

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

0 145 639
A2

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: **84730093.6**

51

Int. Cl.⁴: **F 24 J 3/00**

22

Anmeldetag: **31.08.84**

30

Priorität: **01.09.83 DE 3331825**

71

Anmelder: **ATP Arbeitsgruppe Technische
Photosynthese GmbH & Co. Produktions KG,
Quastenhornweg 14a, D-1000 Berlin 22 (DE)**

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung: **19.06.85**
Patentblatt 85/25

84

Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE FR GB IT LI LU
NL SE**

72

Erfinder: **Radebold, Reinhart, Dr., Quastenhornweg 14a,
D-1000 Berlin 22 (DE)**

54

Chemische Wärmepumpe mit chemischem Langzeitspeicher.

57

Zur Ausnutzung von solarer Wärme im Sommer oder von Abwärme aus anderen Quellen in Zeitabschnitten hohen Angebotes für die Beheizung von Räumen im Winter oder in Zeitabschnitten mangelnder Wärme aus anderen Quellen wird eine chemische Wärmepumpe mit einem chemischen Langzeitspeicher zur Aufnahme der Exergie des Antriebswärmestromes eingesetzt, wobei der chemische Speicher Exergie zum Pumpen von Anergie in die zu beheizenden Räume bei Bedarf abgibt. Unter Verwendung von Wasser als Kältemittel und einer Flüssigkeit mit sehr geringem Dampfdruck bei Umgebungstemperatur als Sorptionsmittel, die beide bei Reaktion miteinander eine möglichst hohe negative freie Reaktionsenthalpie aufweisen, kann der die Wärmepumpe nebst Speicher bildende Kreislauf halboffen inbezug auf das Wasser betrieben werden.

EP 0 145 639 A2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine chemische Wärmepumpe, die durch Wärme, d.h. durch thermische Energie angetrieben wird, zum Pumpen von Anergie aus einem Raum von Bezugstemperatur in einen Raum höherer Temperatur nach dem Oberbegriff des Anspruches 1.

Die Wärmepumpe soll Wärme zum Antrieb aufnehmen, solare Wärme im Sommer oder in Perioden hohen Abwärmeangebotes aus anderen Quellen, und das Pumpen von Anergie in einen Raum mit höherer als der Bezugs- bzw. Umgebungstemperatur zur Beheizung desselben im Winter oder in Perioden mangelnden Wärmeangebots besorgen. Sie ist zu diesem Zweck mit einem Speicher ausgerüstet, der Exergie des Antriebswärmestromes in Form chemischer Energie aufnimmt und zum Pumpen von Anergie bei Bedarf wieder abgibt. Die Energiebilanz ist wie folgt aufgeschlüsselt, wobei Verluste des leichteren Verständnisses wegen vernachlässigt sind (E = Exergie, A = Anergie) :

- Für den Antrieb der Wärmepumpe, das bedeutet nach dem Oberbegriff des Anspruches 1, für die endergonische Hinreaktion oder Desorption gilt :

Antriebsenergie, thermisch (eingegeben)	$2 E + A$
Abwärme (ausgegeben)	$-(E + A)$

- Es verbleibt also :

gespeicherte Exergie	E
----------------------	---

- Für das Pumpen der Wärmepumpe, das bedeutet nach dem Oberbegriff des Anspruches 1, für die exergonische Rückreaktion oder Absorption gilt :

Anergie (eingegeben)	A
Exergie (eingegeben)	E
Heizwärme (ausgegeben)	$-(E + A)$

Bildet man die Jahresverbrauchszahl φ , definiert als das Verhältnis von zugeführter Exergie zu insgesamt abgegebener thermischer Energie

$$\varphi = \frac{2E}{2(E+A)} = \frac{1}{1+A/E}$$

so entspricht diese dem über die Heizperiode gemittelten Carnot-Faktor der Heizaufgabe. Die Relation gilt im übrigen auch, wenn als Jahresverbrauchszahl φ das Verhältnis von gespeicherter Exergie E zur durch Pumpen gewonnenen Heizwärme (E + A) bezeichnet wird. φ hat für einen Standort der Wärmepumpe im Klimagebiet Mitteleuropas Werte um 0,07; wegen der nicht zu vermeidenden Verluste an Exergie liegen tatsächlich erreichbare Werte der Jahresverbrauchszahl zwischen 0,25 und 0,7.

Der Stand der Technik für Wärmepumpen mit Speicher sind gekennzeichnet durch Zeolith-Speicher-Wärmepumpen. Zeolithe sind Festkörper, die unter Energieabgabe Wasserdampf absorbieren können. Zeolithe können also als Sorptionsmittel Verwendung finden, wenn Wasser als Kältemittel dient; es handelt sich bei Absorption und Desorption der beiden Reaktionspartner im strengen Sinne nicht um eine chemische Reaktion sondern eher um einen physikalischen Adsorptionsprozeß. Die Zeolith-Wärmepumpen sind dennoch genannt, da chemische Wärmepumpen mit chemischem Speicher bisher nicht beschrieben wurden. (Chemische Wärmepumpen ohne Speicher werden nicht ganz zutreffend als Absorptionswärmepumpen bezeichnet, denn in ihnen finden ja auch Desorptionsvorgänge statt. Bei den gebräuchlichen Wärmepumpen ist nicht Wasser sondern beispielsweise NH_3 das Kältemittel; sie scheiden daher im Vergleich zur Erfindung aus.)

Zeolith-Speicher-Wärmepumpen bringen eine Reihe grundsätzlicher Probleme mit sich aufgrund der Tatsache, daß das Sorptionsmittel ein Festkörper ist. Die Wärmeübetragung an den mit Wasser gesättigten Zeolith beispielsweise über Wärmetauscher erfordert eine große Anzahl von Flächen und den zuverlässigen Kontakt mit dem Festkörper; wegen des geringen Partialdruckes des Kältemittels Wasser muß der gesamte Desorptionsvorgang im Feinvakuum geschehen. Da der Zeolith nur in Grenzen schüttfähig ist, wird die Unterscheidung zwischen Desorber und Speicher (ebenso wie die zwischen Absorber und Speicher) hinfällig: Der Speicher selbst mit dem Zeolith-Vorrat ist sowohl Absorber als auch Desorber. Das hat eine periodische Betriebsweise zur Folge - was zu vertreten ist - aber auch die Aufheizung des gesamten Zeolith-Vorrates, oder, wenn dies durch Unterteilung der Wärmetauscher vermie-

den wird, eine aufwendige Schaltung derselben. Will man Luft als Wärmeübertragungsmittel und gleichzeitig als Wasserdampftransportmittel verwenden, kann auf interne Wärmetauscher und auf Feinvakuum verzichtet werden; die Probleme sind jetzt durch den hohen Strömungswiderstand der Schüttung bedingt, der einen großen Aufwand an Exergie für die Gebläse erfordert.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Speicherung der Exergie der thermischen Antriebsenergie für die Wärmepumpe über einen längeren Zeitraum, ausreichend für eine Saison, auf chemischem Wege kostengünstig, mit minimalem technischen Aufwand und minimalem Exergiebedarf für Hilfsaggregate zuverlässig zu ermöglichen, wobei darauf hinzuweisen ist, daß Desorption und Absorption hier bei Bedarf auch parallel mit unterschiedlicher Leistung ablaufen können.

Diese Aufgabe wird bei einer gattungsgemäßen Einrichtung durch die Merkmale des Anspruches 1 gelöst.

Der Vorteil der Lösung dieser Aufgabe besteht darin, wenn als Sorptionsmittel eine einfach und kostengünstig zu lagernde Flüssigkeit mit extrem geringem Dampfdruck bei Umgebungstemperatur und als Kältemittel Wasser verwendet wird, beispielsweise Luft als Wärmeübertragungsmittel und Wasserdampftransportmittel sowohl für die Desorption als auch für die Absorption in Frage kommen kann, wobei die freie Reaktionsenthalpie bei der Reaktion von Sorptions- und Kältemittel hoch sein sollte. Dadurch aber entfallen insbesondere bei aggressiven Sorptionsmitteln wie z.B. Schwefelsäure der direkte Kontakt mit dem Wärmetauscher, da beispielsweise die Antriebswärme der Luft zugeführt, die Heizwärme der Luft entnommen wird. Insbesondere die Desorption kann bei relativ geringer Temperatur bei Umgebungsdruck durchgeführt werden, da der Partialdruck der Wasserdampfbeladung nunmehr vom Absolutdruck im Desorber nahezu unabhängig ist.

Zwei Ausführungsbeispiele der Erfindung sind in Figur 1 und 2 dargestellt.

Figur 1 zeigt einen geschlossenen Kreislauf mit Speichertanks für Sorptionsmittel, Kältemittel Wasser und Reaktionsprodukt.

Figur 2 zeigt einen halb-offenen Kreislauf inbezug auf das Kältemittel mit Speichertanks nur für das Sorptionsmittel und das Reaktionsprodukt von Sorptionsmittel und Kältemittel Wasser.

Chemische Wärmepumpe mit
chemischem Langzeitspeicher

Patentansprüche

Chemische Wärmepumpe zum Pumpen von Anergie A aus einem Raum von Bezugstemperatur in einen Raum höherer Temperatur

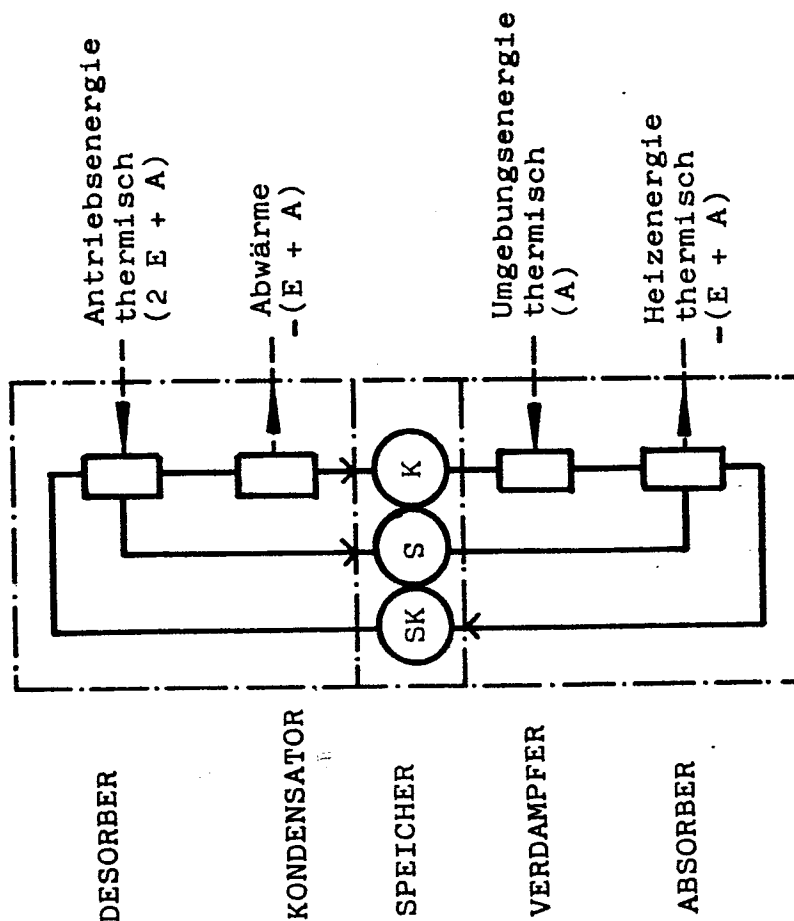
- basierend zum einen auf einer umkehrbaren chemischen Reaktion zwischen einem Kältemittel und einem Sorptionsmittel als Reaktionspartner,
- aufgeteilt in eine endergonische Hinreaktion zur Trennung der beiden Reaktionspartner aus ihrem gemeinsamen Reaktionsprodukt, als Desorption bezeichnet, und in eine exergonische Rückreaktion zur Vereinigung der beiden Reaktionspartner in ihr gemeinsames Reaktionsprodukt, als Absorption bezeichnet,
- basierend zum anderen auf einem umkehrbaren thermodynamischen Phasenwechsel flüssig - gasförmig für das Kältemittel in Form von Verdampfung und Kondensation,
- bestehend zum einen aus einem ersten thermochemischen Reaktor für die Hinreaktion, zusammengesetzt aus Desorber und Kondensator,
- bestehend zum anderen aus einem zweiten thermochemischen Reaktor für die Rückreaktion, zusammengesetzt aus Verdampfer und Absorber,
- zusammengeschaltet in einem gemeinsamen Kreislauf mit Umwälzpumpen
- zur Aufnahme von thermischer Energie ($2E + A$) zum Antrieb der Wärmepumpe, zusammengesetzt aus Exergie E und Anergie A, zur Durchführung der Hinreaktion im ersten Reaktor, das bedeutet, zur Desorption im Desorber bei gleichzeitiger Verdampfung des Kältemittels mit anschließender Verflüssigung des abgetrennten

Kältemittels im Kondensator unter Abgabe von thermischer Energie ($E + A$) an den Raum höherer Temperatur, und

- zur Abgabe von thermischer Energie ($E + A$), zusammengesetzt aus der von den Reaktionspartnern übertragenen Exergie E und aus Anergie A , aufgenommen aus dem Raum von Bezugstemperatur durch Verdampfung des Kältemittels im Verdampfer, in der Rückreaktion,
- 1. dadurch gekennzeichnet, daß zwischen erstem Reaktor, bestehend aus Desorber und Kondensator, und zweitem Reaktor, bestehend aus Verdampfer und Absorber, je ein Tank zur Aufnahme von flüssigem Kältemittel, von flüssigem Sorptionsmittel und vom flüssigen Reaktionsprodukt zur Speicherung von Exergie in Form von chemischer Energie eingeschaltet sind, so daß die Einspeisung der Antriebsenergie in die Wärmepumpe und die Freisetzung der gespeicherten Energie zur Aufnahme der Anergie aus der Umgebung über einen beliebigen Zeitraum gegeneinander verschoben werden können,
- 2. nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei Verwendung von Wasser als Kältemittel der zugehörige Tank entfallen kann, wobei das verflüssigte Kältemittel in die Umgebung abgegeben und das zur Rückreaktion benötigte Wasser wieder der Umgebung entnommen wird,
- 3. nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß für Sorptionsmittel und Reaktionsprodukt ein gemeinsamer, in eine große Anzahl Untereinheiten aufgeteilter Tank vorgesehen ist, wobei Entleeren und Füllen der Untereinheiten zeitlich verschoben alternierend mit Sorptionsmittel und Reaktionsprodukt erfolgt.

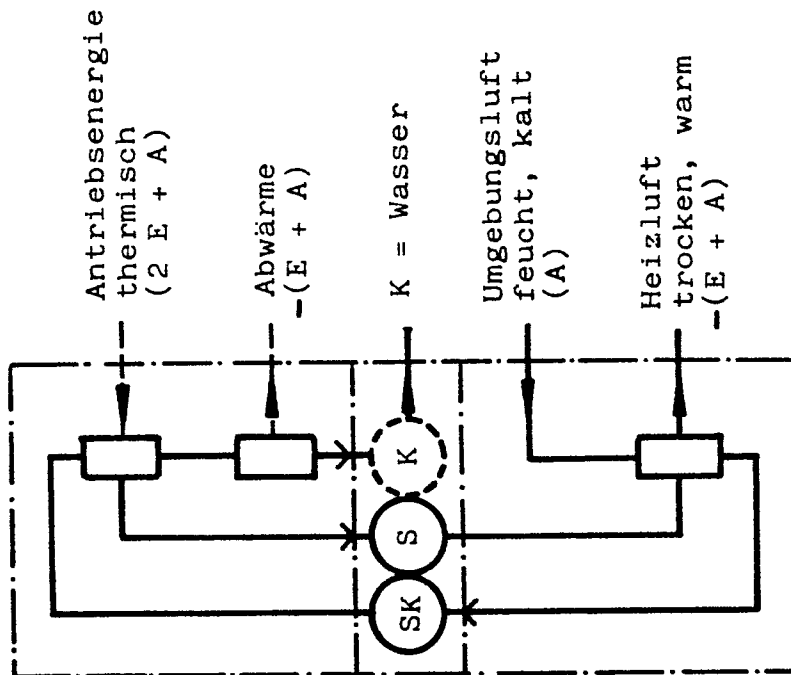
Schema einer chemischen Wärmepumpe
mit chemischem Energiespeicher zum
Pumpen von Umgebungsenergie

Figur 1



thermisch angetrieben,
als geschlossenes System

Figur 2



als halb-offenes System