einen geringen Beitrag zur Verdampfung liefert, ist aufgrund der minimalen Spreizung und Kurvenform relativ eingeschränkt. Hier wurde ein Massenstrom an Quarzsand eingesetzt, welcher zu jedem Zeitpunkt des Wärmeübertrages mindestens 24K Spreizung gewährleistete. Dadurch kann auch nicht mehr Energie vom kälteren Quarzsand-Speicher in die Verdampfung fließen, die restliche Wärme geht in Zwischenüberhitzer 2 und Niederdruck-Speisewasservorwärmer 2. Das Resultat daraus ist eine verminderte Dampf-Endtemperatur und ein reduzierter Wirkungsgrad gegenüber Option 1.4 mit Solarsalz.

Die Aufteilung der Massenströme des heißen Sandes bringt zusätzlich Flexibilität im Betrieb, da so bei Bedarf auch die übertragene Wärmemenge im Überhitzer und die Endtemperatur des Dampfes verändert werden könnte. Sollte beispielsweise aufgrund von schlechten Input-Leistungen im Ladevorgang eine geringere Wärmeleistung zur Verfügung stehen, kann auf die Zwischenüberhitzung verzichtet werden, um die höhere Dampf-Endtemperatur zu erreichen.

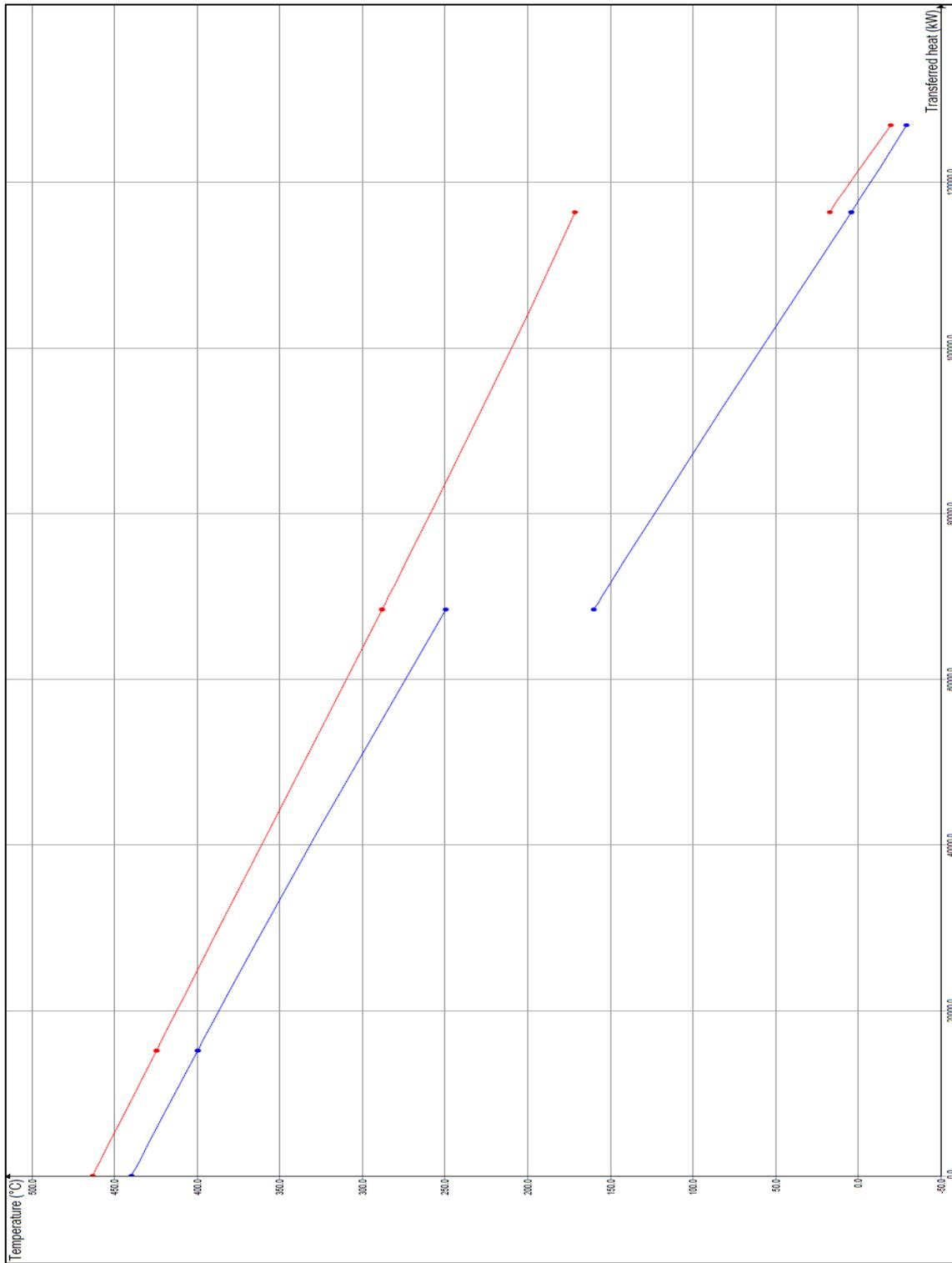


Abbildung 26: q-T-Diagramm des Ladevorgangs des Hochtemperatur-CO<sub>2</sub>-Speichers mit Quarzsand

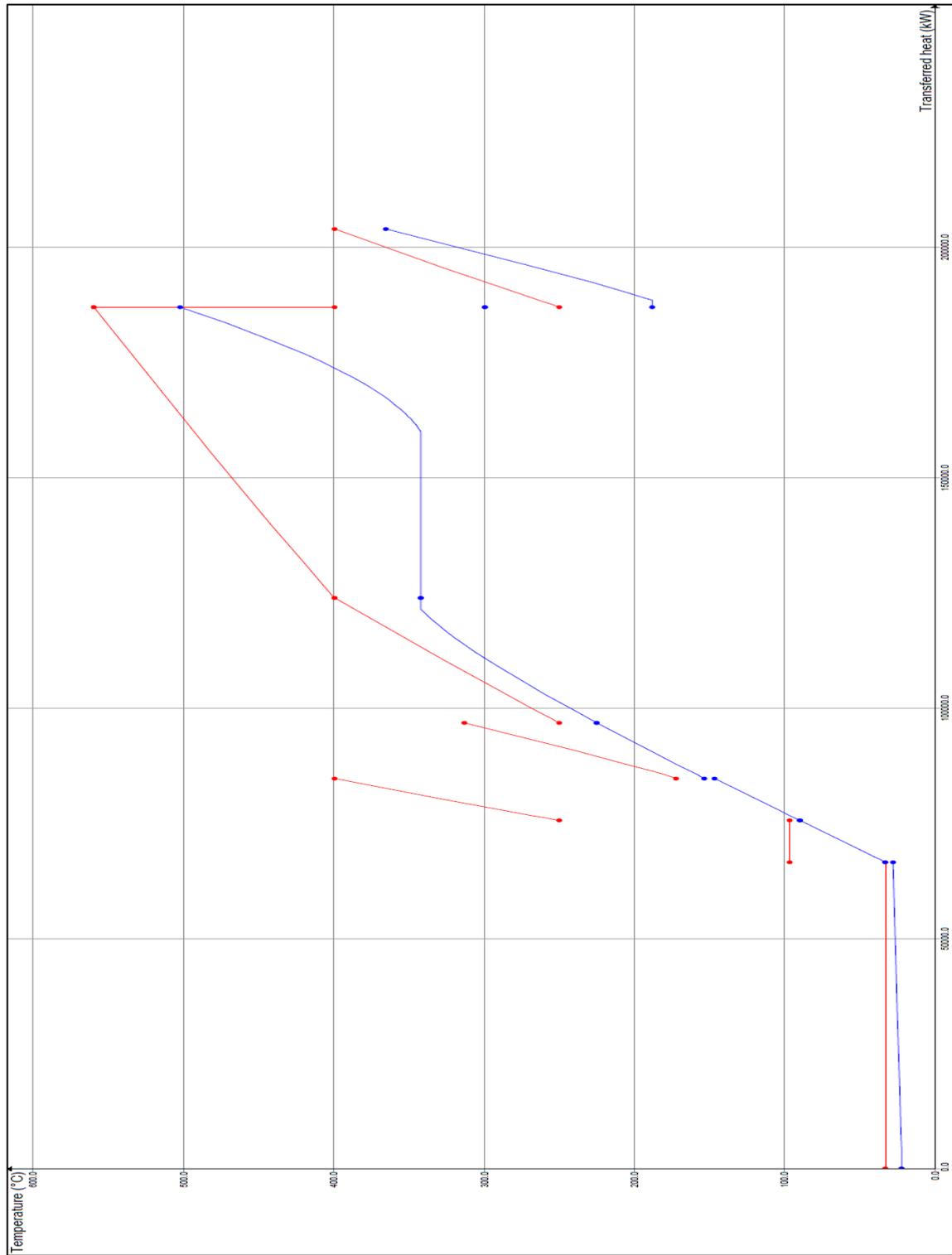
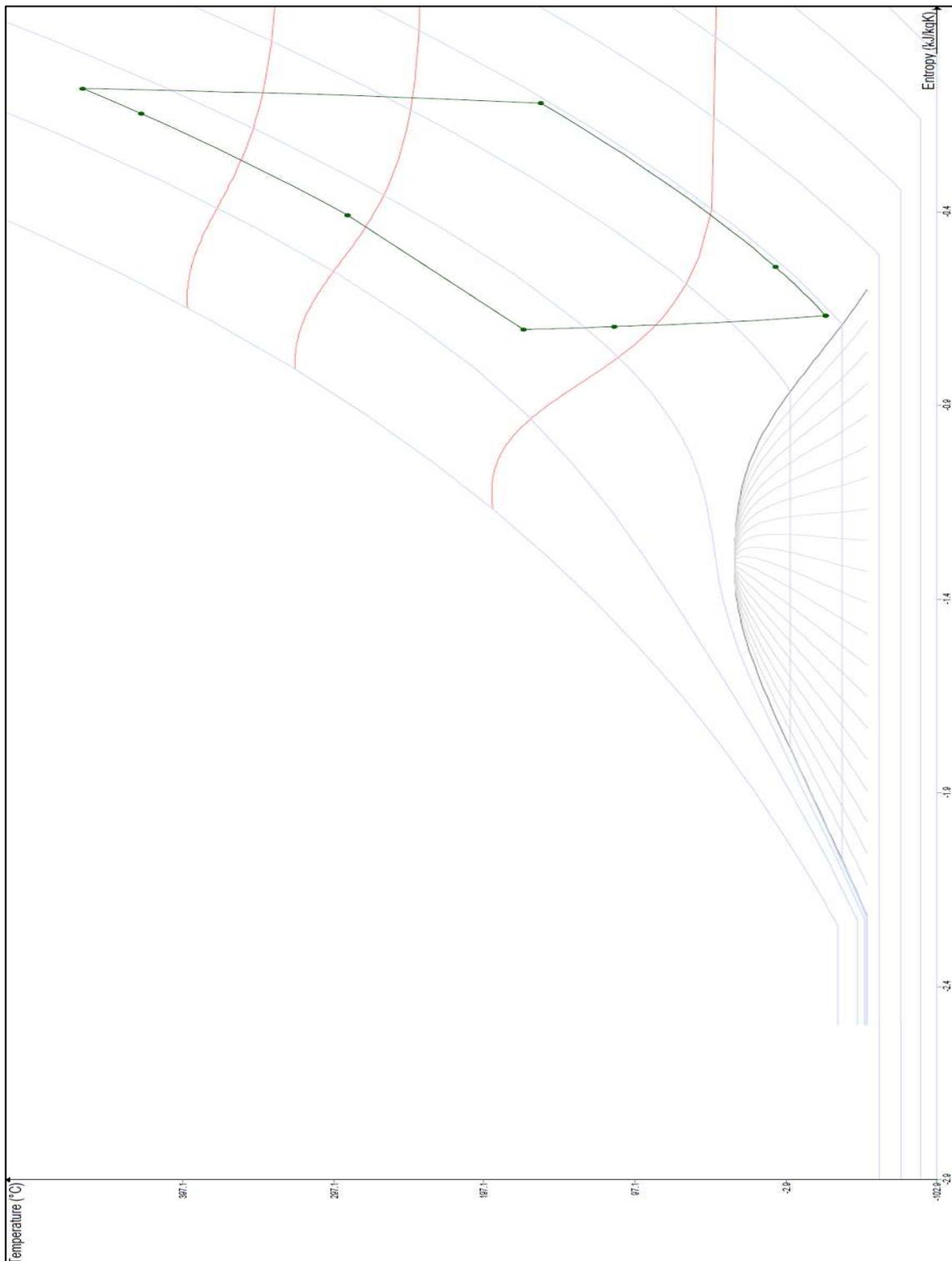
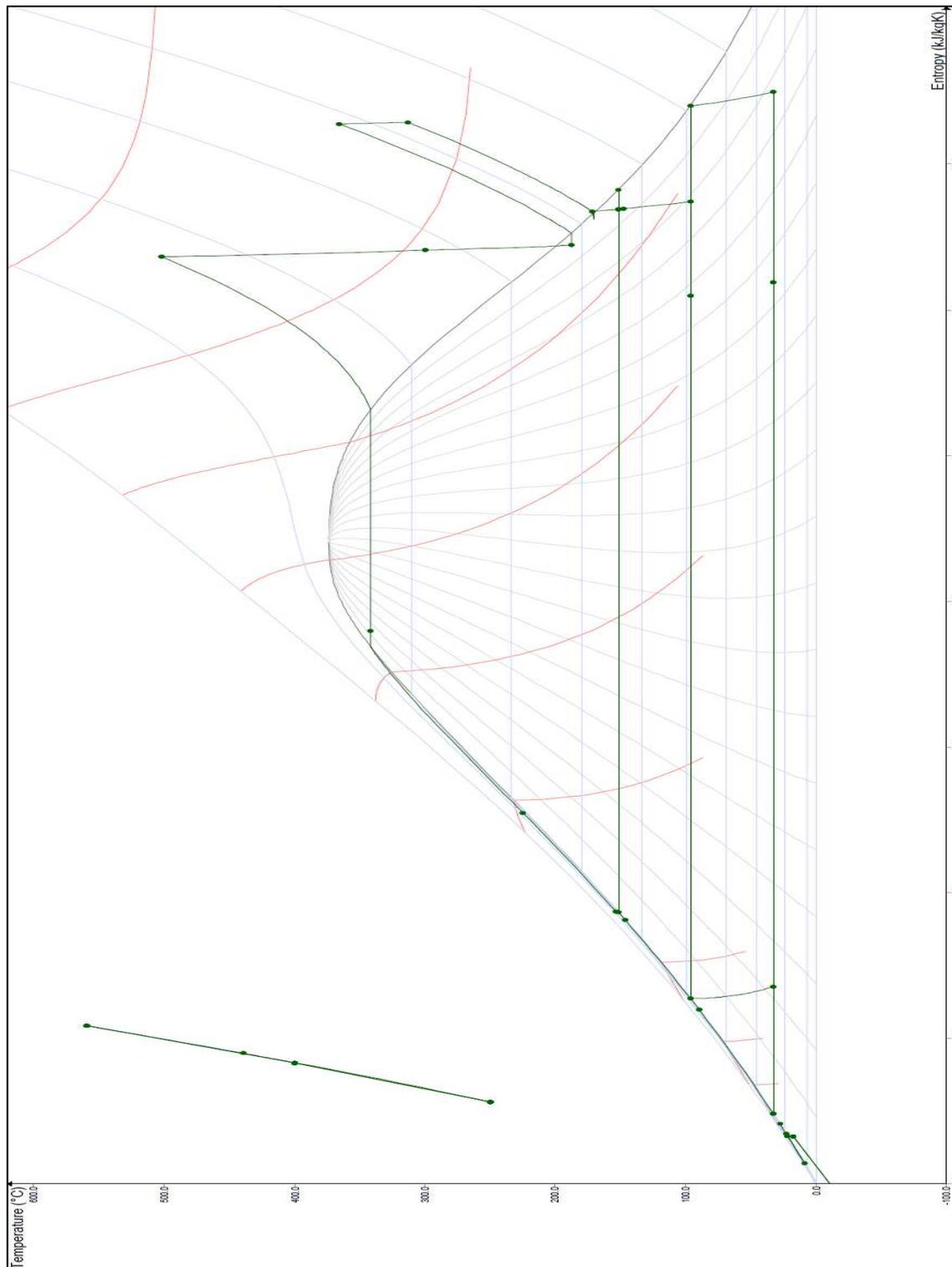


Abbildung 27: q-T-Diagramm des Rankine-Entladevorgangs des Hochtemperatur-CO<sub>2</sub>-Speichers mit Quarzsand



**Abbildung 28: T-s-Diagramm des Ladevorgangs des Hochtemperatur-CO<sub>2</sub>-Speichers mit Quarzsand**

Das in Abbildung 28 dargestellte T-s-Diagramm des CO<sub>2</sub>-Prozesses zeigt einen durchgehend dampfförmigen oder überkritischen Betrieb. Dadurch können sowohl der kalte als auch der heiße Speicher sensibel betrieben und an die erforderlichen Wärmemengen angepasst werden, was den Wirkungsgrad verbessert.



**Abbildung 29: T-s-Diagramm des Rankine-Entladevorgangs des Hochtemperatur-CO<sub>2</sub>-Speichers mit Quarzsand**

Abbildung 29 zeigt das T-s-Diagramm des Dampfkraftprozesses. Enthalten ist die Vielzahl an Wärmetauschern und Turbinen sowie deren Verschaltung. Ein wesentlicher Punkt zur Optimierung des Wirkungsgrades durch Vermeidung von Exergieverlusten bei der externen Beheizung ist der hohe Druck des Dampfes, da mit steigendem Druck die Verdampfungsenthalpie abnimmt. Dadurch sinkt die Wärmemenge, welche für

die Verdampfung erforderlich ist, und die sensible Wärme aus den Speichern kann zu einem großen Anteil für eine Erhitzung des Dampfes verwendet werden. Durch Anpassung des Frischdampf-Drucks kann somit auch Einfluss auf die Effizienz des Speicherprozesses genommen werden.

Eventuell könnte sogar das Überschreiten des kritischen Drucks von Wasser (ca. 220 bar) positive Auswirkungen auf den Wirkungsgrad haben, da kein latenter Phasenübergang stattfinden würde, was für den Betrieb des sensiblen heißen Speichers von Vorteil wäre. Dadurch wäre aber die Wiederbelebung alter Kraftwerks-Standorte in den meisten Fällen nicht möglich.

#### **Option 1.4 – Speicher mit Salzschnmelze (60 % $\text{NaNO}_3$ + 40 % $\text{KNO}_3$ )**

Der Speicherprozess mit Solarsalz als Speichermedium, welcher in Abbildung 30 dargestellt ist, ist prinzipiell gleich aufgebaut wie jener mit Quarzsand. Der größte Unterschied ergibt sich im Dampfkraftprozess durch die Temperaturspreizung im Vorwärmer/Verdampfer. Während beim Modell mit Quarzsand der Sandmassenstrom im Wärmetauscher aufgrund der minimalen Spreizung von 24 K relativ gering ist, kann bei Verwendung einer Salzschnmelze sehr viel Energie in diesem Wärmetauscher übertragen werden. Dadurch entfällt auch die externe Beheizung des zweiten Niederdruck-Speisewasservorwärmers, welcher im Falle von Salz als Speichermedium dampfbeheizt ist.

Durch die geringere Temperaturspreizung können im  $\text{CO}_2$ -Prozess die Endtemperatur des Kohlendioxids und die Leistung in der elektrischen Beheizung reduziert werden, im Dampfkraftprozess steigt aber die Endtemperatur des Dampfes deutlich an. Diese Veränderungen bewirken eine Verbesserung der Leistungszahl (Formel 15) und des Gesamtwirkungsgrades (Formel 17) gegenüber dem Quarzsand-Speicher.

Der Wirkungsgrad des Wärmekraftprozesses  $\eta_{\text{WK}}$  (Formel 16) bleibt mit 44,0 % anstatt 44,2 % nahezu unverändert. Der berechnete Gesamtwirkungsgrad steigt von 46,5 % auf 49,2 %.

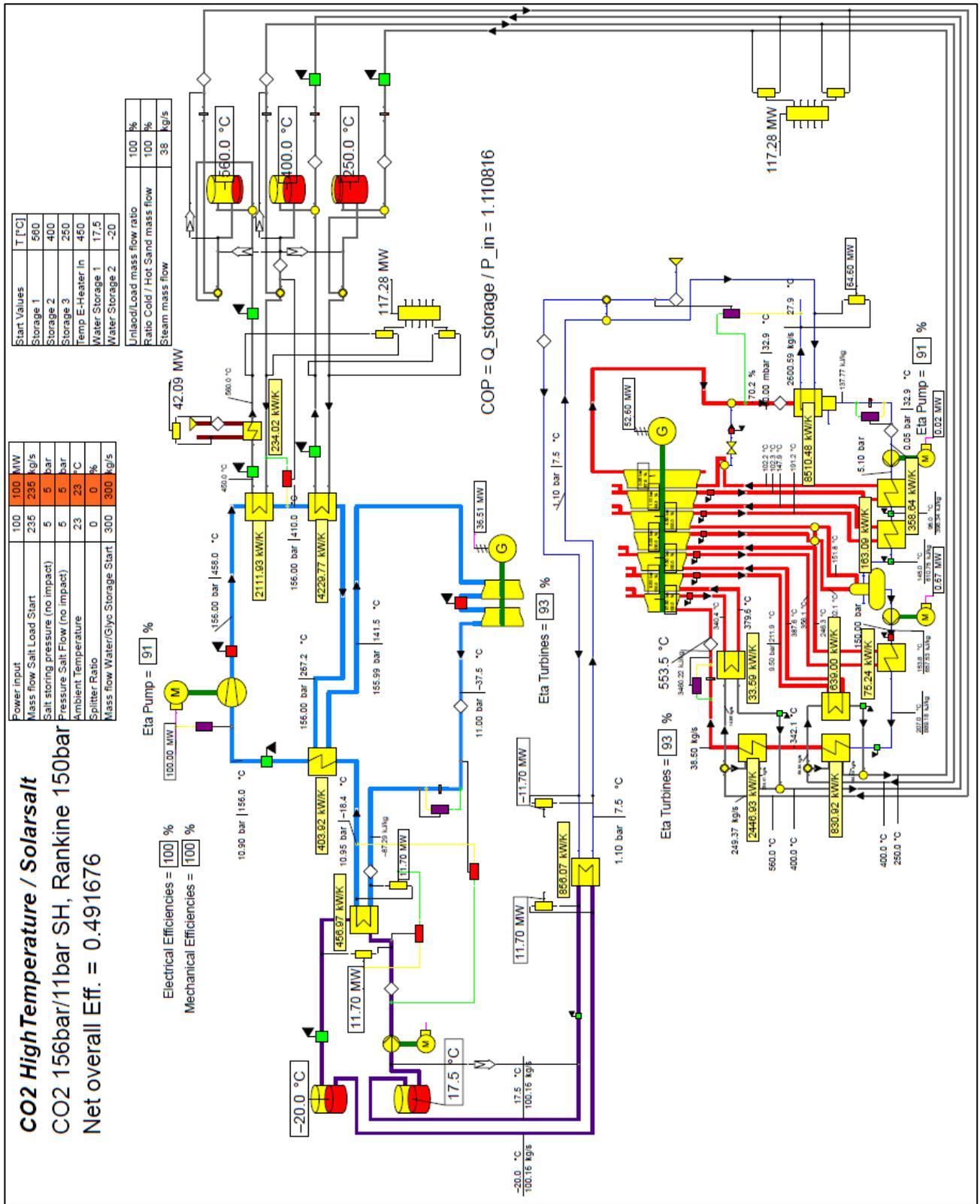


Abbildung 30: Hochtemperatur-CO<sub>2</sub>-Speichermodell mit Solarsalz in Epsilon

$$\text{COP} = \frac{\dot{Q}_{\text{Salzspeicher}}}{P_{\text{Verdichter,Laden}} - P_{\text{Turbine,Laden}} + \dot{Q}_{\text{E-Heizung}}} = \frac{117,3 \text{ MW}}{100 \text{ MW} - 36,5 \text{ MW} + 42,1 \text{ MW}}$$

$$\text{COP} = 1,11$$

**Formel 15: Leistungszahl Hochtemperatur-CO<sub>2</sub>-Speicher mit Solarsalz**

$$\eta_{\text{WK}} = \frac{P_{\text{Turbine,Entladen}} - P_{\text{Pumpen,Entladen}}}{\dot{Q}_{\text{Salzspeicher}}} = \frac{52,6 \text{ MW} - 0,7 \text{ MW}}{117,3 \text{ MW}} = 0,442 = 44,2 \%$$

**Formel 16: Wirkungsgrad Wärmekraftprozess Hochtemperatur-CO<sub>2</sub>-Speicher mit Solarsalz**

$$\eta_{\text{tot}} = \frac{P_{\text{Turbine,Entladen}} - P_{\text{Pumpen,Entladen}}}{P_{\text{Verdichter,Laden}} - P_{\text{Turbine,Laden}} + \dot{Q}_{\text{E-Heizung}}} = \frac{52,6 \text{ MW} - 0,7 \text{ MW}}{100 \text{ MW} - 36,5 \text{ MW} + 42,1 \text{ MW}}$$

$$\eta_{\text{tot}} = 0,492 = 49,2 \%$$

**Formel 17: Gesamtwirkungsgrad Hochtemperatur-CO<sub>2</sub>-Speicher mit Solarsalz**

In Abbildung 31 und Abbildung 32 sind die q-T-Diagramme des Ladeprozesses mit CO<sub>2</sub> und des Entladeprozesses mit Dampfkraftprozess dargestellt.

Die Diagramme weisen auf den ersten Blick keine großen Unterschiede gegenüber denen des Speichers mit Quarzsand (Abbildung 26 und Abbildung 27) auf. Die geringere Spreizung in den Wärmetauschern wirkt sich vor allem beim Entladen mittels Rankine-Dampfkraftprozess aus, wo beim Vorwärmer/Verdampfer die übertragene Wärmemenge höher ist, wodurch im Verdampfer/Überhitzer eine höhere End-Temperatur erreicht werden kann.



Abbildung 31: q-T-Diagramm des Ladevorgangs des Hochtemperatur-CO<sub>2</sub>-Speichers mit Solarsalz

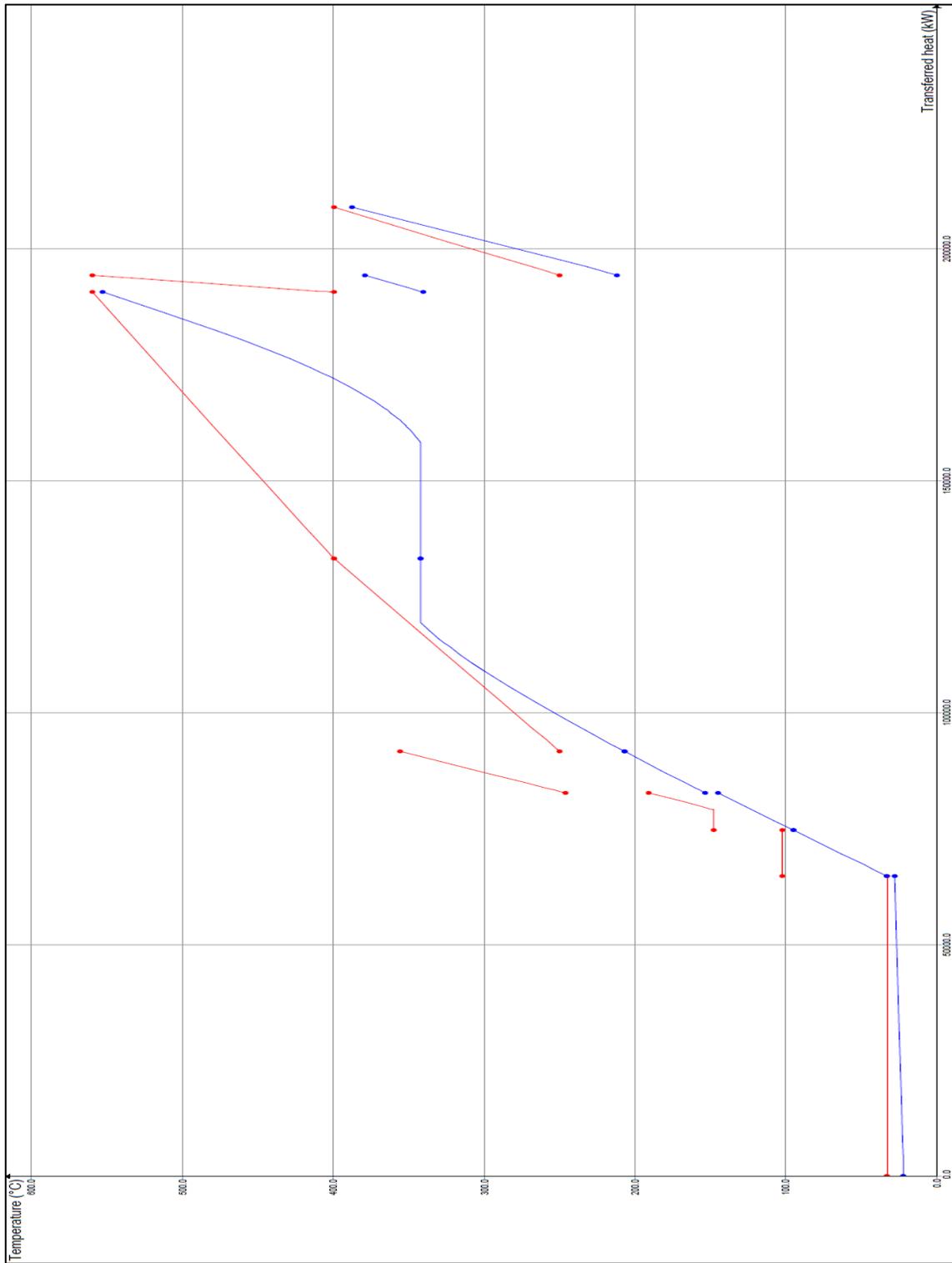


Abbildung 32: q-T-Diagramm des Rankine-Entladevorgangs des Hochtemperatur-CO<sub>2</sub>-Speichers mit Solarsalz

Auch die beiden T-s-Diagramme des Speichers mit Solarsalz in Abbildung 33 und Abbildung 34 weisen keine gravierenden Unterschiede gegenüber denen des Speichers mit Quarzsand (Abbildung 28 und Abbildung 29) auf. Beim CO<sub>2</sub>-Ladeprozess befindet sich der Zustandspunkt am Austritt aus der zweiten Turbine im Zweiphasengebiet bei ca.  $x=95\%$ .



Abbildung 33: T-s-Diagramm des Ladevorgangs des Hochtemperatur-CO<sub>2</sub>-Speichers mit Solarsalz

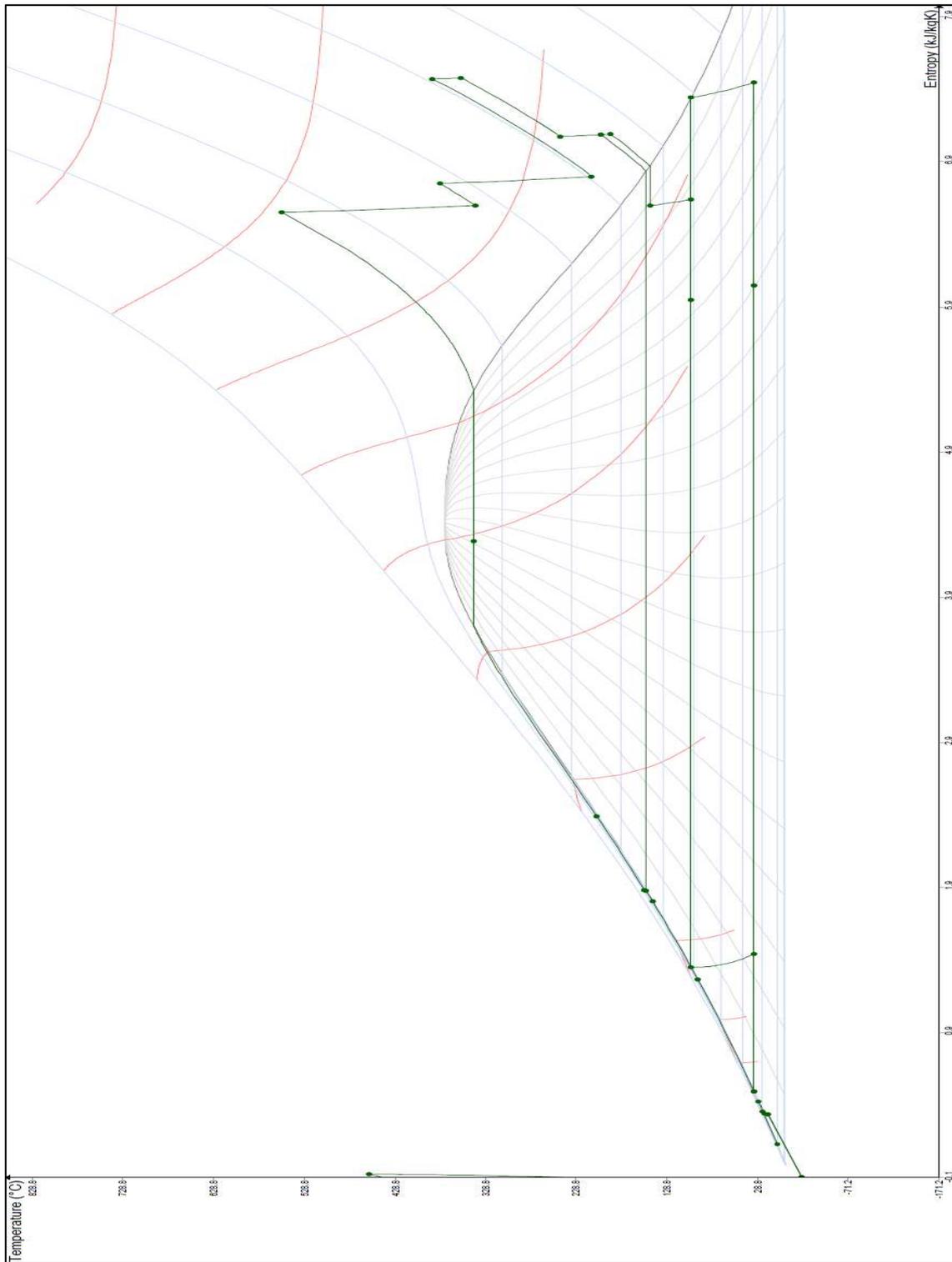


Abbildung 34: T-s-Diagramm des Rankine-Entladevorgangs des Hochtemperatur-CO<sub>2</sub>-Speichers mit Solarsalz

### 3.1.5 Optionen 2.1, 2.2 und 2.3 – Brayton-Batterien

Der Prozess auf Grundlage von Laughlin [8] (siehe 2.2.3) geht von einem Einsatz von Stickstoff oder Argon in einem Wärmepumpen-Wärme-Kraft-Prozess aus, welcher Temperaturen von bis zu 550°C erreichen soll. Dabei soll der Lade- als auch das Entladeprozess mit denselben Gasen arbeiten, ein Einsatz eines Rankine-Dampfkraftprozesses für die Entladung wie bei den CO<sub>2</sub>-Hochtemperatur-Speichern nach Aga et al. [10] ist nicht vorgesehen. Die heißen Speicher wurden als Solarsalz-Speicher mit einer eutektischen Mischung von 50 mol-% NaNO<sub>3</sub> mit 50 mol-% KNO<sub>3</sub> vorgeschlagen, auf der kalten Seite wird als Speichermedium n-Hexan eingesetzt.

Auf dieser Grundlage wurden insgesamt drei unterschiedliche Varianten des vorgeschlagenen Prozesses ausgearbeitet. Die Verwendung von Argon wurde ausgeschlossen, da es im Vergleich zu Stickstoff trotz der Verringerung der Freiheitsgrade auf molekularer Ebene aus technischer Sicht kaum Vorteile bietet, aber deutlich höhere Kosten verursachen würde. Damit wurde eine Basisvariante (Option 2.1) entworfen, von welcher dann die beiden anderen Varianten abgeleitet wurden.

#### **Option 2.1 – Stickstoff-Kreisprozess mit Solarsalz-Speicher**

Die Basisvariante weist die größten Gemeinsamkeiten mit dem Prozess aus Laughlin [8] auf. Als Arbeitsfluid dient Stickstoff und die verwendeten Speichermedien sind ebenfalls ident zum Ausgangs-Prozess. Tabelle 14 zeigt die eingesetzten Modell-Einstellungen für Option 2.1. Die beiden größten Abweichungen zum Ausgangs-Prozess nach Laughlin [8] sind einerseits die Temperaturen im heißen Speicher mit Solarsalz, welches eine untere Einsatztemperatur von 250°C aufweist, und andererseits die Verwendung von ähnlichen minimalen Temperaturspreizungen wie für die Kohlendioxid-Prozesse. Außerdem erfolgt der Ausgleich der Speicher-Energien nicht wie von Laughlin [8] vorgeschlagen am kalten Speicher, sondern angelehnt an die Regelung der CO<sub>2</sub>-Prozesse nach Wright et al. [5] (Abschnitt 2.2.4) in einem im Entladeprozess vorgeschalteten Wärmetauscher mit Umgebungsluft, um die für den Wärmeübergang erforderliche Temperaturdifferenz sicherzustellen.

Tabelle 14 führt die gewählten Modell-Einstellungen für den Speicherprozess mit Stickstoff und Solarsalz (60 % NaNO<sub>3</sub> + 40 % KNO<sub>3</sub>).

**Tabelle 14: Modell-Einstellungen Brayton-Batterie Option 2.1 mit Stickstoff und Solarsalz**

Min. WT-Spreizung N <sub>2</sub> – Solarsalz	10 K
Min. WT-Spreizung N <sub>2</sub> – n-Hexan	5 K
Min. WT-Spreizung N <sub>2</sub> – N <sub>2</sub>	10 K
Umgebungstemperatur	27°C
Speichertemperaturen Solarsalz	250°C / 560°C
Speichertemperaturen n-Hexan	-93°C / 27°C

Die vorgegebenen Drücke im Prozess orientieren sich an den von Laughlin [8] vorgeschlagenen. Im Lade-Zyklus sind sie ident, für den Entladezyklus wurden kleine Anpassungen im oberen Druck gemacht, um eine Rekuperation und somit eine Wirkungsgradverbesserung zu ermöglichen. Die entsprechenden Daten sind in Tabelle 15 angegeben.

**Tabelle 15: Drücke und Temperaturen in den Kreisprozessen der Brayton-Batterie Option 2.1 mit Stickstoff und Solarsalz**

Vorgegebene Drücke Ladezyklus	10 bar	65,2 bar
Temperaturen Ladezyklus	-98°C	575°C
Vorgegebene Drücke Entladezyklus	10 bar	60 bar
Temperaturen Entladezyklus	-29°C	552°C

In beiden Teilprozessen werden Rekuperatoren eingesetzt, um die erreichbaren Endtemperaturen zu erhöhen und so zum einen im Speicherprozess die Speichertemperatur überhaupt erreichen zu können und zum anderen im Ausspeicherprozess die Stickstoff-Temperatur möglichst nah an die Speichertemperatur zu bringen, um die Exergieverluste zu minimieren.

Der Massenstrom des kalten Speichers wird geregelt, sodass er die untere Temperatur des N<sub>2</sub>-Prozesses an die untere Temperatur des kalten Speichers anpasst. Da durch diese Regelung ein Eingangsstrom in den Wärmetauscher vom anderen Eingangsstrom abhängig gemacht wird, ergeben sich wegen der Rückkopplung hohe Simulationszeiten, das Modell wird aber deutlich stabiler. Außerdem ergibt sich durch diese Regelung die ungünstige Temperaturspreizung in den Wärmetauschern des kalten Speichers (siehe Abbildung 36).

Beim heißen Speicher wird die Enthalpie vor dem Verdichter mittels Regler angepasst, sodass die Temperatur nach dem Verdichter bis auf eine vorgegebene Differenz der des heißen Speichers entspricht. Der Solarsalzmassenstrom wird durch die Temperaturdifferenz am kalten Ende des Wärmetauschers geregelt.

Abbildung 35 zeigt das Epsilon-Modell des Speichers mit den beschriebenen Einstellungen. Links oben ist das kalte n-Hexan-Reservoir dargestellt, der heiße Speicher mit Solarsalz befindet sich rechts oben. Die Speicher sind wiederum mit beiden Teilprozessen verbunden und arbeiten für beide mit denselben Temperaturen und Massenströmen, wodurch sie automatisch ausgeglichen sind. Überschüssige thermische Energie aus dem Entlade-Vorgang wird mit dem Luft-N<sub>2</sub>-Wärmetauscher aus dem Prozess abgeführt, wobei der Luftmassenstrom konstant ist und die Luftaustrittstemperatur entsprechend der anfallenden Wärme angepasst wird.

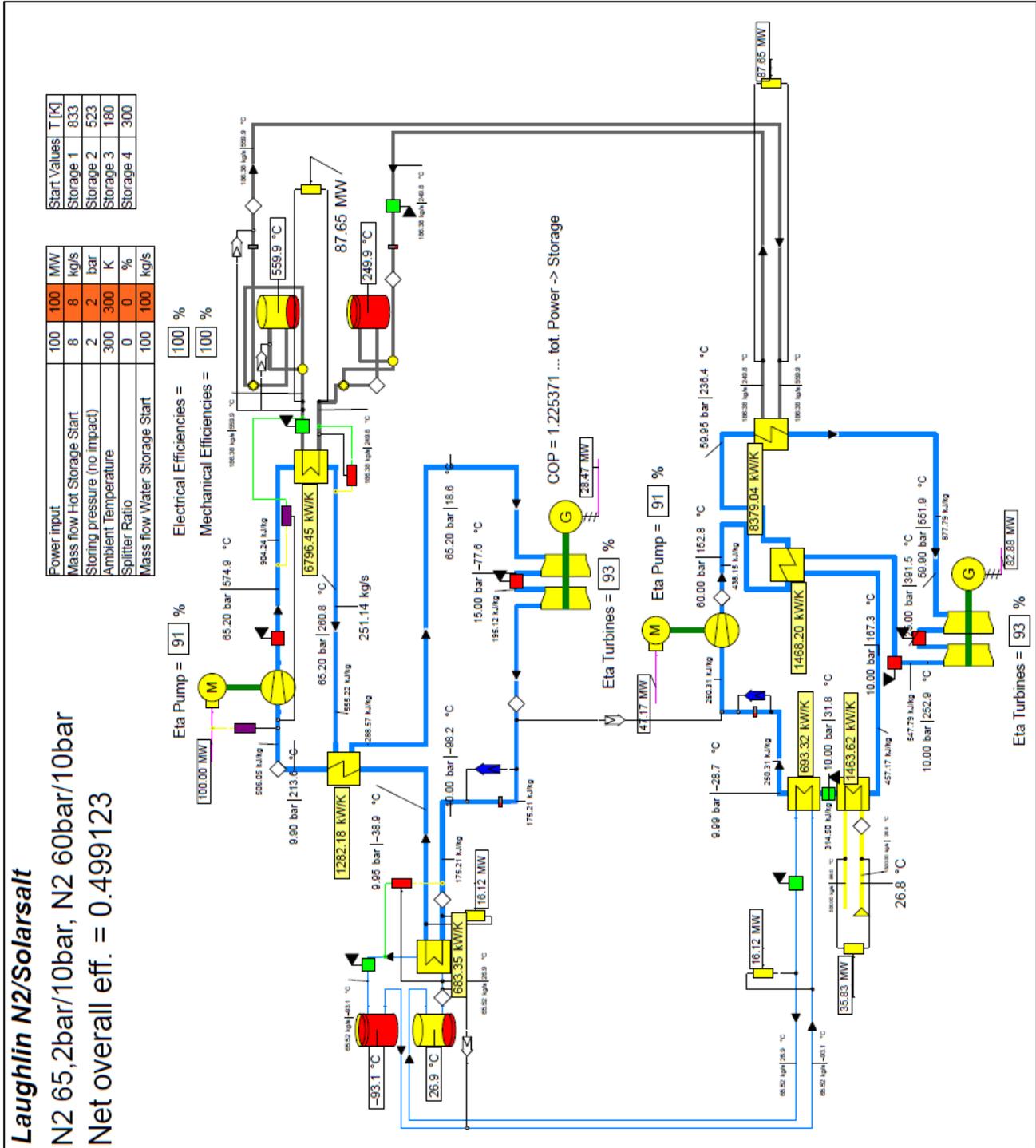


Abbildung 35: Brayton-Batterie-Speichersmodell mit Stickstoff und Solarsalz in Epsilon

**Tabelle 16: k\*A-Werte der Wärmetauscher im Brayton-Batterie-Speichermodell mit Stickstoff und Solarsalz**

<b>Ladezyklus</b>	
Hexan-N <sub>2</sub> -Wärmetauscher	683 kW/K
N <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> -Wärmetauscher	1282 kW/K
N <sub>2</sub> -Salz-Wärmetauscher (250-560°C)	6796 kW/K
<b>Entladezyklus</b>	
N <sub>2</sub> -Hexan-Wärmetauscher	693 kW/K
N <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> -Wärmetauscher	1468 kW/K
Salz-N <sub>2</sub> -Wärmetauscher (250-560°C)	8379 kW/K
N <sub>2</sub> -Luft-Wärmetauscher	1464 kW/K

In Tabelle 16 sind die k\*A-Werte der Wärmetauscher, welche auch im Fließschema (Abbildung 35) neben den Wärmetauschern in Gelb angezeigt werden, aufgelistet.

Aus den resultierenden Leistungen im heißen Speicher und den Turbomaschinen können Leistungszahl COP (Formel 18), Wirkungsgrad des Wärmekraftprozesses  $\eta_{WK}$  (Formel 19) sowie der Gesamtwirkungsgrad (Formel 20) berechnet werden.

$$COP = \frac{\dot{Q}_{\text{Salzspeicher}}}{P_{\text{Verdichter,Laden}} - P_{\text{Turbine,Laden}}} = \frac{87,7 \text{ MW}}{100 \text{ MW} - 28,5 \text{ MW}} = 1,23$$

**Formel 18: Leistungszahl Brayton-Batterie mit Stickstoff und Solarsalz**

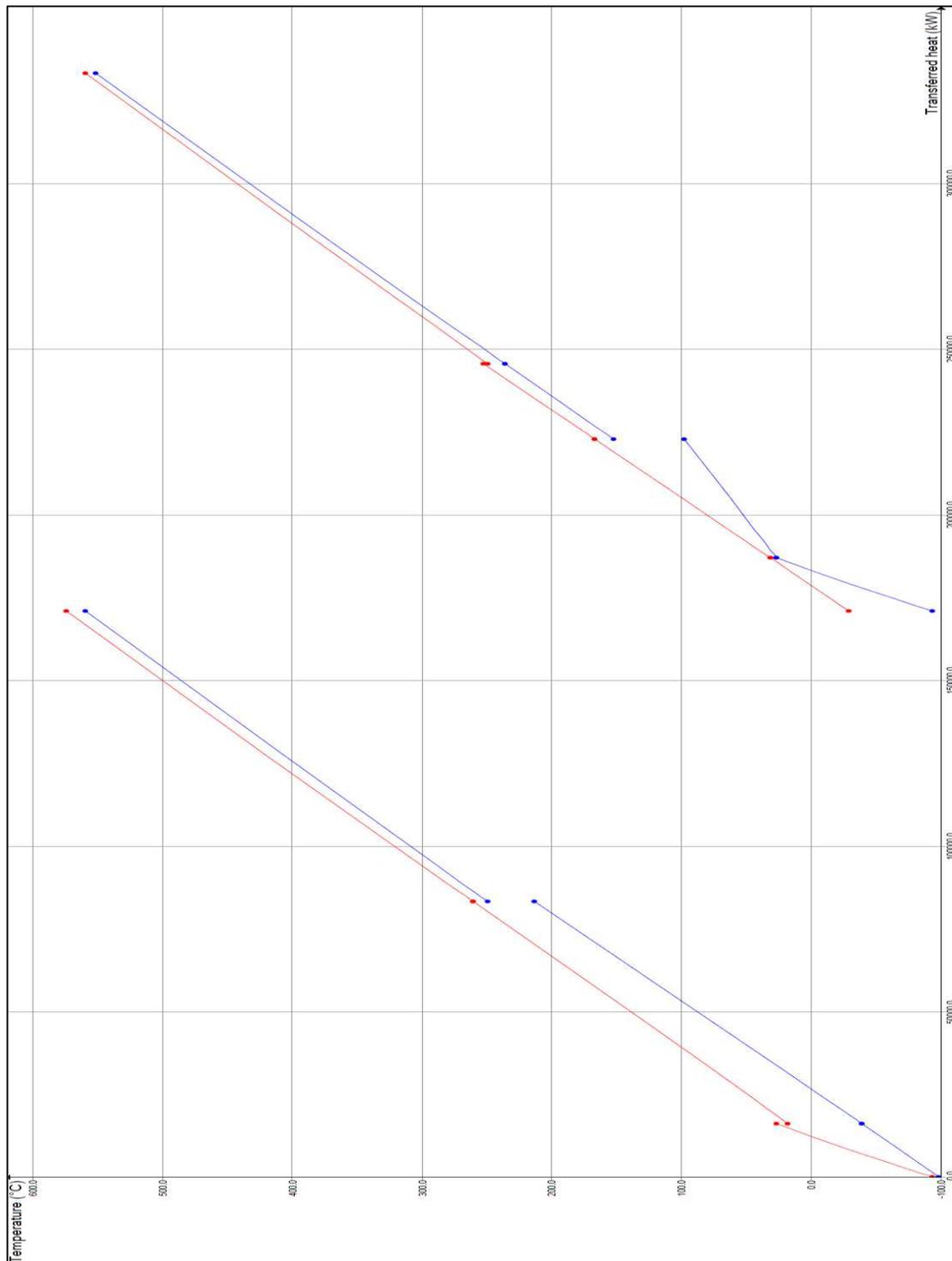
$$\eta_{WK} = \frac{P_{\text{Turbine,Entladen}} - P_{\text{Pumpen,Entladen}}}{\dot{Q}_{\text{Salzspeicher}}} = \frac{82,9 \text{ MW} - 47,2 \text{ MW}}{87,7 \text{ MW}} = 0,407 = 40,7\%$$

**Formel 19: Wirkungsgrad Wärmekraftprozess Brayton-Batterie mit Stickstoff und Solarsalz**

$$\eta_{\text{tot}} = \frac{P_{\text{Turbine,Entladen}} - P_{\text{Pumpen,Entladen}}}{P_{\text{Verdichter,Laden}} - P_{\text{Turbine,Laden}}} = \frac{82,9 \text{ MW} - 47,2 \text{ MW}}{100 \text{ MW} - 28,5 \text{ MW}} = 0,499 = 49,9\%$$

**Formel 20: Gesamtwirkungsgrad Brayton-Batterie mit Stickstoff und Solarsalz**

Das in Abbildung 36 dargestellte q-T-Diagramm zeigt links den Lade- und rechts den Entlade-Zyklus und weist sowohl bei den Rekuperatoren als auch bei den Wärmetauschern der heißen Speicher (in beiden Zyklen jeweils die beiden rechten Wärmetauscher) äußerst gut aufeinander abgestimmte Kurven auf.



**Abbildung 36: q-T-Diagramm der Brayton-Batterie mit Stickstoff und Solarsalz**

Die Wärmetauscher des kalten Speichers bei beiden Prozessen weist eine größere Spreizung auf, welche sich durch die stabilisierende Regelung des n-Hexan-Massenstroms ergibt. Durch weitere Anpassungen in diesem Bereich durch manuelle Variation des n-Hexan Massenstroms wäre wahrscheinlich noch eine weitere Verbesserung des Gesamtwirkungsgrades möglich.

Das in Abbildung 37 angeführte T-s-Diagramm der Grundvariante der Brayton-Batterie zeigt einen Betrieb des Prozesses, bei dem der Stickstoff in einem klar dampfförmigen Zustand vorliegt. Somit ergeben sich keine Bedenken hinsichtlich des Dampfgehaltes in Turbomaschinen.

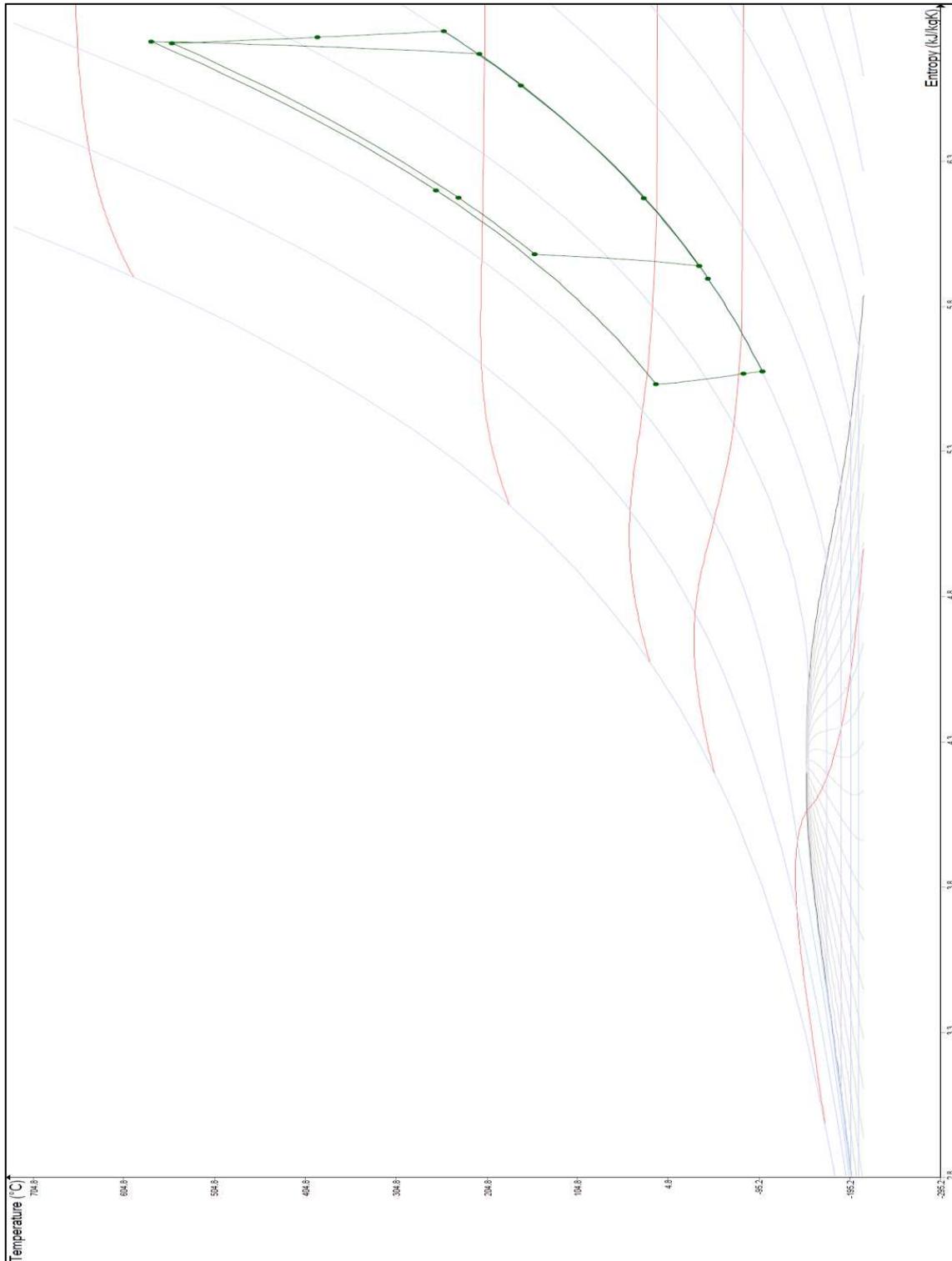


Abbildung 37: T-s-Diagramm der Brayton-Batterie mit Stickstoff und Solarsalz

### Option 2.2 – Stickstoff-Kreisprozess mit Quarzsand-Speicher

Die erste Abänderung der Grundvariante war die Änderung des Speichermediums von Solarsalz zu Quarzsand. Aufgrund der dafür minimal erforderlichen Temperaturspreizungen in den Stickstoff-Sand-Wärmetauschern wurden Einbußen hinsichtlich des Wirkungsgrades erwartet. Die Modell-Einstellungen sind in Tabelle 17 angeführt.

**Tabelle 17: Modell-Einstellungen Brayton-Batterie Option 2.2 mit Stickstoff und Quarzsand**

Min. WT-Spreizung N <sub>2</sub> – Solarsalz	25 K
Min. WT-Spreizung N <sub>2</sub> – n-Hexan	5 K
Min. WT-Spreizung N <sub>2</sub> – N <sub>2</sub>	10 K
Umgebungstemperatur	27°C
Speichertemperaturen Solarsalz	250°C / 560°C
Speichertemperaturen n-Hexan	-93°C / 27°C

Die aus den geänderten Prozessbedingungen resultierenden maximalen Temperaturen in den Teilprozessen sind in Tabelle 18 aufgelistet.

**Tabelle 18: Drücke und Temperaturen in den Kreisprozessen der Brayton-Batterie mit Stickstoff und Quarzsand**

Vorgegebene Drücke Ladezyklus	10 bar	65,2 bar
Temperaturen Ladezyklus	-98°C	587°C
Vorgegebene Drücke Entladezyklus	10 bar	60 bar
Temperaturen Entladezyklus	-21°C	535°C

Der übrige Modell-Aufbau (siehe Abbildung 38) ist gegenüber Option 2.1 unverändert, die unterschiedlichen Temperaturspreizungen sind bei den Wärmetauschern berücksichtigt.

Durch die größeren Temperaturspreizungen wird zum einen eine höhere N<sub>2</sub>-Temperatur beim Ladeprozess (oben) benötigt, weshalb auch die Temperatur am Kompressoreingang angehoben werden muss. Durch Erhöhung der Kompressoreingangstemperatur reduziert der Regler bei gleichbleibender Kompressorleistung den Stickstoff-Massenstrom, wodurch weniger Leistung auf die heißen Speicher übertragen werden kann. Zum anderen ist die im Rekuperator übertragene Wärmemenge im Entladeprozess (unten) geringer, da die Eintrittstemperatur in den N<sub>2</sub>-Sand-Wärmetauscher geringer sein muss. Deshalb ergibt sich eine höhere heiße Austrittstemperatur aus dem Rekuperator und es muss eine größere Leistung über den Luft-Wärmetauscher abgeführt werden, um die Eintrittstemperatur in den Hexan-N<sub>2</sub>-Wärmetauscher zu gewährleisten. Aus diesen Gründen sinkt die Leistungszahl COP (Formel 21), der Wirkungsgrad des Wärmekraftprozesses (Formel 22) sowie der Wirkungsgrad (Formel 23) bei der Verwendung von Quarzsand als Speichermedium im Vergleich zu Solarsalz deutlich ab.

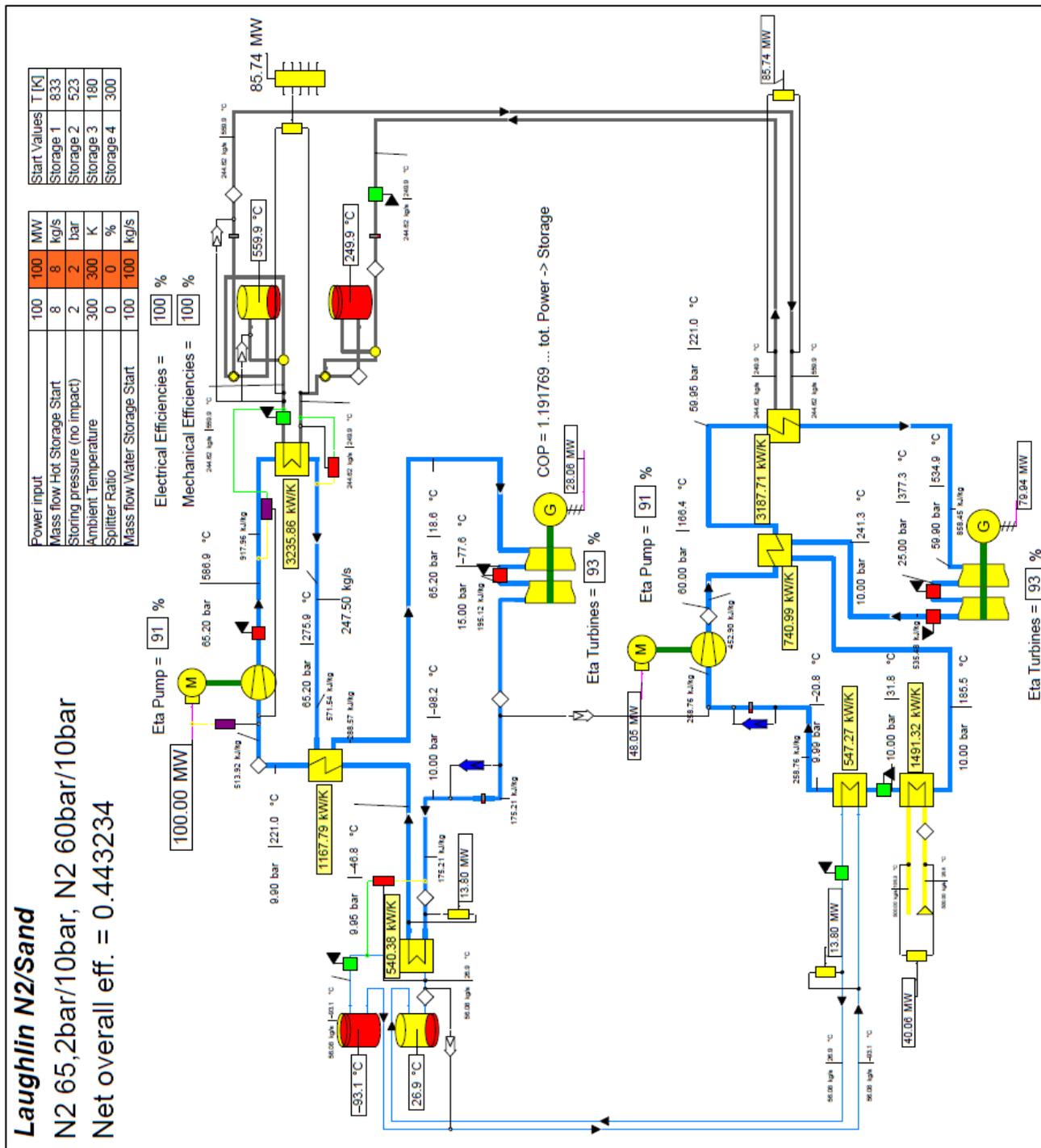


Abbildung 38: Brayton-Batterie-Speichermodell mit Stickstoff und Quarzsand in Epsilon

**Tabelle 19: k\*A-Werte der Wärmetauscher im Brayton-Batterie-Speichermodell mit Stickstoff und Quarzsand**

<b>Ladezyklus</b>	
Hexan-N <sub>2</sub> -Wärmetauscher	540 kW/K
N <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> -Wärmetauscher	1168 kW/K
N <sub>2</sub> -Sand-Wärmetauscher (250-560°C)	3236 kW/K
<b>Entladezyklus</b>	
N <sub>2</sub> -Hexan-Wärmetauscher	547 kW/K
N <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> -Wärmetauscher	741 kW/K
Sand-N <sub>2</sub> -Wärmetauscher (250-560°C)	3188 kW/K
N <sub>2</sub> -Luft-Wärmetauscher	1491 kW/K

In Tabelle 19 sind die k\*A-Werte der Wärmetauscher, welche auch im Fließschema (Abbildung 38) neben den Wärmetauschern in Gelb angezeigt werden, aufgelistet.

$$\text{COP} = \frac{\dot{Q}_{\text{Sandspeicher}}}{P_{\text{Verdichter,Laden}} - P_{\text{Turbine,Laden}}} = \frac{85,7 \text{ MW}}{100 \text{ MW} - 28,1 \text{ MW}} = 1,19$$

**Formel 21: Leistungszahl Brayton-Batterie mit Stickstoff und Quarzsand**

$$\eta_{\text{WK}} = \frac{P_{\text{Turbine,Entladen}} - P_{\text{Pumpen,Entladen}}}{\dot{Q}_{\text{Sandspeicher}}} = \frac{80 \text{ MW} - 48,1 \text{ MW}}{85,7 \text{ MW}} = 0,372 = 37,2\%$$

**Formel 22: Wirkungsgrad Wärmekraftprozess Brayton-Batterie mit Stickstoff und Quarzsand**

$$\eta_{\text{tot}} = \frac{P_{\text{Turbine,Entladen}} - P_{\text{Pumpen,Entladen}}}{P_{\text{Verdichter,Laden}} - P_{\text{Turbine,Laden}}} = \frac{80 \text{ MW} - 48,1 \text{ MW}}{100 \text{ MW} - 28,1 \text{ MW}} = 0,443 = 44,3\%$$

**Formel 23: Gesamtwirkungsgrad Brayton-Batterie mit Stickstoff und Quarzsand**

Das q-T-Diagramm in Abbildung 39 zeigt im Ladezyklus links bzw. Entladezyklus rechts die größere Temperatur-Spreizung von 25 K in den beiden N<sub>2</sub>-Quarzsand-Wärmetauschern verglichen mit Solarsalz. Die übertragene Wärmemenge q im Rekuperator des Entladevorgangs ist mit 14,6 MW deutlich geringer als in Option 2.1 (22,8 MW). Der Luft-N<sub>2</sub>-Wärmetauscher muss dementsprechend ca. 5 MW mehr abführen, wodurch der Wirkungsgrad sinkt.

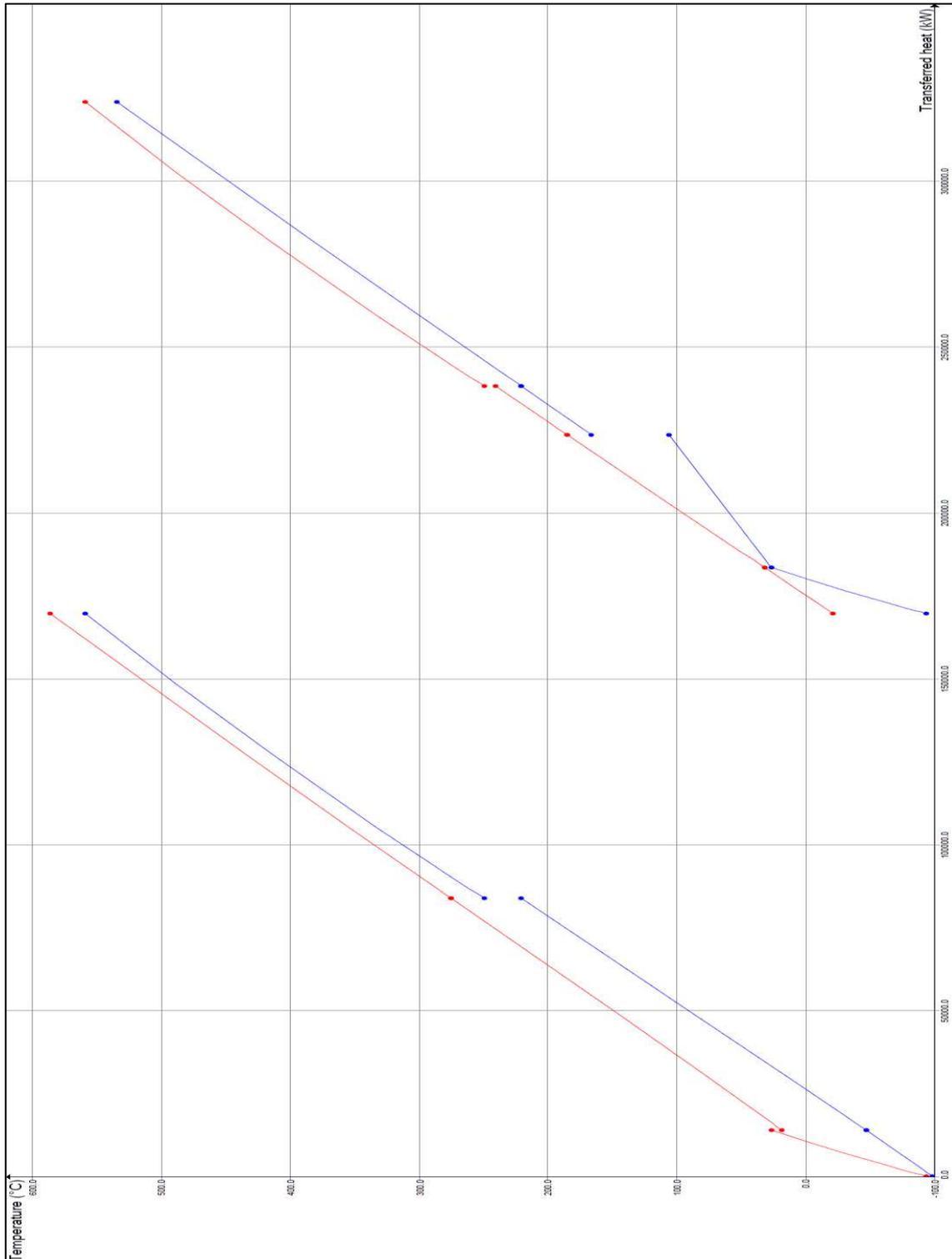


Abbildung 39: q-T-Diagramm der Brayton-Batterie mit Stickstoff und Quarzsand

Das in Abbildung 40 gezeigte T-s-Diagramm zeigt die Unterschiede im Prozess auch, da durch die Temperatur-Spreizung die End-Temperatur des Ladevorgangs deutlich höher und die des Entladevorgangs geringer ist als bei Option 2.1 (Abbildung 37).

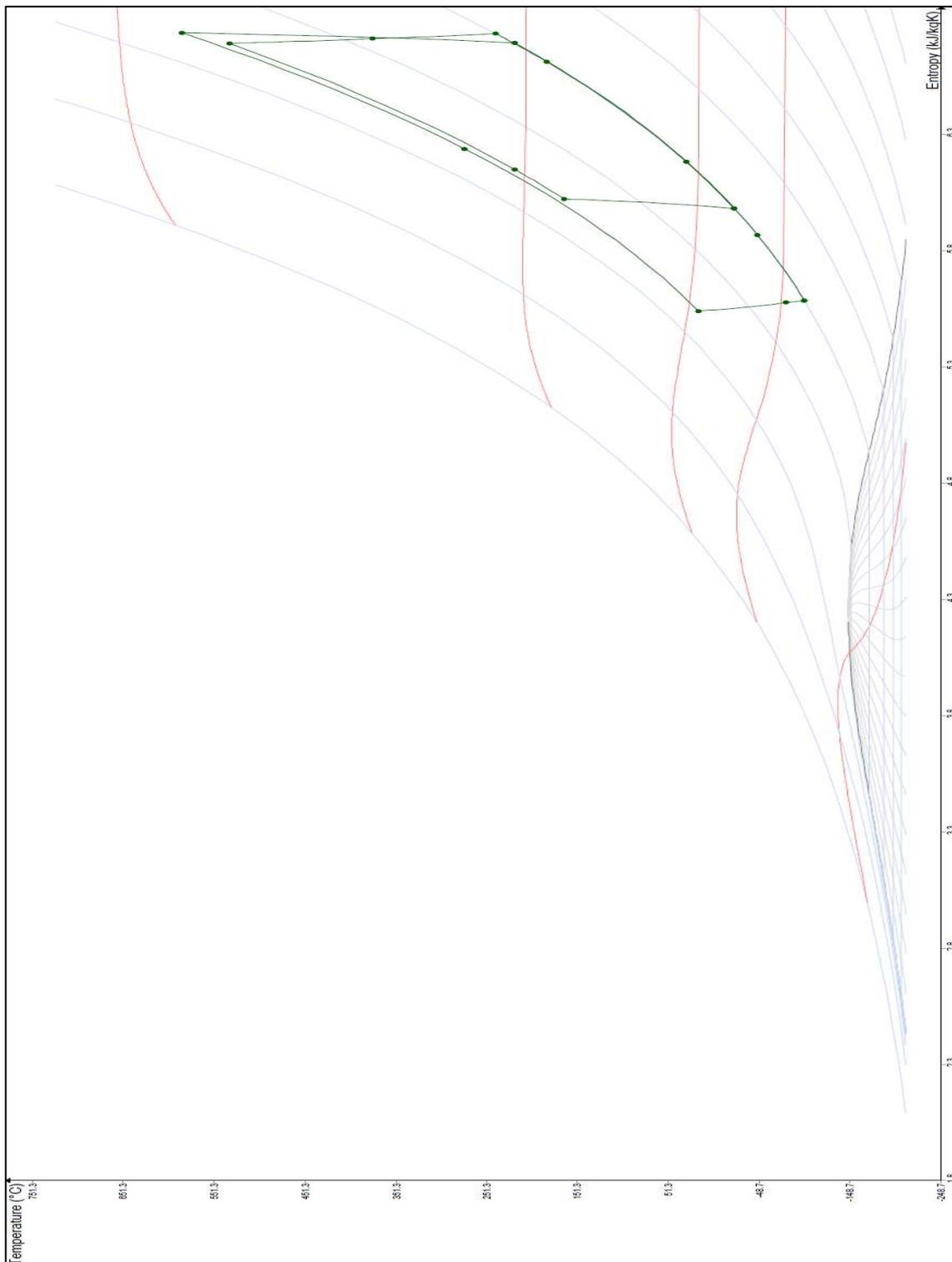


Abbildung 40: T-s-Diagramm der Brayton-Batterie mit Stickstoff und Quarzsand

Aufgrund der zugrundeliegenden Daten kann eine deutlich schlechtere Performance des Gesamtsystems von -5,6 % Wirkungsgrad bei Verwendung von Quarzsand als heißes Speichermedium festgestellt werden. Die Auswirkungen der Wahl des heißen Speichermediums sind demnach über den gesamten Prozess betrachtet im Fall von Stickstoff als Arbeitsfluid deutlich größer als bei Kohlendioxid (Optionen 1.3 und 1.4), wo der Wirkungsgrad bei Einsatz von Quarzsand um 2,7 % geringer ausfällt. Angemerkt sei hier noch die bessere Leistungszahl des Kreisprozesses mit Stickstoff von 1,23 (Solarsalz) bzw. 1,19 (Quarzsand) gegenüber des Prozesses mit Kohlendioxid von 1,11 (Solarsalz) bzw. 1,10 (Quarzsand). Dieser Unterschied ergibt sich aus der Begrenzung der Verdichteraustrittstemperatur bei CO<sub>2</sub> und weiterem Aufheizen mittels elektrischer Heizung, welche mit COP = 1 in die Berechnung eingeht.

Es kann in einer ersten Abschätzung davon ausgegangen werden, dass bei Verwendung eines Rankine-Dampfkraftprozesses für den Entlade-Prozess beim Stickstoff-Modell, was aufgrund der identen Speichertemperaturen der heißen Speicher denkbar ist, eine weitere Verbesserung des Wirkungsgrades möglich wäre. Mit dem kalten Speicher könnte dann auch die Temperatur im Kondensator weiter bis zu einem Minimum von 10°C reduziert werden. Die überschüssige Kälte müsste dann zum Beispiel mittels Luftkühlern entfernt werden, um einen Ausgleich der kalten Reservoirs zu erreichen.

### Option 2.3 – Luft-Kreisprozess mit Solarsalz-Speicher

Für die zweite Abänderung der Grundvariante wurde vom Arbeitsfluid Stickstoff zu trockener Luft gewechselt. Durch diese Anpassung sollte verglichen werden, ob mit herkömmlicher Gasturbinen-Technologie ein ähnliches Ergebnis erzielt werden kann wie bei der Verwendung von Stickstoff-Turbomaschinen. Bei den Modell-Einstellungen, welche in Tabelle 20 dargestellt sind, gab es verglichen mit Option 2.1 keine Änderungen.

**Tabelle 20: Modell-Einstellungen Brayton-Batterie Option 2.3 mit Luft und Solarsalz**

Min. WT-Spreizung Luft – Solarsalz	10 K
Min. WT-Spreizung Luft – n-Hexan	5 K
Min. WT-Spreizung Luft – Luft	10 K
Umgebungstemperatur	27°C
Speichertemperaturen Solarsalz	250°C / 560°C
Speichertemperaturen n-Hexan	-93°C / 27°C

Aus den vorgegebenen Drücken, welche ident zu Option 2.1 sind, ergeben sich geänderte Temperaturen in den Prozessen, welche in Tabelle 21 dokumentiert sind.

**Tabelle 21: Drücke und Temperaturen in den Kreisprozessen der Brayton-Batterie Option 2.3 mit Luft und Solarsalz**

Vorgegebene Drücke Ladezyklus	10 bar	65,2 bar
Temperaturen Ladezyklus	-98°C	570°C
Vorgegebene Drücke Entladezyklus	10 bar	60 bar
Temperaturen Entladezyklus	-28°C	236°C

Das Epsilon-Modell von Option 2.3 ist in Abbildung 41 dargestellt, wobei es im Aufbau ident zum Grund-Prozess Option 2.1 (Abbildung 35) ist.

Aus den Leistungen an den Turbomaschinen und dem heißen Speicher kann in weiterer Folge die Leistungszahl (Formel 24), der Wirkungsgrad des Wärmekraftprozesses (Formel 25) sowie der Gesamtwirkungsgrad (Formel 26) berechnet werden.

$$\text{COP} = \frac{\dot{Q}_{\text{Salzspeicher}}}{P_{\text{Verdichter,Laden}} - P_{\text{Turbine,Laden}}} = \frac{87,6 \text{ MW}}{100 \text{ MW} - 28,5 \text{ MW}} = 1,22$$

**Formel 24: Leistungszahl Brayton-Batterie mit Luft und Solarsalz**

$$\eta_{\text{WK}} = \frac{P_{\text{Turbine,Entladen}} - P_{\text{Pumpen,Entladen}}}{\dot{Q}_{\text{Salzspeicher}}} = \frac{82,8 \text{ MW} - 47,3 \text{ MW}}{87,6 \text{ MW}} = 0,405 = 40,5 \%$$

**Formel 25: Wirkungsgrad Wärmekraftprozess Brayton-Batterie mit Luft und Solarsalz**

$$\eta_{\text{tot}} = \frac{P_{\text{Turbine,Entladen}} - P_{\text{Pumpen,Entladen}}}{P_{\text{Verdichter,Laden}} - P_{\text{Turbine,Laden}}} = \frac{82,8 \text{ MW} - 47,3 \text{ MW}}{100 \text{ MW} - 28,5 \text{ MW}} = 0,496 = 49,6 \%$$

**Formel 26: Gesamtwirkungsgrad Brayton-Batterie mit Luft und Solarsalz**

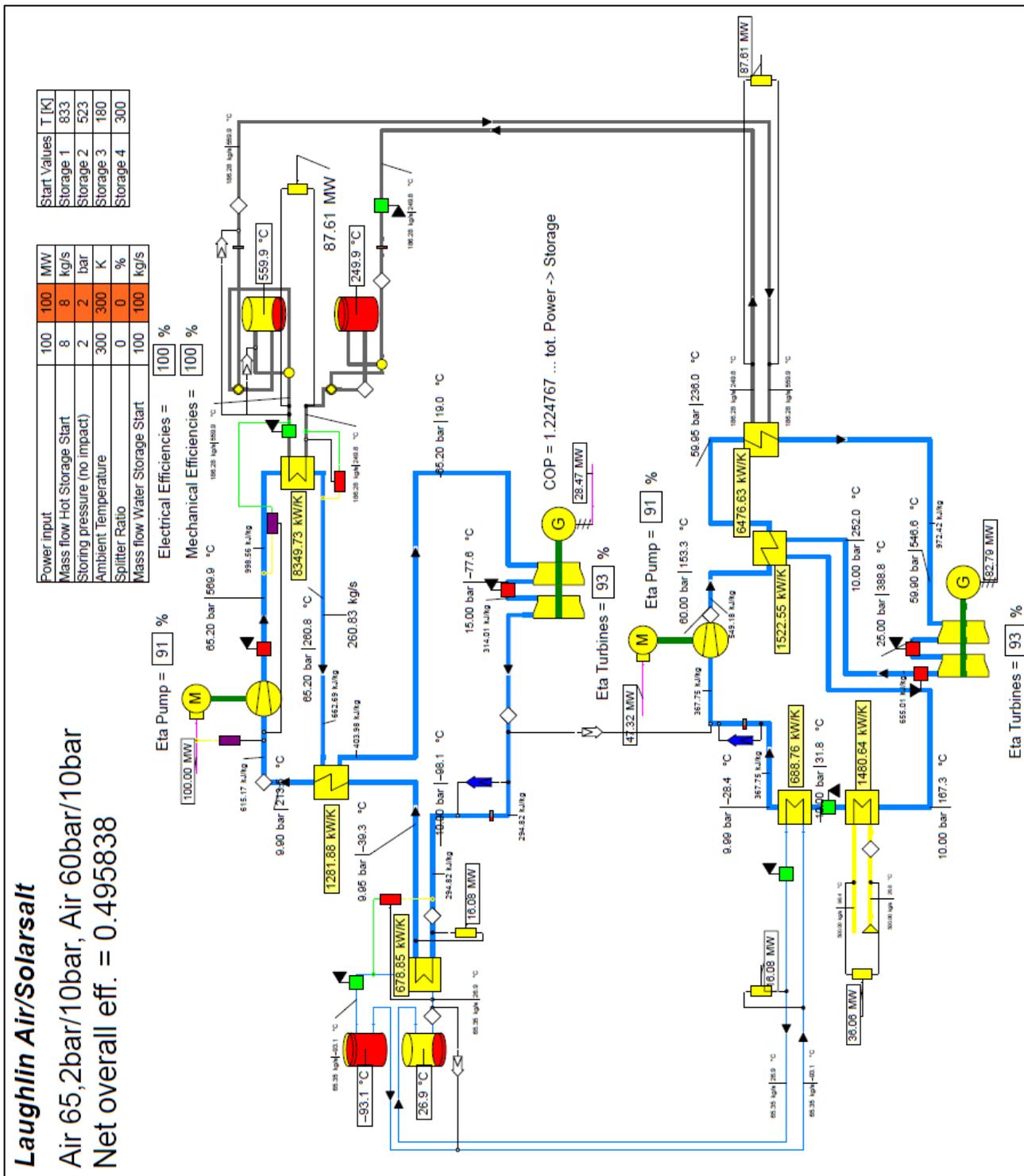


Abbildung 41: Brayton-Batterie-Speichermodell mit Luft und Solarsalt in Epsilon

**Tabelle 22:  $k \cdot A$ -Werte der Wärmetauscher im Brayton-Batterie-Speichermodell mit Luft und Solar-salz**

<b>Ladezyklus</b>	
Hexan-Luft-Wärmetauscher	679 kW/K
Luft-Luft-Wärmetauscher (Rekuperator)	1282 kW/K
Luft-Salz-Wärmetauscher (250-560°C)	8350 kW/K
<b>Entladezyklus</b>	
Luft-Hexan-Wärmetauscher	689 kW/K
Luft-Luft-Wärmetauscher (Rekuperator)	1523 kW/K
Salz-Luft-Wärmetauscher (250-560°C)	6477 kW/K
Luft-Luft-Wärmetauscher (Kühler)	1481 kW/K

In Tabelle 22 sind die  $k \cdot A$ -Werte der Wärmetauscher, welche auch im Fließschema (Abbildung 41) neben den Wärmetauschern in Gelb angezeigt werden, aufgelistet.

Verglichen mit den Ergebnissen der Brayton-Batterie mit Stickstoff als Arbeitsfluid (Formel 18, Formel 19 und Formel 20) konnte somit anhand des Epsilon-Modells kein nennenswerter Unterschied zwischen den beiden Varianten festgestellt werden. Aus dieser Sicht hätte die Verwendung von Stickstoff gegenüber Luft keinen Vorteil.

Die beiden Diagramme, das q-T-Diagramm sowie das T-s-Diagramm, der Brayton-Batterie mit Luft und Solarsalz sind in Abbildung 42 beziehungsweise Abbildung 43 dargestellt und zeigen qualitativ auch keine Unterschiede zu der Grund-Variante Option 2.1.

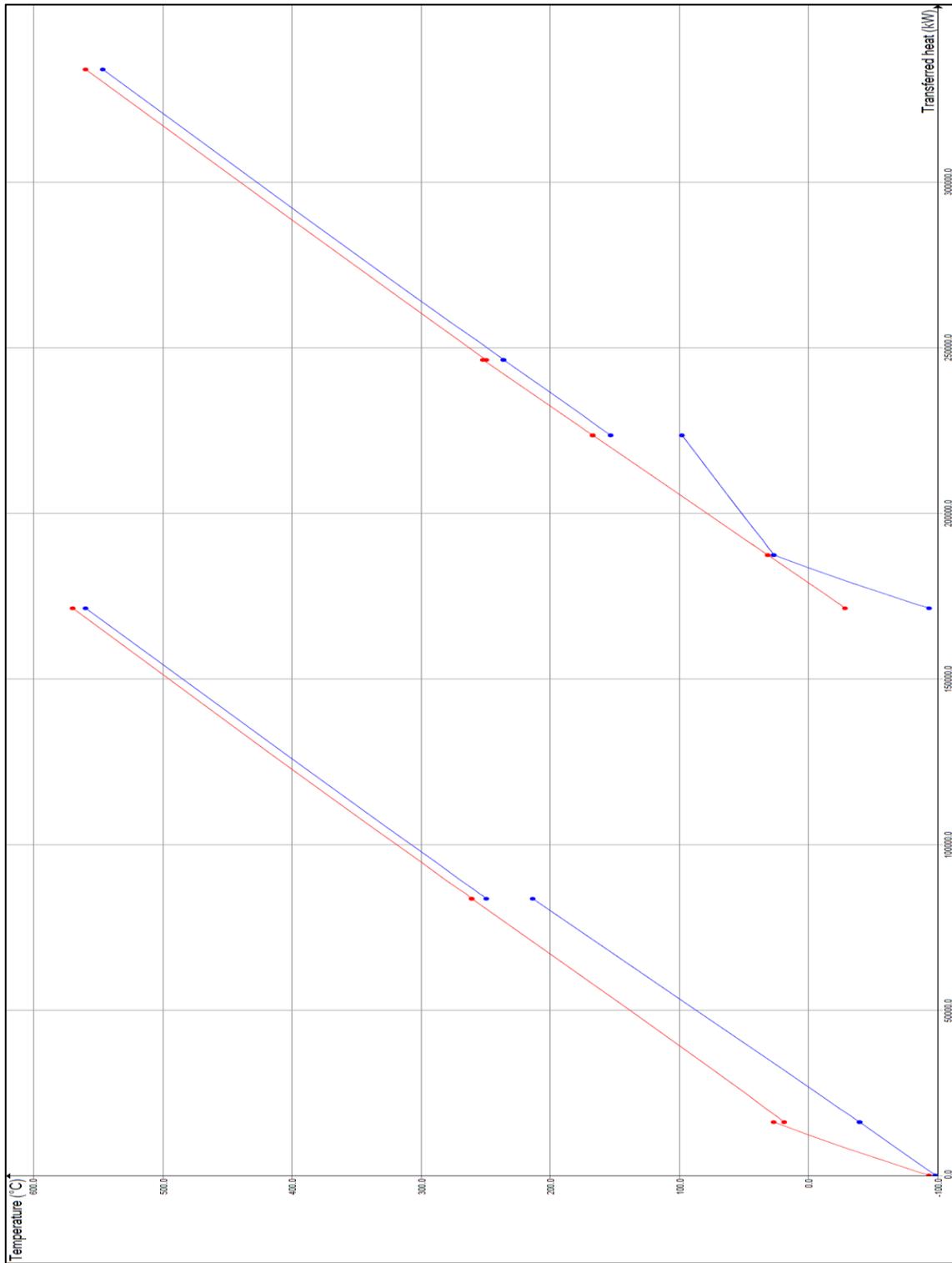


Abbildung 42: q-T-Diagramm der Brayton-Batterie mit Luft und Solarsalz

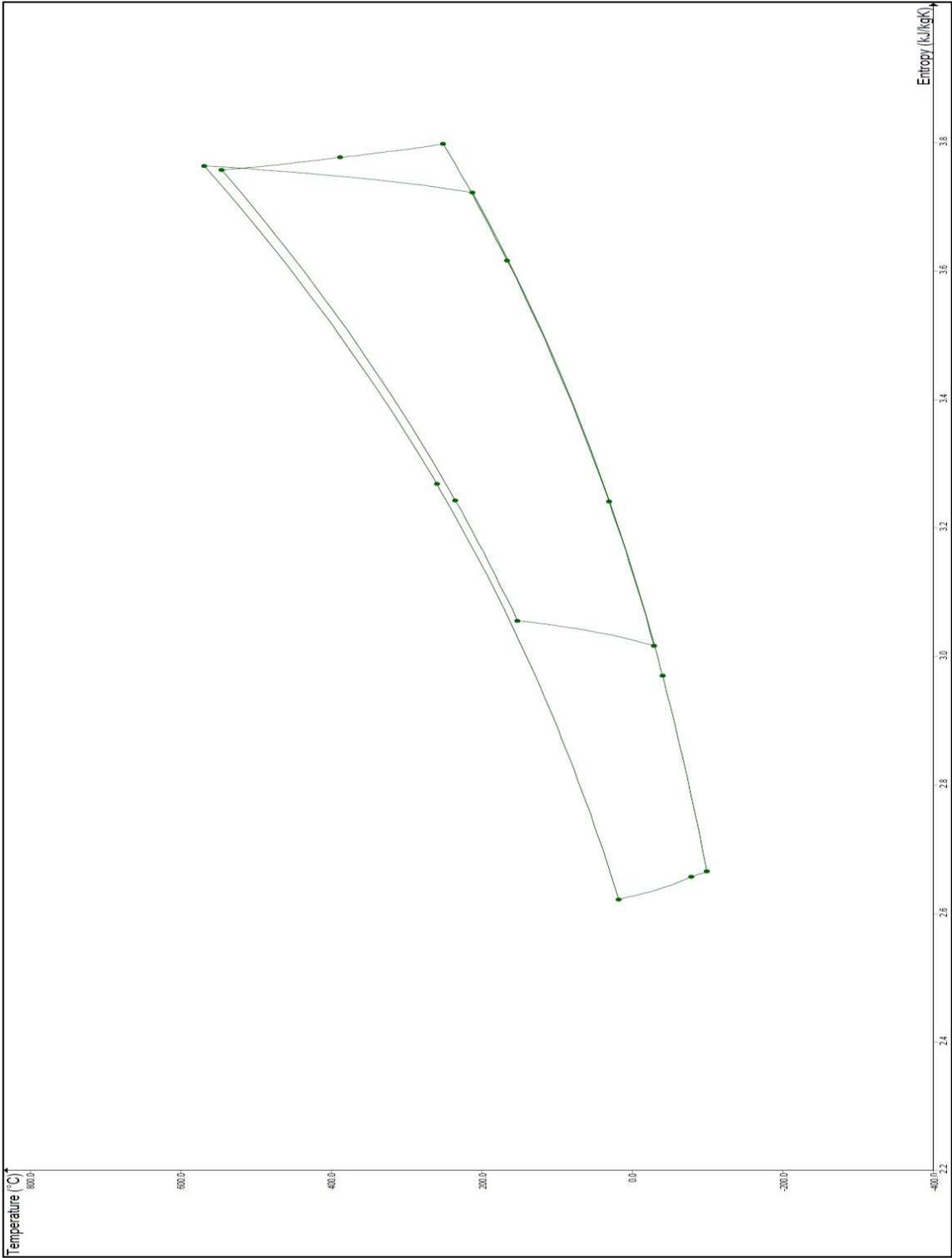


Abbildung 43: T-s-Diagramm der Brayton-Batterie mit Luft und Solarsalz

## 3.2 Thermochemische Energiespeicher

### 3.2.1 Ammoniak-Speicher

Neben den als ETES modellierten Kurzzeit-Speichern wurde ein Prozess zur saisonalen Speicherung mit Hilfe von Aspen Plus<sup>2</sup> entworfen. Als Vorbild wurde der thermochemische Ammoniak-Speicher, welcher unter anderem von Abdiwe [16] beschrieben wird, herangezogen (siehe 2.3.2). Dabei wird in den sonnigen Sommermonaten in einem Solar-Reaktor flüssiger Ammoniak in einer endothermen Reaktion zu Wasserstoff und Stickstoff umgesetzt. Unter Druck werden die Gase dann in einem zweiphasigen Speicher über dem flüssigen Ammoniak gelagert. Im Winter wird mittels exothermer Haber-Bosch-Synthese die Wasserstoff/Stickstoff-Gasphase aus dem Speicher in Ammoniak umgesetzt. Der Prozess ist Dampfgekühlt, wodurch überhitzter Dampf erzeugt und in einem Dampfkraftprozess verstromt wird.

Obwohl für solarthermische Systeme entworfen, kann das System theoretisch auch für elektrothermische Systeme eingesetzt werden. Der Solar-Reaktor aus diesem Konzept würde dann durch einen elektrisch beheizten Spaltreaktor ersetzt werden. Dieses Konzept behandelt den Reaktor aber ausschließlich als Solar-Reaktor.

Es sollte in Aspen Plus ein vereinfachtes Modell des Prozessablaufs zusammengestellt werden, um eine Wirkungsgradabschätzung für drei unterschiedliche Varianten treffen zu können. Ausgehend von einer Grundvariante wurde einmal der Speicherdruck und einmal der Prozessdruck für die Synthese geändert. Der Dampfkraftprozess ist in das Modell der Haber-Bosch-Synthese integriert und an ausgewählten Stellen eingebunden, um ein möglichst effizientes Aufheizen des Dampfes zu ermöglichen.

Dafür wurden in Aspen Plus die erforderlichen Stoffe, die Methoden sowie die auftretenden Reaktionsgleichungen definiert. Eine Zusammenfassung der wichtigsten Einstellungen und Modell-Annahmen ist in Tabelle 23 gegeben.

**Tabelle 23: Modelleinstellungen und -annahmen Ammoniak-Speicher**

Components	NH <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> / N <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O
Base method	Predictive Redlich-Kwone-Soave equation of state
Free-water method	Steam Table
Reactions (equilibrium)	N <sub>2</sub> + 3 H <sub>2</sub> ⇌ 2 NH <sub>3</sub>
Zersetztes NH <sub>3</sub> (Laden)	4 kg/s
Erzeugtes NH <sub>3</sub> (Entladen)	4 kg/s
Dampfparameter	4 kg/s / 150 bar / 580-640°C
Isentrope Wirkungsgrade	Turbinen 0,9 / Kompressoren 0,9
Druckverlust Wärmetauscher	0 bar
Spreizung Wärmetauscher	Min. 1 K
Druckverlust Phasentrennung	5 bar Gasphase / 2 bar Flüssigphase

<sup>2</sup> Aspen Plus V10; © 1982-2017 Aspen Technology

Für die Phasentrennung wurde eine membrantechnische Lösung angenommen, weshalb die Druckverluste relativ hoch angesetzt wurden. Die Reaktion wurde für dieses Modell zur Vereinfachung als Gleichgewichtsreaktion angenommen, welche in weiterer Folge in Gibbs-Reaktoren stattfinden sollte. Der Modell-Aufbau gliedert sich in zwei separate Prozesse, welche beide in einem gemeinsamen Speicher enden. Dabei wurden beide Teilprozesse so entworfen, dass der Strom in den Speicher frei von Edukten ist – das Produkt aus dem Solar-Prozess ist also ein Gemisch aus Stickstoff und Wasserstoff im molaren Verhältnis von 3:1 und jenes aus dem Synthese-Prozess ist reiner Ammoniak. Diese Vorgabe wurde mit entsprechender Rezyklierung der im Reaktor nicht umgesetzten Edukte erreicht. Ein Fließbild des nachfolgend beschriebenen Prozesses ist in Abbildung 44 dargestellt. Ausgangspunkt für beide Teilprozesse ist der Speicher STORAGE in der oberen Bildmitte, wobei links davon rot umrandet der simplere Solar-Prozess und rechts unten grün umrandet der komplexere Synthese-Prozess mit integriertem Dampfkraftprozess angeführt sind.

### **Solar-Prozess**

Im Solarprozess läuft die Zersetzung des Ammoniaks ab. Das aus dem Speicher austretende  $\text{NH}_3$  wird in einem Rekuperator vorgewärmt und anschließend in den Reaktor geleitet, in welchem es bei Speicherdruck und  $850^\circ\text{C}$  zersetzt wird. Anschließend wird in einem Separator eine Phasentrennung mit vorgegebenem Druckverlust (siehe Tabelle 23) durchgeführt. Die flüssige Phase ( $\text{NH}_3$ ) wird in einem Kompressor wieder auf den Speicherdruck angehoben, rezykliert und dem Reaktor zugeführt. Der Gasstrom aus dem Separator ( $\text{N}_2/\text{H}_2$ ) tritt in den Rekuperator ein, um den Feed-Strom des Solar-Prozesses vorzuwärmen, wird anschließend auf Speicherdruck verdichtet und in den Speicher geleitet.

Der Reaktor im Solar-Prozess wurde als isothermer Gibbs-Reaktor mit einer Reaktionstemperatur von  $850^\circ\text{C}$  modelliert. Der zur Umsetzung zum Gleichgewicht erforderliche Wärmestrom, welcher dem Solarreaktor zugeführt werden muss, ist die Eingangsleistung für die spätere Wirkungsgradberechnung. Die Leistungen der beiden eingesetzten Kompressoren werden im Fließschema als P-SOIN zusammengefasst.

### **Synthese-Prozess**

Dem Synthese-Prozess, in welchem die Haber-Bosch-Reaktion abläuft, wird das Gasgemisch  $\text{N}_2/\text{H}_2$  im molaren Verhältnis 3:1 zugeführt. Über einen Rekuperator wird das Gemisch aufgeheizt und anschließend dem Haupt-Kompressor  $\text{NH}_3\text{-C1}$  zugeführt. Dort wird es vom Speicherdruck auf den Synthese-Druck verdichtet und gelangt zum Reaktor.

Der modellierte Reaktor besteht aus dem Reaktormodell selbst, ebenfalls ein Gibbs-Reaktor, und einem Multistream-Wärmetauscher (Reaktorwärmetauscher RHE) mit drei Strömen. Als Vorbild wurde dabei der tubuläre Reaktor nach Lavine et al. [15] herange-

zogen (Abbildung 16 auf Seite 19), in welchem einerseits im innersten Rohr das Reaktionsgas im Gegenstrom auf 600°C vorgeheizt und andererseits im äußersten Rohr der Prozessdampf auf 650°C aufgeheizt wird. Demensprechend ist auch die Stromführung im Wärmetauscher, welcher mit dem aus dem Reaktor austretenden Strom sowohl den eintretenden Gasstrom als auch den Dampf beheizt. Im Dampfkraftprozess fungiert dieser Wärmetauscher als Überhitzerstufe.

Nach dem Reaktorwärmetauscher wird das Reaktionsgemisch ( $\text{NH}_3/\text{N}_2/\text{H}_2$ ) zur ersten Zwischenüberhitzung SUPERH des Dampfes eingesetzt, durchläuft anschließend den Verdampfer EVAP und dann den zweiten Speisewasservorwärmer PREH2. Danach wird es einer Phasentrennung mit entsprechenden Druckverlusten unterzogen. Die nicht reagierte Gasphase ( $\text{N}_2/\text{H}_2$ ) wird mit einem Recycle-Kompressor rezykliert und vor die Reaktoreinheit geleitet. Die Flüssigphase ( $\text{NH}_3$ ) wird in einer Turbine auf Speicherdruck entspannt und dann zur zweiten Zwischenüberhitzung SUPERH2 verwendet. Abschließend wird mit dem Ammoniak noch der erste Speisewasservorwärmer PREH1 und der Reperator beheizt, bevor das heiße Produkt in den Speicher geleitet wird.

Für die Einstellung des Prozessdrucks für die Synthese wird der Druck mit dem bereits genannten Kompressor NH3-C1 auf das erforderliche Niveau angehoben und danach in der Turbine T3 wieder abgesenkt, womit ein Teil der benötigten Leistung rückgewonnen werden kann. Als Prozessparameter für den Haber-Bosch-Prozess in der Grundvariante und jener mit reduziertem Speicherdruck wurde die Arbeit von Lovegrove et al. [22] herangezogen, in welcher ein entsprechender Reaktor mit 200 bar und Oberflächentemperaturen bis 750°C getestet wurden. In einer weiteren Abänderung wurde der Speicherdruck konstant gehalten und der Prozessdruck wurde bei gleichbleibender Temperatur von 200 bar auf 113 bar reduziert.

### **Speicherung**

Die Speicherdrücke wurden einerseits mit 110 bar, was knapp unterhalb des kritischen Drucks von 113 bar [23] liegt, und andererseits mit 50 bar, vorgeschlagen von Abdiwe [16], gewählt. Durch den Betrieb des Speichers knapp unterhalb des kritischen Drucks wird das Vorliegen des Ammoniaks als Flüssigkeit im Speicher gewährleistet und der Druck wird möglichst nahe an den erforderlichen Prozess-Druck für die Haber-Bosch-Synthese gemäß Lovegrove et al. [22] gebracht.

Die drei unterschiedlichen modellierten Varianten sind in Tabelle 24 angeführt.

**Tabelle 24: Optionen des modellierten Ammoniak-Speichers**

	<b>Speicher-Druck</b>	<b>Synthese-Druck</b>
<b>Option 3.1 – 110 / 200 bar</b>	110 bar	200 bar
<b>Option 3.2 – 50 / 200 bar</b>	50 bar	200 bar
<b>Option 3.3 – 110 / 113 bar</b>	110 bar	113 bar

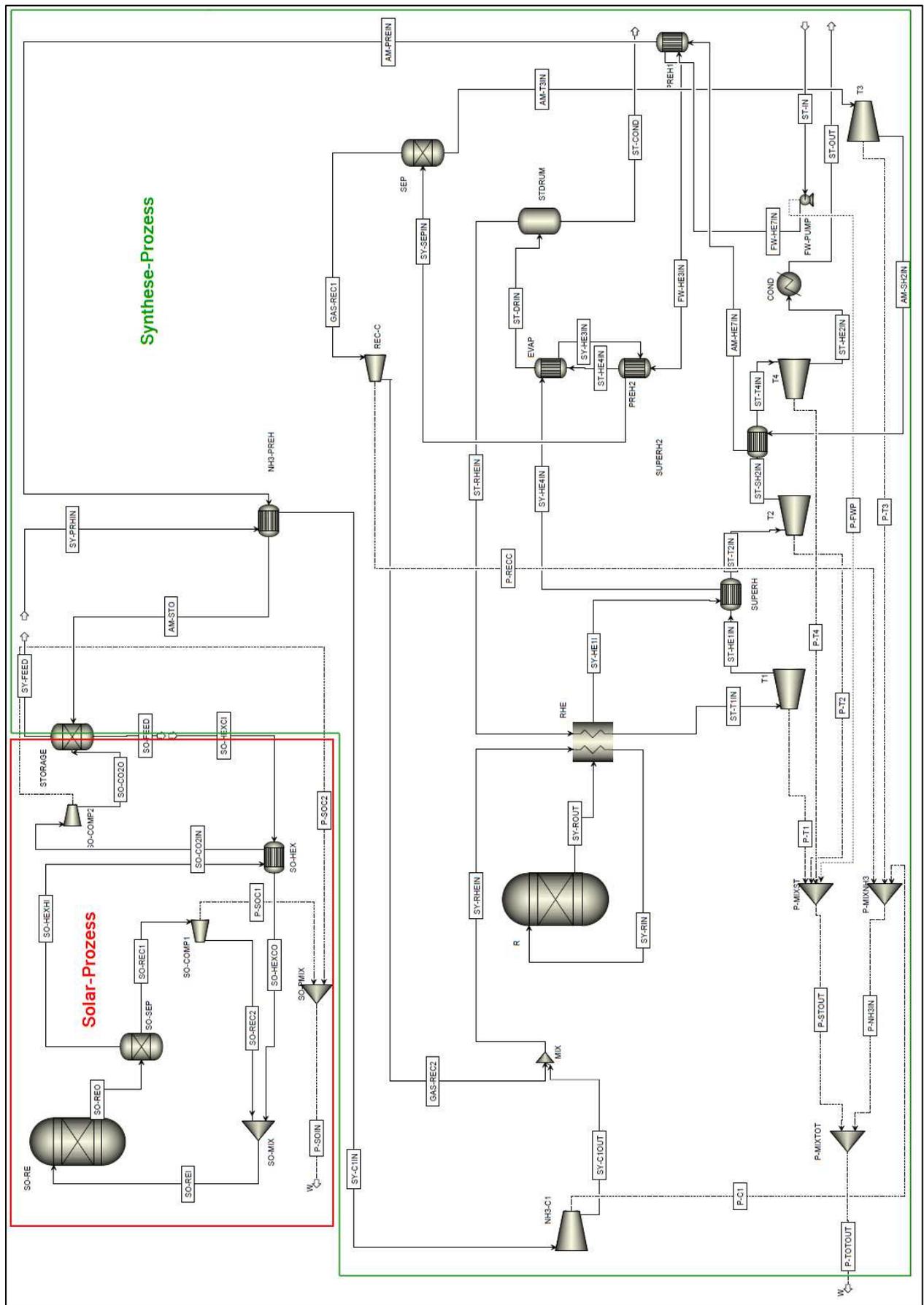


Abbildung 44: Allgemeines Prozessfließbild des Ammoniak-Speichers

### Modellergebnisse Option 3.1 – 110 / 200 bar

Mit dem entworfenen Modell konnte der vereinfachte Prozess dargestellt und simuliert werden. Die dabei aufgetretenen Temperaturen, in Wärmetauschern übertragene Wärmemengen, Reaktionswärmen und Leistungen konnten im Modell dargestellt werden und sind in Abbildung 45 abgebildet. Die übertragenen Wärmemengen und elektrischen Leistungen sind nochmals in Tabelle 25 zusammengefasst. Dabei sind die Leistungen, die über die Systemgrenze hinaus gehen markiert, alle übrigen dienen intern zum Wärmeübertrag der einzelnen Medien untereinander.

**Tabelle 25: Übertragene Wärmemengen und elektrische Leistungen des Ammoniak-Speichers Option 3.1 – 110 / 200 bar**

	Übertragene Wärme [kW]		Elektrische Leistung [kW]
<b>Solar-Prozess</b>			
SO-HEX	11612	SO-COMP1	1
SO-RE	15923	SO-COMP2	66
<b>Synthese-Prozess</b>			
NH3-PREH	1426	NH3-C1	1212
RHE	44209	REC-C	806
R	0	T1	-1772
SUPERH	62	T2	-1842
EVAP	5494	T4	-2214
PREH2	1696	T3	-576
SUPERH2	648	FW-PUMP	89
PREH1	2942		
COND	-8778		

Als Eingangsleistung, erkennbar am positiven Vorzeichen, geht in den Solar-Prozess hauptsächlich die thermische Leistung am Solar-Reaktor ein, welche für die endotherme Reaktion eingebracht werden muss. Die größte Verlustleistung wird im Synthese-Prozess mit 8778 kW im Kondensator an die Umwelt abgegeben, was knapp 55 % der gesamten Eingangsleistung entspricht.

Es kann der Wirkungsgrad des Speicherprozesses aus der netto anfallenden Leistung während des Entladens (Synthese) zur netto eingebrachten Leistung während des Ladens (Solar) berechnet werden (Formel 27). Die einzelnen Leistungen können Tabelle 25 entnommen werden.

$$\eta_{\text{tot}} = \frac{P_{\text{netto,Syn}}}{P_{\text{netto,Sol}}} = \frac{|P_{\text{NH3-C1}} + P_{\text{REC-C}} + P_{\text{T1}} + P_{\text{T2}} + P_{\text{T4}} + P_{\text{T3}} + P_{\text{FW-PUMP}}|}{P_{\text{SO-RE}} + P_{\text{SO-COMP1}} + P_{\text{SO-COMP2}}}$$

$$\eta_{\text{tot}} = 0,269 = 26,9 \%$$

**Formel 27: Gesamtwirkungsgrad Ammoniak-Speicher Option 3.1 – 110 / 200 bar**

Die approbierte Originalversion dieser Diplomarbeit ist in der TU Wien Bibliothek verfügbar.  
The approved original version of this thesis is available at the TU Wien Bibliothek.

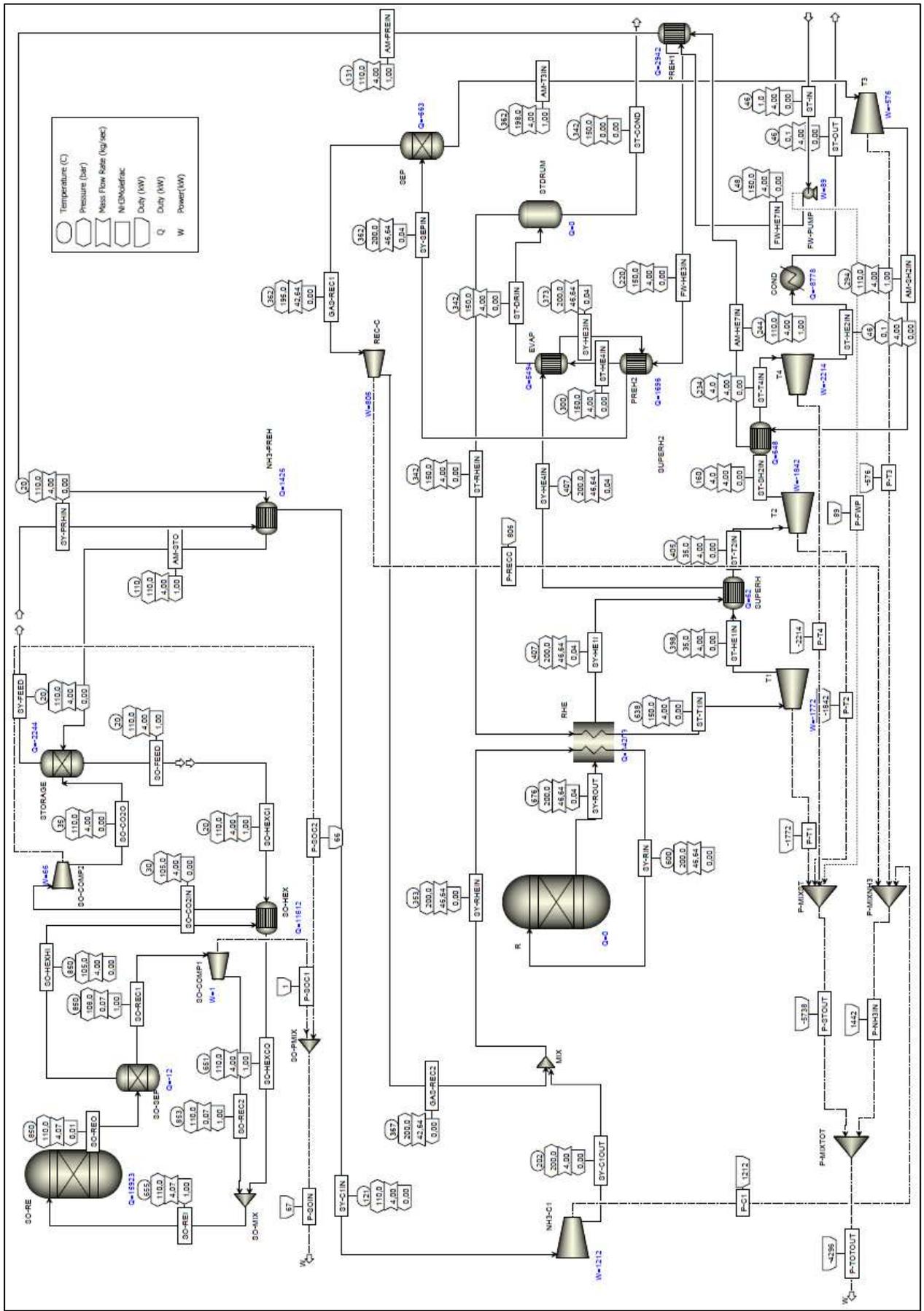
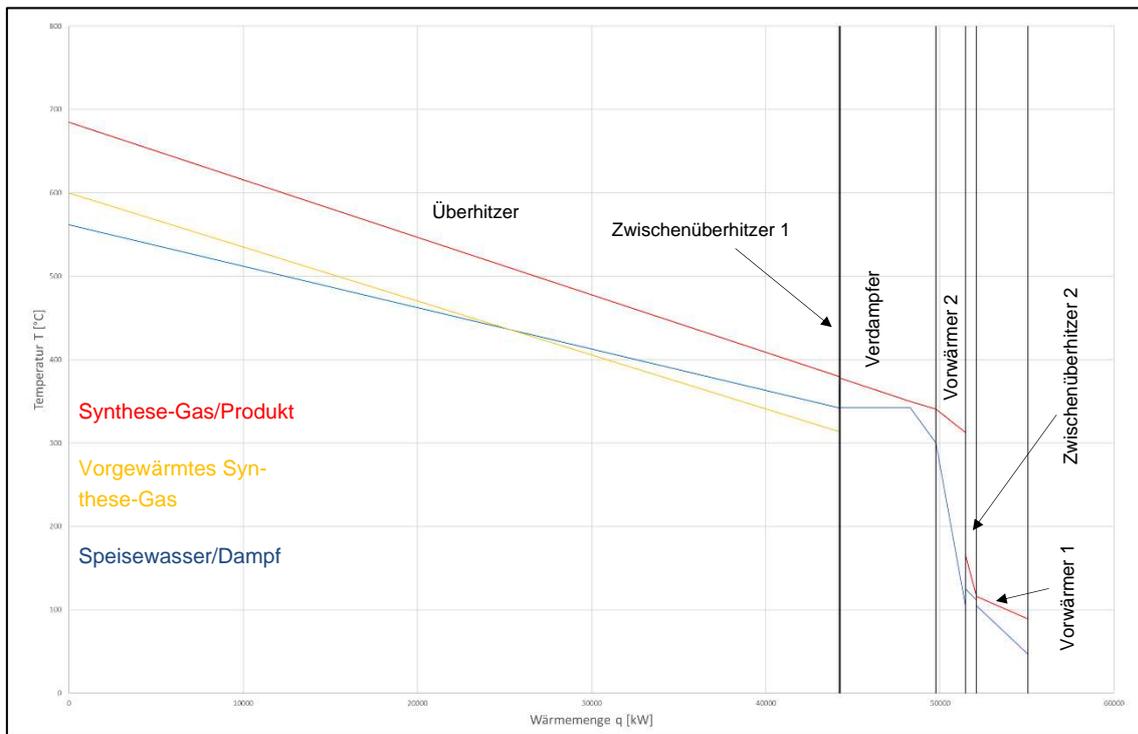


Abbildung 45: Simulationsmodell des Ammoniak-Speichers Option 3.1 – 110 / 200 bar

Die übertragene Wärmemenge im Zwischenüberhitzer 1 ist verglichen mit den anderen Wärmetauschern des Systems sehr gering. Eine Zwischenüberhitzung auf höhere Temperaturen war an dieser Stelle des Prozesses aufgrund der Temperaturspreizung im Wärmetauscher sowie dem Versuch, die Temperatur bei der Überhitzung möglichst hoch zu bringen, nicht möglich. Trotzdem wurde die Modellkonfiguration beibehalten, um eine Vergleichbarkeit zu den anderen beiden Optionen zu ermöglichen.

Die Druckdifferenz zwischen Speicher und Prozess, welche durch Kompressor und Turbine bewältigt wird, erfordert eine Leistung von 636 kW netto.

Abbildung 46 zeigt das q-T-Diagramm des Synthese-Prozesses, bei welchem anzumerken ist, dass die Wärmetauscher bis inklusive Vorwärmer 2 mit dem Prozessgas vor der Gas-Flüssig-Trennung beheizt werden. Die übertragene Wärmemenge im Überhitzer RHE ist die mit Abstand größte, da sie auch zum Vorwärmen von 47 kg/s Reaktionsgas von 321°C auf 600°C eingesetzt wird.



**Abbildung 46: q-T-Diagramm des Synthese-Prozesses des Ammoniak-Speichers Option 3.1 – 110 / 200 bar**

Das Reaktionsgas verlässt den Reaktor mit einem molaren Ammoniak-Anteil von 0,04. Der rezyklierte Gasstrom für die 110 bar Speichervariante beläuft sich aus diesem Grund auf ca. 43 kg/s. Im Solar-Prozess werden im Reaktor 99 Mol-% des eingehenden Ammoniaks gespalten, die rezyklierte Ammoniak-Menge ist demnach mit 0,07 kg/s auch entsprechend gering.

### Modellerggebnisse Option 3.2 – 50 / 200 bar

Analog zum Modell mit 110 bar Speicherdruck erfolgte die Auswertung der Aspen-Simulation für das Modell mit 50 bar Speicherdruck. Dafür konnten die Temperaturen, in Wärmetauschern übertragene Wärmemengen, Reaktionswärmen und Leistungen wiederum im Modell dargestellt werden (siehe Abbildung 47). Die übertragenen Wärmemengen und elektrischen Leistungen sind nochmals in Tabelle 26 zusammengefasst.

**Tabelle 26: Übertragene Wärmemengen und elektrische Leistungen des Ammoniak-Speichers Option 3.2 – 50 / 200 bar**

	Übertragene Wärme [kW]		Elektrische Leistung [kW]
<b>Solar-Prozess</b>			
SO-HEX	11570	SO-COMP1	1
SO-RE	15912	SO-COMP2	146
<b>Synthese-Prozess</b>			
NH3-PREH	887	NH3-C1	2794
RHE	48578	REC-C	757
R	0	T1	-1532
SUPERH	489	T2	-2361
EVAP	5494	T4	-1494
PREH2	3681	T3	-1090
SUPERH2	650	FW-PUMP	89
PREH1	956		
COND	-8740		

Anhand dieser Simulationsergebnisse kann in weiterer Folge wieder mit den erforderlichen Eingangsleistungen und den ausgegebenen Ausgangsleistungen der Wirkungsgrad des Gesamtsystems errechnet werden. Dafür wird die netto abgegebene Energie im Synthese-Prozess zur netto zugeführten Energie im Solar-Prozess in Relation gesetzt (Formel 28). Die einzelnen Leistungen können Tabelle 26 entnommen werden.

$$\eta_{\text{tot}} = \frac{P_{\text{netto,Syn}}}{P_{\text{netto,Sol}}} = \frac{|P_{\text{NH3-C1}} + P_{\text{REC-C}} + P_{\text{T1}} + P_{\text{T2}} + P_{\text{T4}} + P_{\text{T3}} + P_{\text{FW-PUMP}}|}{P_{\text{SO-RE}} + P_{\text{SO-COMP1}} + P_{\text{SO-COMP2}}}$$

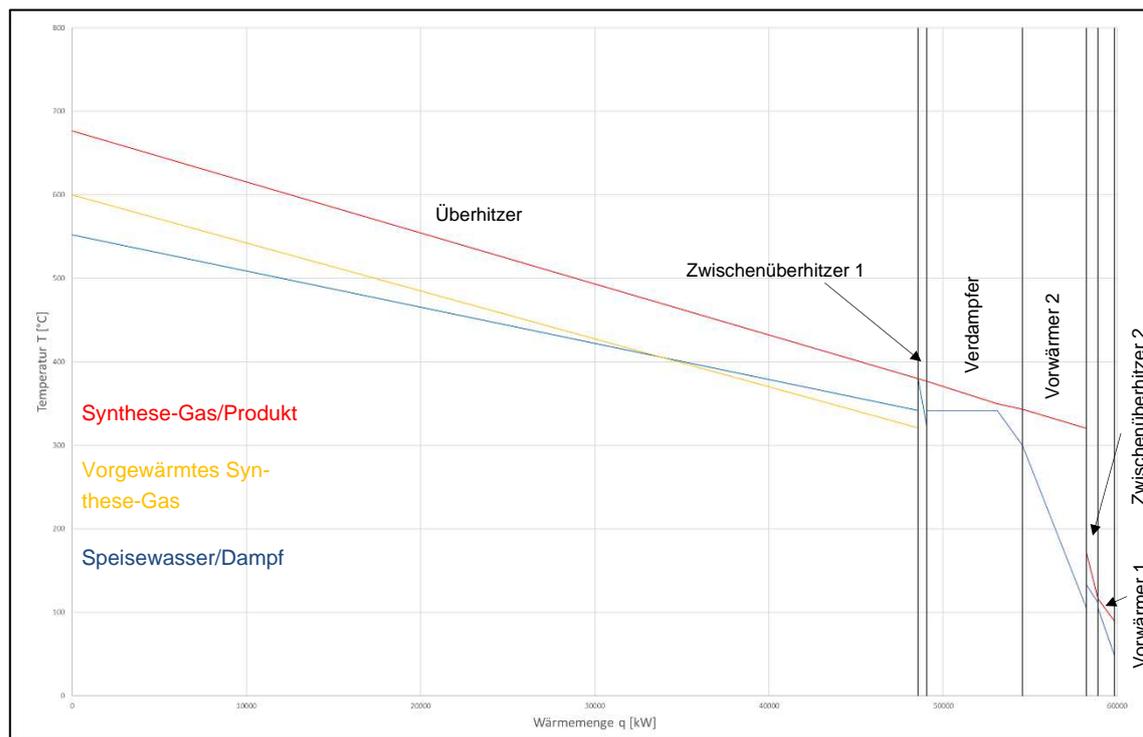
$$\eta_{\text{tot}} = 0,177 = 17,7 \%$$

**Formel 28: Gesamtwirkungsgrad Ammoniak-Speicher Option 3.2 – 50 / 200 bar**



Analog zum Modell mit 110 bar Speicherdruck beträgt der Anteil der am Kondensator abzuführenden Wärmemenge knapp 55 % der Leistung, welche thermisch in den Solar-Reaktor eingebracht werden muss.

Das q-T-Diagramm, dargestellt in Abbildung 48, zeigt ein ähnliches Bild wie jenes von Option 3.1 mit einem Speicherdruck von 110 bar (Abbildung 46). Die Summe der übertragenen Wärme in den beiden Vorwärmer-Stufen ist ident, nur die Endtemperatur nach dem Vorwärmer 1 ist aufgrund der reduzierten Ammoniak-Temperatur durch die Entspannung auf niedrigeren Druck geringer.



**Abbildung 48: q-T-Diagramm des Synthese-Prozesses des Ammoniak-Speichers Option 3.2 – 50 / 200 bar**

Für die Kombination aus Kompression des einströmenden Gases und Entspannung des erzeugten Ammoniaks werden bei 50 bar Speicherdruck 1704 kW netto benötigt. Das bedeutet verglichen mit dem Modell mit 110 bar Speicherdruck eine Steigerung um 1068 kW, also rund 7 % der Eingangsleistung. Damit wirkt sich die Reduktion des Speicherdrucks massiv auf die Gesamt-Effizienz aus.

### Modellerggebnisse Option 3.3 – 110 / 113 bar

Für diese Option wurde der Prozess-Druck bei der Synthese möglichst nah an den Speicherdruck von 110 bar gelegt. Um die Konfiguration der Turbomaschinen nicht zu verändern, ergibt sich, ausgehend von 2 bar Druckverlust im Separator für die Flüssigphase Ammoniak und einer Entspannung von 1 bar über die Ammoniak-Turbine, der Prozessdruck von 113 bar.

Die Ergebnisse des Modells wurden wieder direkt im Aspen-Prozessfließbild (Abbildung 49) angezeigt und in Tabelle 27 zusammengefasst.

**Tabelle 27: Übertragene Wärmemengen und elektrische Leistungen des Ammoniak-Speichers Option 3.3 – 110 / 113 bar**

	Übertragene Wärme [kW]		Elektrische Leistung [kW]
<b>Solar-Prozess</b>			
SO-HEX	11612	SO-COMP1	1
SO-RE	15923	SO-COMP2	66
<b>Synthese-Prozess</b>			
NH3-PREH	1426	NH3-C1	49
RHE	62407	REC-C	1579
R	0	T1	-1682
SUPERH	102	T2	-1770
EVAP	5494	T4	-2288
PREH2	1696	T3	-10
SUPERH2	1002	FW-PUMP	89
PREH1	2942		
COND	-8916		

Mit den angegebenen Leistungen kann wiederum der Wirkungsgrad des Speicherprozesses analog zu Option 3.1 und 3.2 berechnet werden (Formel 29).

$$\eta_{\text{tot}} = \frac{P_{\text{netto,Syn}}}{P_{\text{netto,Sol}}} = \frac{|P_{\text{NH3-C1}} + P_{\text{REC-C}} + P_{\text{T1}} + P_{\text{T2}} + P_{\text{T4}} + P_{\text{T3}} + P_{\text{FW-PUMP}}|}{P_{\text{SO-RE}} + P_{\text{SO-COMP1}} + P_{\text{SO-COMP2}}}$$

$$\eta_{\text{tot}} = 0,252 = 25,2 \%$$

**Formel 29: Gesamtwirkungsgrad Ammoniak-Speicher Option 3.3 – 110 / 113 bar**

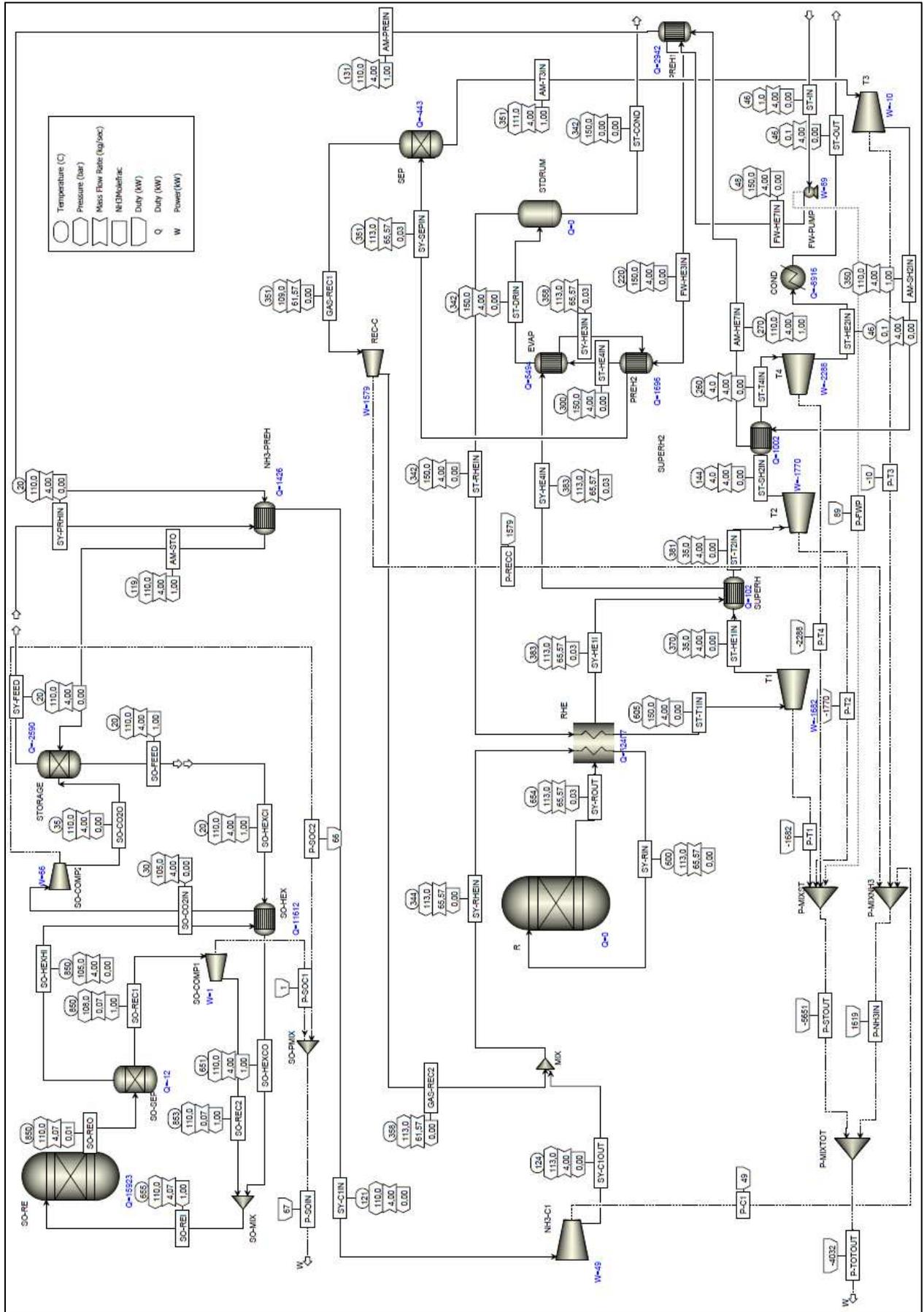
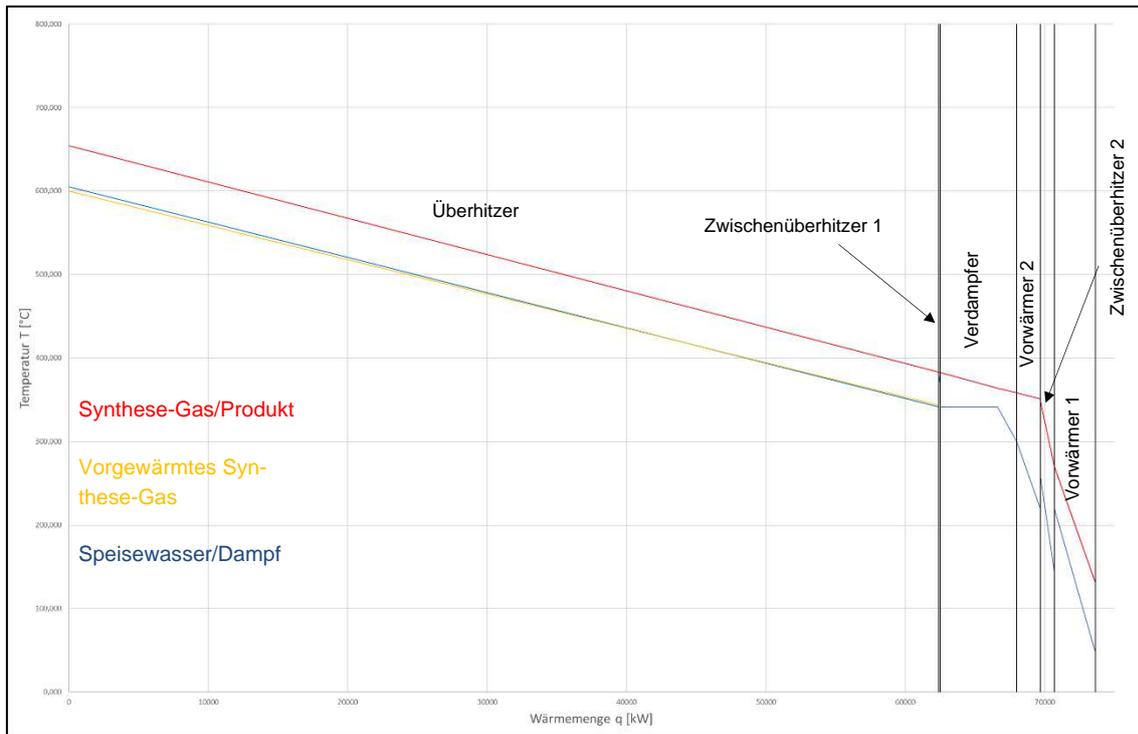


Abbildung 49: Simulationsmodell des Ammoniak-Speichers Option 3.3 – 110 / 113 bar

Das in Abbildung 50 gezeigte q-T-Diagramm weist grundsätzlich keine Unterschiede zu jenem von Option 3.1 und 3.2 auf. Die übertragene Wärmemenge im Synthese-Prozess ist mit ungefähr 73,6 MW allerdings deutlich höher als bei Option 3.1, wo insgesamt lediglich 55 MW übertragen werden. Durch den verringerten Prozessdruck können wegen dem Prinzip von Le-Chatelier nur geringe Mengen an Ammoniak in der Reaktorstufe hergestellt werden. Durch den daraus resultierenden höheren Recycle-Massenstrom steigen bis zur Abtrennung des nicht umgesetzten Gasstromes alle Wärmemengen erheblich an.



**Abbildung 50: q-T-Diagramm des Synthese-Prozesses des Ammoniak-Speichers Option 3.3 – 110 / 113 bar**

Der rezyklierte Massenstrom beträgt 61,6 kg/s gegenüber 42,6 kg/s Synthesegas bei Option 3.1. Die Leistung des Recycle-Kompressors steigt somit bei Option 3.3 entsprechend, was ein Grund dafür ist, dass keine Wirkungsgradverbesserung erzielt werden kann.

### 3.2.2 Vergleich von Ammoniak-Synthese und Methanisierung (Power-to-Gas)

Zur Einschätzung des Haber-Bosch-Verfahrens als Grundlage für Energiespeicherung sollte ein Vergleich mit einem Methanisierungs-Prozess angestellt werden. Die Methanisierung von Kohlendioxid mit Wasserstoff zu Methan ist im Rahmen des Power-to-Gas-Konzeptes, welches die Gasproduktion durch Energieeinbringung vorsieht, hinreichend bekannt. Die einzelnen Teilprozesse sowie die wirtschaftliche Positionierbarkeit wurde in Steinmüller et al. [18] untersucht. Durch die Vereinfachung der beiden auf Wasserstoff basierenden Prozesse sollte eine Möglichkeit geschaffen werden, simple Zustände herzustellen, um die beiden Prozesse in Bezug auf ihren Energiebedarf vergleichen zu können. Die beiden Verfahren wurden wie auch der Ammoniak-Speicher in Aspen Plus<sup>3</sup> abgebildet.

Ausgegangen wurde von einem gleichen Eingangsstrom Wasserstoff aus einer 10 MW Wasser-Elektrolyse Anlage mit 1 bar in die Modelle, welcher mit einem Energiebedarf von 42,3 kWh/kg H<sub>2</sub> (3,8 kWh/Nm<sup>3</sup> [18]) hinterlegt wurde. Gemischt wurde dieser Strom im Falle der Methanisierung mit der stöchiometrischen Menge Kohlendioxid aus physikalischer Rauchgaswäsche (0,11 kWh/kg CO<sub>2</sub> [18]) und im Falle der Haber-Bosch-Synthese mit der stöchiometrischen Menge Stickstoff aus Luftzerlegung (0,061 kWh/kg N<sub>2</sub> basierend auf 0,2 kWh/kg O<sub>2</sub> [18] und Umrechnung auf den Stickstoffgehalt von Luft). Die Stoffströme wurden anschließend auf den Prozessdruck mehrstufig verdichtet und auf die erforderliche Prozesstemperatur gekühlt (siehe Tabelle 28). Dabei wurde darauf geachtet, dass die Verdichteraustrittstemperatur der Gase 500°C nicht überschreitet, wodurch bei der Methanisierung eine zwei- und für die Haber-Bosch-Synthese eine dreistufige Kompression notwendig ist. Mithilfe der Zwischenkühler wurden Temperaturen von 250 bis 300°C eingestellt, womit auch Wärmetauscherstufen eines Dampfkraftprozesses beheizt werden könnten. Bei Reduktion der maximalen Austrittstemperatur auf 400°C wären mehrere Kompressorstufen notwendig, es wird aber davon ausgegangen, dass das Ergebnis dadurch nicht stark beeinflusst wird.

**Tabelle 28: Prozessbedingungen Methanisierung/Haber-Bosch**

Methanisierung		Haber-Bosch	
Prozess-Druck	50 bar	Prozess-Druck	200 bar
Prozess-Temperatur	350°C	Prozess-Temperatur	400°C

Die Produktströme aus den Reaktoren wurden einer Trennung in Reaktionsedukte und -produkte unterzogen. Die nicht umgesetzten Edukte wurden rezykliert und mittels Re-cycle-Kompressor vor die letzte Kühlstufe vor dem Reaktor befördert. Dabei wurde auch

<sup>3</sup> Aspen Plus V10; © 1982-2017 Aspen Technology

von einer Kühlung der beiden Produkt-Ströme auf jeweils 50°C, welche zum Beispiel zur Speisewasservorwärmung dienen kann, ausgegangen.

Es wurden für die mit diesem Modell abgebildeten Abschätzungen zwei Fälle angenommen: Erstens ein Wirkungsgrad für die elektrische Verwertung der Prozesswärme zur Kühlung von Kompressoren und Reaktoren von  $\eta_{el\_Kühlung} = 35\%$  und zweitens von  $\eta_{el\_Kühlung} = 0\%$ , also ein Verzicht der thermischen Integration. Die Modelleinstellungen und weitere Annahmen sind in Tabelle 29 angeführt. Im in Abbildung 51 dargestellten Modell ist in der oberen Hälfte der Methanisierungs-Prozess und in der unteren Hälfte die Haber-Bosch-Synthese dargestellt. Der Aufbau der beiden Teil-Modelle ist grundsätzlich ident, wie schon erwähnt weist die Haber-Bosch-Synthese eine Verdichter-Stufe, bestehend aus dem Kompressor AMM-COM3 und dem Wärmetauscher AMM-HE3, mehr auf.

**Tabelle 29: Modelleinstellungen und -annahmen Methanisierung/Haber-Bosch**

Components	CH <sub>4</sub> / CO / CO <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O / NH <sub>3</sub> / N <sub>2</sub> / O <sub>2</sub>
Base method	Predictive Redlich-Kwone-Soave equation of state
Free-water method	Steam Table
Reactions (equilibrium)	N <sub>2</sub> + 3 H <sub>2</sub> ⇌ 2 NH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> + 4 H <sub>2</sub> ⇌ CH <sub>4</sub> + 2 H <sub>2</sub> O CO + 3 H <sub>2</sub> ⇌ CH <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O
Eingangsstrom H <sub>2</sub>	117 kmol/h = 235,858 kg/h
Isentrope Wirkungsgrade	Kompressoren 0,9
Druckverlust Wärmetauscher	0 bar
Spreizung Wärmetauscher	Min. 1 K
Druckverlust Separation	5 bar Edukte / 0 bar Produkte

Anhand der Simulations-Ergebnisse konnten die für die Reaktion benötigten Leistungen der Kompressoren sowie die bei der Zwischenkühlung, Reaktorkühlung und Produktstromkühlung anfallenden Wärmemengen ausgewertet werden. Die beiden Verfahren wurden hinsichtlich ihres erforderlichen Energiebedarfs bezogen auf die Masse sowie den unteren Heizwert des gewünschtem Reaktionsproduktes verglichen. Die Verwertung der so erzeugten Gase Ammoniak und Methan könnte mit Brennstoffzellen erfolgen, womit die eingespeicherte Energie wieder rückgewonnen werden könnte. Für beide Gase wurde vereinfachend ein Brennstoffzellen-Wirkungsgrad  $\eta_{BZ} = 0,55 \text{ MW}_{el\_aus}/\text{MW}_{Hu}$ , also elektrisch abgegebene Leistung bezogen auf die Leistung, welche aufgrund des unteren Heizwerts eingebracht wurde, angesetzt.

Es wurde die Summe aus dem Energiebedarf für die einzelnen Schritte, zum Beispiel Rohstoff-Erzeugung und Kompression, und den aus den Wärmetauschern und Reaktoren gewonnenen Wärmeleistungen, welche im Modell als negative Werte auftreten, gebildet. Dadurch konnte ein Energiebedarf pro Masse Speicherstoff (Methan oder Ammoniak) und in weiterer Folge ein Elektrisch-zu-elektrisch-Wirkungsgrad errechnet werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 30, im Falle von  $\eta_{el\_Kühlung} = 35\%$ , und Tabelle 31, für  $\eta_{el\_Kühlung} = 0\%$ .

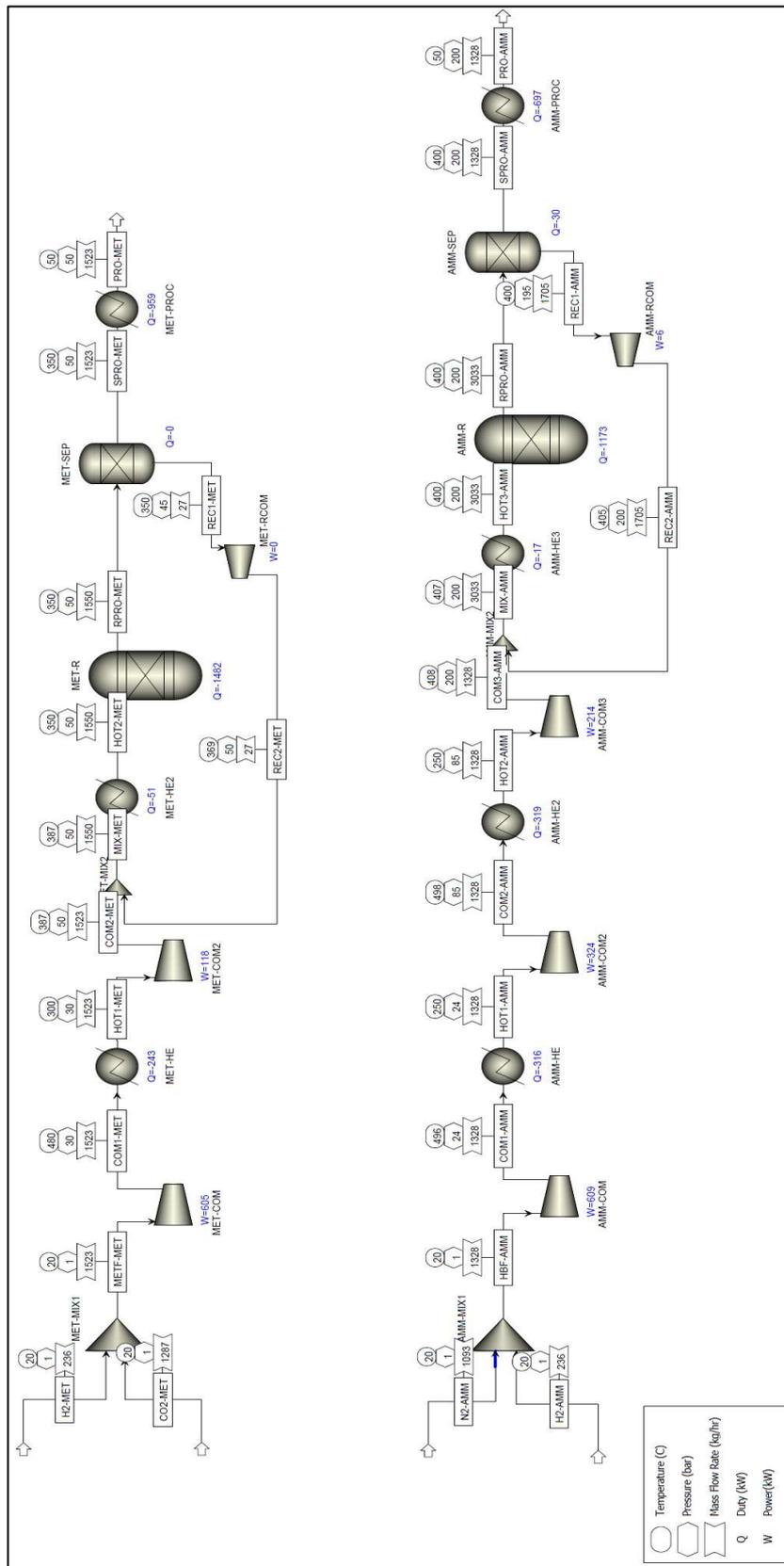


Abbildung 51: Modellaufbau und -ergebnisse Methanisierung/Haber-Bosch

Tabelle 30: Ergebnisse Methanisierung/Haber-Bosch –  $\eta_{el\_K\u00fchlung} = 35\%$ 

<b>Methanisierung</b>			
<b>Rohstoffe</b>			
	Massenstrom kg/h	Spez. E.-Bedarf kWh/kg	Energiebedarf kW <sub>el_ein</sub>
Wasserstoff	235,858	42,3	9976,8
Kohlendioxid	1287,29	0,11	141,6
<b>Kompressoren</b>			
MET-COM (eta=0,9)			605
MET-COM2 (eta=0,9)			118
MET-RCOM (eta=0,9)			0
<b>Thermische Leistung</b>		Modell	El. verwertet
$\eta_{el\_K\u00fchlung} = 35\%$		[kW]	[kW]
MET-HE		-243	-85,1
MET-HE2		-51	-17,9
MET-R		-1482	-518,7
MET-PROC		-959	-335,7
<b>Netto Gesamtenergiebedarf [kW]</b>			<b>9884,1</b>
Massenstrom Methan kg/h			469
Unterer Heizwert Methan (MJ/kg) [19]			50,0
<b>Energiebedarf [kWh<sub>el_ein</sub>/kg CH<sub>4</sub>]</b>			<b>21,06</b>
<b>Energiespeicherung chemisch [MW<sub>HU</sub>/MW<sub>el_ein</sub>]</b>			<b>0,660</b>
<b>Wirkungsgrad gesamt [MW<sub>el_aus</sub>/MW<sub>el_ein</sub>] <math>\eta_{BZ}=55\%</math></b>			<b>0,363</b>

<b>Haber-Bosch-Synthese</b>			
<b>Rohstoffe</b>			
	Massenstrom kg/h	Spez. E.-Bedarf kWh/kg	Energiebedarf kW <sub>el_ein</sub>
Wasserstoff	235,858	42,3	9976,8
Kohlendioxid	1092,53	0,061	66,8
<b>Kompressoren</b>			
AMM-COM (eta=0,9)			609
AMM-COM2 (eta=0,9)			342
AMM-COM3 (eta=0,9)			214
AMM-RCOM (eta=0,9)			6
<b>Thermische Leistung</b>		Modell	El. verwertet
$\eta_{el\_K\u00fchlung} = 35\%$		[kW]	[kW]
AMM-HE		-316	-110,6
AMM-HE2		-319	-111,7
AMM-HE3		-17	-6,0
AMM-R		-1173	-410,6
AMM-PROC		-697	-244,0
<b>Netto Gesamtenergiebedarf [kW]</b>			<b>10331,9</b>
Massenstrom Ammoniak kg/h			1328,38
Unterer Heizwert Ammoniak (MJ/kg) [24]			18,6
<b>Energiebedarf [kWh<sub>el_ein</sub>/kg NH<sub>3</sub>]</b>			<b>7,78</b>
<b>Energiespeicherung chemisch [MW<sub>HU</sub>/MW<sub>el_ein</sub>]</b>			<b>0,664</b>
<b>Wirkungsgrad gesamt [MW<sub>el_aus</sub>/MW<sub>el_ein</sub>] <math>\eta_{BZ}=55\%</math></b>			<b>0,365</b>

Tabelle 31: Ergebnisse Methanisierung/Haber-Bosch –  $\eta_{\text{el\_Kühlung}} = 0 \%$ 

<b>Methanisierung</b>			
<b>Rohstoffe</b>			
	Massenstrom kg/h	Spez. E.-Bedarf kWh/kg	Energiebedarf kW <sub>el_ein</sub>
Wasserstoff	235,858	42,3	9976,8
Kohlendioxid	1287,29	0,11	141,6
<b>Kompressoren</b>			
MET-COM (eta=0,9)			605
MET-COM2 (eta=0,9)			118
MET-RCOM (eta=0,9)			0
<b>Thermische Leistung</b> $\eta_{\text{el\_Kühlung}} = 0 \%$		Modell [kW]	El. verwertet [kW]
MET-HE		-243	0
MET-HE2		-51	0
MET-R		-1482	0
MET-PROC		-959	0
<b>Netto Gesamtenergiebedarf [kW]</b>			<b>10841,4</b>
Massenstrom Methan kg/h			469
Unterer Heizwert Methan (MJ/kg) [19]			50,0
<b>Energiebedarf [kWh<sub>el_ein</sub>/kg CH<sub>4</sub>]</b>			<b>23,10</b>
<b>Energiespeicherung chemisch [MW<sub>HU</sub>/MW<sub>el_ein</sub>]</b>			<b>2,165</b>
<b>Wirkungsgrad gesamt [MW<sub>el_aus</sub>/MW<sub>el_ein</sub>] <math>\eta_{\text{BZ}}=55 \%</math></b>			<b>0,331</b>

<b>Haber-Bosch-Synthese</b>			
<b>Rohstoffe</b>			
	Massenstrom kg/h	Spez. E.-Bedarf kWh/kg	Energiebedarf kW <sub>el_ein</sub>
Wasserstoff	235,858	42,3	9976,8
Kohlendioxid	1092,53	0,061	66,8
<b>Kompressoren</b>			
AMM-COM (eta=0,9)			609
AMM-COM2 (eta=0,9)			342
AMM-COM3 (eta=0,9)			214
AMM-RCOM (eta=0,9)			6
<b>Thermische Leistung</b> $\eta_{\text{el\_Kühlung}} = 0 \%$		Modell [kW]	El. verwertet [kW]
AMM-HE		-316	0
AMM-HE2		-319	0
AMM-HE3		-17	0
AMM-R		-1173	0
AMM-PROC		-697	0
<b>Netto Gesamtenergiebedarf [kW]</b>			<b>11214,6</b>
Massenstrom Ammoniak kg/h			1328,38
Unterer Heizwert Ammoniak (MJ/kg) [24]			18,6
<b>Energiebedarf [kWh<sub>el_ein</sub>/kg NH<sub>3</sub>]</b>			<b>8,44</b>
<b>Energiespeicherung chemisch [MW<sub>HU</sub>/MW<sub>el_ein</sub>]</b>			<b>2,203</b>
<b>Wirkungsgrad gesamt [MW<sub>el_aus</sub>/MW<sub>el_ein</sub>] <math>\eta_{\text{BZ}}=55 \%</math></b>			<b>0,337</b>

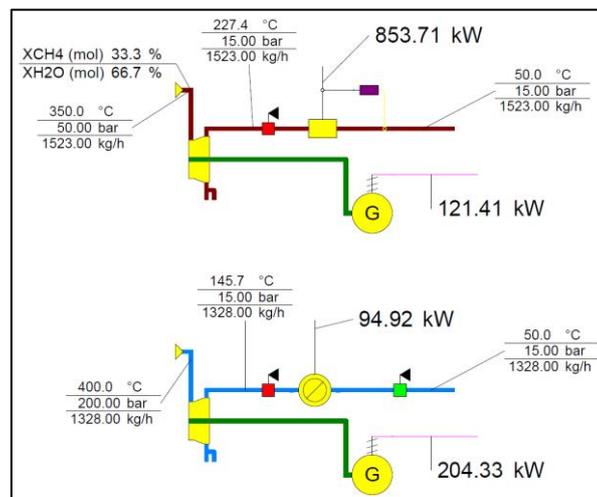
Der Gesamtenergiebedarf ist zwar bei der Methanisierung geringer, allerdings enthält der Produktstrom neben 469 kg/h  $\text{CH}_4$  auch ca. 1050 kg/h Wasser, welches nicht verwertet werden kann, sondern für die Brennstoffzelle mittels Trocknung in einem weiteren Schritt abgetrennt werden müsste. Dadurch ergibt sich für den Energiebedarf bezogen auf die Masse an Methan bzw. Ammoniak ein Vorteil für den Ammoniak. Dieser wird aber aufgrund des höheren unteren Heizwerts des Methans wieder ausgeglichen.

Bei thermischer Integration bzw. 35 % elektrischer Verwertbarkeit der Wärmeenergie aus der Kühlung können Wirkungsgrade im Bereich von 36 % erzielt werden. Verzichtet man auf die Nutzung der Wärmemenge aus der Kompressorkühlung, reduziert sich der Wirkungsgrad um knapp 3 %. Diese geringe Reduktion lässt sich vor allem durch den enormen Energiebedarf zur Wasserstoff-Produktion im Vergleich zur thermischen Energie zur Kühlung begründen. Außerdem wird gezeigt, dass der Einfluss der thermischen Integration bei der Methanisierung größer ist als beim Haber-Bosch-Prozess.

Die konkreten Werte der erzielten Wirkungsgrade sind kritisch zu hinterfragen, da zahlreiche Vereinfachungen getroffen wurden. Wie aus den Ergebnissen aber ersichtlich, sind die Prozesse anhand des zugrunde gelegten Modells hinsichtlich des Wirkungsgrades zumindest vergleichbar, wonach das Power-to-Gas-Konzept über Ammoniak-Synthese auch als mögliches Konkurrenz-Verfahren zur Methanisierung als Stromspeicher genannt werden könnte.

Wird anstatt der unter Abbildung 51 angeführten Nachkühlung nach den Reaktoren zuvor noch eine Nachentspannung der Gase auf 15 bar, welche für eine Brennstoffzelle benötigt werden würden, vorgesehen, verändern sich die energetischen Verhältnisse leicht, wie unter Abbildung 52 ersichtlich ist. Die direkt elektrisch nutzbare Leistung ist beim Ammoniak (unten dargestellt) höher als beim Methan (oben dargestellt), die thermischen Leistungen sind aber aufgrund des hohen Wassergehaltes beim Methan deutlich höher.

Der Energie-Output aus diesem zusätzlichen Schritt wäre bei 35 % elektrischer Verwertbarkeit der Wärmeenergie 420 kW bei Methan und 237,5 kW bei Ammoniak. Bei Wegfallen der thermischen Integration ergeben sich die Werte zu 121,4 kW bei Methan und 204,3 kW bei Ammoniak.



**Abbildung 52: Epsilon-Modell der Nachentspannung und Nachkühlung Methanisierung/Haber-Bosch**

Die erreichten Wirkungsgrade ändern sich mit diesen zusätzlichen Schritten auch, was in Tabelle 32 dargestellt ist. Die generelle Aussage der Arbeit, dass die beiden Prozesse vergleichbar sind, würde durch diese Anpassungen allerdings trotzdem bestehen bleiben.

**Tabelle 32: Zusammenfassung der Ergebnisse Methanisierung/Haber-Bosch-Synthese mit Nachentspannung der Prozessgase**

	Methan Methanisierung		Ammoniak Haber-Bosch	
	$\eta_{el}$ Kühlung			
$\eta_{el}$ Kühlung	35 %	0 %	35 %	0 %
Energiebedarf [ $kWh_{el}$ ein/kg $CH_4$ ]	20,17	22,85	7,60	8,29
Energiebedarf [ $MW_{HU}/MW_{el}$ ein]	0,689	2,189	0,680	2,244
Wirkungsgrad gesamt [ $MW_{el}$ aus/ $MW_{el}$ ein]	<b>0,379</b>	<b>0,334</b>	<b>0,374</b>	<b>0,343</b>

## 4 Zusammenfassung

### 4.1 Elektrothermische Energiespeicher

Es konnten alle unterschiedlichen Prozesse mit der Prozesssimulations-Software EBSILON Professional 13 modelliert werden. Dabei wurden die Temperatur-Spreizungen an den Wärmetauschern so gewählt, dass eine Umsetzung der Wärmetauscher realistisch erscheint, wobei die resultierenden  $k \cdot A$ -Werte in den Modellen bei den Wärmetauschern angegeben sind. Ein wesentlicher Punkt für die Ergebnisse sind die isentropen Wirkungsgrade der Turbomaschinen, welche mit 91 %, für alle Verdichter und Pumpen, sowie 93 % für die Turbinen angenommen wurden. Da diese Wirkungsgrade bei jedem Speichervorgang durch das Ein- und Auspeichern zweimal eingehen, können sie als eine der entscheidenden Größen für den Gesamtwirkungsgrad angenommen werden.

Für die Modelle wurde davon ausgegangen, dass sowohl die Ein- als auch die Auspeicherzeit 8 Stunden beträgt, weshalb für die Berechnungen von COP und der Wirkungsgrade die in den Modellen errechneten Leistungen berücksichtigt werden konnten.

Die Ergebnisse von Leistungszahl COP, Wirkungsgrad des Wärmekraftprozesses  $\eta_{WK}$  und Gesamtwirkungsgrad  $\eta_{tot}$  der Modelle der elektrothermischen Energiespeicher sind in Tabelle 33 angeführt.

Tabelle 33: Ergebnisse der ETES Simulationen mit Epsilon

Option Leistung	Laden + Entladen	Kaltes Reservoir	Warmes Reservoir	COP [-]	$\eta_{WK}$ [%]	$\eta_{tot}$ [%]
Option 1.1 100 MW [3]	CO <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>	Eisspeicher 0°C	Wasserspei- cher 19 – 111°C	4,25	13,2	56,3
Option 1.2 100 MW		Eisspeicher 0°C	Sandspeicher 90 – 265°C	1,79	23,2	41,6
Option 1.3 100 MW [10]	CO <sub>2</sub> + Wasser- dampf	Wasser-/ Gly- kolspeicher -20 – 17,5°C	Sandspeicher 250 – 560°C	1,10	42,3	46,5
Option 1.4 100 MW [10]		Wasser-/ Gly- kolspeicher -20 – 17,5°C	Salzspeicher 250 – 560°C	1,11	44,2	49,2
Option 2.1 100 MW [8]	N <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	n-Hexan -93 – 27°C	Salzspeicher 250 – 560°C	1,23	40,7	49,9
Option 2.2 100 MW [8]		n-Hexan -93 – 27°C	Sandspeicher 250 – 560°C	1,19	37,2	44,3
Option 2.3 100 MW [8]	Luft + Luft	n-Hexan -93 – 27°C	Salzspeicher 250 – 560°C	1,22	40,5	49,6

Bei einem Vergleich der Gesamtwirkungsgrade bei Hochtemperaturanwendungen mit der Niedertemperaturanwendung spricht grundsätzlich nichts für die Erhöhung der Kreisprozess-Temperatur. Von Mercangöz et al. [3] wurde schon anhand der Auswertung des korrespondierenden Carnot-Wirkungsgrades (Formel 1 und Abbildung 5, ab Seite 6) postuliert, dass eine Anhebung der oberen Speichertemperatur auf über 400°C keinen wesentlichen Vorteil für den Wirkungsgrad mit sich bringt, was im Rahmen dieser Arbeit anhand der Prozesssimulationen bestätigt werden kann. Auffallend ist aber der Wärmekraftprozess-Wirkungsgrad  $\eta_{WK}$ , welcher mit Erhöhung der Speichertemperatur auf maximal 44,2 % bei einem Rankine-Dampfkraftprozess steigt. Aber auch die Hochtemperaturanwendung nach Laughlin [8] weist mit maximal 40,7 % verglichen mit 13,2 % bei der Niedertemperaturanwendung (Option 1.1) einen deutlich höheren Wärmekraftprozess-Wirkungsgrad auf.

Bei den Hochtemperatur-Anwendungen konnten bei allen Arbeitsfluiden unabhängig vom Prinzip des Entladevorgangs Gesamtwirkungsgrade im Bereich von 44-50 % erreicht werden. Dabei verwenden die Kohlendioxid-Modelle einen Rankine-Dampfkraftprozess zur Ausspeicherung, was vor allem aufgrund der Möglichkeit, stillgelegte Kraftwerksstandorte mit hocheffizienten Turbomaschinen mit Wärmepumpen-Technologie zur Energiespeicherung nachzurüsten, einen interessanten Ansatz bietet. Dieser ist laut den Ergebnissen in Tabelle 33 (Optionen 1.3 und 1.4) auch nicht so anfällig für geänderte Speichermedien wie die modellierten Hochtemperatur-Gaskraftprozesse (vgl. mit Optionen 2.1 und 2.2).

Vergleicht man die Leistungszahlen der Hochtemperatur-Prozesse mit Salzspeicher fällt auf, dass durch den in Laughlin [8] vorgeschlagenen Prozess mit Stickstoff (Option 2.1) etwa 10 % mehr Energie thermisch in den heißen Speicher eingebracht werden konnte als im korrespondierenden Kohlendioxid-Prozess. Der Wirkungsgrad des Entlade-Prozesses beträgt bei dieser Option 40,7 %. Im Vergleich dazu weist der Dampfkraftprozess aus Option 1.4 einen Wirkungsgrad von über 44 % auf. Da die Speichertemperaturen des heißen Reservoirs in beiden Optionen übereinstimmen, wäre es denkbar, den N<sub>2</sub>-Ladeprozess mit einem Rankine-Dampfkraftprozess zur Entladung zu kombinieren. Der dabei mögliche Wirkungsgrad, errechnet aus dem Produkt vom COP des Speichers mit dem Wirkungsgrad des Dampfkraftprozesses, kann mit ca. 54 % angenommen werden. Der Einfluss des kalten Speichers mit niedrigerer Temperatur auf den Rankine-Prozess müsste genau untersucht werden, kann aber aufgrund der Möglichkeit, die Kondensatortemperatur und somit den Turbinengegendruck zu reduzieren, auch noch zusätzlich Vorteile bringen.

Der modellierte Mitteltemperatur-CO<sub>2</sub>-Speicher (Option 1.2) weist deutlich schlechtere Ergebnisse auf, als die heißere und kältere Variante. Der Grund dafür ist vermutlich die ungünstig gelegene Krümmung der q-T-Kurve des Kohlendioxids im gewählten Bereich

in Kombination mit den hohen Druckdifferenzen (32,6 bar bis 205 bar) über die Turbomaschinen. Eine Möglichkeit zur Verbesserung könnte der Einsatz einer zusätzlichen elektrischen Beheizung des Sandmassenstroms nach dem Beispiel der heißen Kohlendioxid-Prozesse (Optionen 1.3 und 1.4) sein, um die erforderliche Druckdifferenz über den Kompressor zu reduzieren.

Der Vergleich von Stickstoff und Luft als Arbeitsfluid für den von Laughlin [8] vorgeschlagenen Prozess brachte keinen nennenswerten Vorteil im Wirkungsgrad für eine Arbeitsweise mit reinem Stickstoff. Die Ergebnisse liegen alle sehr weit von den von Laughlin theoretisch errechneten 72 % entfernt. Der Grund liegt aller Wahrscheinlichkeit nach in den zur Berechnung angesetzten infinitesimalen Temperaturspreizungen, einer Größe, die einen massiven Einfluss auf den Gesamtwirkungsgrad hat (siehe 2.2.1).

Das mit Abstand beste Ergebnis liefert Option 1.1, ein CO<sub>2</sub>-basierter Kreisprozess mit Eis- und Warmwasserspeicher. Dieser zeichnet sich vor allem durch die begrenzten Kreisprozessstemperaturen (-2,5°C bis 118°C) und -drücke (32,6 bar bis 140 bar), aber auch durch die Einfachheit des Arbeits- und der Speichermedien aus, welche bei der Umsetzbarkeit konstruktive Vorteile mit sich bringen würden. Ein Wirkungsgrad von 56,3 % über die gesamte Prozesskette in Kombination mit der Machbarkeit von Wasser- und Eisspeichern spricht bei Aufbau von neuen Anlagen klar für eine Niedertemperatur-Anwendung des Kohlendioxids.

## 4.2 Elektrochemische Energiespeicher

Mit der Prozesssimulations-Software Aspen Plus konnten einerseits der elektrochemische Ammoniak-Speicher, welcher saisonal betrieben werden soll, und andererseits der Vergleich von Methanisierung und Haber-Bosch-Synthese für die Anwendung im Power-to-Gas-Konzept modelliert werden.

### 4.2.1 Ammoniak-Speicher

Beim Ammoniak-Speicher sollte eine Wirkungsgradberechnung des Speichervorgangs von Solarenergie in Form von Stickstoff und Wasserstoff zur späteren Synthese zu Ammoniak erfolgen. Durch die bei der Ammoniak-Synthese freiwerdende Reaktionsenthalpie kann ein Dampfkraftprozess mit mehreren Dampfturbinen beheizt werden, wodurch ein Entladen des Speichers ermöglicht wird. In insgesamt drei Modellen sollte ausgehend von einer Grund-Variante (Option 3.1) zum einen der zweiphasige Speicher und zum anderen der Synthese-Prozess bei reduziertem Druck arbeiten, um die Auswirkungen der Druckverhältnisse auf den Wirkungsgrad bewerten zu können.

Als Ein- und Ausgangsstrom für den Speicher wurden 4 kg/s gewählt, wobei die in den Reaktionen nicht umgesetzten Edukte rezykliert wurden. Alle Turbomaschinen weisen einen isentropen Wirkungsgrad von 0,9 auf.

Die Ergebnisse der Simulationen für die drei Varianten sind in Tabelle 34 zusammengefasst.

**Tabelle 34: Ergebnisse der Ammoniak-Speicher Simulationen mit Aspen Plus**

Option	$p_{\text{Speicher}} / p_{\text{Synthese}}$	$p_{\text{Dampf}} / T_{\text{Dampf}}$	Input / Output Leistung (netto)	Wirkungsgrad
<b>3.1</b>	110 bar / 200 bar	150 bar / 638°C	15,99 MW / 4,30 MW	26,9 %
<b>3.2</b>	50 bar / 200 bar	150 bar / 552°C	16,06 MW / 2,84 MW	17,7 %
<b>3.3</b>	110 bar / 113 bar	150 bar / 605°C	15,99 MW / 4,03 MW	25,2 %

Der Speicher in der Grund-Variante Option 3.1 mit einem Speicherdruck  $p_{\text{Speicher}}$  von 110 bar und einem Synthesedruck  $p_{\text{Synthese}}$  von 200 bar wies in der Simulation den besten Wirkungsgrad auf. Verglichen mit Option 3.2 mit reduziertem Speicherdruck konnte sogar ein um 9,2 % höherer Wirkungsgrad erzielt werden. Der Grund dafür liegt hauptsächlich im Prozess-Design, welches eine Kompression des Gasgemisches auf den erforderlichen Druck der Haber-Bosch-Synthese und eine Entspannung des Ammoniaks über eine Turbine vor Einleitung in den Speicher vorsieht. Dadurch sinkt bei niedrigerem Speicherdruck die elektrische Netto-Leistung beim Entlade-Vorgang. Konkret müssen für diese beiden Schritte Netto-Leistungen während der Entladung von 1704 kW für die Option 3.2 bzw. 636 kW für die Option 3.1 aufgebracht werden.

Bei einem Vergleich der Optionen 3.1 und 3.3 kann festgestellt werden, dass eine Reduktion des Prozess-Drucks auf 113 bar, was eine Minimierung der Leistungen des Prozessgas-Kompressors und der Ammoniak-Turbine bewirkt, zu keiner Wirkungsgradverbesserung führt. Der Grund dafür ist der Abfall des Umsatzes im Reaktor nach dem Prinzip von Le Chatelier und eine damit einhergehende Steigerung des rezyklierten Massenstroms an Prozessgas, für deren Kompression deshalb eine erhöhte Leistung erforderlich ist. Fraglich ist in dieser Hinsicht, ob der Wirkungsgrad für Prozessdrücke im Bereich zwischen 113 und 200 bar ein Maximum einnimmt, oder nicht.

Bei keinem der drei Modelle konnte ein Wirkungsgrad über 27 % erreicht werden. Die größten Verluste in den Prozessen fallen mit jeweils über 8,7 MW bzw. 55 % der Eingangsleistung beim Kondensator während des Entladens an. Aufgrund des niedrigen Temperaturniveaus von 46°C kann diese thermische Energie nur schwer genutzt werden. Sollte dies zum Beispiel durch Integration in andere verfahrenstechnische Prozesse aber möglich sein, kann das der Schlüssel zu einer deutlichen Effizienzsteigerung sein.

Ein nicht zu vernachlässigender Anteil der thermischen Verluste ergibt sich durch das Einleiten vom heißen Ammoniak-Strom in den Speicher. Die Temperaturen betragen hier zwischen 89°C bei Option 3.2 und 119°C bei Option 3.3, womit das Niveau hoch genug wäre, einen Teil dieser Energie noch thermisch beispielsweise für Fernwärme zu nutzen. Allgemein lässt sich festhalten, dass jede Art der Temperaturreduzierung vor Einleiten der Produktströme aus Solar- und Synthese-Prozess in den Speicher eine Verbesserung des Wirkungsgrades zur Folge hätte.

Generell sind die System-Wirkungsgrade dieses Ansatzes aber eher gering, weshalb davon ausgegangen wird, dass dieses Konzept der Speicherung nicht mit den Elektrolyse-basierten Systemen konkurrieren kann.

#### 4.2.2 Vergleich von Ammoniak-Synthese und Methanisierung

Neben dem Ammoniak-Speicher wurde auch der Vergleich der Haber-Bosch-Synthese mit der Methanisierung im Power-to-Gas-Ansatz in Aspen Plus modelliert und anschließend simuliert. Die beiden Modelle wurden dabei sehr ähnlich und vereinfacht aufgebaut, durch die höheren Prozessdrücke für die Ammoniak-Synthese ist aber eine zusätzliche Kompressorstufe mit Zwischenkühlung erforderlich. Es wurde davon ausgegangen, dass die thermischen Leistungen in Zwischenkühlern, Wärmetauschern und Reaktoren mit einem Wirkungsgrad von  $\eta_{el\_Kühlung} = 35\%$  bzw.  $0\%$  in elektrische Energie umgewandelt werden können. In den Reaktoren nicht umgesetzte Gase wurden rezykliert und die Produktströme, bestehend aus reinem Ammoniak beim Haber-Bosch-Prozess und einer Mischung aus Methan und Wasser bei der Methanisierung, wurden auf 50°C gekühlt.

Die erforderlichen Leistungen an Turbomaschinen und anfallenden thermischen Leistungen an Wärmetauschern und Reaktoren wurden nach Vollendung der Simulation für die beiden Prozesse gegenübergestellt. Die eingehenden Stoffströme wurden außerdem mit Werten für den Energiebedarf zu deren Gewinnung hinterlegt. In weiterer Folge wurde für die Produktgase Methan und Ammoniak ein Brennstoffzellen-Wirkungsgrad – elektrisch abgegebene Leistung bezogen auf die Leistung, welche aufgrund des unteren Heizwerts in die Brennstoffzelle eingebracht wurde – von  $\eta_{BZ} = 0,55 \text{ MW}_{el\_aus}/\text{MW}_{Hu}$  angesetzt. Das Ergebnis dieser Berechnungen war somit neben dem Bedarf an Energie bezogen auf die Massen sowie die Heizwerte der jeweiligen Produktstoffe ein Elektrisch-zu-Elektrisch-Wirkungsgrad der Prozesse, was in Tabelle 35 angeführt ist.

Tabelle 35: Zusammenfassung der Ergebnisse des Vergleichs Methanisierung/Haber-Bosch

	Methan Methanisierung		Ammoniak Haber-Bosch	
$\eta_{el\text{ Kühlung}}$	35 %	0 %	35 %	0 %
<b>Energiebedarf [kWh<sub>el ein</sub>/kg CH<sub>4</sub>]</b>	21,06	23,10	7,78	8,44
<b>Energiebedarf [MW<sub>HU</sub>/MW<sub>el ein</sub>]</b>	0,660	2,165	0,664	2,203
<b>Wirkungsgrad gesamt [MW<sub>el aus</sub>/MW<sub>el ein</sub>]</b>	<b>0,363</b>	<b>0,331</b>	<b>0,365</b>	<b>0,337</b>

Aus dem Modell geht demnach hervor, dass bei der gewählten Konfiguration der Prozesse und den Werten für den Energiebedarf der Edukte die beiden Verfahren miteinander zu vergleichen sind. Der Elektrisch-zu-Elektrisch-Wirkungsgrad der Prozesskette im Modell liegt bei beiden im Bereich von 36,5 % mit minimalen Vorteilen für Ammoniak. Bei einer ähnlich guten Verwertung des hergestellten Ammoniaks könnte es demnach als Konkurrenz zum Methan betrachtet werden.

Die thermische Integration, also der Nutzen von in Kompressorkühlern und Reaktoren anfallenden Wärmeleistungen, erhöht den Elektrisch-zu-elektrisch-Wirkungsgrad um ca. 3 % und fällt somit recht stark ins Gewicht. Vernachlässigt werden sollte dieser Punkt bei weiteren Betrachtungen definitiv nicht.

Das Modell und die Berechnung zielte auf einen systematischen Vergleich von Methanisierung und Ammoniak-Synthese zur Stromspeicherung und ab und wurde in vielen Punkten sehr vereinfacht entwickelt. Eine exakte Modellierung der beiden Prozesse kann hier noch Reduktionen des Wirkungsgrades bewirken, die Vergleichbarkeit konnte aber nachgewiesen werden.

## 5 Ausblick

In diesem Abschnitt sollen nochmals die zuvor erwähnten Punkte der möglichen weiteren Forschung an den Thematiken ausgehend von dieser Arbeit zusammengefasst werden.

### *Elektrothermische Speicher*

- Kombination der Hochtemperatur-Speichermethoden mit Stickstoff-Wärmepumpe für den Ladevorgang und Rankine-Dampfkraftprozess für den Entladevorgang. Eine Abschätzung aus den in dieser Arbeit errechneten Kennwerten ergibt einen möglichen Wirkungsgrad um 54 %. Auch die Einbindung der kalten Speicher muss genauer untersucht werden.
- Umlegen der in dieser Arbeit entwickelten Hochtemperatur-Prozesse mit Rankine-Dampfkraftprozess auf den Aufbau bestehender Kraftwerks-Standorte zur Ermittlung der energetischen Möglichkeiten bei Nutzung von bestehendem Equipment.
- Reduktion der Druckdifferenz über den Kompressor für den Mitteltemperatur-CO<sub>2</sub>-Speicher durch Einsatz einer elektrischen Beheizung des gespeicherten Sandes bzw. Variation der Prozessparameter auf der Kohlendioxid-Seite zur besseren Anpassung an die q-T-Kurven des Sandes.
- Erweiterung der Modelle um Wärmeübergangskoeffizienten bei unterschiedlichen Speichermedien und Zuständen zur Dimensionierung der Wärmetauscher und Prüfung auf Plausibilität.
- Dynamische Simulation der beschriebenen Prozesse.
- Einfluss unterschiedlicher Prozessgrößen durch Parametervariation und Sensibilitätsanalysen.

### *Thermochemischer Speicher*

- Simulation mit reaktionskinetischem Modell der Haber-Bosch-Synthese bei Verwendung von Katalysatoren.
- Ausgehend von einem zweiphasigen Speicher mit 110 bar Speicherdruck kann durch Variation und Optimierung der Prozess-Parameter des Haber-Bosch-Prozesses das Vorhandensein eines Wirkungsgrad-Maximums im Bereich zwischen 113 und 200 bar Prozessdruck ermittelt werden.
- Ansetzen von kommerziellen Prozess-Konfigurationen zur Verbesserung der Prozess-Bedingungen bei der Synthese.
- Optimierung des Dampfkraftprozess-Aufbaus und der Wärmetauscher-Reihenfolge zur besseren Nutzung der Reaktionswärme aus dem Haber-Bosch-Prozess unter Berücksichtigung der q-T-Diagramme.
- Prüfung der möglichen Nutzung thermischer Verluste in Speicher oder am Kondensator zur weiteren Verbesserung des Wirkungsgrades. Eventuell Integration

des Speichers in andere verfahrenstechnische Prozesse zur synergetischen Nutzung der Wärme.

### *Vergleich Methanisierung/Haber-Bosch*

- Vergleich der beiden Prozesse bei kommerziellen Prozess-Konfigurationen
- Hinterlegung der Daten mit unterschiedlichen Brennstoffzellen-Wirkungsgraden für die beiden Produktgase Methan und Ammoniak
- Optimierung der Werte für den Energiebedarf für die Eingangsstoffe und Elektrisch-zu-elektrisch-Wirkungsgrad durch Variation und Detaillierung des jeweiligen Herstellungsprozesses.

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] *Richtlinie 2009/28/EG des europäischen Parlaments und des Rates vom 23. April 2009 zur Förderung der Nutzen von Energie aus erneuerbaren Quellen und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien 2001/77/EG und 2003/30/EG; Artikel 3, Absatz 1.*
- [2] Eurostat, „Renewable energy statistics/de,“ *Statistics Explained*, 26 09 2018.
- [3] M. Mercangöz, J. Hemrle, L. Kaufmann, A. Z'Graggen und C. Ohler, „Electrothermal energy storage with transcritical CO<sub>2</sub> cycles,“ Elsevier, *Energy* 45, 2012.
- [4] G. F. Frate, M. Antonelli und U. Desideri, „A novel Pumped Thermal Electricity Storage (PTES) system with thermal,“ Elsevier, *Applied Thermal Engineering* 121, 2017.
- [5] S. A. Wright, A. Z'Graggen und J. Hemrle, „Control of a supercritical CO<sub>2</sub> Electro-Thermal Energy Storage System,“ *Proceedings of ASME Turbo Expo 2013*, San Antonio Texas, 2013.
- [6] X. Luo, J. Wang, M. Dooner und J. Clarke, „Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation,“ Elsevier, *Applied Energy* 137, 2015.
- [7] M. Morandin, M. Mercangöz, J. Hemrle, F. Maréchal und D. Favrat, „Thermoeconomic design optimization of a thermo-electric energy storage system based on transcritical CO<sub>2</sub> cycles,“ Elsevier, *Energy* 58, 2013.
- [8] R. B. Laughlin, „Pumped thermal grid storage with heat exchange,“ Author(s), 2017.
- [9] R. Fuller, J. Hemrle und L. Kaufmann, „Turbomachinery for a supercritical CO<sub>2</sub> Electro-Thermal Energy Storage System,“ *Proceedings of the ASMETurbo Expo*, San Antonio Texas, 2013.
- [10] V. Aga, E. Conte, R. Carroni, B. Burcker und M. Ramond, „Supercritical CO<sub>2</sub>-Based Heat Pump Cycle for Electrical Energy Storage for Utility Scale Dispatchable Renewable Energy Power Plants,“ in *5th International Symposium - Supercritical CO<sub>2</sub> Power Cycles*, San Antonio, Texas, 2016.
- [11] A. H. Abedin und M. A. Rosen, „A Critical Review of Thermochemical Energy Storage Systems,“ *The Open Renewable Energy Journal*, Ontario, 2011.

- [12] R. Dunn, K. Lovegrove und G. Burgess, „A Review of Ammonia-Based Thermochemical Energy Storage for Concentrating Solar Power,“ Proceedings of the IEEE, Canberra, 2011.
- [13] G. Wang, A. Mitsos und W. Marquardt, „Conceptual Design of Ammonia-Based Energy Storage System: System Design and Time-Invariant Performance,“ Wiley Online Library, 2017.
- [14] J. Fuhrmann, M. Hülsebrock und U. Krewer, „Energy Storage Based on Electrochemical Conversion of Ammonia,“ Wiley Online Library, 2013.
- [15] A. S. Lavine, K. M. Lovegroove, J. Jordan, G. B. Anleu, C. Chen, H. Aryafar und A. Sepulveda, „Thermochemical Energy Storage with Ammonia: Aiming for the SunShot Cost Target,“ SolarPACES, 2015.
- [16] R. Abdiwe, „Ammonia as Energy Storage Carrier in CSP Power Plant with Power Tower Receiver,“ Institute of Energy Systems and Thermodynamics Vienna University of Technology, Vienna, 2017.
- [17] S. Siddiq, „Optimal performance analysis of a solar thermal energy storage plant based on liquid ammonia,“ Faculty of Mechanical and Aeronautical Engineering at University of Engineering and Technology Taxila, Pakistan, Taxila, Pakistan, 2013.
- [18] H. Steinmüller, G. Reiter, R. Tichler, C. Friedl, M. Furtlehner, J. Linhofer, M. Schwarz, M. Koppe, P. Biegger, A. Felder, M. Lehner, M. Harasek, A. Makaruk, M. Miltner, M. Fraubaum, M. Haider, S. Begluk, W. Gawlik, C. Maier, R. Haas und A. Ajanovic, „Power to Gas – eine Systemanalyse,“ Energieinstituts Johannes Kepler Universität Linz, Linz, 2014.
- [19] H. D. Baehr und S. Kabelac, Thermodynamik - Grundlagen und technische Anwendungen (15. Auflage), Berlin Heidelberg: Springer Verlag, 2012.
- [20] S. König, Thermodynamische Stromspeicherung - Ein Vergleich von Technologien, Wien: Institut für Energietechnik und Thermodynamik der TU Wien, 2014.
- [21] M. Wittmann, M. Schmitz, H. G. Silva, P. Schmidt, G. Doppelbauer, R. Ernst, P. Santamaria, T. Miltkau, D. Golovca, L. Pacheco, D. Högemann, M. Meyer-Grünefeldt und B. Seubert, „HPS2 – demonstration of molten-salt in parabolic trough plants – Design of plant,“ AIP Publishing, AIP Conference Proceedings 2126, 120024, 2019.
- [22] K. Lovegrove, A. Luzzi, I. Soldiani und H. Kreetz, „Developing ammonia based thermochemical energy storage for dish power plants,“ Solar Energy, Vol. 76, 2004.

- [23] „National Institute of Standards and Technology Webbook,“ NIST, 2018. [Online]. Available: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7664417&Mask=4>. [Zugriff am 06. Juni 2019].
- [24] H. Matschiner, „Nutzung von Ammoniak zur Energieerzeugung,“ Fachtagung „Möglichkeiten des Betriebs von Brennstoffzellen mit Vergasungsgas“, Magdeburg, 2007.

## 7 Abkürzungsverzeichnis

CAES	Compressed air energy storage (Druckluftspeicherung)
COP	Coefficient of performance (Leistungszahl)
ETES	Elektrothermische Energiespeicher
PHS	Pumped hydro storage (Pumpspeicherung von Wasser)
SOFC	Solid oxid fuel cell (Festoxidbrennstoffzelle)

## 8 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Anteil der Energie aus erneuerbaren Quellen in den EU-Mitgliedstaaten [2] .....	1
Abbildung 2: Schematische Darstellung eines Druckluftspeichers [6] .....	4
Abbildung 3: Darstellung eines Wasserpumpspeichers [6].....	5
Abbildung 4: Schematische Darstellung der elektrothermischen Energiespeicherung [3].....	6
Abbildung 5: Gesamtwirkungsgrad des korrespondierenden Carnot Prozesses für elektrothermische Energiespeicher [3].....	7
Abbildung 6: Zusammenspiel von Arbeitsfluid und Wärmespeicherart [3].....	7
Abbildung 7: T-s-Diagramm CO <sub>2</sub> -Zyklus [3].....	9
Abbildung 8: Elektrothermischer Energiespeicher mit CO <sub>2</sub> als Arbeitsfluid; links laden, rechts entladen [5] .....	10
Abbildung 9: Schematische Darstellung einer Hochtemperatur-Anwendung von Kohlendioxid-Kreisprozessen [10] .....	11
Abbildung 10: Repräsentatives T-s-Diagramm des Hochtemperatur-Prozesses [10].....	12
Abbildung 11: Schematische Darstellung der Brayton-Batterie gemäß [8]; Ladezyklus links, Entladezyklus rechts .....	13
Abbildung 12: Schematische Darstellung eines ammoniakbasierten thermochemischen Speichers [12].....	17
Abbildung 13: Längsschnitt durch einen solarbeheizten Dissoziationsreaktor [16] .....	17
Abbildung 14: Zusammenbau des Dissoziationsreaktors [16].....	18
Abbildung 15: (a) Turm-Receiver mit (b) konzeptionellem Modell und (c) Nahansicht der Reaktoren [15] .....	18
Abbildung 16: Aufbau, Temperaturprofil und Ammoniakkonzentrationsprofil des Synthesereaktors [15] .....	19
Abbildung 17: Niedertemperatur-CO <sub>2</sub> -Speichermodell in Epsilon.....	26
Abbildung 18: q-T-Diagramm des Niedertemperatur-CO <sub>2</sub> -Speichers .....	28
Abbildung 19: T-s-Diagramm des Niedertemperatur-CO <sub>2</sub> -Speichers .....	29
Abbildung 20: T-s-Diagramm Endnässe in der zweiten Turbinenstufe des Niedertemperatur-CO <sub>2</sub> -Speichers ohne (links) und mit (rechts) Zwischenkühlung.....	30
Abbildung 21: Mitteltemperatur-CO <sub>2</sub> -Speichermodell in Epsilon.....	32
Abbildung 22: q-T-Diagramm des Mitteltemperatur-CO <sub>2</sub> -Speichers .....	35
Abbildung 23: T-s-Diagramm des Mitteltemperatur-CO <sub>2</sub> -Speichers .....	36
Abbildung 24: Entlade-Prozess des Hochtemperatur-CO <sub>2</sub> -Speichers mit Quarzsand in Epsilon .....	40
Abbildung 25: Hochtemperatur-CO <sub>2</sub> -Speichermodell mit Quarzsand in Epsilon .....	41
Abbildung 26: q-T-Diagramm des Ladevorgangs des Hochtemperatur-CO <sub>2</sub> -Speichers mit Quarzsand .....	44
Abbildung 27: q-T-Diagramm des Rankine-Entladevorgangs des Hochtemperatur-CO <sub>2</sub> -Speichers mit Quarzsand.....	45
Abbildung 28: T-s-Diagramm des Ladevorgangs des Hochtemperatur-CO <sub>2</sub> -Speichers mit Quarzsand .....	46
Abbildung 29: T-s-Diagramm des Rankine-Entladevorgangs des Hochtemperatur-CO <sub>2</sub> -Speichers mit Quarzsand.....	47

Abbildung 30: Hochtemperatur-CO <sub>2</sub> -Speichermodell mit Solarsalz in Epsilon.....	49
Abbildung 31: q-T-Diagramm des Ladevorgangs des Hochtemperatur-CO <sub>2</sub> -Speichers mit Solarsalz.....	51
Abbildung 32: q-T-Diagramm des Rankine-Entladevorgangs des Hochtemperatur-CO <sub>2</sub> -Speichers mit Solarsalz.....	52
Abbildung 33: T-s-Diagramm des Ladevorgangs des Hochtemperatur-CO <sub>2</sub> -Speichers mit Solarsalz.....	53
Abbildung 34: T-s-Diagramm des Rankine-Entladevorgangs des Hochtemperatur-CO <sub>2</sub> -Speichers mit Solarsalz.....	54
Abbildung 35: Brayton-Batterie-Speichermodell mit Stickstoff und Solarsalz in Epsilon.....	57
Abbildung 36: q-T-Diagramm der Brayton-Batterie mit Stickstoff und Solarsalz.....	59
Abbildung 37: T-s-Diagramm der Brayton-Batterie mit Stickstoff und Solarsalz.....	60
Abbildung 38: Brayton-Batterie-Speichermodell mit Stickstoff und Quarzsand in Epsilon.....	62
Abbildung 39: q-T-Diagramm der Brayton-Batterie mit Stickstoff und Quarzsand.....	64
Abbildung 40: T-s-Diagramm der Brayton-Batterie mit Stickstoff und Quarzsand.....	65
Abbildung 41: Brayton-Batterie-Speichermodell mit Luft und Solarsalz in Epsilon.....	68
Abbildung 42: q-T-Diagramm der Brayton-Batterie mit Luft und Solarsalz.....	70
Abbildung 43: T-s-Diagramm der Brayton-Batterie mit Luft und Solarsalz.....	71
Abbildung 44: Allgemeines Prozessfließbild des Ammoniak-Speichers.....	75
Abbildung 45: Simulationsmodell des Ammoniak-Speichers Option 3.1 – 110 / 200 bar.....	77
Abbildung 46: q-T-Diagramm des Synthese-Prozesses des Ammoniak-Speichers Option 3.1 – 110 / 200 bar.....	78
Abbildung 47: Simulationsmodell des Ammoniak-Speichers Option 3.2 – 50 / 200 bar.....	80
Abbildung 48: q-T-Diagramm des Synthese-Prozesses des Ammoniak-Speichers Option 3.2 – 50 / 200 bar.....	81
Abbildung 49: Simulationsmodell des Ammoniak-Speichers Option 3.3 – 110 / 113 bar.....	83
Abbildung 50: q-T-Diagramm des Synthese-Prozesses des Ammoniak-Speichers Option 3.3 – 110 / 113 bar.....	84
Abbildung 51: Modellaufbau und -ergebnisse Methanisierung/Haber-Bosch.....	87
Abbildung 52: Epsilon-Modell der Nachentspannung und Nachkühlung Methanisierung/Haber-Bosch.....	91

## 9 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Temperaturen in der Brayton-Batterie [8].....	12
Tabelle 2: Überblick simulierte elektrothermische Energiespeicher .....	22
Tabelle 3: Allgemeine Modell-Einstellungen Epsilon .....	23
Tabelle 4: Stoffdaten der Speichermedien.....	23
Tabelle 5: Modell-Einstellungen Niedertemperatur-CO <sub>2</sub> -Speicher.....	24
Tabelle 6: Drücke und Temperaturen in den CO <sub>2</sub> -Kreisprozessen des Niedertemperatur-CO <sub>2</sub> -Speichers .....	24
Tabelle 7: k*A-Werte der Wärmetauscher in den CO <sub>2</sub> -Kreisprozessen des Niedertemperatur-CO <sub>2</sub> -Speichers .....	27
Tabelle 8: Modell-Einstellungen Mitteltemperatur-CO <sub>2</sub> -Speicher.....	31
Tabelle 9: Drücke und Temperaturen in den CO <sub>2</sub> -Kreisprozessen des Mitteltemperatur-CO <sub>2</sub> -Speichers .....	31
Tabelle 10: k*A-Werte der Wärmetauscher in den CO <sub>2</sub> -Kreisprozessen des Mitteltemperatur-CO <sub>2</sub> -Speichers .....	33
Tabelle 11: Modell-Einstellungen Hochtemperatur-CO <sub>2</sub> -Speicher.....	38
Tabelle 12: Drücke und Temperaturen im CO <sub>2</sub> -Kreisprozess und Rankine-Dampfkraftprozess der Hochtemperatur-CO <sub>2</sub> -Speicher .....	38
Tabelle 13: k*A-Werte der Wärmetauscher in den CO <sub>2</sub> -Kreisprozessen der Hochtemperatur-CO <sub>2</sub> -Speicher .....	39
Tabelle 14: Modell-Einstellungen Brayton-Batterie Option 2.1 mit Stickstoff und Solarsalz .....	55
Tabelle 15: Drücke und Temperaturen in den Kreisprozessen der Brayton-Batterie Option 2.1 mit Stickstoff und Solarsalz.....	56
Tabelle 16: k*A-Werte der Wärmetauscher im Brayton-Batterie-Speichermodell mit Stickstoff und Solarsalz .....	58
Tabelle 17: Modell-Einstellungen Brayton-Batterie Option 2.2 mit Stickstoff und Quarzsand ....	61
Tabelle 18: Drücke und Temperaturen in den Kreisprozessen der Brayton-Batterie mit Stickstoff und Quarzsand .....	61
Tabelle 19: k*A-Werte der Wärmetauscher im Brayton-Batterie-Speichermodell mit Stickstoff und Quarzsand .....	63
Tabelle 20: Modell-Einstellungen Brayton-Batterie Option 2.3 mit Luft und Solarsalz.....	67
Tabelle 21: Drücke und Temperaturen in den Kreisprozessen der Brayton-Batterie Option 2.3 mit Luft und Solarsalz .....	67
Tabelle 22: k*A-Werte der Wärmetauscher im Brayton-Batterie-Speichermodell mit Luft und Solarsalz .....	69
Tabelle 23: Modelleinstellungen und -annahmen Ammoniak-Speicher .....	72
Tabelle 24: Optionen des modellierten Ammoniak-Speichers .....	74
Tabelle 25: Übertragene Wärmemengen und elektrische Leistungen des Ammoniak-Speichers Option 3.1 – 110 / 200 bar .....	76
Tabelle 26: Übertragene Wärmemengen und elektrische Leistungen des Ammoniak-Speichers Option 3.2 – 50 / 200 bar .....	79
Tabelle 27: Übertragene Wärmemengen und elektrische Leistungen des Ammoniak-Speichers Option 3.3 – 110 / 113 bar .....	82

Tabelle 28: Prozessbedingungen Methanisierung/Haber-Bosch .....	85
Tabelle 29: Modelleinstellungen und -annahmen Methanisierung/Haber-Bosch .....	86
Tabelle 30: Ergebnisse Methanisierung/Haber-Bosch – $\eta_{el\_K\u00fchlung} = 35\%$ .....	88
Tabelle 31: Ergebnisse Methanisierung/Haber-Bosch – $\eta_{el\_K\u00fchlung} = 0\%$ .....	89
Tabelle 32: Zusammenfassung der Ergebnisse Methanisierung/Haber-Bosch-Synthese mit Nachentspannung der Prozessgase .....	91
Tabelle 33: Ergebnisse der ETES Simulationen mit Epsilon.....	92
Tabelle 34: Ergebnisse der Ammoniak-Speicher Simulationen mit Aspen Plus .....	95
Tabelle 35: Zusammenfassung der Ergebnisse des Vergleichs Methanisierung/Haber-Bosch.	97