



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
19.07.2023 Patentblatt 2023/29

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
F25B 49/02 ^(2006.01) **F25B 49/00** ^(2006.01)
B01D 53/00 ^(2006.01) **F25B 43/00** ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **23150579.3**

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
F25B 49/02; B01D 53/00; F25B 43/00;
F25B 49/005; F25B 2400/12; F25B 2400/23;
F25B 2500/22

(22) Anmeldetag: **06.01.2023**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC ME MK MT NL
NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA
Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

(72) Erfinder:
• **Badenhop, Thomas**
42499 Hückeswagen (DE)
• **Wohlfel, Arnold**
42799 Leichlingen (DE)

(74) Vertreter: **Popp, Carsten**
Vaillant GmbH
IR-IP
Berghauser Straße 40
42859 Remscheid (DE)

(30) Priorität: **12.01.2022 DE 102022100635**

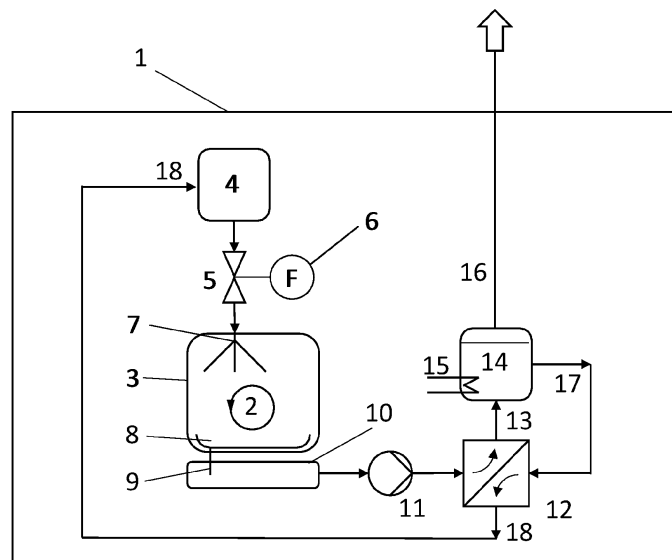
(71) Anmelder: **Vaillant GmbH**
42859 Remscheid NRW (DE)

(54) **BEGRENZUNG DER VOC-CO-ABSORPTION**

(57) Verfahren und Vorrichtung zur Absorption von entzündlichem Arbeitsfluid im Gehäuse (1, 3) einer Vorrichtung zum Betrieb eines linksdrehenden Kältekreis, wobei auf ein auslösendes Signal hin eine unter hohem Druck befindliche, schlecht brennbare oder unbrennbare Absorptionsflüssigkeit in das Gehäuse (3) eingedüst wird, die Eindüsung solange aufrechterhalten wird, bis ein Signal zum Stoppen der Eindüsung erfolgt, und die

ablaufende Absorptionsflüssigkeit aufgefangen wird, die aufgefangene Absorptionsflüssigkeit erwärmt wird, die erwärmte Absorptionsflüssigkeit (13) in einen Gas-Flüssigabscheider (14) geleitet wird, in welchem desorbierte Gasbestandteile abgeschieden werden, die abgeschiedenen Gasbestandteile (16) ins Freie gefördert werden, und die regenerierte Absorptionsflüssigkeit in einen Vorratsbehälter oder den Druckbehälter geleitet wird

Fig. 1



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft die Niederschlagung entzündlicher und giftiger Gase in einem Gerät, in welchem ein linksdrehender Kälteprozess abläuft, beispielsweise einer Wärmepumpe. So werden inzwischen in Wärmepumpen und in Kühl- und Gefrieranlagen entzündliche Kältemittel verwendet, die den Vorteil haben, bei ihrer versehentlichen Freisetzung weder das Klima noch die Ozonschicht zu schädigen. Eine solche versehentliche Freisetzung ist aufgrund deren Brennbarkeit aber möglichst zu vermeiden.

[0002] Dies betrifft vor allem das inzwischen häufig eingesetzte Propan im Kältemittel R290, aber auch Isobutan im Kältemittel R600a, n-Butan in R600, Propylen in R1270 sowie weitere Alkane und Alkene. Solche niederkettigen Alkane und Alkene können mit schlecht brennbaren Stoffen mit langen Kohlenstoffketten absorbiert und gelöst werden. Verwendet man hierfür Flüssigkeiten, die als nicht brennbar oder schwer brennbar eingestuft sind, können diese Flüssigkeiten versprüht werden und das niederkettige Alkan oder Alken wird der Luft entzogen, das Gemisch verliert seine Entzündlichkeit. Geeignete Absorptionsflüssigkeiten sind langkettige Alkohole wie Nonanol, Decanol und Undecanol, sie sind besonders geeignet, um Propan zu absorbieren.

[0003] Eine entsprechende technische Umsetzung einer derartigen Absorption wird in der EP 3 805 671 A1 beschrieben. Hierbei wird im Falle einer Leckage die Absorptionsflüssigkeit in den Behälter der Wärmepumpe gesprüht, in der sich die Vorrichtungen des Kältekreis befinden. Das versprühte Absorptionsmittel wird in einer Wanne am Boden des Behälters aufgefangen und später einer Wiederaufbereitung zugeführt. Ein Kreislauf des Absorptionsmittels ist nicht vorgesehen, hinsichtlich mitabsorbierter Stoffe schweigt die EP 3 805 671 A1.

[0004] Die Aufgabe der Erfindung ist daher, ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Verfügung zu stellen, um versprühtes Absorptionsmittel zu regenerieren, zu recyceln und die dabei desorbierten Bestandteile sicher zu entsorgen. Es soll dabei auch sichergestellt sein, dass co-absorbierte Stoffe, wie VOCs (volatile organic compounds), mitregeneriert werden und sich nicht anreichern können.

[0005] Die Erfindung löst die Aufgabe durch ein entsprechendes Verfahren zur Absorption von entzündlichem Arbeitsfluid im Gehäuse einer Vorrichtung zum Betrieb eines linksdrehenden Kältekreis, wobei

- auf ein auslösendes Signal hin eine unter hohem Druck befindliche schlecht brennbare oder unbrennbare Absorptionsflüssigkeit in das Gehäuse einge-
düst wird,
- die Eindüsung solange aufrechterhalten wird, bis ein Signal zum Stoppen der Eindüsung erfolgt, und
- die ablaufende Absorptionsflüssigkeit aufgefangen wird,
- die aufgefangene Absorptionsflüssigkeit erwärmt

wird,

- die erwärmte Absorptionsflüssigkeit in einen Gas-Flüssigabscheider geleitet wird, in welchem desorbierte Gasbestandteile abgeschieden werden,
- die abgeschiedenen Gasbestandteile ins Freie gefördert werden,
- und die regenerierte Absorptionsflüssigkeit in einen Vorratsbehälter geleitet wird.

[0006] In einer Ausgestaltung des Verfahrens ist vorgesehen, dass die aufgefangene Absorptionsflüssigkeit von einer Förderpumpe mit Zwangsförderung in einen Wärmetauscher geleitet wird, in dem eine erste Erwärmung stattfindet.

[0007] In einer weiteren Ausgestaltung des Verfahrens ist vorgesehen, dass die Absorptionsflüssigkeit im Gas-Flüssigabscheider (14) erhitzt wird.

[0008] In einer weiteren Ausgestaltung des Verfahrens ist vorgesehen, dass als Vorratsbehälter der Druckbehälter verwendet wird.

[0009] Die Erfindung löst die Aufgabe auch durch eine Vorrichtung zur Regeneration einge-
düster und aufgefangener Absorptionsflüssigkeit in das Gehäuse einer Vorrichtung zum Betrieb eines linksdrehenden Kältekreis, aufweisend

- einem Druckbehälter, der eine Absorptionsflüssigkeit enthält und der ein Treibgas enthalten kann,
- der Druckbehälter über eine Druckleitung mit einem automatischen Ventil verbunden ist,
- dieses Ventil mit einem Signalgeber verbunden ist, dessen Signale aus einer Konzentrationsmessung von gasförmigem Arbeitsfluid und einer Recheneinheit oder Analogelektronik zur Bestimmung der Zündgrenze entstammen,
- das Ventil mit einer Druckleitung verbunden ist, die zu mindestens einer Düse führt, die in dem Raum angeordnet ist, in welchem der linksdrehende Kältekreis durchgeführt wird,
- unterhalb des Raumes, in welchem der linksdrehende Kältekreis durchgeführt wird, eine Auffangwanne vorgesehen wird
- die Auffangwanne mit einer Förderpumpe mit Zwangsförderung verbunden ist, die
- die Förderpumpe mit einer Einrichtung zur Erwärmung der in der Auffangwanne aufgefangenen Absorptionsflüssigkeit verbunden ist,
- die Einrichtung zur Erwärmung mit einem Gas-Flüssig-Abscheider verbunden ist,
- der Gas-Flüssig-Abscheider mit einem Gasabzug ins Freie ausgestattet ist,
- und der Gas-Flüssig-Abscheider mit einem Vorratsbehälter verbunden ist.

[0010] In einer weiteren Ausgestaltung der Vorrichtung ist die Einrichtung zur Erwärmung als eine indirekte Beheizungseinrichtung im Gas-Flüssig-Abscheider sowie einem Wärmetauscher für die eingebrachte und die ab-

gezogene Flüssigkeit ausgeführt.

[0011] In einer weiteren Ausgestaltung der Vorrichtung wird der Anschluss für die aus dem Wärmetauscher oder dem Gas-Flüssigabscheider abgezogene Flüssigkeit mit dem Druckbehälter verbunden. Damit ist eine Kreislauf-

[0012] In weiteren Ausgestaltungen ist vorgesehen, dass als eingebrachte Flüssigkeit eine langkettige Kohlenstoffverbindung verwendet wird, die mit Lösungsmittelzusätzen versehen ist. Als Lösungsmittelzusätze werden hierbei feindisperse Adsorptionsmittel, beispielsweise aus Aktivkohle, sowie Oxidationskatalysatoren mit katalytischen Verbindungen, beispielsweise Fe(III), Cu(II), Ce(IV), Pb(IV), Rh oder Pd oder Mischungen daraus, vorgesehen. Die Oxidationskatalysatoren können dabei auf dem Adsorptionsmittel geträgert sein.

[0013] Die Erfindung wird nachfolgend anhand einer Prinzipskizze einer Wärmepumpe näher erläutert. Hierbei zeigt Fig. 1 ein vereinfachtes Schema der Vorrichtung mit einer Regeneration.

[0014] Fig. 1 zeigt eine Wärmepumpe 1 mit einem Kältekreis 2, der in einem Kapselgehäuse 3 betrieben wird. Oberhalb des Kapselgehäuses 3 ist ein Druckbehälter 4 angeordnet, der Druckbehälter kann auch an jeder anderen, leicht zugänglichen Stelle in der Wärmepumpe 1 angeordnet werden. Der Druckbehälter enthält eine Mischung aus Nonanol, Decanol und Undecanol als Absorptionsflüssigkeit sowie als Treibgas Kohlendioxid.

[0015] Der Druckbehälter 4 ist über eine Druckleitung mit dem automatischen Ventil 5 verbunden. Als Signalgeber 6 für das Ventil 5 dient eine Konzentrationsmessung für gasförmiges Arbeitsfluid, welches in diesem Beispiel R290 ist. Die Konzentrationsmessung erfolgt dabei innerhalb des Kapselgehäuses 3. Sobald eine Gaskonzentration von 40 Prozent der Zündgrenze, die in Luft bei 1,7 Prozent liegt, also 0,68 Prozent gemessen wird, öffnet das Ventil 5 automatisch.

[0016] In diesem Fall wird die Absorptionsflüssigkeit über eine Druckleitung zu der Zerstäuberdüse 7 geleitet, die sich innerhalb des Kapselgehäuses 3 befindet, wo eine feine Zerstäubung der Absorptionsflüssigkeit erfolgt. Die Absorptionsflüssigkeit löst das Propan und läuft in die Auffangwanne 8 ab. Von dort aus wird es über einen gesicherten Ablauf in den Auffangbehälter 10 geleitet, wobei auf diesen Auffangbehälter 10 auch verzichtet werden kann, wenn die Auffangwanne entsprechend ausgeführt wird. Sobald die Konzentrationsmessung unter 10 Prozent der Zündgrenze gefallen ist, also 0,17 Prozent Propan in Luft beträgt, wird die Eindüsung beendet. Bis dahin entspricht der Vorgang der EP 3 805 671 A1.

[0017] Dann jedoch fördert die Förderpumpe 11 das flüssige Absorbat in den Wärmetauscher 12, wo es erwärmt wird. Das erwärmte Absorbat wird in den Gas-Flüssigabscheider 14 geleitet, wo es mittels einer indirekten externen Heizung 15, beispielsweise elektrisch, auf eine höhere Temperatur gebracht wird, bei der die Desorption des adsorbierten Kältemittels und der mitabsorbierten VOCs erfolgt. Alternativ oder zusätzlich kann

heißes Strippgas eingeführt werden. Die desorbierten gasförmigen Stoffe werden über die Leitung 16 ins Freie gefördert. Das erwärmte, aber abgereicherte Absorptionsmittel 17 wird in den Wärmetauscher 12 zurückgeführt, wo es den größten Teil der aufgenommenen Wärme wieder abgibt. Das dadurch abgekühlte Absorptionsmittel 18 wird in den Druckbehälter 4 zurückgeführt.

[0018] Dieser Vorgang kann auch turnusmäßig durchgeführt werden, wenn unklar ist, ob sich VOCs oder ausgetretenes Kältemittel im Kapselgehäuse 3 befinden. Beispielsweise kann dies grundsätzlich vor Öffnung des Kapselgehäuses 3 durchgeführt werden. In solchen Fällen ist jedoch sicherzustellen, dass genügend Treibgas in den Druckbehälter 4 nachgefüllt wird. Sollte sich eine Leckage im Kältekreis befinden, die zu einem Wiederanstieg der Propankonzentration führen würde, kann dieser Zyklus beliebig lange wiederholt werden, da sich die Absorptionsflüssigkeit im Druckbehälter 4 nicht aufbraucht.

[0019] Aufgrund der Rezirkulation und der gleichzeitigen Regeneration kann das Absorptionsverfahren im Vergleich zur EP 3 805 671 A1 mit einer deutlich geringeren Menge an Absorptionsflüssigkeit sicher betrieben werden und es ist nicht mehr erforderlich, die Menge an Absorptionsflüssigkeit entsprechend dem Aufnahmevermögen des gesamten Kältemittels im Kältemittelkreislauf zu dimensionieren, was ein Vorteil der Erfindung ist.

Bezugszeichenliste

[0020]

- | | |
|----|---------------------------------------|
| 1 | Wärmepumpe |
| 2 | Kältekreis |
| 3 | Kapselgehäuse |
| 4 | Druckbehälter |
| 5 | Ventil |
| 6 | Signalgeber mit Konzentrationsmessung |
| 7 | Zerstäuberdüse |
| 8 | Auffangwanne |
| 9 | Ablauf |
| 10 | Auffangbehälter |
| 11 | Förderpumpe |
| 12 | Wärmetauscher |
| 13 | erwärmtes Absorbat |
| 14 | Gas-Flüssig-Abscheider |
| 15 | Heizung |
| 16 | Abgas |
| 17 | erwärmtes Absorptionsmittel |
| 18 | abgekühltes Absorptionsmittel |

Patentansprüche

1. Verfahren zur Regeneration von im Gehäuse (1, 3) einer Vorrichtung zum Betrieb eines linksdrehenden Kältekreises adsorbiertem entzündlichem Arbeitsfluid und co-adsorbierten volatilen organischen

Komponenten (VOCs), wobei

- auf ein auslösendes Signal hin eine unter hohem Druck befindliche, schlecht brennbare oder unbrennbare Absorptionsflüssigkeit in das Gehäuse (3) eingedüst wird, 5
- die Eindüsung solange aufrechterhalten wird, bis ein Signal zum Stoppen der Eindüsung erfolgt, und
- die ablaufende Absorptionsflüssigkeit aufgefangen wird. 10

dadurch gekennzeichnet, dass

- die aufgefangene Absorptionsflüssigkeit erwärmt wird, 15
- die erwärmte Absorptionsflüssigkeit (13) in einen Gas-Flüssigabscheider (14) geleitet wird, in welchem desorbierte Gasbestandteile abgeschieden werden, 20
- die abgeschiedenen Gasbestandteile (16) ins Freie gefördert werden,
- und die regenerierte Absorptionsflüssigkeit in einen Vorratsbehälter geleitet wird. 25

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die aufgefangene Absorptionsflüssigkeit von einer Förderpumpe (11) mit Zwangsförderung in einen Wärmetauscher (12) geleitet wird, in dem eine erste Erwärmung stattfindet. 30
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Absorptionsflüssigkeit im Gas-Flüssigabscheider (14) erhitzt wird. 35
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Vorratsbehälter der Druckbehälter (4) verwendet wird. 40
5. Vorrichtung zum Eindüsen von Absorptionsflüssigkeit in das Kapselgehäuse (3) einer Vorrichtung zum Betrieb eines linksdrehenden Kältekreis, wobei 45
 - einen Druckbehälter (4), der eine Absorptionsflüssigkeit enthält und der ein Treibgas enthalten kann,
 - der Druckbehälter (4) über eine Druckleitung mit einem automatischen Ventil (5) verbunden ist,
 - dieses Ventil (5) mit einem Signalgeber (6) verbunden ist, dessen Signale aus einer Konzentrationsmessung von gasförmigem Arbeitsfluid und einer Recheneinheit oder Analogelektronik zur Bestimmung der Zündgrenze entstammen,
 - das Ventil (5) mit einer Druckleitung verbunden ist, die zu mindestens einer Düse (7) führt, die in dem Raum des Kapselgehäuses (3) angeordnet ist, in welchem der linksdrehende Kältekreis 55

durchgeführt wird,

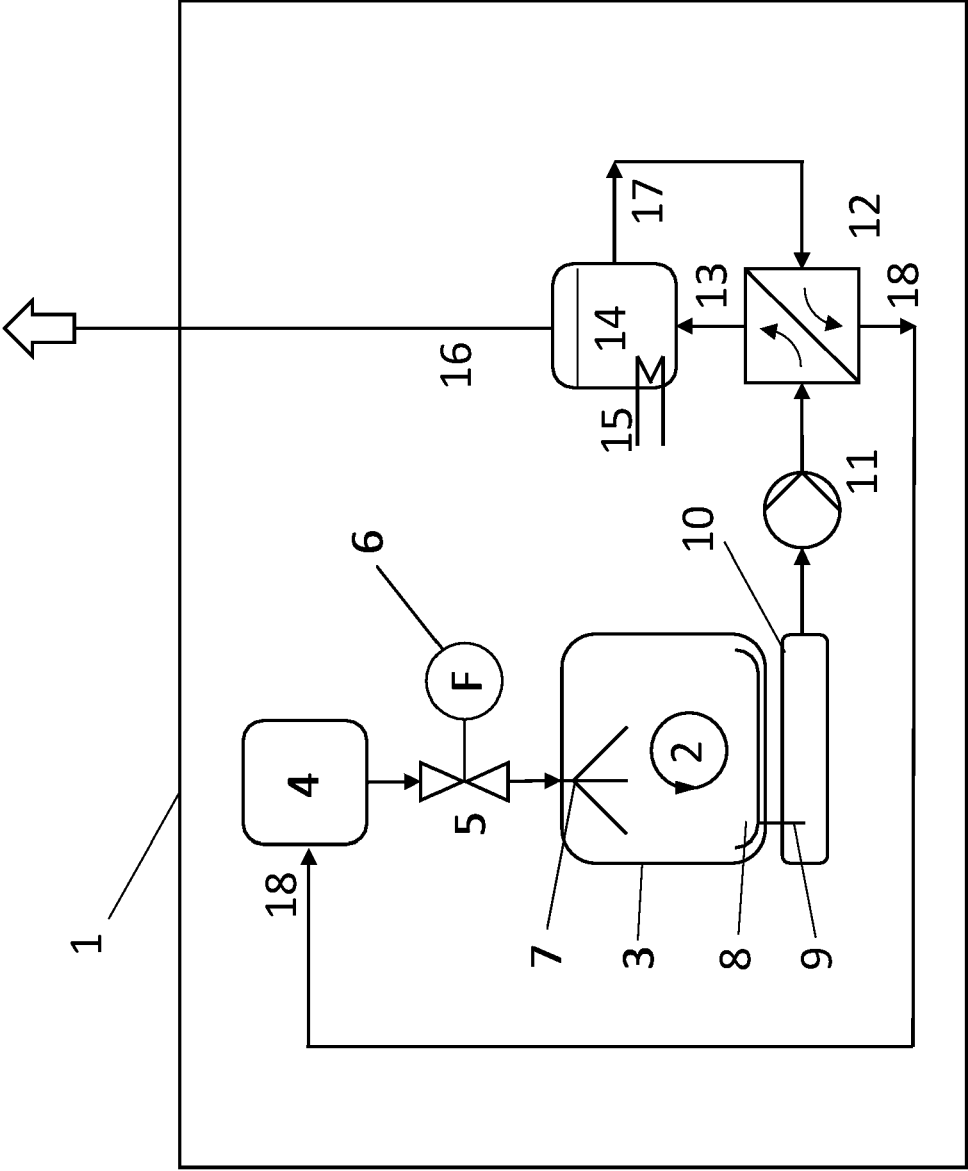
- wobei unterhalb des Raumes des Kapselgehäuses (3), in welchem der linksdrehende Kältekreis durchgeführt wird, eine Auffangwanne (8) vorgesehen wird

- gekennzeichnet, dadurch dass

- die Auffangwanne mit einer Förderpumpe mit Zwangsförderung verbunden ist, die
- die Förderpumpe (11) mit einer Einrichtung (12, 15) zur Erwärmung der in der Auffangwanne aufgefangenen Absorptionsflüssigkeit verbunden ist,
- die Einrichtung (12, 15) zur Erwärmung mit einem Gas-Flüssig-Abscheider (14) verbunden ist,
- der Gas-Flüssig-Abscheider (14) mit einem Gasabzug (16) ins Freie ausgestattet ist,
- und der Gas-Flüssig-Abscheider mit einem Vorratsbehälter verbunden ist.

6. Vorrichtung nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Einrichtung zur Erwärmung als eine indirekte Beheizungseinrichtung (15) im Gas-Flüssig-Abscheider (14) sowie einem Wärmetauscher (12) für die eingebrachte und die abgezogene Flüssigkeit ausgeführt ist.
7. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 5 oder 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anschluss für die aus dem Wärmetauscher (12) oder dem Gas-Flüssigabscheider (14) abgezogene Flüssigkeit (18) mit dem Druckbehälter (4) verbunden ist, der gleichzeitig der Vorratsbehälter ist.
8. Verwendung einer Absorptionsflüssigkeit in einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 in einer Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 5 bis 7, wobei die Absorptionsflüssigkeit eine langkettige Kohlenstoffverbindung ist, der ein feindisperses Adsorptionsmittel oder Oxidationsoxidatoren oder beides zugefügt ist.
9. Verwendung nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das feindisperse Adsorptionsmittel Aktivkohle ist.
10. Verwendung nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Oxidationskatalysatoren katalytische Verbindungen enthaltend Fe(III), Cu(II), Ce(IV), Pb(IV), Rh oder Pd oder Mischungen daraus sind.
11. Verwendung nach einem der Ansprüche 8 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Oxidationskatalysatoren auf dem Adsorptionsmittel geträgert sind.

Fig. 1





EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 23 15 0579

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A	EP 3 805 671 A1 (VAILLANT GMBH [DE]) 14. April 2021 (2021-04-14) * Absätze [0014] - [0019]; Abbildungen 1-3 * -----	1-11	INV. F25B49/02 F25B49/00 B01D53/00 F25B43/00
A	EP 0 804 274 B1 (ENGELHARD CORP [US]) 17. April 2002 (2002-04-17) * das ganze Dokument * -----	1-11	
A	KR 2018 0000409 A (G&GB CO LTD [KR]) 3. Januar 2018 (2018-01-03) * Absätze [0017] - [0054]; Abbildung 1 * -----	1-11	
A	DE 195 26 980 A1 (YORK INT GMBH [DE]) 30. Januar 1997 (1997-01-30) * das ganze Dokument * -----	1-11	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			F25B B01D
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 28. April 2023	Prüfer Gasper, Ralf
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 23 15 0579

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

28-04-2023

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 3805671 A1	14-04-2021	DE 102019126949 A1	08-04-2021
		DK 3805671 T3	20-02-2023
		EP 3805671 A1	14-04-2021
		ES 2938070 T3	04-04-2023
EP 0804274 B1	17-04-2002	AT 216280 T	15-05-2002
		AU 4701196 A	07-08-1996
		AU 4964796 A	07-08-1996
		CA 2206261 A1	25-07-1996
		CA 2206435 A1	25-07-1996
		DE 69620740 T2	22-08-2002
		EP 0804274 A1	05-11-1997
		EP 0814893 A2	07-01-1998
		JP 4074337 B2	09-04-2008
		JP 2002514966 A	21-05-2002
		US 6340066 B1	22-01-2002
		US 2002074174 A1	20-06-2002
		WO 9622146 A2	25-07-1996
KR 20180000409 A	03-01-2018	KEINE	
DE 19526980 A1	30-01-1997	KEINE	

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 3805671 A1 [0003] [0016] [0019]