(19) österreichisches patentamt

(10) **AT 518448 A1 2017-10-15**

(12) Österreichische Patentanmeldung

(21) Anmeldenummer: A 142/2016
(22) Anmeldetag: 16.03.2016
(43) Veröffentlicht am: 15.10.2017

(51) Int. Cl.: ***C01B 35/10*** (2006.01)
F28D 20/00 (2006.01)

(56) Entgegenhaltungen:
EP 0824502 A1
US 2010263832 A1
EP 1975219 A2

(71) Patentanmelder:
Technische Universität Wien
1040 Wien (AT)

(72) Erfinder:
Deutsch Markus DI
2344 Maria Enzersdorf (AT)
Karel Thomas Ing. BSc
2345 Brunn am Gebirge (AT)
Werner Andreas Prof.
2000 Stockerau (AT)
Winter Franz Prof.
2500 Baden (AT)
Jordan Christian DI
2130 Mistelbach (AT)

(74) Vertreter:
HÄUPL & ELLMEYER KG,
PATENTANWALTSKANZLEI
WIEN

AT 518448 A1 2017-10-15

(54) Verfahren zur thermochemischen Energiespeicherung

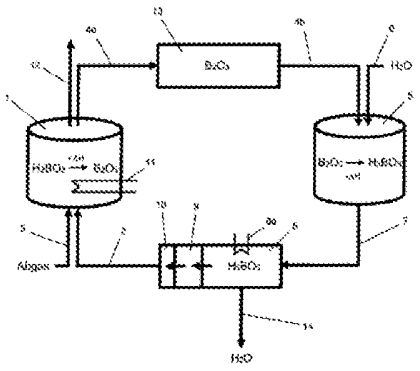
(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur thermochemischen Energiespeicherung mittels Durchführung endothermer chemischer Reaktionen zur Speicherung von Wärmeenergie in Form von chemischer Energie in einer oder mehreren chemischen Verbindungen zur späteren erneuten Freisatzung in Form von Wärmeenergie unter Nutzung von chemischen Gleichgewichtsreaktionen unter Abkühlung bzw. Erhitzung zumindest eines Wärmeträgermediums, mit dem Kennzeichen, dass zur Speicherung und Wiederfreisatzung der Energie das chemische Gleichgewicht zwischen Borsäure und Bortrioxid gemäß der folgenden reversiblen Summenreaktionen genutzt wird:

$$2\ H_3BO_3 + \Delta H_R \leftrightarrow B_2O_3 + 3\ H_2O$$

wobei

a) zur Energiespeicherung die endotherme Dehydratationsreaktion von Borsäure zu Bortrioxid durch Kontakt der Borsäure mit einem ersten Wärmeträgermedium durch- geführt wird, das Wärmeenergie auf die Borsäure überträgt; und

b) zur Wiederfreisatzung der Energie die exotherme Rückreaktion, d.h. die Rehydratation von Bortrioxid mit Wasser zu Borsäure stattfindet, wobei die freigesetzte Energie von einem zweiten Wärmeträgermedium aufgenommen wird.



001725

ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur thermochemischen Energiespeicherung mittels Durchführung endothermer chemischer Reaktionen zur Speicherung von Wärmeenergie in Form von chemischer Energie in einer oder mehreren chemischen Verbindungen zur späteren erneuten Freisetzung in Form von Wärmeenergie unter Nutzung von chemischen Gleichgewichtsreaktionen unter Abkühlung bzw. Erhitzung zumindest eines Wärmeträgermediums, mit dem Kennzeichen, dass zur Speicherung und Wiederfreisetzung der Energie das chemische Gleichgewicht zwischen Borsäure und Bortrioxid gemäß der folgenden reversiblen Summenreaktionen genutzt wird:

$$2\ H_3BO_3 + \Delta H_R \rightleftharpoons B_2O_3 + 3\ H_2O$$

wobei

a) zur Energiespeicherung die endotherme Dehydratationsreaktion von Borsäure zu Bortrioxid durch Kontakt der Borsäure mit einem ersten Wärmeträgermedium durchgeführt wird, das Wärmeenergie auf die Borsäure überträgt; und

b) zur Wiederfreisetzung der Energie die exotherme Rückreaktion, d.h. die Rehydratation von Bortrioxid mit Wasser zu Borsäure stattfindet, wobei die freigesetzte Energie von einem zweiten Wärmeträgermedium aufgenommen wird.

(Fig. 1)

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur thermochemischen Energiespeicherung mittels Durchführung endothermer chemischer Reaktionen zur Speicherung von Wärmeenergie in Form von chemischer Energie.

STAND DER TECHNIK

Thermochemische Energiespeicherung, d.h. die Speicherung von Wärmeenergie in Form von chemischer Energie, ist eine seit Jahrzehnten bekannte, aber erst seit wenigen Jahren intensiver erforschte Methode der Energiespeicherung unter Zyklisierung zumindest einer chemischen Verbindung zwischen den Zuständen zumindest einer reversiblen Gleichgewichtsreaktion. US-Patent 4.365.475 offenbart beispielsweise die Verknüpfung zweier Gleichgewichtsreaktionen zum Zwecke der thermochemischen Energiespeicherung, nämlich die abwechselnde reversible endotherme Bildung der beiden Amminkomplexe $CaCl_2.8NH_3$ und $ZnCl_2.NH_3$.

Generell lassen sich die für die thermochemische Energiespeicherung geeigneten Reaktionen in zwei Kategorien einteilen, nämlich die Kategorie der "Sorptionsprozesse", bei denen die Hauptvalenzen der beteiligten chemischen Verbindungen unverändert bleiben und nur über Nebenvalenzen koordinative Bindungen eingangen werden, wie bei den oben zitierten Reaktionen zu Amminkomplexen, aber z.B. auch zu Hydraten und anderen Solvaten, sowie die Kategorie der "chemischen Reaktionen" unter Änderung der Hauptvalenzen. In beiden Fällen kommen aufgrund der relativ hohen Anzahl an Koordinationsstellen bzw. Oxidationszuständen vorwiegend Metallsalze zum Einsatz.

In der Literatur beschriebene Systeme aus beiden Kategorien sind etwa BaO/BaO_2 (Fahim et al., Chem. Eng. Journal 27(1), 21-28 (1983)), CuO/Cu_2O (Chadda et al., Int. J. Energy Res. 13, 63 (1989), $PbO/PbCO_3$ (Kato et al., Prog. Nucl. Energy 32(3-4), 563-570 (1998)), $MgO/Mg(OH)_2$ (Aphane et al., J. Therm. Anal. Calorim. 96(3), 987-992 (2009)), $CaO/Ca(OH)_2$ (Schaube et al., Thermochim. Acta 538(0), 9-20 (2012)), sowie diverse Salzhydrate wie z.B. $MgSO_4/MgSO_4.7H_2O$ (Ferchaud et al., JPCS 395(1), 12069 (2012)). Diese befinden sich jedoch hinsichtlich ihrer Entwicklung noch

in einem sehr frühen Stadium und sind von einer praktischen oder wirtschaftlichen Anwendung zumindest größtenteils noch Jahre entfernt.

Dazu kommt, dass bei allen bekannten Systemen zur thermochemischen Energiespeicherung die Qualität des eingesetzten Wärmespeichermaterials mit zunehmender Anzahl der Zyklen abnimmt, so dass dieses entweder ausgetauscht oder mitunter aufwändig gereinigt werden muss. Eine solche Qualitätsminderung kann einerseits aus unvollständiger Umsetzung, z.B. aufgrund der Ausbildung einer unreaktiven Schicht an der Oberfläche des Wärmespeichermaterials, und andererseits aufgrund von Veränderungen der mechanischen Eigenschaften der Feststoffpartikel, z.B. durch Abrieb, Sinterung usw., resultieren, was jeweils mit einer Abnahme der Wärmespeicherkapazität, d.h. der Energiespeicherdichte, gleichzusetzen ist. Beispielsweise haben Ishitobi et al. (J. Chem. Eng. Japan 45(1), 58-63 (2012)) für das System $MgO/Mg(OH)_2$ nach 105 Zyklen eine Abnahme von 30 % belegt.

Darüber hinaus ist die Energiespeicherdichte in den meisten bekannten Fällen ohnehin eher gering, und die Korrosivität mancher der eingesetzten Salze stellt häufig ein apparatetechnisches Problem dar.

Ziel der vorliegenden Erfindung war vor diesem Hintergrund die Entwicklung eines neuen Verfahrens zur thermochemischen Energiespeicherung, mit dem die obigen Nachteile behoben werden können.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

Dieses Ziel erreicht die vorliegende Erfindung in einem ersten Aspekt durch Bereitstellung eines Verfahrens zur thermochemischen Energiespeicherung mittels Durchführung endothermer chemischer Reaktionen zur Speicherung von Wärmeenergie in Form von chemischer Energie in einer oder mehreren chemischen Verbindungen zur späteren erneuten Freisetzung in Form von Wärmeenergie unter Nutzung von chemischen Gleichgewichtsreaktionen unter Abkühlung bzw. Erhitzung zumindest eines

Wärmeträgermediums, mit dem Kennzeichen, dass zur Speicherung und Wiederfreisetzung der Energie das chemische Gleichgewicht zwischen Borsäure (H_3BO_3) und Bortrioxid (B_2O_3) gemäß der folgenden reversiblen Summenreaktionen genutzt wird:

$$2\ H_3BO_3 + \Delta H_R \rightleftharpoons B_2O_3 + 3\ H_2O$$

wobei

a) zur Energiespeicherung die endotherme Dehydratationsreaktion von Borsäure zu Bortrioxid durch Kontakt der Borsäure mit einem ersten Wärmeträgermedium durchgeführt wird, das Wärmeenergie auf die Borsäure überträgt; und

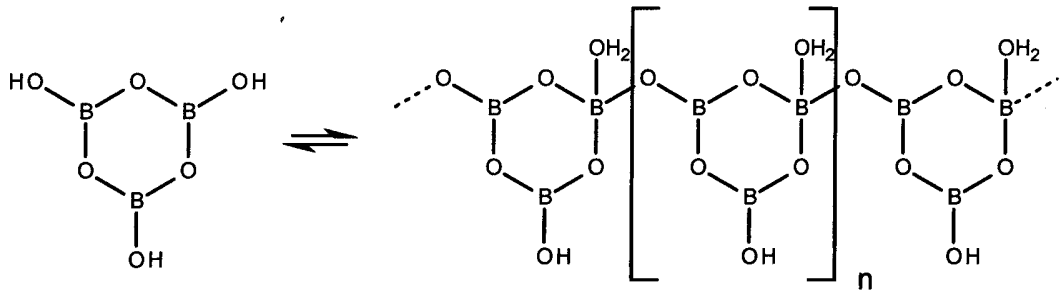
b) zur Wiederfreisetzung der Energie die exotherme Rückreaktion, d.h. die Rehydratation von Bortrioxid mit Wasser zu Borsäure stattfindet, wobei die freigesetzte Energie von einem zweiten Wärmeträgermedium aufgenommen wird.

Unter Nutzung des Gleichgewichts zwischen Borsäure und Bortrioxid können, wie die späteren Beispiele belegen, deutlich höhere Speicherdichten als mit bisher bekannten Systemen erzielt werden. Weiters ist die Korrosivität von Borsäure äußerst niedrig, so dass sowohl das Bortrioxid als auch die Borsäure nicht nur problemlos gelagert, sondern auch transportiert werden können, was gegenüber den Verbindungen nach dem Stand der Technik deutliche Vorteile bietet, da die Hin- und die Rückreaktion gemäß obiger Reaktionsgleichung nicht notwendigerweise am gleichen Ort erfolgen müssen.

Zur Speicherung von Wärme wird die Borsäure in Schritt a) mit einem heißen Wärmeträgermedium in Kontakt gebracht und dabei vorzugsweise auf eine Temperatur von über 200 °C erhitzt, wobei im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens besonderes Augenmerk auf die Temperatursteuerung (Reaktionstemperatur, Heizrate, Haltezeit) zu legen ist.

Die Dehydratation der Borsäure zu Bortrioxid erfolgt nämlich nicht direkt, sondern über Zwischenstufen der zyklischen Metaborsäure oder Dioxoborsäure mit der Summenformel HBO_2.

0012756



HBO_2 I (kubisch) HBO_2 II (monoklin) und III (orthorhombisch)

Diese liegt in drei Modifikationen vor, die sich beim Erhitzen von Orthoborsäure bei langsam steigender Temperatur nacheinander ausbilden, und zwar ab etwa 80-100 °C zunächst die dritte Modifkation (mit orthorhombischer Kristallstruktur), in der die Boroxinringe der Metaborsäure über Sauerstoffatome dreidimensional miteinander verknüpft sind. Bei längerem Erhitzen bzw. ab etwa 130-140 °C geht die Metaborsäure in die zweite Modifkation (monoklin) über, in der die Boroxinringe nur noch kettenförmig verknüpft sind, und erst ab etwa 160 °C nimmt Metaborsäure ihre erste (kubische) Modifikation mit voneinander isolierten Boroxinringen an, die sich beim weiteren Erhitzen, z.B. auf über 500 °C, unter neuerlicher Wasserabspaltung zu Bortrioxid zersetzt.

Um möglichst vollständige Umsätze in möglichst kurzer Zeit und unter möglichst geringem Energieaufwand zu erzielen, sind Optimierungen vorzunehmen. So ist es beispielsweise vorteilhaft, die Borsäure in Schritt a) zunächst auf eine Temperatur zwischen 80 °C und 130 °C, danach auf eine Temperatur zwischen 130 °C und 200 °C und schließlich auf eine Temperatur über 200 °C zu erhitzen und für eine vorbestimmte Zeitspanne bei der jeweiligen Temperatur zu halten, wobei die Verweilzeiten in Abhängigkeit von der Art und den Dimensionen des jeweiligen Reaktors variiert werden können. Zur Förderung des Wärmeübergangs von Wärmeträgermedium auf die Borsäure wird das Verfahren der vorliegenden Erfindung in besonders bevorzugten Ausführungsformen in einem oder mehreren Wirbelschichtreaktoren durchgeführt. Auf diese Weise können einerseits hohe Temperaturen über 500 °C vermieden werden, wobei die Maximaltemperatur gemäß vorliegender Erfindung vorzugsweise nicht mehr als 300 °C beträgt. Darüber hinaus wird dadurch sicher gestellt, dass das Bortrioxid in

kristalliner Form anfällt, da amorphes Material die Rückreaktion, d.h. die Rehydratisierung, in Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens beeinflussen würde. Bei Einsatz von Wirbelschichtreaktoren kann der zur Fluidisierung der Wirbelschicht eingesetzte Gasstrom auch als Wärmeträgermedium dienen, indem beispielsweise ein heißer Abgasstrom, dessen Wärmeinhalt durch das erfindungsgemäße Verfahren in Form von chemischer Energie gespeichert werden soll, oder aber zur Rehydratisierung des Bortrioxids zur Borsäure eingesetzter Wasserdampf (gegebenenfalls im Gemisch mit Luft oder einem gegenüber diesem System inerten Gas) auch jeweils gleichzeitig zur Fluidisierung des Bettmaterials im Wirbelschichtreaktor genutzt wird.

In den oben genannten bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung können auch die Reaktions- und Haltezeiten bei der jeweiligen Temperatur relativ kurz gehalten werden. Vorzugsweise wird die jeweilige Temperatur nicht länger als 4 h, noch bevorzugter nicht länger als 2 h und insbesondere nicht länger als 1 h, lang gehalten, so dass die Gesamtdauer von Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht mehr als 6 h, vorzugsweise nicht mehr als 5 h, insbesondere nicht mehr als 4 h, beträgt.

Das erste Wärmeträgermedium zum Erhitzen der Borsäure in Schritt a) ist, wie erwähnt, vorzugsweise ein heißes Gas, noch bevorzugter heiße Luft oder heißes Abgas, insbesondere aus einem industriellen Prozess, um den Wärmegehalt dieses heißen Mediums in Form von chemischer Energie zu speichern. Dies vor allem, wenn Schritt a) in einem Wirbelschichtreaktor durchgeführt wird. Die vorliegende Erfindung ist jedoch nicht auf gasförmige Medien als erstes Wärmeträgermedium eingeschränkt, und es können auch flüssige oder feste Wärmeträger eingesetzt werden, solange sie die Dehydratationsreaktion der Borsäure nicht stören und insbesondere keine Reaktion mit Borsäure eingehen. Zudem braucht nicht notwendigerweise ein direkter Kontakt zwischen dem Wärmeträgermedium und der Borsäure hergestellt zu werden, so dass gemäß vorliegender Erfindung beispielsweise auch eine durch die feste Borsäure enthaltende Reaktionszone des Reaktors geführte Heizschlange mit einem darin enthaltenen, flüssigen oder gasförmigen, heißen Wärmeträgermedium zum Einsatz kommen kann. Auch eine Kombination zweier oder mehrerer Medien als erstes Wärmeträgermedium, z.B. eines heißen Abgases in direktem Kontakt mit der Borsäure und einer

Heizschlange mit einem flüssigen oder gasförmigen heißen Medium zur zusätzlichen Erhitzung der Reaktionszone des Reaktors, ist gemäß vorliegender Erfindung möglich.

Das in Schritt a) erhaltene Bortrioxid wird in der Folge gelagert, bis Bedarf an der darin gespeicherten Energie besteht und das Bortrioxid in Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens rehydratisiert wird. Wie bereits zuvor angedeutet, ist hierin unter dem Begriff "Lagerung" auch ein zwischenzeitlicher Transport des Bortrioxids bzw. der Borsäure an einen anderen Ort subsummiert, wenn andernorts ein dringenderer Bedarf an der im Bortrioxid gespeicherten Energie besteht bzw. ein Überangebot an (industrieller) Abwärme herrscht, die durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung gespeichert werden soll. Aufgrund der oben erwähnten, vorteilhaften Eigenschaften des Systems H_3BO_3/B_2O_3 stellen sowohl die Lagerung als auch der Transport der jeweiligen chemischen Verbindung kein nennenswertes Problem dar, solange z.B. das hygroskopische Bortrioxid unter Feuchtigkeitsausschluss gehalten wird.

In Schritt b) des Verfahrens der vorliegenden Erfindung wird dann das in Schritt a) erhaltene Bortrioxid rehydratisiert, zu welchem Zweck es mit Wasser oder Feuchtigkeit in Kontakt zu bringen ist, wobei die zuvor darin gespeicherte Wärme wieder freigesetzt und auf ein zweites Wärmeträgermedium übertragen wird. Dieses zweite Wärmeträgermedium ist ebenfalls nicht speziell eingeschränkt, so dass beispielsweise auch das in Schritt a) eingesetzte erste Wärmeträgermedium aus einem vorangegangenen Dehydratationsprozess erneut eingesetzt werden kann, gegebenenfalls nach zwischenzeitlicher (weiterer) Befeuchtung desselben (etwa in einem Trocknungsprozess). Ganz allgemein kann freilich ein beliebiges anderes Medium in beliebigem Aggregatzustand eingesetzt werden, solange der Wassergehalt darin ausreicht, um das Bortrioxid, vorzugsweise vollständig, zu rehydratisieren.

Auch braucht ein solches feuchtes Medium, wie z.B. ein feuchtes Gas oder eine einen bestimmten Wassergehalt aufweisende flüssige Lösung, nicht notwendigerweise die gesamte frei werdende Wärme aufzunehmen und abzutransportieren. Das bedeutet, dass das zweite Wärmeträgermedium auch zwei (oder mehr) Komponenten umfassen

kann, nämlich (zumindest) eine Wasser oder Wasserdampf enthaltende Reaktionskomponente und (zumindest) eine eigentliche Wärmeträgerkomponente, die den Großteil der frei werdenden Reaktionswärme aufnimmt. Zu letzterem Zweck braucht eine solche Wärmeträgerkomponente – im Gegensatz zur Reaktionskomponente – nicht in direktem Kontakt mit dem Bortrioxid zu treten, so dass beispielsweise eine durch die Reaktionszone des entsprechenden Reaktors verlaufende, flüssiges oder gasförmiges Kühlmittel führende Kühlschlange zum Einsatz kommen kann, um den Großteil der Wärme aus der Reaktionszone abzuziehen. Eine solche Ausführungsform vereinfacht eine diskontinuierliche Reaktionsführung von Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens unter intermittierendem Zumischen einer wasserhaltigen Reaktionskomponente zu in einem Reaktor vorgelegtem Bortrioxid.

In bevorzugten Ausführungsformen wird das Bortrioxid in Schritt b) freilich direkt mit flüssigem Wasser oder Wasserdampf, vorzugsweise Wasserdampf, als zweites Wärmeträgermedium – oder als Reaktionskomponente davon – in Kontakt gebracht. Dies hat den Vorteil, dass das dabei erhaltene heiße Wasser bzw. der heiße Wasserdampf zahlreichen Anwendungen direkt zuführbar ist. Vor allem aber bewirkt die Gegenwart von Wasserdampf, dass die in Schritt b) erhaltene Borsäure sublimiert, was eine besonders bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung darstellt. Die Wasserdampf-Sublimation der bei der Rehydratation gebildeten Borsäure sorgt einerseits für im Wesentlichen vollständigen Umsatz der Rückreaktion, da das Reaktionsprodukt aus dem Reaktionsgemisch entfernt und dadurch das System aus dem Gleichgewicht gebracht wird und zudem kontinuierlich "frisches" Bortrioxid an die Oberfläche gelangt, die dadurch auf einem hohen Reaktivitätslevel gehalten wird. Und andererseits erfolgt gleichzeitig eine Reinigung der Borsäure in jedem einzelnen Zyklus des erfindungsgemäßen Verfahrens, wodurch ein Hauptnachteil der Verfahren nach dem Stand der Technik gänzlich ausgemerzt wird: Im Verfahren der vorliegenden Erfindung unter Nutzung des Systems Borsäure/Bortrioxid kommt es auch nach zahlreichen Verfahrenszyklen zu keinerlei Abnahme der Wärmespeicherdichte, da die feste Phase der Borsäure in jedem Zyklus durch nachstehend näher beschriebene Resublimation neu gebildet wird. Dazu kommt, dass die Partikelgröße der festen Borsäure – in Abhängigkeit von der Ausgestaltung des zur Resublimation verwendeten Kühlers – relativ klein und

zudem sehr einheitlich gehalten werden kann, was sich förderlich für im Wesentlichen vollständigen Umsatz in Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens auswirkt.

Zur Erhöhung der in Schritt b) sublimierbaren Mengen an Borsäure pro Volumseinheit Dampf wird gemäß vorliegender Erfindung vorzugsweise überhitzter Wasserdampf mit einer Temperatur zwischen 110 °C und 150 °C als zweites Wärmeträgermedium (oder als Wärmeträgerkomponente desselben) eingesetzt.

Die durch die Sublimation erhaltene gasförmige Borsäure wird in bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens, gegebenenfalls nach vorheriger Zwischenlagerung, in einem weiteren Schritt c) resublimiert, wobei die dabei frei werdende Sublimationswärme auf ein drittes Wärmeträgermedium übertragen wird, das nicht speziell eingeschränkt ist. Es gelten in analoger Weise dieselben Optionen wie für das erste und das zweite Wärmeträgermedium, d.h. das dritte Wärmeträgermedium kann aus mehreren Komponenten bestehen, die in direkten und/oder indirekten Kontakt mit der gasförmigen Borsäure gebracht werden und die z.B. wiederum eine Kühlschlange umfassen können. In manchen bevorzugten Ausführungsformen dient das erste Wärmeträgermedium auch als drittes Wärmeträgermedium, das – vor dem erneuten Kontakt mit der festen Borsäure in Schritt a) – in Schritt c) vorerhitzt wird. Besonders bevorzugt handelt es sich dabei um eine in einer Kühlschlange (in Schritt c)) bzw. Heizschlange (in Schritt a)) geführte, flüssige oder gasförmige Wärmeträgerkomponente des ersten und des dritten sowie gegebenenfalls auch des zweiten Wärmeträgermediums.

Vorzugsweise wird die gasförmige Borsäure in Schritt c) nicht nur resublimiert, sondern – gleichzeitig mit dem Resublimationsschritt oder darauf folgend – auch getrocknet und zur Erzielung einheitlicher Partikelgrößen gegebenenfalls klassiert, bevor sie, vorzugsweise nach einer Zwischenlagerung, zu Schritt a) rezykliert wird.

Wie zuvor erwähnt, wird/werden in besonders bevorzugten Ausführungsformen zumindest einer, vorzugsweise beide, der Schritte a) und b) sowie gegebenenfalls Schritt c) in einem Wirbelschichtreaktor durchgeführt, insbesondere alle drei Schritte a) bis c),

wobei mehrere oder alle der drei Verfahrensschritte auch in demselben Wirbelschichtreaktor durchgeführt werden können, was vor allem dann deutliche Vorteile bietet, wenn die thermochemisch zu speichernde (Ab-)Wärme und der zeitversetzte Wärmebedarf an demselben Ort anfallen. So entfällt nicht nur die Notwendigkeit von Transporten der Reaktionskomponenten und Verfahrensprodukte, sondern auch eine aufwändige Reinigung des Reaktors. Bei geeigneter Reaktionsführung des erfindungsgemäßen Verfahrens unter jeweils vollständiger Umsetzung der Ausgangsprodukte bei der Hin- und der Rückreaktion fallen im Reaktor kaum nennenswerte Mengen an Verunreinigungen an, die auf die Reaktanten zurückzuführen sind. Die Verwendung eines Wirbelschichtreaktors bewirkt zudem im Resublimationsschritt c) sehr geringe Partikelgrößen der Borsäure und in allen drei Verfahrensschritten eine gründliche Durchmischung der Reaktionspartner, im Wesentlichen vollständige Reaktionsumsätze, guten Wärmeübergang und somit kurze Reaktionszeiten.

Als Spezialfälle von an demselben Ort durchgeführter Hin- und Rückreaktion sind Ausführungsformen zu erwähnen, bei denen ein Teil der für die Dehydratationsreaktion benötigten Wärme durch technische Arbeit bereitgestellt bzw. ein Teil der bei der Rückreaktion frei werdenden Energie zur Verrichtung von Arbeit genutzt wird, etwa indem sich bildender Wasserdampf zum Antreiben einer Turbine oder dergleichen eingesetzt wird. Solche Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens unter Implementierung eines Wärme-Kraft-Prozesses – bzw. dessen Umkehrung – sind ausdrücklich ebenfalls von der vorliegenden Erfindung umfasst.

In einem zweiten Aspekt stellt die vorliegende Erfindung Vorrichtungen zur Durchführung bevorzugter Ausführungsformen des Verfahrens gemäß dem ersten Aspekt der Erfindung unter Sublimation der rehydratisierten Borsäure bereit, wobei manche Ausführungsformen der Vorrichtung Folgendes umfassen:
- einen ersten Reaktor mit einer Zuleitung für feste Borsäure, einer Zuleitung für das erste Wärmeträgermedium und einer Ausleitung für festes Bortrioxid;
- einen zweiten Reaktor, in den die Ausleitung aus dem ersten Reaktor einmündet und der weiters eine Zuleitung für Wasser oder Wasserdampf und eine Ableitung für Wasserdampf und gasförmige Borsäure aufweist;

- einen dem zweiten Reaktor nachgeschalteten Kühler zur Resublimation der gasförmigen Borsäure, dem ein Trockner, gegebenenfalls ein Sieb oder Sichter, sowie eine Rückleitung für die feste Borsäure nachgeschaltet sind.

Eine solche Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung mit zwei Reaktoren, von denen zumindest einer aus obigen Gründen vorzugsweise ein Wirbelschichtreaktor ist, ermöglicht es, die oben genannten Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens unter Sublimation und Resublimation der Borsäure zu erzielen. Darüber hinaus kann jedes der Reaktionsprodukte, d.h. das Bortrioxid und die Borsäure – in festem oder auch gasförmigen Aggregatzustand – in geeigneten Tanks zwischengelagert und gegebenenfalls auch zu einer Anlage gleichen Typs andernorts transportiert werden, um dort das Verfahren der Erfindung fortzusetzen.

In einer alternativen Ausführungsform des zweiten Aspekts der Erfindung wird auch eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens gemäß dem ersten Aspekt in einem einzigen Wirbelschichtreaktor bereitgestellt, die folglich lediglich einen Wirbelschichtreaktor sowie einen über Leitungen daran angeschlossenen beheizbaren und/oder kühlbaren Behälter zur Zwischenlagerung bzw. Kühlung und Resublimation der gasförmigen Borsäure umfasst. Weitere Behälter zur Zwischenlagerung des Bortrioxids und der festen Borsäure können selbstverständlich ebenfalls angeschlossen sein.

Zur Klassierung der in der Wirbelschicht enthaltenen festen Teilchen ist/sind der Boden und/oder die Decke bzw. eine Zwischendecke des einzigen Wirbelschichtreaktors und/oder des Lagerbehälters für gasförmige Borsäure als, gegebenenfalls zuschaltbares, Sieb ausgeführt, um für einheitliche Partikelgrößen der Borsäure, des Bortrioxids und/oder des Bettmaterials zu sorgen. Die Öffnungsweite zumindest eines Siebs davon ist vorzugsweise variabel regulierbar, um mit demselben Sieb verschiedene Partikelspezies mit unterschiedlichen Durchmessern klassieren zu können.

Das in den Wirbelschichtreaktoren eingesetzte Bettmaterial ist nur insofern eingeschränkt, als es gegenüber den Reaktionspartnern inert sein muss und eine hohe Wärmekapazität sowie einen hohen Wärmeübergangskoeffizienten in Bezug auf die im

Wirbelbett umgesetzten Reaktionskomponenten, einschließlich der Wärmeträgermedien, aufweisen sollte. Der Fachmann wird ohne übermäßiges Experimentieren in der Lage sein, ein geeignetes Bettmaterial mit geeigneter Teilchengröße auszuwählen, z.B. Keramikpartikel.

KURZBESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

Die vorliegende Erfindung wird nachstehend anhand nichteinschränkender Beispiele und unter Bezugnahme auf die beiliegenden Zeichnungen näher beschrieben, die Folgendes zeigen:

Fig. 1 ist eine schematische Darstellung des Ablaufs einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens bzw. einer Anlage zur Durchführung desselben unter Verwendung zweier getrennter Reaktoren.

Fig. 2 ist eine schematische Darstellung des Ablaufs einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens bzw. einer Anlage zur Durchführung desselben unter Verwendung eines einzigen Wirbelschichtreaktors.

BEISPIELE

Die nachstehenden Beispiele dienen lediglich der Illustration verschiedener Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens und sind nicht als Einschränkung des Schutzumfangs zu verstehen.

Beispiel 1 – Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in zwei Reaktoren

Wie in Fig. 1 schematisch dargestellt wurde Borsäure (bezogen von Ridel-de Haën) anfänglich in einem Reaktor 1, genauer gesagt in einem thermisch isolierten Wirbelschichtreaktor, wie dies gemäß vorliegender Erfindung bevorzugt wird, vorgelegt und diente gleichzeitig als Bettmaterial. Im hierin beschriebenen Laborexperiment wurde sodann über Zuleitung 3 auf die jeweilige Temperatur vorgeheizte Luft in den Wirbelschichtreaktor 1 eingeleitet und diente gleichzeitig als Fluidisierungs- und als erstes Wärmeträgermedium zum Erhitzen der Borsäure. In der gewerblichen Praxis wird anstelle dessen beispielsweise ein heißes Industrieabgas oder dergleichen über Leitung 3 ein den Reaktor 1 ein- und über Leitung 12 wieder aus diesem ausgeleitet, das gegebenenfalls entsprechenden Vorreinigungsschritten zu unterziehen ist.

Aufgrund des starken Einflusses der Partikelgröße in Wirbelschichtreaktoren wurde diese mittels eines Vibro-Siebturms 10 (erhältlich von der Retsch GmbH) auf einen Bereich von 200 bis 630 µm eingestellt, bevor die Borsäure über Zuleitung 2 (erneut) in den Reaktor 1 eingeleitet wurde. Auf diese Weise wurde eine Bettexpansion von zumindest 150 % sichergestellt.

Der über Leitung 3 mit einer Rate von 16 l/min zugeführte Luftstrom wurde gemäß folgendem dreistufigem Temperaturschema geregelt:
Stufe 1: 100-120 °C für 60 min
Stufe 2: 170-185 °C für 60 min
Stufe 3: 215-225 °C für 60 min

Anstelle des vorgeheizten Luftstroms oder zusätzlich dazu kann – speziell in herkömmlichen, d.h. nicht als Wirbelschicht betriebenen – Reaktoren auch mittels Heizmänteln, -schlangen oder dergleichen erhitzt werden, wie dies in Fig. 1 mit Bezugszeichen 11 angedeutet ist.

Anschließend wurde das erhaltene Bortrioxid auf Raumtemperatur abgekühlt, über eine Ausleitung 4a in einen Lagerbehälter 13 transferiert und anhand einer Probe seine Teilchengröße bestimmt, die für die Mehrzahl der Partikel zwischen 250 und 450 µm betrug.

Das so erhaltene Bortrioxid wurde über Leitung 4b in einen Wirbelschichtreaktor 5 übertragen, in dem als zusätzliches Bettmaterial Quarzsand eingesetzt wurde, da die bei der Rehydratisierung aus dem Boroxid gebildete Borsäure durch Sublimation in die Gasphase übergeht. Als Fluidisierungs- und zweites Wärmeträgermedium (bzw. eine Reaktionskomponente davon) wurde über eine Zuleitung 6 entweder heiße feuchte Luft oder überhitzter Wasserdampf mit einer Temperatur zwischen 105 °C und 150 °C und variablen Flussraten zwischen 3 und 8 l/min zugeführt, wobei auch die Verweilzeiten der Reaktanden zwischen 5 und 30 min variiert wurden. Als derzeit bevorzugte Variante der Verfahrensführung hat sich dabei im Hinblick auf die Reaktionsführung

eine Kombination aus gesättigter feuchter Luft mit 85 °C mit einer Zufuhrrate von 4 l/min erwiesen.

Das dabei entstandene gasförmige Gemisch aus Borsäure und Wasserdampf (und gegebenenfalls Luft) wurde über eine Leitung 7 in einen Kühlturm 8 übertragen, in dem als Kühlmittel Wasser mit einer konstanten Temperatur von etwa 15 °C eingesetzt wurde, wie dies in Fig. 1 mit Bezugszeichen 8a angedeutet wird. Alternativ dazu kann auch eine Kühleinheit am Kopf des Wirbelschichtreaktors 5 vorgesehen sein, in deren Bereich das Gasgemisch durch entsprechende Verstärkung der Fluidisierung befördert werden kann, in welchem Fall Leitung 7 entfallen kann.

Bei der oben beschriebenen Verfahrensführung dient der überhitzte Wasserdampf vorwiegend als Reaktionskomponente, da die bei der Reaktion von Boroxid zu Borsäure frei werdende Energie großteils als Sublimationsenthalpie verbraucht wird und es nur zu einer geringen Temperaturerhöhung des Überschusses an überhitztem Wasserdampf kommt, der sozusagen als "Trägergas" für die sublimierte Borsäure dient. Die in Schritt a) im Bortrioxid gespeicherte Energie würde somit bei industrieller Anwendung dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens größtenteils auf das als drittes Wärmeträgermedium dienende Kühlmittel 8a in der Kühleinheit 8 übertragen werden und könnte beispielsweise als Fernwärme zu Heizzwecken oder auch unter Anwendung des Wärme-Kraft-Prinzips zum Verdampfen des Kühlmittels genutzt werden, um eine Gasturbine oder dergleichen anzutreiben.

Durch die Neubildung der festen Phase der Borsäure im Kühlschritt kommt es zu keinerlei Verunreinigung der Borsäure, so dass auch nach zahlreichen Wiederholungen des Reaktionszyklus kaum Materialverluste zu beklagen sind.

Die im Kühler 8 resublimierte Borsäure wird in der Folge in bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung in einem Trockner 9 auf beliebige herkömmliche Weise getrocknet, obwohl dieser Schritt in der industriellen Praxis bei geeigneter Reaktionsführung, d.h. bei relativ geringem Wassergehalt, auch entfallen kann, wenn z.B. als erstes Wärmeträgermedium ein in großer Menge anfallendes heißes Abgas eingesetzt wird. Die

Trocknung könnte in solchen Fällen gleichzeitig mit der Dehydratation in Schritt a) des Verfahrens erfolgen.

In dem in Fig. 1 dargestellten Fall folgt auf die Trocknung noch die bereits erwähnte Klassierung der Borsäurepartikel in Siebturm 10, um für eine einheitliche Größenverteilung im Reaktor 1 zu sorgen, was speziell bei kontinuierlicher Reaktionsführung von großer Bedeutung ist. Jene Siebfraktionen mit der gewünschten Größenverteilung werden sodann über Leitung 2 zum ersten Verfahrensschritt a) rezykliert.

Berechnungen der Erfinder zufolge konnten bereits bei der Durchführung der obigen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur thermochemischen Energiespeicherung im Labormaßstab Energiedichten von über 1 GJ/m^3 erzielt werden. Bei Optimierung der Verfahrensführung sollten noch deutlich höhere Werte möglich sein, was eine erhebliche Steigerung gegenüber alternativen Verfahren nach dem Stand der Technik darstellt. Beispielsweise werden bei der Energiespeicherung in Heißwasser (bei einer Temperaturdifferenz von 60 °C) lediglich Energiedichten von 0,25 GJ/m^3 und selbst bei thermochemischer Energiespeicherung mittels Sorptionsprozessen unter Verwendung von Zeolithen nur rund 0,6 GJ/m^3 erreicht werden.

Beispiel 2 - Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem Reaktor

Als Alternative zur obigen Verfahrensführung in zwei getrennten Reaktoren kann das Verfahren der vorliegenden Erfindung auch in einem einzigen Reaktor durchgeführt werden, wie dies in Fig. 2 schematisch dargestellt ist.

In bevorzugten Ausführungsformen dieser Variante erfolgen sowohl die Hin- als auch die Rückreaktion in einem einzigen Wirbelschichtreaktor 20, in dem beispielsweise wiederum Quarzsand als Bettmaterial enthalten ist, das in diesem Fall in beiden Reaktionen zugegen ist und daher eine besonders hohe Wärmekapazität aufweisen sollte. Der Reaktor ist vorzugsweise mit einem (zusätzlichen) Heiz- bzw. Kühlelement 20a ausgestattet, um die Temperatur des Wirbelbetts exakt steuern zu können.

Im ersten Schritt a) dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt wiederum die Dehydratation von Borsäure, vorzugsweise unter Verwendung eines über Leitung 24, Zwei- oder Dreiwegventil 26 und Leitung 27 in den Reaktor 20 eingeleiteten heißen Industrieabgases, das nach Übertragung der Wärmeenergie auf die Borsäure über Leitung 28 wieder ausgeleitet wird. Das dabei gebildete Boroxid verbleibt im Gegensatz zur Ausführungsform von Beispiel 1 im Reaktor und kann dort entweder sofort zu Borsäure rehydratisiert oder auch darin gelagert werden.

Wird das Boroxid in Reaktor 20 gelagert, kann es währenddessen mitunter über Heizelement 20a auf einer bestimmten Temperatur gehalten werden, was eine gute thermische Isolierung des Reaktors voraussetzt, oder es kann die im heißen Boroxid enthaltene Wärmeenergie über das in diesem Fall zur Kühlung dienende Element 20a abgeführt und genutzt werden, was unter anderem davon abhängt, wie lange das Boroxid bis zur späteren Rehydratisierung gelagert werden soll.

Durch Einleiten von Wasser oder Wasserdampf über Leitung 25 wird jedenfalls zu einem späteren Zeitpunkt die Rückreaktion zu Borsäure gestartet. Wird flüssiges Wasser als Reaktionskomponente eingesetzt, so muss zusätzlich noch ein Trägergas zur Fluidisierung der Wirbelschicht eingeleitet werden. Dabei kann das Wasser entweder mittels Heizelement 20a verdampft werden, oder es wird ein ausreichend heißes Fluidisierungsgas eingeleitet, das beispielsweise ebenfalls das heiße Abgas aus Leitung 24 sein kann, das nun zum Erhitzen und Verdampfen des Wassers dient und gleichzeitig die Sublimation der erneut gebildeten Borsäure unterstützt.

Da bei letzterer Vorgangsweise die Borsäure stark verdünnt anfällt, wird diese nicht bevorzugt. Gemäß vorliegender Erfindung wird vielmehr auch in Beispiel 2 (wie bereits zuvor in Beispiel 1) bereits überhitzter Wasserdampf über Leitung 25, Ventil 26 und Leitung 27 in den Reaktor 20 eingeleitet, der somit auch als Fluidisierungsgas dient. Der Wasserdampf wird zu diesem Zweck in einem Leitung 25 vorgeschalteten (nicht dargestellten) Behälter erzeugt werden, und zwar vorzugsweise unter Verwendung des heißen Abgases als Wärmequelle.

Das aus Borsäure und Wasserdampf bestehende Gasgemisch wird nun über Leitung 21 in einen mittels Element 23a beheizbaren oder auch kühlbaren, vorzugsweise thermisch isolierten Tank 23 weitergeleitet. Als Alternative zur oben beschriebenen Lagerung des Boroxids kann in diesem Tank 23 auch das Wasserdampf-Borsäure-Gemisch im gasförmigen Zustand gelagert werden, in welchem Fall Behälter 23 vorzugsweise über Element 23a beheizbar ist, z.B. unter Verwendung von heißem Abgas.

Erfolgte bereits davor eine Lagerung des Boroxids, dient Behälter 23 vorzugsweise als Kühler, in dem das Gasgemisch mittels Element 23a gekühlt und die Borsäure resublimiert und dabei in den festen Zustand zurückgeführt wird. Dabei kann in bevorzugten Ausführungsformen der Boden des Behälters 23 als, vorzugsweise zuschaltbarer, Siebboden ausgeführt sein, um eine Klassierung der neu gebildeten, festen Borsäurephase durchführen zu können.

Wird die Borsäure im beheizbaren Behälter 23 im gasförmigen Zustand zwischengelagert, kann diese jedoch auch im gasförmigen Zustand zusammen mit dem Wasserdampf über Leitung 22 in den Reaktor 20 rezykliert werden und erst dort abgekühlt und resublimiert werden, z.B. durch ein in dem nunmehr als Kühler dienenden Element 20a geführtes Kühlmittel als drittes Wärmeträgermedium gemäß vorliegender Erfindung. In diesem Fall kann der Boden von Reaktor 20 als Siebboden ausgeführt sein.

Wie bereits in der in Beispiel 1 beschriebenen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Großteil der im System Borsäure/Bortrioxid gespeicherten Energie im Zuge der Resublimation unter Ausbildung einer neuen festen Borsäure-Phase rückgewonnen, und das natürlich vorzugsweise dann, wenn kein heißes Abgas (oder sonstige Wärmequelle) im Überschuss zur Verfügung steht, mit dem ansonsten jeglicher Heizbedarf gedeckt werden kann.

Die vorliegende Erfindung ist freilich nicht auf die beiden in den Zeichnungen dargestellten Ausführungsformen beschränkt und kann im Einzelfall in Abhängigkeit von den jeweiligen Gegebenheiten angepasst und erweitert werden, z.B. um zusätzliche rever-

sible Reaktionen der Borsäure oder des Boroxids, solange diese mit dem oben beschriebenen Zyklus kompatibel sind und zusätzliche Energiespeicher- oder -nutzungs-Optionen bieten. Der einschlägige Fachmann ist problemlos in der Lage, zu diesen Zwecken notwendige Anpassungen der entsprechenden Anlage (z.B. die Ergänzung um weitere benötigte oder vorteilhafte Reaktions- oder Lagerungsbehälter, Leitungen, Ventile, Wärmetauscher zur Heizung und/oder Kühlung usw.) vorzunehmen, wie er auch in der Lage ist, jeweils geeignete Materialien für die einzelnen Behälter und Leitungen (z.B. Edelstahl, Quarzglas usw.) auszuwählen.

Wie bereits erwähnt, sind speziell auch die Nutzung eines Teils der Energie zur Verrichtung von Arbeit (Wärme-Kraft-Kopplung) sowie der zwischenzeitliche Transport des Boroxids oder der Borsäure von der vorliegenden Erfindung umfasst.

Letztere leistet daher einen bedeutenden Beitrag auf dem Gebiet der thermochemischen Energiespeicherung und erweitert den Stand der Technik in vorteilhafter Weise.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur thermochemischen Energiespeicherung mittels Durchführung endothermer chemischer Reaktionen zur Speicherung von Wärmeenergie in Form von chemischer Energie in einer oder mehreren chemischen Verbindungen zur späteren erneuten Freisetzung in Form von Wärmeenergie unter Nutzung von chemischen Gleichgewichtsreaktionen unter Abkühlung bzw. Erhitzung zumindest eines Wärmeträgermediums,
dadurch gekennzeichnet, dass
zur Speicherung und Wiederfreisetzung der Energie das chemische Gleichgewicht zwischen Borsäure und Bortrioxid gemäß der folgenden reversiblen Summenreaktionen genutzt wird:

$$2\ H_3BO_3 + \Delta H_R \rightleftharpoons B_2O_3 + 3\ H_2O$$

wobei
a) zur Energiespeicherung die endotherme Dehydratationsreaktion von Borsäure zu Bortrioxid durch Kontakt der Borsäure mit einem ersten Wärmeträgermedium durchgeführt wird, das Wärmeenergie auf die Borsäure überträgt; und
b) zur Wiederfreisetzung der Energie die exotherme Rückreaktion, d.h. die Rehydratation von Bortrioxid mit Wasser zu Borsäure stattfindet, wobei die freigesetzte Energie von einem zweiten Wärmeträgermedium aufgenommen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Borsäure in Schritt a) auf eine Temperatur von über 200 °C erhitzt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Borsäure in Schritt a) zunächst auf eine Temperatur zwischen 80 °C und 130 °C, danach auf eine Temperatur zwischen 130 °C und 200 °C und schließlich auf eine Temperatur über 200 °C erhitzt und für eine vorbestimmte Zeitspanne bei der jeweiligen Temperatur gehalten wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Erhitzen der Borsäure in Schritt a) mittels heißer Luft oder heißem Abgas als erstes Wärmeträgermedium erfolgt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Bortrioxid in Schritt b) mit flüssigem Wasser oder Wasserdampf, vorzugsweise Wasserdampf, als zweites Wärmeträgermedium in Kontakt gebracht wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Bortrioxid in Schritt b) mit Wasserdampf in Kontakt gebracht und die dabei gebildete Borsäure sublimiert wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass überhitzter Wasserdampf mit einer Temperatur zwischen 110 °C und 150 °C eingesetzt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die gasförmige Borsäure in einem weiteren Schritt c) resublimiert und die dabei frei werdende Sublimationswärme auf ein drittes Wärmeträgermedium übertragen wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt c) die gasförmige Borsäure resublimiert, getrocknet, gegebenenfalls klassiert, und zu Schritt a) rezykliert wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest einer, vorzugsweise beide, der Schritte a) und b) sowie gegebenenfalls Schritt c) in einem Wirbelschichtreaktor durchgeführt wird/werden.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der zur Fluidisierung der Wirbelschicht eingesetzte Gasstrom auch als Wärmeträgermedium dient.

12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass mehrere oder alle Verfahrensschritte in demselben Wirbelschichtreaktor durchgeführt werden.

13. Vorrichtung zur Durchführung eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 6 bis 1, Folgendes umfassend:
- einen ersten Reaktor (1) mit einer Zuleitung (2) für feste Borsäure, einer Zuleitung (3) für das erste Wärmeträgermedium und einer Ausleitung (4) für festes Bortrioxid;
- einen zweiten Reaktor (5), in den die Ausleitung (4) aus dem ersten Reaktor (1) einmündet und der weiters eine Zuleitung (6) für Wasser oder Wasserdampf und eine Ableitung (7) für Wasserdampf und gasförmige Borsäure aufweist;
- einen dem zweiten Reaktor (5) nachgeschalteten Kühler (8) zur Resublimation der gasförmigen Borsäure, dem ein Trockner (9), gegebenenfalls ein Sieb oder Sichter (10), sowie eine Rückleitung (2) für die feste Borsäure nachgeschaltet sind.

14. Vorrichtung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass der erste und/ oder der zweite Reaktor (1, 5) ein Wirbelschichtreaktor ist/sind.

15. Vorrichtung zur Durchführung eines Verfahrens nach Anspruch 12, umfassend einen einzigen Wirbelschichtreaktor (20) sowie einen über Leitungen (21, 22) daran angeschlossenen beheizbaren und/oder kühlbaren Behälter (23) zur Zwischenlagerung bzw. Kühlung und Resublimation der gasförmigen Borsäure.

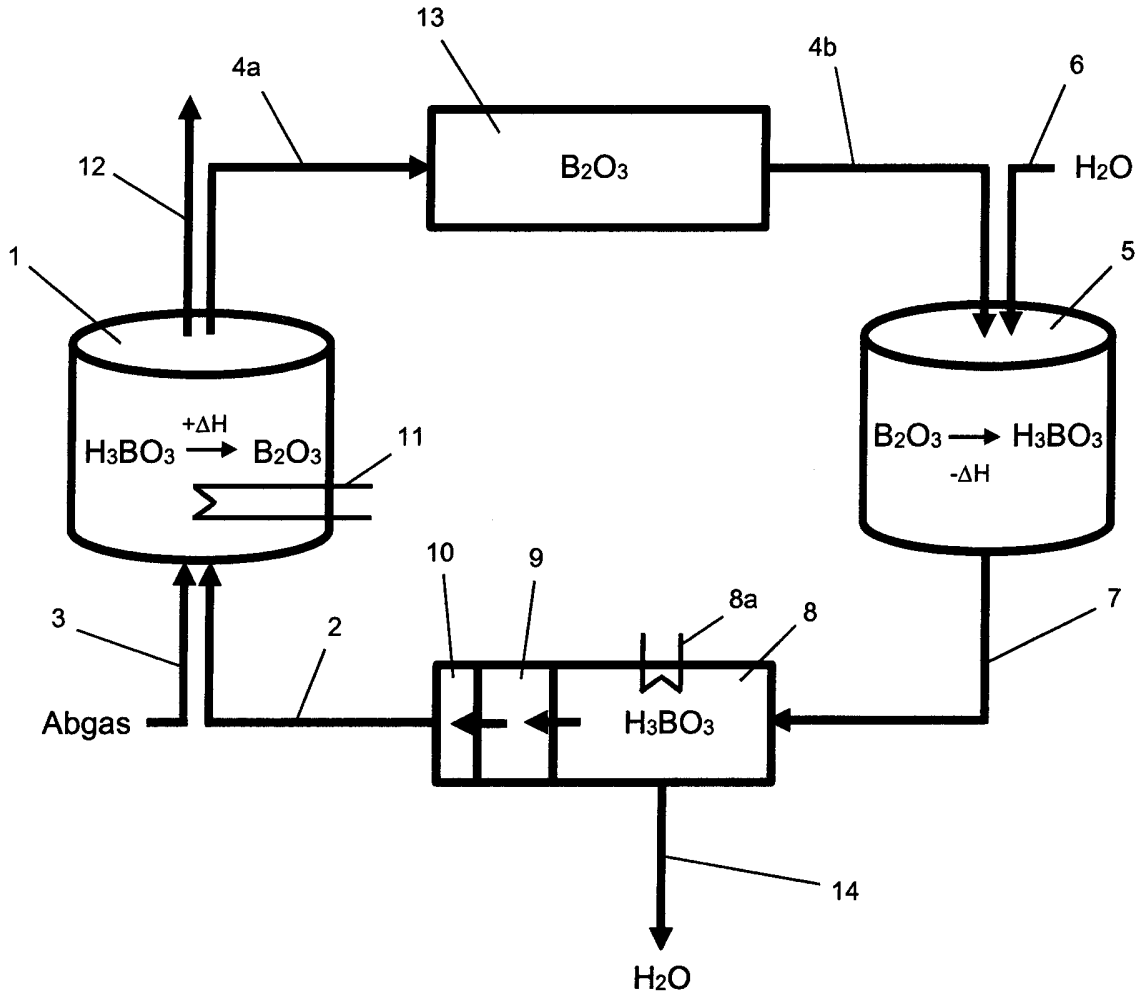
16. Vorrichtung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass zur Klassierung der in der Wirbelschicht enthaltenen festen Teilchen der Boden und/oder die Decke bzw. eine Zwischendecke des Wirbelschichtreaktors (20) und/oder des Lagerbehälters (23) als, gegebenenfalls zuschaltbares, Sieb ausgeführt ist/sind.

17. Vorrichtung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Öffnungsweite zumindest eines Siebs variabel regulierbar ist.

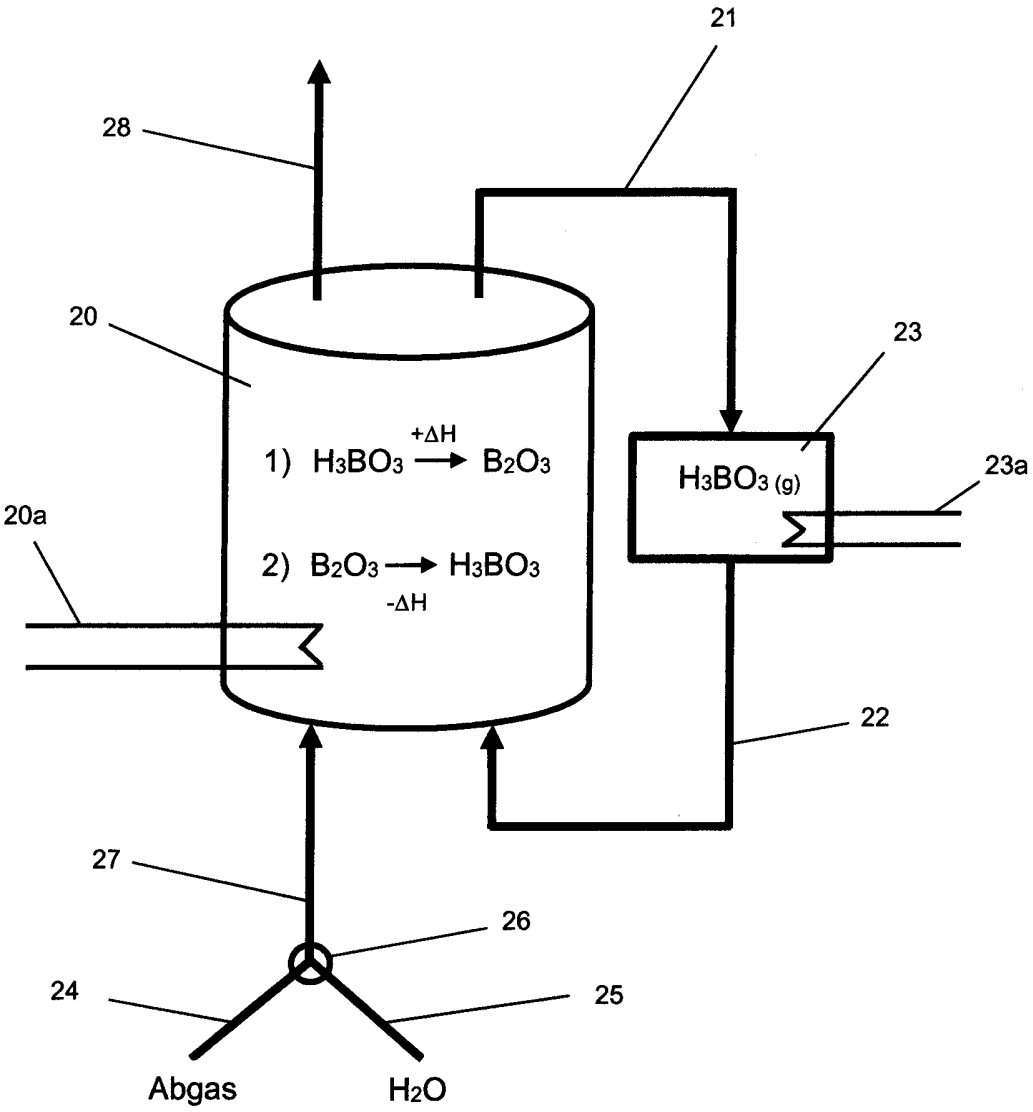
Wien, am 16. März 2016

Technische Universität Wien
vertreten durch:

Häupl & Ellmeyer KG
Patentanwaltskanzlei


13
4a
4b
6
12
B_2O_3
H_2O
1
5
$+\Delta H$
$H_3BO_3 \rightarrow B_2O_3$
11
$B_2O_3 \rightarrow H_3BO_3$
$-\Delta H$
10
9
8a
8
7
3
2
Abgas
H_3BO_3
14
H_2O

Figur 1


21
28
20
23
+ΔH
1) H3BO3 → B2O3
H3BO3 (g)
23a
20a
2) B2O3 → H3BO3
-ΔH
22
27
26
24
25
Abgas
H2O

Figur 2

Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß IPC:
C01B 35/10 (2006.01); ***F28D 20/00*** (2006.01)

Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß CPC:
C01B 35/1036 (2013.01); ***C01B 35/1054*** (2013.01); ***F28D 20/003*** (2013.01)

Recherchierter Prüfstoff (Klassifikation):
C01B, F28D

Konsultierte Online-Datenbank:
EPODOC, WPI, Patentdatenbanken Volltext

Dieser Recherchenbericht wurde zu den am **16.03.2016** eingereichten Ansprüchen **1-17** erstellt.

Kategorie*)	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
A	EP 0824502 A1 (UNITED STATES BORAX INC [US]) 25. Februar 1998 (25.02.1998) Beispiele	1-17
A	US 2010263832 A1 (DALLA BETTA RALPH A [US]) 21. Oktober 2010 (21.10.2010) Fig. 4, Beschreibung	1-17
A	EP 1975219 A2 (BOSCH GMBH ROBERT [DE]) 01. Oktober 2008 (01.10.2008) das ganze Dokument	1-17

Datum der Beendigung der Recherche:	Seite 1 von 1	Prüfer(in):
19.01.2017		SLABY Susanna

*) **Kategorien** der angeführten Dokumente:

- **X** Veröffentlichung **von besonderer Bedeutung**: der Anmeldungsgegenstand kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden.
- **Y** Veröffentlichung **von Bedeutung**: der Anmeldungsgegenstand kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese **Verbindung für einen Fachmann naheliegend** ist.
- **A** Veröffentlichung, die den allgemeinen **Stand der Technik** definiert.
- **P** Dokument, das von **Bedeutung** ist (Kategorien **X** oder **Y**), jedoch **nach dem Prioritätstag** der Anmeldung veröffentlicht wurde.
- **E** Dokument, das **von besonderer Bedeutung** ist (Kategorie **X**), aus dem ein „**älteres Recht**" hervorgehen könnte (früheres Anmeldedatum, jedoch nachveröffentlicht, Schutz ist in Österreich möglich, würde Neuheit in Frage stellen).
- **&** Veröffentlichung, die Mitglied der selben **Patentfamilie** ist.