

(12)

Patentschrift

(21) Anmeldenummer: A 50039/2021

(22) Anmeldetag: 26.01.2021

(45) Veröffentlicht am: 15.07.2022

(51) Int. Cl.: **C01B 35/10** (2006.01)

C09K 5/16 (2006.01)

F28D 20/00 (2006.01)

(56) Entgegenhaltungen:

Huber, C. et al „Boric Acid: A high potential candidate for thermochemical energy storage“
Energies, 12(6), 1086, 21. März 2019
(21.03.2019) [online], [abgerufen am 14.10.2021].
Abgerufen im Internet <URL:
<https://www.mdpi.com/1996-1073/12/6/1086>>
<doi: <https://doi.org/10.3390/en12061086>>
AT 518448 B1
EP 3279288 B1

(73) Patentinhaber:
Technische Universität Wien
1040 Wien (AT)

(72) Erfinder:
Winter Franz
2500 Baden (AT)
Bürgmayr Harald
3061 Ollersbach (AT)
Tomasich Julia
1100 Wien (AT)

(74) Vertreter:
Schwarz & Partner Patentanwälte GmbH
1010 Wien (AT)

(54) **THERMOCHEMISCHER ENERGIESPEICHER**

(57) Verfahren zur reversiblen thermochemischen Energiespeicherung und Energiefreisetzung, wobei zur Energiespeicherung Orthoborsäure durch Wasserabspaltung in Boroxid Metaborsäure oder Boroxid und Metaborsäure umgesetzt wird, wobei zur Energiefreisetzung Boroxid oder Metaborsäure oder Boroxid und Metaborsäure durch Reaktion mit Wasser in Orthoborsäure umgesetzt wird, wobei die Reaktionen in einem Suspensionsmedium erfolgen, wobei zur reversiblen Energiespeicherung Borsäure Orthoborsäure im Suspensionsmedium suspendiert vorliegt und wobei das Suspensionsmedium mit Borsäure durch eine Energiequelle auf eine Temperatur gebracht wird, bei welcher die Wasserabspaltung abläuft, wobei zur reversiblen thermochemischen Energiefreisetzung Boroxid und/oder Metaborsäure im Suspensionsmedium suspendiert vorliegt, wobei das Suspensionsmedium mit Boroxid und/oder Metaborsäure mit Wasser versetzt wird, sodass die Reaktion zu Orthoborsäure abläuft, wobei die dabei entstehende Wärme an einen Wärmeverbraucher abgeführt wird.

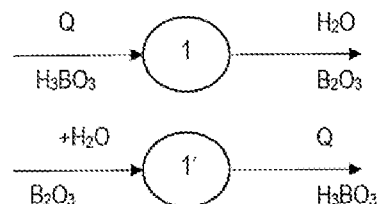


Fig. 2

Beschreibung

THERMOCHEMISCHER ENERGIESPEICHER

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur thermochemischen Energiespeicherung und zur thermochemischen Energiefreisetzung. Weiters betrifft die Erfindung eine Anlage mit einem thermochemischen Energiespeicher.

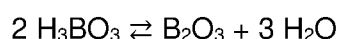
HINTERGRUND ZUR ERFINDUNG

[0002] In thermochemischen Energiespeichern wird Wärme durch endotherme Reaktionen gespeichert und durch exotherme Reaktionen wieder abgegeben. Solche thermochemischen Energiespeicher nutzen bei der Energiespeicherung und -Freisetzung reversible Reaktionen nach dem Schema $A + B \rightarrow C (+D)$ zur Energiespeicherung und die Rückreaktion $C + (D) \rightarrow A + B$ zur Energiefreisetzung.

[0003] Gegenüber Wärmespeichern mit Wasser als Energieträger weisen thermochemische Energiespeicher die Vorteile der höheren Energiespeicherdichte und der Möglichkeit der Langzeitspeicherung auf; gegenüber Latentwärmespeichern ist die höhere Energiespeicherdichte ein wesentlicher Vorteil. Wesentliche Kriterien, die eine praktische Nutzung von thermochemischen Energiespeichern derzeit noch beschränken, sind einerseits hohe Kosten für chemische Stoffe, die eine sinnvolle Energiespeicherung ermöglichen und/oder andererseits die maximale Anzahl an Speicherzyklen (also die Zahl der reversiblen Umsetzungen der chemischen Stoffe im Reaktionssystem). Mit steigender Speicherzyklenzahl wird eine Qualitätsminderung der Stoffe beobachtet, die z.B. durch Abrieb, Korrosion, Sinterung oder Alterung verursacht wird.

[0004] Die geringe Anzahl an Speicherzyklen ist dabei der entscheidende limitierende Faktor. Daher beschränkt sich die thermochemische Energiespeicherung aktuell immer noch auf Labormaßstab und Prototypen.

[0005] AT 518 448 B1 beschreibt einen thermochemischen Energiespeicher, der das reversible Reaktionsgleichgewicht zwischen Borsäure und Anhydrid der Borsäure (Bor(III)-oxid) nach dem Reaktionsschema



als System für die Speicherung von Energie nützt (Borsäure/Bor(III)-oxid-System).

[0006] Während die Kosten für die im Reaktionssystem Borsäure/Boroxid benötigten Stoffe verhältnismäßig gering ausfallen, ist die maximale Anzahl der Speicherzyklen gering, da eine Agglomeration der Stoffe zu beobachten ist. Durch die Agglomeratbildung wird die Reaktionskinetik negativ beeinflusst, sodass sich die maximale Anzahl der Speicherzyklen und die Speicherkapazität verringern. AT 518 448 B1 versucht dieses Problem dadurch zu beheben, dass im Energiespeicher ein Wirbelschichtreaktor zum Einsatz kommt. Im Wirbelschichtreaktor befinden sich die Stoffe in einem Schwebebett, welches einerseits die Agglomeration reduziert und andererseits die Kinetik der Reaktion beschleunigt. Die Agglomeration wird in AT 518 448 B1 nicht vollständig verhindert. Zwar lässt sich mit dem Wirbelschichtreaktor die Anzahl der Zyklen im Reaktionssystem Borsäure/Bor(III)-oxid erhöhen, allerdings sind auch im Wirbelschichtreaktor nach ein paar Zyklen Agglomerate zu beobachten. Die gewonnene Anzahl an Zyklen wiegt die höheren Kosten für den Wirbelschichtreaktor selbst und die aufwändige Kontrolle des Reaktionsverlaufs im Wirbelschichtreaktor nicht auf.

KURZBESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

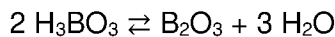
[0007] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines thermochemischen Energiespeichers und eines Verfahrens, basierend auf dem reversiblen Reaktionssystem Borsäure/Bor(III)-oxid, welches eine höhere Anzahl an Speicherzyklen bei niedrigen Betriebskosten und einfacher Handhabung ermöglicht.

[0008] Gelöst wird diese Aufgabe durch ein

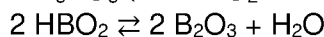
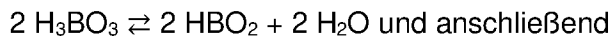
Verfahren zur reversiblen thermochemischen Energiespeicherung, umfassend ein Reaktionssystem, bei welchem eine Wasserabspaltung bei Orthoborsäure (H_3BO_3) in Boroxid (B_2O_3), Metaborsäure (HBO_2 , $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$) oder Boroxid (B_2O_3) und Metaborsäure (HBO_2 , $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$) erfolgt, dadurch gekennzeichnet, dass die Orthoborsäure (H_3BO_3) in einem Suspensionsmedium suspendiert vorliegt, wobei das Suspensionsmedium mit Orthoborsäure (H_3BO_3) mittels einer Energiequelle auf eine Temperatur gebracht wird, bei welcher eine Wasserabspaltung abläuft.

[0009] Die Orthoborsäure liegt als Pulver vor, welche in einem Suspensionsmedium suspendiert wird. Ein Suspensionsmedium ist eine Flüssigkeit, in welcher Borsäure nicht löslich ist und in welchem Borsäure suspendiert werden kann.

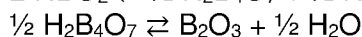
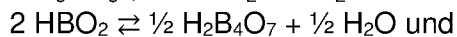
[0010] Die Erfinder haben herausgefunden, dass die Agglomerationsneigung der reversiblen Reaktionen von Orthoborsäure zu Metaborsäure oder Boroxid (Borsäure/Boroxid-System) gemäß den Reaktionen



bzw.



oder



bzw. den Rückreaktionen stark reduziert ist, wenn die Reaktionen in einem Suspensionsmedium durchgeführt werden, wodurch sich eine höhere maximale Anzahl an Speicherzyklen ergibt. Damit bleibt auch die Speicherkapazität über die gesamte Anzahl der Speicherzyklen im Wesentlichen konstant. In diesem Verfahren und in den nachfolgend beschriebenen Verfahren wird die Dehydratisierung einer Säure (H_3BO_3) zum korrespondierenden Anhydrid (HBO_2 , $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ bzw. B_2O_3) bzw. die Hydratisierung eines Anhydrids (HBO_2 , $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ bzw. B_2O_3) zur korrespondierenden Säure (H_3BO_3) genützt, um Energie zu speichern bzw. freizusetzen. In der Handhabung hat es sich gezeigt, dass Säure/Anhydrid-Systeme wesentlich mehr zur Agglomeration neigen, als z.B. Systeme, die auf der Einlagerung von Kristallwasser z.B. in Salzen oder der Sorption von Wasser an der Oberfläche beruhen. Umso überraschender waren die Erkenntnisse im Borsäure/Boroxid - System in Suspension, wonach die Agglomeration durch ein Suspensionsmedium erheblich vermindert wird, sodass die maximale Anzahl an Speicherzyklen um einen Faktor 10 bis 100 gesteigert werden kann.

[0011] Die nachfolgend beschriebenen Details wie Stoffmengen, Temperaturen, Druck, Verfahrensbedingungen oder Details der Anlagen, lassen sich auch für die reversible thermochemische Energiefreisetzung, die weiter unten beschrieben ist, anwenden.

[0012] Als Suspensionsmedium eignen sich beispielsweise raffiniertes Rapsöl, mineralöl-basiertes Thermo-Öl, Thermo-Öl auf Silikonbasis, Bio-Öl u.dgl.

[0013] Bevorzugt beträgt das für die thermochemische Energiespeicherung eingesetzte Massenverhältnis von Orthoborsäure zu Suspensionsmedium zu Beginn der Reaktion 1 (H_3BO_3) zu 0,6 bis 1,2 (Suspensionsmedium), bevorzugt 1 (H_3BO_3) zu 0,9 bis 1,0 (Suspensionsmedium), bevorzugt etwa 1 : 0,83. Wird die Menge an Suspensionsmedium im Verhältnis zu H_3BO_3 zu groß, sinkt die Speicherkapazität, wird hingegen die Menge an Suspensionsmedium im Verhältnis zu H_3BO_3 zu gering, kann es zu vereinzelt Agglomeraten kommen. Als Masseverhältnis wird im Rahmen der Patentanmeldung das Verhältnis Masse zu Masse verstanden.

[0014] Die Energiedichte, entsprechend der Speicherkapazität des Energiespeichers, beträgt für Borsäure in Bezug auf Boroxid 2,2 GJ/m³. In Suspension verringert sich die Energiedichte in einem Thermoöl als Suspensionsmedium bei einem 1 : 0,83 Massenverhältnis auf 1,32 GJ/m³.

[0015] Bevorzugt wird das Suspensionsmedium mit der darin suspendierten Orthoborsäure während der Reaktion agitiert, besonders bevorzugt gerührt. Dies bewirkt eine bessere Wärmeverteilung in der Suspension und verbessert die Reaktionskinetik.

[0016] In einer Ausführungsvariante ist vorgesehen, dass das entstehende Wasser während des Verlaufs der Reaktion aus der Suspension entfernt wird. Dadurch verschiebt sich das Reaktionsgleichgewicht auf die Seite der Metaborsäure und des Boroxids und die Rückreaktion zu Orthoborsäure wird unterbunden.

[0017] Der Temperaturbereich für Beladung beträgt bevorzugt zwischen 135 - 165 °C und die Beladung kann z.B. bei ca. 1,0135 bar erfolgen. Um das Reaktionsgleichgewicht in Richtung Metaborsäureseite oder Boroxidseite zu verschieben, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn der Druck unter 1,0135 bar beträgt. Vorzugweise beträgt der Druck unter 200 mbar, vorzugweise unter 100 mbar, beispielsweise zumindest 1 mbar.

[0018] Typische Ladungs- aber auch Entladungszeiten betragen etwa 0,5 - 1 Stunden. Daraus ergeben sich theoretische Leistungsdichten von 0,367 MW/m³ (bei einer Entladungszeit von 60 Minuten) bzw. 0,733 MW/m³ (bei einer Entladungszeit von 30 Minuten) für eine Suspension in einem Suspensionsmedium bei einem 1 : 0,83 Massenverhältnis.

[0019] Die Erfindung betrifft demzufolge auch ein

Verfahren zur reversiblen thermochemischen Energiefreisetzung, umfassend ein Reaktionssystem, bei welchem Boroxid (B₂O₃) oder Metaborsäure (HBO₂, H₂B₄O₇) oder Boroxid (B₂O₃) und Metaborsäure (HBO₂, H₂B₄O₇) durch Reaktion mit Wasser in Orthoborsäure (H₃BO₃) umgesetzt wird,

dadurch gekennzeichnet, dass Boroxid (B₂O₃) oder Metaborsäure (HBO₂, H₂B₄O₇) oder Boroxid (B₂O₃) und Metaborsäure (HBO₂, H₂B₄O₇) in einem Suspensionsmedium suspendiert vorliegt, wobei das Suspensionsmedium mit Wasser versetzt wird, sodass die Reaktion zu Orthoborsäure (H₃BO₃) abläuft.

[0020] Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur reversiblen thermochemischen Energiespeicherung und Energiefreisetzung,

wobei zur Energiespeicherung Orthoborsäure (H₃BO₃) durch Wasserabspaltung in Boroxid (B₂O₃), Metaborsäure (HBO₂, H₂B₄O₇) oder Boroxid (B₂O₃) und Metaborsäure (HBO₂, H₂B₄O₇) durch Wasserabspaltung umgesetzt wird,

wobei zur Energiefreisetzung Boroxid (B₂O₃) oder Metaborsäure (HBO₂, H₂B₄O₇) oder Boroxid (B₂O₃) und Metaborsäure (HBO₂, H₂B₄O₇) durch Reaktion mit Wasser in Orthoborsäure (H₃BO₃) umgesetzt wird,

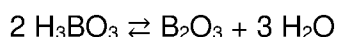
dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionen in einem Suspensionsmedium erfolgen,

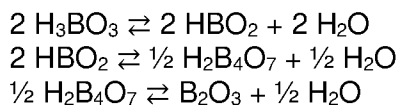
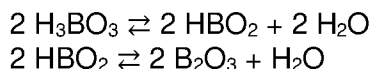
wobei zur reversiblen thermochemischen Energiespeicherung Orthoborsäure (H₃BO₃) im Suspensionsmedium suspendiert ist und die Suspension mittels einer Energiequelle auf eine Temperatur gebracht wird, bei welcher eine Wasserabspaltung abläuft,

wobei zur reversiblen thermochemischen Energiefreisetzung Boroxid (B₂O₃) oder Metaborsäure (HBO₂, H₂B₄O₇) oder Boroxid (B₂O₃) und Metaborsäure (HBO₂, H₂B₄O₇) im Suspensionsmedium suspendiert ist und die Suspension mit Wasser versetzt wird, sodass die Reaktion zu Orthoborsäure (H₃BO₃) abläuft, wobei die dabei entstehende Wärme an einen Wärmeverbraucher abgeführt wird.

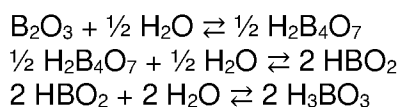
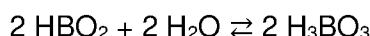
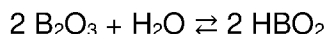
[0021] Die erfindungsgemäßen Verfahren beruhen auf den reversiblen Reaktionen von Orthoborsäure zu Metaborsäure zu Boroxid und umgekehrt. Für die Energiespeicherung wird ausgehend von Orthoborsäure durch Wasserabspaltung Metaborsäure (bei der es sich laut Huber et al. „The multistep decomposition of boric acid“, *Energy Sci Eng.* 2020;00:1-17 um einen mehrstufigen Prozess handelt) und / oder Boroxid erzeugt. Bei der Energiefreisetzung wird die Rückreaktion von Boroxid und/oder Metaborsäure mit Wasser zu Orthoborsäure genutzt:

[0022] Ladevorgang





[0023] Entladevorgang:



[0024] Die Umsetzung von H_3BO_3 in B_2O_3 und umgekehrt läuft mehrstufig über Metaborsäure. Metaborsäure wird hier über die Summenformeln HBO_2 und $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ charakterisiert, kann aber auch noch andere Summenformeln zwischen H_3BO_3 und B_2O_3 aufweisen. Es gibt also weitere Strukturen an Metaborsäuren, die im Sinne der Erfindung ebenfalls erfasst sind. Ausgangspunkt für die Verfahren sind entweder Orthoborsäure oder Boroxid. Für die Energiespeicherung kann es dann allerdings auch zur Bildung von Metaborsäure kommen, die nicht mehr oder nicht mehr vollständig in Boroxid umgewandelt wird. Es hat sich im Rahmen der Erfindung außerdem herausgestellt, dass das Reaktionsgleichgewicht Orthoborsäure - Wasser $\rightleftharpoons$ Metaborsäure + Wasser, ohne dass Boroxid erzeugt wird, noch weniger zu Agglomerationen neigt.

[0025] Bevorzugt beträgt das für die thermochemische Energiefreisetzung eingesetzte Massenverhältnis von Boroxid zu Suspensionsmedium zu Beginn der Reaktion 1 (B_2O_3) zu 0,34 bis 0,68 (Suspensionsmedium), bevorzugt 1 (B_2O_3) zu 0,51 bis 0,56 (Suspensionsmedium), bevorzugt etwa 1 : 0,47, mit der Maßgabe, dass pro 1 g B_2O_3 zwischen 0,70 bis 0,85, vorzugsweise 0,75 bis 0,80 g Wasser zugesetzt werden.

[0026] Die Menge an zugesetztem Wasser soll etwa stöchiometrisch (0,776 g H_2O pro 1 g B_2O_3) sein, damit eine praktisch vollständige Umsetzung von B_2O_3 zu H_3BO_3 ermöglicht wird. Deutlich größere Wassermengen würden zu einer Lösung führen, welche unerwünscht ist, zu geringe Wassermengen führen zu einer unvollständigen Reaktion und damit zu einer nicht vollständigen Nutzung der Speicherkapazität.

[0027] Die Entladungszeit kann etwa 0,5 - 1 Stunden betragen, um eine gute Energieabfuhr zu ermöglichen. Dementsprechend sollte auch die Wasserzufuhr geregelt sein.

[0028] Die Entladung kann z.B. bei ca. 1,0135 bar erfolgen. Um höhere Temperaturen zu erzielen, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn der Druck über 1,0135 bar beträgt. Vorzugweise beträgt der Druck zumindest 5 bar, besonders bevorzugt zumindest 8 bar, beispielsweise bis zu 10 bar.

[0029] Dem Suspensionsmedium können zusätzlich Additive, Emulgatoren und/oder Schaumhemmer zugesetzt werden. Als Beispiele für solche Zusätze können Quarzsand, nicht-ionische Tenside (z.B. Alkoholische Ethoxylate, Alkoholische Polyglykolether, Fettsäurealkohole) genannt werden.

[0030] Im erfindungsgemäßen Verfahren wird durch den Einsatz eines Suspensionsmediums die Energiespeicherdichte verringert. Dieser Nachteil wird allerdings aufgrund der durch das Suspensionsmedium unterbundenen Agglomeration und der damit gewonnenen maximalen Anzahl an Speicherzyklen mehr als aufgewogen. Außerdem ist die Prozessführung einfacher und die Speicherung und Freisetzung der Energie kann problemlos an getrennten Orten stattfinden. Beispiels-

weise wird an der Ladeeinheit die Suspension mit B_2O_3 nach dem Ladevorgang entnommen und gegen Suspension mit H_3BO_3 ausgetauscht. An der Entladeeinheit wird Suspension mit B_2O_3 eingesetzt und nach dem Entladen wird die Suspension, die nunmehr energieärmere H_3BO_3 enthält, entnommen. Ein weiterer Vorteil des Suspensionsmediums ist die verbesserte Wärmeübertragung auf die Orthoborsäure.

[0031] Weiters wird die Aufgabe gelöst durch eine Anlage zur thermochemischen Energiespeicherung und Energiefreisetzung, insbesondere zur Durchführung eines der Verfahren wie oben genannt, mit zumindest einem Suspensionsreaktor, wobei dem Suspensionsreaktor eine Energiequelle zugeordnet ist, wobei im Suspensionsreaktor eine Agitationsvorrichtung vorgesehen ist, wobei ein Abzug für Wasserdampf aus dem Suspensionsreaktor und ein mit dem Abzug verbundenes Wasserreservoir vorgesehen ist, wobei eine Zuleitung in den Suspensionsreaktor vorgesehen ist, die mit dem Wasserreservoir verbunden ist, wobei ein Wärmetauscher am Suspensionsreaktor vorgesehen ist, welcher mit einem Verbraucher verbindbar ist.

[0032] Die Agitationsvorrichtung kann z.B. ein Rührer sein.

[0033] Die Anlage kann weiters eine Regeleinrichtung aufweisen, welche derart ausgebildet ist, dass die an den Wärmetauscher am Suspensionsreaktor abgegebene Energiemenge regelbar ist.

[0034] Außerdem kann eine Gaszuleitung für den Suspensionsreaktor vorgesehen sein, um im Reaktor entstehendes Wasser abzuleiten.

[0035] Da das entstehende Wasser gasförmig ist, kann der Gaszuleitung ein Wärmetauscher zugeordnet sein, um zugeleitetes Gas - vorzugsweise Stickstoff - zu erwärmen bzw. die relative Feuchtigkeit zu verringern.

[0036] Dem Abzug kann ein Wärmetauscher zugeordnet sein, mit welchem das gasförmige Wasser kondensiert wird.

[0037] Weiters kann der Zuleitung eine Einrichtung zur Steuerung der Durchflussmenge zugeordnet sein. Damit ist die abgegebene Wärmemenge steuerbar.

[0038] Mit einer Regeleinrichtung, die derart ausgebildet ist, dass die an den Wärmetauscher am Suspensionsreaktor abgegebene Energiemenge über die Einrichtung zur Steuerung der Durchflussmenge regelbar ist, kann die abgegebene Wärmemenge auch geregelt werden.

[0039] In einer Ausführungsvariante sind zwei Suspensionsreaktoren vorgesehen, welche über zumindest eine Bypass-Leitung verbunden sind, wobei Mittel zum Transport des Inhalts eines Suspensionsreaktors in den anderen Suspensionsreaktor vorgesehen sind. Damit könnte bei Bedarf parallel Energie gespeichert und verbraucht werden, falls zu bestimmten Zeitpunkten beide Prozesse parallel gewünscht sind.

[0040] Weiters können eine Energiequelle und ein Verbraucher vorgesehen sein.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0041] Anhand der Figuren und Figurenbeschreibungen wird die Erfindung näher erläutert.

[0042] Fig. 1 zeigt schematisch das reversible Reaktionsgleichgewicht des Orthoborsäure/Metaborsäure/Boroxid-Systems für den Ladevorgang (Fig. 1a) und den Entladevorgang (Fig. 1b) eines Reaktors bzw. für das erfindungsgemäße Verfahren.

[0043] Fig. 2 zeigt schematisch eine Anlage einer Ausführungsvariante eines thermochemischen Energiespeichers gemäß der Erfindung bzw. des erfindungsgemäßen Verfahrens.

[0044] Fig. 3 zeigt schematisch eine Anlage zur Durchführung eines Verfahrens zur reversiblen thermochemischen Energiespeicherung.

[0045] Fig. 4 zeigt schematisch eine Anlage zur Durchführung eines Verfahrens zur reversiblen thermochemischen Energiefreisetzung.

[0046] Fig. 5 zeigt schematisch eine Anlage zur Durchführung eines Verfahrens zur reversiblen thermochemischen Energiespeicherung und -freisetzung.

[0047] Fig. 6 zeigt schematisch eine Anlage zur Durchführung eines Verfahrens zur reversiblen thermochemischen Energiespeicherung und -freisetzung.

[0048] Fig. 1a zeigt den Ladevorgang und Fig. 1b den Entladevorgang für einen thermochemischen Reaktor basierend auf einem Orthoborsäure/Metaborsäure/Boroxid System. Im Reaktor befindet sich pulverförmige Orthoborsäure, die in einem Suspensionsmedium (z.B. Thermo-Öl) suspendiert vorliegt. Zur Ladung des thermochemischen Energiespeichers wird der suspendierten Orthoborsäure die Reaktionsenthalpie (ΔH_R) in Form von Wärme zugeführt, sodass die Reaktion (I) $2 \text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$ abläuft. Diese Reaktion kann auch mehrstufig über Metaborsäure gemäß den Reaktionen (II) und (III) oder (IV), (V) und (VI) ablaufen. Die Bildung von Boroxid aus Orthoborsäure kann durch kürzere Reaktionszeiten und/oder geringfügig niedrigere Temperaturen (z.B. bis 150°C) vermindert bzw. verhindert werden. Zur Entladung wird die Rückreaktion (Ia) $\text{B}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}_3\text{BO}_3$ genutzt, wobei die Reaktionsenthalpie freigesetzt wird. Auch hier kann der Reaktionsverlauf gemäß den Reaktionen (IIa) und (IIIa) oder (IVa), (Va) und (VIa) mehrstufig sein. Während des Ladevorgangs wird das entstehende Wasser abgeführt. Dies kann beispielsweise durch Pumpen, durch Anlegen eines Unterdrucks, über eine Stickstoffbegasung oder Ähnliches erfolgen. Damit diese schematisch dargestellten Reaktionen in den erfindungsgemäßen Verfahren ablaufen, kann diese in thermochemischen Reaktoren ablaufen, wie in den nachfolgenden Figuren dargestellt.

[0049] Fig. 2 zeigt schematisch den Aufbau eines thermochemischen Energiespeichers gemäß der Erfindung. Es ist dabei ein Reaktor 1 vorgesehen, in dem sich eine Suspension von Orthoborsäure in einem Suspensionsmedium wie Thermo-Öl befindet, welchem über eine nicht dargestellte Energiequelle Wärme Q beim Laden des Energiespeichers zugeführt wird. Dabei entstehen in der Suspension Wasser, Metaborsäure (nicht dargestellt) und B_2O_3 . Während der Reaktion ist vorgesehen, dass die Suspension agitiert wird, beispielsweise durch Rühren. Das Wasser wird aus dem Reaktor 1 abgeleitet und kann gegebenenfalls gespeichert werden. Im Reaktor 1 bleibt das Suspensionsmedium mit Metaborsäure und/oder B_2O_3 zurück. Im gezeigten Ausführungsbeispiel kann das Suspensionsmedium mit dem Boroxid (und/oder Metaborsäure) im Reaktor 1' zur Wärmefreisetzung mit Wasser in Kontakt gebracht werden. Der Reaktor 1' kann ein eigenständiger Reaktor 1' oder derselbe Reaktor 1 wie für Energiespeicherung sein. Dem Reaktor 1' wird Wasser zugeführt, sodass die Rückreaktion $\text{B}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}_3\text{BO}_3$ abläuft. Dabei wird Wärme freigesetzt, die für einen Verbraucher genutzt wird.

[0050] Die Reaktion im Reaktor 1' erfolgt bevorzugt so, dass eine stöchiometrische Menge an Wasser zugesetzt wird, d.h., dass auf 1 Mol B_2O_3 3 Mol H_2O zugesetzt werden. Außerdem kann eine Dosiervorrichtung vorgesehen sein, welche den Wasserfluss dosiert und die Wasserzufuhr damit zeitlich regelt, damit die Wärmefreisetzung kontinuierlich erfolgt. Das dem Reaktor 1' zugeführte Wasser kann das gespeicherte, im Reaktor 1 freigesetzte Wasser sein. Wird das gespeicherte Wasser verwendet, kann ein geschlossenes System verwendet werden, bei dem keine Stoffzufuhr erforderlich ist und automatisch ein stöchiometrisch korrektes Verhältnis zwischen B_2O_3 und H_2O vorhanden ist. Während der Reaktion im Reaktor 1' ist ebenfalls vorgesehen, dass die Suspension agitiert wird, beispielsweise durch Rühren.

[0051] Reaktor 1 kann mit suspendierter Orthoborsäure dort betrieben werden, wo große Mengen an Wärme anfallen, z.B. in Industriebetrieben oder an Solarkollektoren. Nachdem der Reaktor 1 mit B_2O_3 beladen ist, kann das Gemisch aus Suspensionsmedium und Boroxid entfernt werden und zu einem Ort transportiert werden, wo die Energie in Reaktor 1' wieder freigesetzt werden soll (bspw. in einer Einzelgebäudeheizung oder einem Fernwärmeheizanlage).

[0052] Fig. 3 zeigt eine Anlage mit einem Reaktor 1 - einen Suspensionsreaktor - (gefüllt mit einer Suspension aus Thermo-Öl und Orthoborsäure) zur thermochemischen Energiespeicherung. Über eine externe Energiequelle wird über die Leitung 2 Energie in Form von Wärme für die Reaktion im Reaktor 1 bereitgestellt. Die Wärme kann von einer Heizeinrichtung oder z.B. einem Solarkollektor o.dgl. stammen und über einen Wärmetauscher an den Reaktor 1 übertragen wer-

den. Weiters ist ein Rührwerk 9 vorgesehen mit motorischen Antrieb M, um die Suspension zu agitieren. Während die Reaktion abläuft, wird über den Abzug 5 der entstehende Wasserdampf aus dem Suspensionsreaktor 1 abgezogen, über den Wärmetauscher 6 gekühlt und in einem Reservoir 7 gespeichert. Weiters ist zur Beschleunigung des Wasserabzugs eine externe Begasung 4 mit einem trockenen Gas wie Stickstoff vorgesehen, wobei das Gas der externen Begasung 4 mit einer Heizeinrichtung 3 vorgewärmt werden kann.

[0053] In Fig. 4 ist eine Anlage mit einem Reaktor 1 (Suspensionsreaktor), gefüllt mit einer Suspension aus Thermo-Öl und Boroxid, zur thermochemischen Energiefreisetzung gezeigt. Analog zu Fig. 3 ist ein Rührwerk 9 vorgesehen mit motorischen Antrieb M, um die Suspension zu agitieren. Damit die Reaktion abläuft, wird über die Zuleitung 8 aus einem Wasserreservoir 7 Wasser in den Reaktor 1 geleitet. Die entstehende Wärme wird über eine Leitung 2 an einen Wärmetauscher abgeleitet und zu einem Verbraucher geführt.

[0054] Fig. 5 zeigt eine Anlage zur thermochemischen Energiespeicherung und Energiefreisetzung, mit einem einzelnen Reaktor 1 - einem Suspensionsreaktor - (zu Beginn gefüllt mit einer Suspension aus Thermo-Öl und Orthoborsäure). Die Anlage der Fig. 5 weist im Wesentlichen die beiden Anlagen der Fig. 3 und 4 auf und dient der Energiespeicherung und -freisetzung. Im Betriebszustand der Energiespeicherung wird über eine externe Energiequelle zunächst über die Leitung 2 Energie für die Reaktion im Reaktor 1 bereitgestellt. Über ein Rührwerk 9 mit motorischem Antrieb M wird die Suspension gerührt. Über den Abzug 5 wird der entstehende Wasserdampf aus dem Suspensionsreaktor 1 abgezogen, über den Wärmetauscher 6 gekühlt und in einem Reservoir 7 gespeichert. Zur Beschleunigung des Wasserabzugs ist eine externe Begasung 4 mit Stickstoff vorgesehen, wobei der Stickstoff mit einer Heizeinrichtung 3 vorgewärmt werden kann. Wenn die Reaktion zu B_2O_3 abgeschlossen ist, ist die Anlage geladen. Zur Energiefreisetzung wird die Betriebsweise abgeändert, damit die Reaktion $B_2O_3 + H_2O$ abläuft. Dazu wird über die Zuleitung 8 aus dem Wasserreservoir 7 Wasser in den Reaktor geleitet. Die durch die Reaktion entstehende Wärme wird über eine Leitung 2 an einen Wärmetauscher abgeleitet und zu einem Verbraucher geführt.

[0055] Die Anlage gemäß Fig. 6 zeigt eine Ausführungsvariante zur thermochemischen Energiespeicherung und Energiefreisetzung, mit zwei Reaktoren 1, 1' (Suspensionsreaktoren). Ein Reaktor 1 ist zu Beginn gefüllt mit einer Suspension aus Thermo-Öl und Orthoborsäure und dient der Energiespeicherung. Im Betriebszustand der Energiespeicherung wird über eine externe Energiequelle zunächst über die Leitung 2 Energie für die Reaktion im Reaktor 1 bereitgestellt. Die externe Energiequelle ist im gezeigten Ausführungsbeispiel ein Solarkollektor. Auch hier sind Rührwerke 9 mit motorischem Antrieb M vorgesehen, um die Suspension zu agitieren. Es wird über den Abzug 5 der entstehende Wasserdampf aus dem Suspensionsreaktor 1 abgezogen, gekühlt über den Wärmetauscher 6 und in einem Reservoir 7 gespeichert. Eine externe Begasung 4 mit Stickstoff beschleunigt den Wasserabzug und die Heizeinrichtung 3 kann das Gas zusätzlich erwärmen. Wenn die Reaktion zu B_2O_3 abgeschlossen ist, ist die Anlage geladen. Über die Bypass-Leitung 13 kann die Suspension aus B_2O_3 in den zweiten Reaktor 1' überführt werden. Zur Energiefreisetzung und damit die Reaktion $B_2O_3 + H_2O$ abläuft, wird die Betriebsweise abgeändert. Dazu wird über die Zuleitung 8 aus dem Wasserreservoir 7 Wasser in den Reaktor 1' geleitet. Die durch die Reaktion entstehende Wärme wird über eine Leitung 2' an einen Wärmetauscher abgeleitet und zu einem Verbraucher geführt. Als Verbraucher sind Heizkörper, Warmwasserverbraucher, usw. denkbar. Nachdem die Reaktion zu H_3BO_3 abgelaufen ist, kann über die Bypass-Leitung 12 die Suspension in den ersten Reaktor 1' zurückgeleitet werden. Dann beginnt der Ladevorgang von Neuem.

Patentansprüche

1. Verfahren zur reversiblen thermochemischen Energiespeicherung und Energiefreisetzung, wobei zur Energiespeicherung Orthoborsäure (H_3BO_3) durch Wasserabspaltung in Boroxid (B_2O_3) oder Metaborsäure (HBO_2 , $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$) oder Boroxid (B_2O_3) und Metaborsäure (HBO_2 , $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$) umgesetzt wird, wobei zur Energiefreisetzung Boroxid (B_2O_3) oder Metaborsäure (HBO_2 , $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$) oder Boroxid (B_2O_3) und Metaborsäure (HBO_2 , $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$) durch Reaktion mit Wasser in Orthoborsäure (H_3BO_3) umgesetzt wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Reaktionen in einem Suspensionsmedium erfolgen, wobei zur reversiblen Energiespeicherung Orthoborsäure (H_3BO_3) im Suspensionsmedium suspendiert vorliegt und wobei das Suspensionsmedium mit Orthoborsäure (H_3BO_3) durch eine Energiequelle auf eine Temperatur gebracht wird, bei welcher die Wasserabspaltung abläuft, wobei zur reversiblen thermochemischen Energiefreisetzung Boroxid (B_2O_3) und/oder Metaborsäure (HBO_2 , $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$) im Suspensionsmedium suspendiert vorliegt, wobei das Suspensionsmedium mit Boroxid (B_2O_3) und/oder Metaborsäure (HBO_2 , $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$) mit Wasser versetzt wird, sodass die Reaktion zu Orthoborsäure (H_3BO_3) abläuft, wobei die dabei entstehende Wärme an einen Wärmeverbraucher abgeführt wird.
2. Verfahren zur reversiblen thermochemischen Energiespeicherung, umfassend ein Reaktionssystem, bei welchem eine Wasserabspaltung von Orthoborsäure (H_3BO_3) in Boroxid (B_2O_3), Metaborsäure (HBO_2 , $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$) oder Boroxid (B_2O_3), und Metaborsäure (HBO_2 , $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$) erfolgt, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Orthoborsäure (H_3BO_3) in einem Suspensionsmedium suspendiert vorliegt, wobei das Suspensionsmedium mit Orthoborsäure (H_3BO_3) mittels einer Energiequelle auf eine Temperatur gebracht wird, bei welcher die Wasserabspaltung abläuft.
3. Verfahren zur reversiblen thermochemischen Energiefreisetzung, umfassend ein Reaktionssystem, bei welchem Boroxid (B_2O_3) oder Metaborsäure (HBO_2 , $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$) oder Boroxid (B_2O_3) und Metaborsäure (HBO_2 , $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$) durch Reaktion mit Wasser in Orthoborsäure (H_3BO_3) umgesetzt wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass Boroxid (B_2O_3) oder Metaborsäure oder Boroxid (B_2O_3) und Metaborsäure (HBO_2 , $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$) in einem Suspensionsmedium suspendiert vorliegt, wobei das Suspensionsmedium mit Wasser versetzt wird, sodass die Reaktion zu Orthoborsäure (H_3BO_3) abläuft.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Orthoborsäure als Pulver vorliegt, welches im Suspensionsmedium suspendiert wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass dem Suspensionsmedium zusätzlich Additive, Emulgatoren und/oder Schaumhemmer zugesetzt werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Suspensionsmedium raffiniertes Rapsöl, mineralöl-basiertes Thermo-Öl oder Thermo-Öl auf Silikonbasis ist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Suspensionsmedium während der Reaktion gerührt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, 2, 4 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass bei der thermochemischen Energiespeicherung das entstehende Wasser während des Verlaufs der Reaktion aus der Suspension entfernt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass das entstehende Wasser durch Pumpen und/oder Begasung, insbesondere mit Stickstoff, entfernt wird.

10. Anlage zur thermochemischen Energiespeicherung und Energiefreisetzung, mit zumindest einem Suspensionsreaktor (1, 1'), wobei dem Suspensionsreaktor (1, 1') eine Energiequelle zugeordnet ist, wobei im Suspensionsreaktor (1, 1') eine Agitationsvorrichtung (9) vorgesehen ist, wobei ein Abzug (5) für Wasserdampf aus dem Suspensionsreaktor (1, 1') und ein mit dem Abzug verbundenes Wasserreservoir (7) vorgesehen ist, wobei eine Zuleitung (8) in den Suspensionsreaktor (1, 1') vorgesehen ist, die mit dem Wasserreservoir (7) verbunden ist, wobei ein Wärmetauscher am Suspensionsreaktor (1, 1') vorgesehen ist, welcher mit einem Verbraucher verbindbar ist.
11. Anlage nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine Regeleinrichtung vorgesehen ist, welche derart ausgebildet ist, dass die an den Wärmetauscher am Suspensionsreaktor (1, 1') abgegebene Energiemenge regelbar ist.
12. Anlage nach Anspruch 10 oder Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine Gaszuleitung (4) für den Suspensionsreaktor (1, 1') vorgesehen ist.
13. Anlage nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Gaszuleitung (4) ein Wärmetauscher (3) zugeordnet ist.
14. Anlage nach einem der Ansprüche 10 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass dem Abzug (5) ein Wärmetauscher zugeordnet ist.
15. Anlage nach einem der Ansprüche 10 bis 14, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Zuleitung (8) eine Einrichtung zur Steuerung der Durchflussmenge aufweist.
16. Anlage nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Regeleinrichtung derart ausgebildet ist, dass die an den Wärmetauscher am Suspensionsreaktor (1, 1') abgegebene Energiemenge über die Einrichtung zur Steuerung der Durchflussmenge regelbar ist.
17. Anlage nach einem der Ansprüche 10 bis 16, **dadurch gekennzeichnet**, dass zwei Suspensionsreaktoren (1, 1') vorgesehen sind, welche über zumindest eine Bypass-Leitung verbunden sind, wobei Mittel zum Transport des Inhalts eines Suspensionsreaktors in den anderen Suspensionsreaktor vorgesehen sind.
18. Anlage nach einem der Ansprüche 10 bis 17, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine Energiequelle und ein Verbraucher vorgesehen sind.

Hierzu 5 Blatt Zeichnungen

1/5

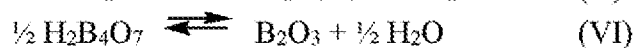
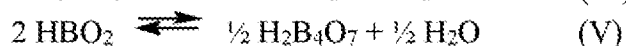
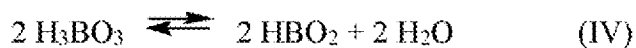
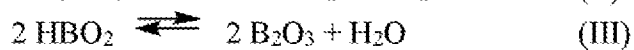
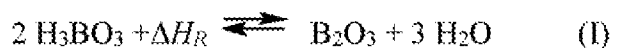


Fig. 1a

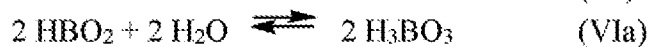
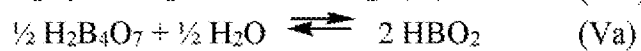
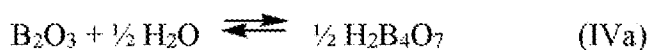
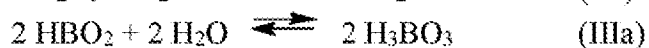
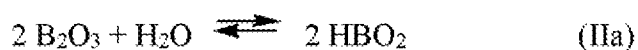
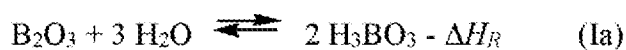


Fig. 1b

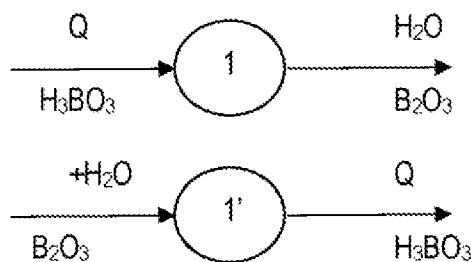


Fig. 2

2/5

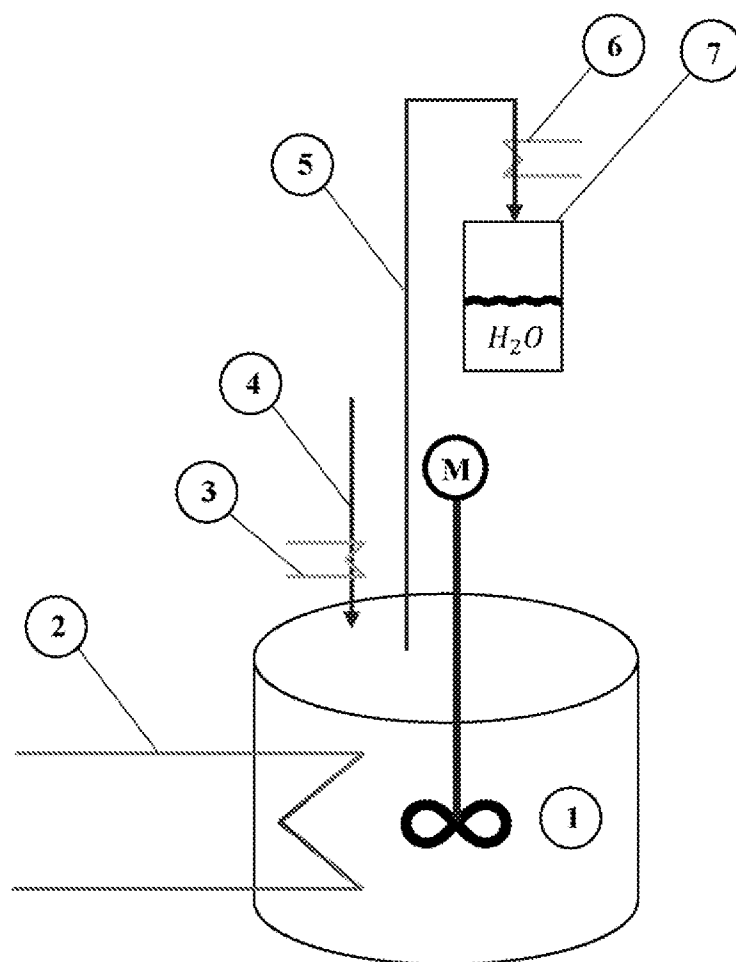


Fig. 3

3/5

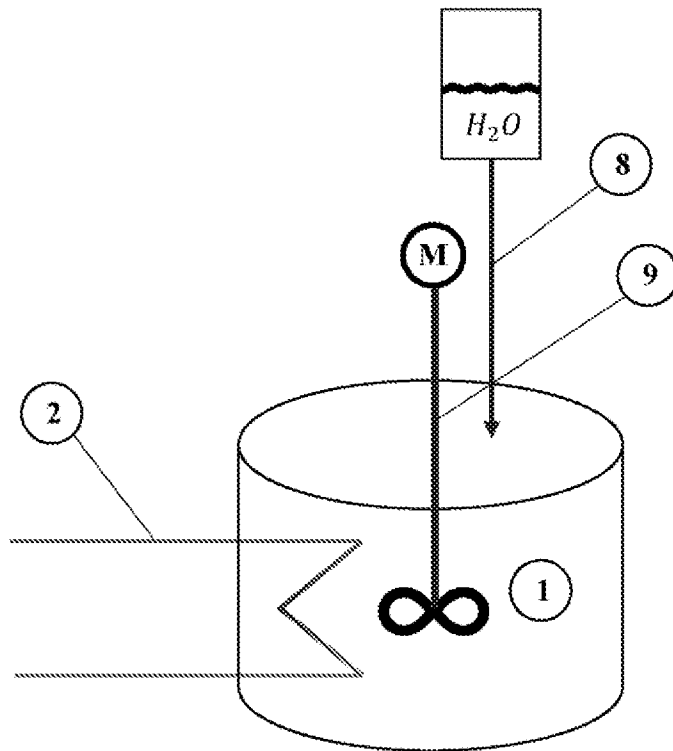


Fig. 4

4/5

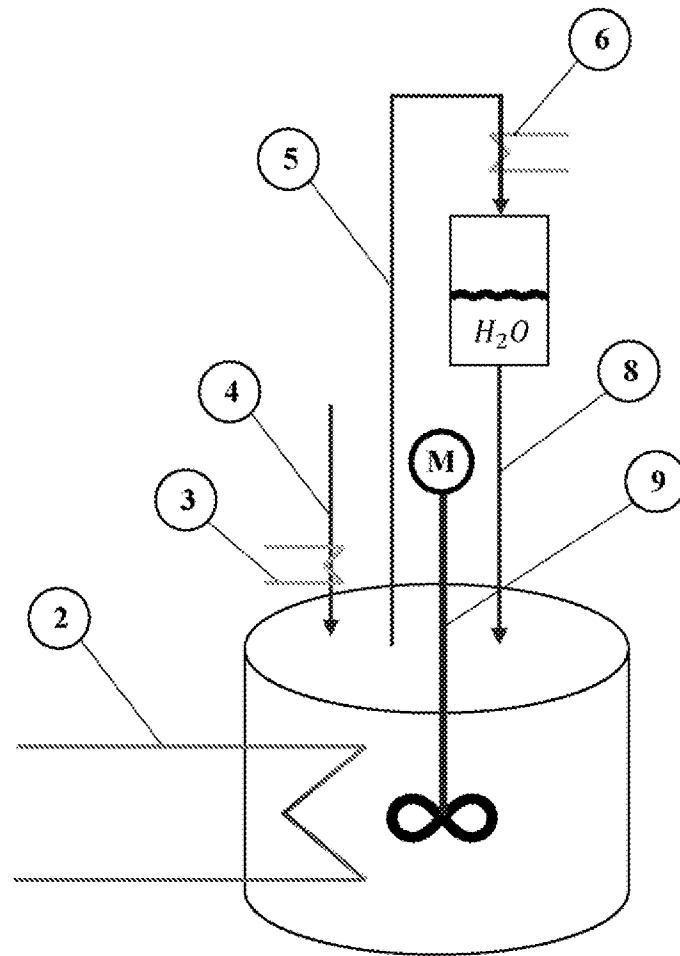


Fig. 5

5/5

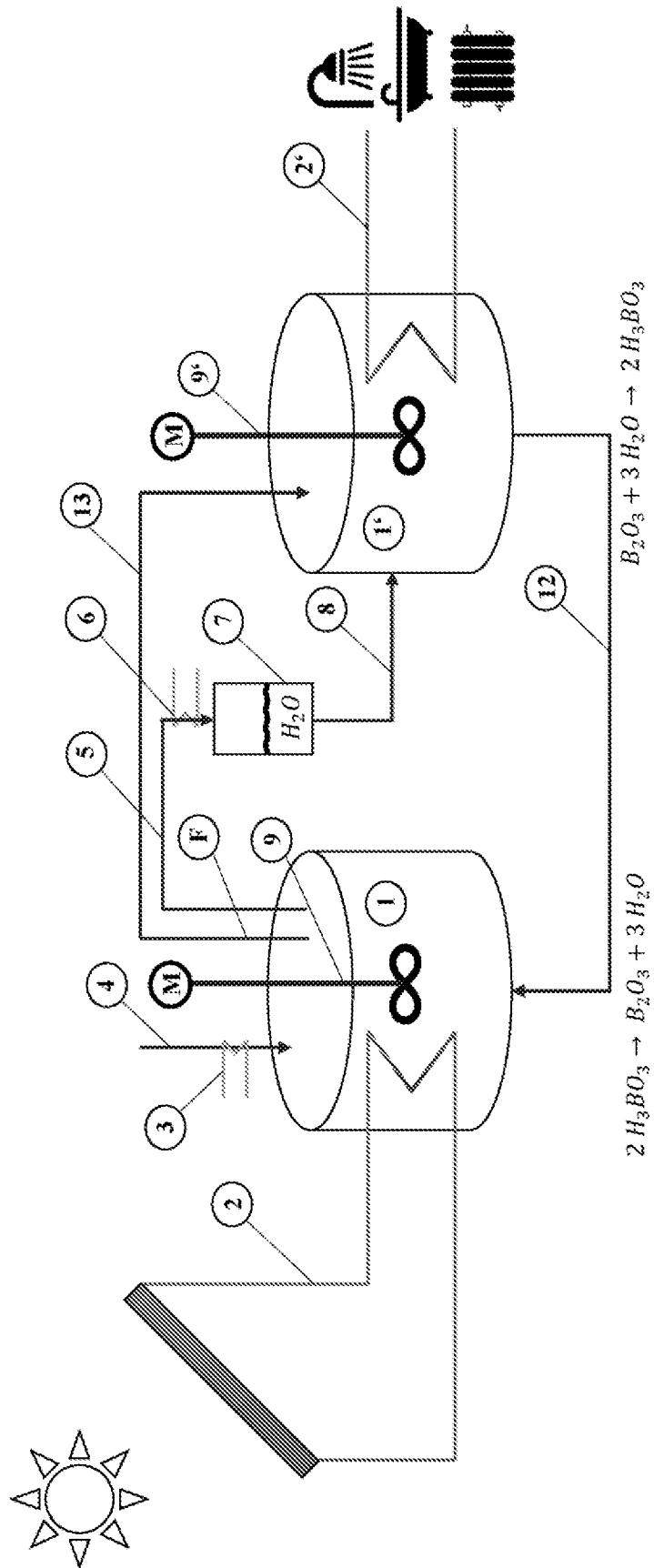


Fig. 6