

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
27. März 2008 (27.03.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2008/034561 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation:  
**F25B 17/08** (2006.01) **F25B 27/00** (2006.01)

79106 Freiburg (DE). **SCHNABEL, Lena** [DE/DE]; Am  
Schneckengraben 35, 79110 Freiburg (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/008021

(22) Internationales Anmeldedatum:  
14. September 2007 (14.09.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2006 043 715.2  
18. September 2006 (18.09.2006) DE

(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA,  
CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE,  
EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID,  
IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC,  
LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN,  
MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,  
PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV,  
SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN,  
ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,  
MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF,  
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,  
TG).

(71) **Anmelder** (für alle Bestimmungsstaaten mit Aus-  
nahme von US): **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT  
ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN  
FORSCHUNG E.V.** [DE/DE]; Hansastrasse 27c, 80686  
München (DE).

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder** (nur für US): **MUNZ, Gunther**  
[DE/DE]; Rohr 2, 79271 St. Peter (DE). **SCHMIDT,  
Ferdinand** [DE/DE]; Flaunserstrasse 13, 79102 Freiburg  
(DE). **NUNEZ, Tomas** [DE/DE]; Neunlindenstrasse 32,

**Veröffentlicht:**

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-  
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

(54) **Title:** ADSORPTION HEAT PUMP WITH HEAT ACCUMULATOR

(54) **Bezeichnung:** ADSORPTIONSWÄRMEPUMPE MIT WÄRMESPEICHER

(57) **Abstract:** The invention relates to an arrangement which has an adsorption heat pump with at least one adsorber and at least one heat accumulator, having the following features: heat at different temperature levels can be stored in the heat accumulator (2) simultaneously; adsorption heat which is released during the adsorption and which is not to be utilized for later desorption can be dissipated to a heat sink and adsorption heat which is to be utilized for desorption can be stored in the heat accumulator at a temperature which is dependent on the adsorption temperature; desorption heat can at least partially be extracted from the heat accumulator at a desired temperature; a heat source, in particular a thermal solar collector, is provided, by means of which heat which is required for desorption can be provided at a temperature level which is higher than the temperature levels which can be reached in the heat accumulator (2) as a result of preceding desorption, and/or heat can be provided which is not present in the required quantity in the temperature accumulator. The invention also relates to an associated method for operating an adsorption heat pump.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft eine Anordnung, welche eine Adsorptionswärmepumpe aufweist mit mindestens einem Adsorber und mindestens einen Wärmespeicher, mit folgenden Merkmalen: im Wärmespeicher (2) kann gleichzeitig Wärme bei unterschiedlichen Temperaturniveaus gespeichert werden; bei der Adsorption freiwerdende Adsorptionswärme, welche für eine spätere Desorption nicht genutzt werden soll, kann an eine Wärmesenke abgegeben werden Adsorptionswärme, welche für die Desorption genutzt werden soll, kann im Wärmespeicher bei einer von der Adsorptionstemperatur abhängigen Temperatur gespeichert werden; Desorptionswärme kann zumindest teilweise dem Wärmespeicher bei einer gewünschten Temperatur entnommen werden; eine Wärmequelle, insbesondere ein thermischer Solarkollektor, ist vorhanden, mit welcher zur Desorption erforderliche Wärme in einem Temperaturniveau, das höher liegt als die durch vorhergehende Desorption im Wärmespeicher (2) erreichbaren Temperaturniveaus, bereitgestellt werden kann und/oder Wärme bereitgestellt werden kann, welche im Temperaturspeicher nicht in der erforderlichen Menge vorliegt. Die Erfindung betrifft auch ein zugehöriges Verfahren zum Betreiben einer Adsorptionswärmepumpe.

WO 2008/034561 A2

**Patentanmeldung:****Adsorptionswärmepumpe mit Wärmespeicher****Anmelderin:****Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V.****5 Technisches Gebiet**

Die Erfindung betrifft eine Adsorptionswärmepumpe oder -kältemaschine und einen zum effizienten Betrieb geeigneten Wärmespeicher.

**Stand der Technik**

Der COP (Coefficient of Performance), also das Verhältnis von Nutzwärme oder Nutzkälte zu benötigter Antriebswärme, von Adsorptionskältemaschinen und –wärmepumpen ist typischerweise geringer als der von entsprechenden Absorptions-Anlagen unter identischen Zyklenbedingungen. Eine thermodynamische Analyse (z.B. Meunier et al. 1996, 1997, 1998) zeigt, dass dies bei der Adsorption v.a. an der Entropieproduktion liegt, die bei einer Kopplung des Adsorbers an die Wärmequellen und –senken fester Temperatur entsteht.

Dies sei am Beispiel der Kältemaschine verdeutlicht: Die Temperatur des Adsorbers schwankt im Verlauf des Zyklus zwischen der höchsten zur Verfügung stehenden Desorptionstemperatur und der niedrigsten Adsorptionstemperatur, bei der die Adsorptionswärme noch an die Umgebung abgegeben werden kann (Rückkühlung, z.B. im Kühlturm). Die Antriebswärmequelle (Gasbrenner; Solaranlage) liefert jedoch i.A. Wärme auf konstantem Temperaturniveau. Somit ist die Entropieproduktion im kältesten

Zustand des Adsorbers (zu Beginn der Desorptionsphase) am größten. Analog verhält es sich mit der Entropieproduktion bei der Rückkühlung: Der Rückkühler wird i.a. auf konstantem Temperaturniveau gehalten, die Entropieproduktion ist hier am größten zu Beginn der Adsorptionsphase, wenn der Adsorber am heißesten ist.

- 5 Die Entropieproduktion für verschiedene Adsorptionszyklen wurde von den Arbeitsgruppen um Meunier und Pons in Frankreich detailliert untersucht (siehe dazu F. Meunier, F. Poyelle, M. D. LeVan: „Second Law Analysis of Adsorption Refrigeration Cycles : The Role of Thermal Coupling Entropy Production“. Applied Thermal Engineering 17, 43-55, 1997, sowie: M. Pons, F. Poyelle: „Adsorptive machines with advanced cycles  
10 for heat pumping and cooling applications“, Internat. Journal of Refrigeration 22, 27-37, 1999). Dabei wurde gezeigt, dass die Entropieproduktion deutlich verringert und der COP deutlich erhöht werden kann, wenn die Wärmerückgewinnung optimiert wird. Ziel ist immer, den Adsorber in jedem Betriebszustand mit einer möglichst geringen Temperaturdifferenz zur Wärmequelle bzw. –senke zu betreiben. In der Praxis gibt es  
15 eine minimale Temperaturdifferenz, die benötigt wird, um dem Adsorber die gewünschte Leistung entziehen zu können.

In der Literatur werden nun im wesentlichen zwei Arten zur Realisierung dieser Wärmerückgewinnung vorgeschlagen:

- Erstens eine Kopplung von mehreren Adsorbern auf eine Art und Weise, dass Wärme,  
20 die in einem noch vollständig desorbierten Adsorber auf dem höchsten Temperaturniveau der Adsorption frei wird, in einem anderen Adsorber, der gerade zu Beginn seiner Desorptionsphase ist, für die Desorption genutzt werden kann.

Zweitens die Realisierung einer „thermal wave“ (**US 4,694,659**) in einem Kreis mit zwei Adsorbern. Dabei durchläuft ein Temperaturgradient die beiden in einem Fluidkreis hintereinander geschalteten Adsorber, wobei in Strömungsrichtung zwischen den adsorbierenden und den desorbierenden Adsorber der Nacherhitzer (die

- 5 Hochtemperatur-Wärmequelle) geschaltet ist und zwischen den desorbierenden und den adsorbierenden Adsorber der Rückkühler geschaltet ist (die Mitteltemperatur-Wärmesenke). Zum Umschalten zwischen De- und Adsorption wird die Strömungsrichtung des Fluids umgekehrt und die Durchströmung von Rückkühler und Nacherhitzer so umgeschaltet, dass sich wieder die oben genannte
- 10 Durchströmungsreihenfolge ergibt.

Hauptnachteil der „thermal wave“ ist, dass für eine signifikante Erhöhung des COP der Temperaturgradient recht steil sein muss, damit z.B. während eines möglichst großen Teils der Adsorptionsphase das Wärmeträgerfluid den Adsorber mit der maximalen Adsorptionstemperatur verlässt (und die per Nachheizung zuzuführende Wärmemenge

- 15 minimiert wird). Ein steiler Temperaturgradient bedeutet aber auch, dass zu jedem Zeitpunkt nur ein kleiner Teil des Adsorbers aktiv ist (d.h. adsorbiert) und der größere Teil des Adsorbers entweder bereits vollständig adsorbiert hat oder noch nicht mit der Adsorption begonnen hat. Dies wirkt sich negativ auf die Leistungsdichte der Kältemaschine (specific cooling power, SCP) aus. Bei der „thermal wave“ besteht also ein
- 20 starker Zielkonflikt zwischen den Zielen eines hohen COP und einer hohen Leistungsdichte. Zudem muss bei der „thermal wave“ der gesamte Adsorber seriell durchströmt werden, wodurch sich lange Wege für das Wärmeträgerfluid und somit hohe Druckverluste und Pumpenergieverbräuche ergeben. Diese Probleme mögen mit dazu beigetragen haben, dass in den zwanzig Jahren seit der Patentanmeldung von

Shelton (**US 4,694,659**) keine Adsorptionswärmepumpe oder –kältemaschine auf den Markt gebracht wurde, die das Prinzip der „thermal wave“ realisiert.

Hauptnachteil von Anordnungen mit Wärmerückgewinnung zwischen mehr als zwei Adsorbern ist der hohe apparative Aufwand, der für die (thermisch voneinander zu isolierenden) Adsorber und ihre wechselnden Verschaltungen zu betreiben ist. Der erreichbare COP steigt hier mit der Anzahl der Adsorber, zugleich steigt aber der apparative Aufwand und damit die Kosten der Kältemaschine / Wärmepumpe.

Zum Stand der Technik von Adsorptionskältemaschinen lässt sich allgemein sagen, dass gegenüber der marktbeherrschenden Technik der Kompressionskältemaschinen vor allem die Leistungsdichte (SCP) der Adsorptionsgeräte noch deutlich gesteigert werden muss, um eine Konkurrenzfähigkeit zu erreichen. Zugleich muss aber für viele potenzielle Anwendungsfelder auch der COP der Adsorptionsmaschinen erhöht werden, um z.B. bei Erzeugung der Antriebswärme durch einen fossilen Brennstoff primärenergetische Vorteile gegenüber stromgetriebenen Kompressionsgeräten zu erreichen.

In den letzten Jahren wurden deutliche Fortschritte in Richtung einer höheren Leistungsdichte erzielt. So entwickelte z.B. die SorTech AG ein Verfahren zur Beschichtung von Wärmetauschern durch die konsumptive Aufkristallisation von Zeolithen auf Aluminium. Dies ist in DE 102004052976 A1, „Verfahren zur Herstellung eines mit einer Zeolith-Schicht beschichteten Substrats“ beschrieben. Durch den engen thermischen Kontakt zwischen Zeolith und Wärmetauscherblech und die geringe Dicke der Zeolithschicht kann die dem Wärmetauscher entziehbare Adsorptionsleistung gegenüber einer Schüttung oder Klebung von Zeolith-Pellets deutlich erhöht werden. Leider wird diese Verbesserung der Leistungsdichte zunächst durch ein Absinken des

COP erkaufte. Aufgrund der dünnen Zeolithschicht ist nämlich das Massenverhältnis von Adsorbens zu Wärmetauscher und somit über den Adsorptionszyklus das Wärmeverhältnis von sorptiver zu sensibler Wärme kleiner als bei vergleichbaren Systemen mit Zeolith-Schüttungen. Bei einem ungünstigen Wärmeverhältnis sorptiv/sensibel, wie es gerade für Systeme zu erwarten ist, die eine hohe Leistungsdichte ermöglichen, sind daher verstärkte Anstrengungen zur Erhöhung des COP erforderlich. Dies betrifft sowohl die Rückgewinnung der bei der Desorption dem Adsorber zugeführten sensiblen Wärme als auch die Verringerung der Entropieproduktion durch die Kopplung des Adsorbers an die externen Wärmequellen und –senken.

- 10 In der Offenlegungsschrift **DE 199 08 666 A1** mit dem Titel „Sorptionswärmepumpe / Kältemaschine mit Erwärmung des bisherigen Adsorbers auf Desorptionstemperatur durch Adsorption“ wird die Verwendung eines temperaturgeschichteten Speichers („Schichtspeicher“) im Zusammenhang mit einer Adsorptionswärmepumpe beschrieben. Dabei geht es in erster Linie um eine
- 15 Wärmerückgewinnung zwischen zwei Verdampfer/Kondensator-Bauteilen mittels eines Schichtspeichers. In der hier beschriebenen Adsorptionswärmepumpe werden die beiden Adsorber nach dem „thermal wave“-Verfahren betrieben. Jedem Adsorber ist ein Bauteil fest zugeordnet, das abwechselnd die Funktion des Verdampfers und Kondensators übernimmt. Aufgrund dieser Besonderheit in der Konstruktion der Wärmepumpe, durch
- 20 die Ventile zwischen den Adsorbern und Verdampfer / Kondensator eingespart werden, vollzieht das Bauteil bei jedem Wechsel zwischen Verdampfer- und Kondensatorfunktion einen entsprechenden Temperaturwechsel. Da die beiden den beiden Adsorbern zugeordneten Bauteile ihre Funktion gleichzeitig wechseln, besteht die Möglichkeit einer Wärmerückgewinnung zwischen diesen beiden Komponenten. Es werden verschiedene

Möglichkeiten beschrieben, diese Wärmerückgewinnung effizient mittels eines Schichtspeichers zu realisieren.

Schichtwärmespeicher sind aus dem Stand der Technik bekannt. Beispiele werden in **DE 3905874 C2** und **DE\_10212688A1** (Fa. Solvis) sowie **EP 1076219 B1** (Fa. Sailer)

- 5 beschrieben. Gemäß ihrem Anwendungszweck der Einschichtung von Wärme aus Solarkollektoren und Bereitstellung von Wärme für Heizung und Brauchwasser enthalten diese Speicher jedoch keine Vorrichtungen zur temperaturgesteuerten Entnahme von Fluid aus wählbarer Speicherhöhe.

### **Beschreibung**

- 10 Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine einfach realisierbare Adsorptionswärmepumpe bereitzustellen, welche einen möglichst hohen COP und zugleich eine hohe Leistungsdichte aufweist. Aufgabe der Erfindung ist es ebenso ein Verfahren zum Betrieb einer Asorptionswärmepumpe mit einem hohen COP und hoher Leistungsdichte bereitzustellen.

- 15 Diese Aufgabe wird durch die unabhängigen Ansprüche gelöst. Unteransprüche geben vorteilhafte Weiterbildungen an.

Erfindungsgemäß wurde erkannt, dass zur Lösung der vorgenannten Aufgabe eine Anordnung bereitzustellen ist, welche eine Adsorptionswärmepumpe und einen Wärmespeicher aufweist. Diese Anordnung hat folgende Merkmale:

- 20 Im Wärmespeicher kann gleichzeitig Wärme bei unterschiedlichen Temperaturniveaus gespeichert werden;

bei der Adsorption freiwerdende Adsorptionswärme, welche für eine spätere Desorption nicht genutzt werden soll, kann an eine Wärmesenke abgegeben werden;

Adsorptionswärme, welche für die Desorption genutzt werden soll, kann im Wärmespeicher bei einer von der Adsorptionstemperatur abhängigen Temperatur

5 gespeichert werden;

Desorptionswärme kann zumindest teilweise dem Wärmespeicher bei einer gewünschten Temperatur entnommen werden;

Entscheidend ist hierbei ein Wärmespeicher, in dem gleichzeitig Wärme bei unterschiedlichen Temperaturniveaus gespeichert werden kann. Damit ist ein

10 Wärmespeicher gemeint, in dem Wärme bei unterschiedlichen Temperaturniveaus gespeichert werden kann, ohne dass eine nennenswerte Durchmischung erfolgt und nur noch ein Temperaturniveau vorhanden wäre. Es ist nicht ausgesagt, dass dem Speicher gleichzeitig bei unterschiedlichen Temperaturniveaus Wärme zugeführt werden kann. In der Regel wird letzteres weder möglich noch erforderlich sein.

15 Unter der Adsorptionstemperatur wird wie üblich diejenige Temperatur verstanden, bei der die bei der Adsorption freiwerdende Wärme auftritt. Dies ist nicht die Temperatur, bei der die Wärme dem Wärmespeicher zugeführt werden kann. Vielmehr wird die Wärme stets bei einer niedrigeren Temperatur dem Wärmespeicher zugeführt. Dies liegt daran, dass für die Wärmeleitung stets eine treibende Temperaturdifferenz erforderlich

20 ist. Die Höhe der erforderlichen Temperaturdifferenz hängt vom Wärmewiderstand zwischen Adsorber und Kühlmittel, welches die Wärme in den Wärmespeicher transportiert und von der gewünschten Reaktionsgeschwindigkeit ab. Um die freiwerdende Wärme bei einer möglichst hohen Temperatur speichern zu können und damit den COP zu erhöhen, ist auch darauf zu achten, dass eine möglichst niedrige



Differenz zwischen der Temperatur des Kühlmittels, das die Adsorptionswärme zum Wärmespeicher transportiert, und der Temperatur, bei der die Wärme im Speicher gespeichert wird, besteht. Die Temperatur, bei der die Wärme im Wärmespeicher gespeichert werden kann, hängt also entscheidend von der Adsorptionstemperatur ab.

- 5 Wie dargelegt, gehen jedoch auch die Temperaturdifferenzen, welche zur Wärmeleitung erforderlich sind, ein. Je nach Aufbau der Anordnung erfolgt auch eine Abkühlung beim Transport der Wärme im Kühlmittel, welche durch Wärmeverluste hervorgerufen wird.

Die beschriebene Möglichkeit zur Wärmespeicherung erlaubt erforderliche

Desorptionswärme zumindest teilweise dem Wärmespeicher bei einer gewünschten

- 10 Temperatur zu entnehmen. Eine vollständige Entnahme der Desorptionstemperatur ist im Dauerbetrieb auch unter idealen Bedingungen nicht möglich. Die höchste

Adsorptionstemperatur, also die Temperatur, die bei der Adsorption des minimal beladenen Adsorbers frei wird, ist niedriger als die zur Desorption des minimal beladenen Adsorbers erforderliche Temperatur. Entsprechend ist die Temperatur der bei der

- 15 Adsorption des maximal beladenen Adsorbers freiwerdenden Adsorptionswärme niedriger als die minimale Desorptionstemperatur. Aus diesem Grund ist eine Wärmesenke vorhanden, an die Adsorptionswärme, welche für eine spätere Desorption nicht genutzt werden soll, abgegeben werden kann. Dabei ist klar, dass diejenige Wärme, die bei einer Temperatur unterhalb der minimalen Desorptionstemperatur zur

- 20 Verfügung steht, nicht genutzt werden kann. Es gibt aber auch einen Temperaturbereich über der minimalen Desorptionstemperatur, in dem Wärme nicht gespeichert werden soll, da zur Wärmeleitung wie ausgeführt stets eine Temperaturdifferenz erforderlich ist, welche von den jeweiligen Wärmewiderständen und der gewünschten Geschwindigkeit des Wärmetransports abhängt. Um einen Dauerbetrieb der Adsorptionswärmepumpe zu

ermöglichen, ist eine Wärmequelle vorzusehen, mit welcher zur Desorption erforderliche Wärme in einem Temperaturniveau, das höher liegt als die im Wärmespeicher durch vorhergehende Adsorptionszyklen erreichbaren Temperaturniveaus, bereitgestellt werden kann. Mit der Wärmequelle kann bei Bedarf auch Wärme bereitgestellt werden, welche  
5 bei einem bestimmten Temperaturniveau im Wärmespeicher zwar vorhanden ist, jedoch nicht in ausreichender Menge.

Für einen energieeffizienten Betrieb kann es günstig sein, dass in der Wärmequelle erzeugte Wärme dem Wärmespeicher bei einem gewählten Temperaturniveau zugeführt werden kann. Dies gilt insbesondere, wenn als Wärmequelle ein thermischer  
10 Solarkollektor eingesetzt wird. Thermische Solarkollektoren haben bekanntlich das Problem, dass der Wirkungsgrad mit steigender Ausgangstemperatur des Solarkollektors sinkt, wobei es, abhängig von der Auslegung des Kollektors und den Wetterbedingungen eine maximal erreichbare Temperatur gibt. Um die für die jeweiligen Wetterbedingungen geeignete Ausgangstemperatur wählen zu können, ist ein  
15 Wärmespeicher vorteilhaft, in dem Wärme gleichzeitig bei unterschiedlichen Temperaturniveaus gespeichert werden kann. Dabei versteht es sich, dass bei der Wahl der Ausgangstemperatur des Kollektors nicht allein auf den Wirkungsgrad des Solarkollektors abgestellt werden kann, - danach wäre immer eine niedrige Ausgangstemperatur zu wählen - sondern auch der Wärmebedarf des Speichers für den  
20 nächsten Desorptionszyklus des Adsorbers zu berücksichtigen ist. Die Wärme kann auch aus Sorptionsspeichern stammen. Auch hier ist es günstig, dem Wärmespeicher bei unterschiedlichen Temperaturen Wärme zuführen zu können, da die Wärme aus dem Sorptionsspeicher bei unterschiedlichen Temperaturen anfällt. Es sind aber auch andere

Wärmequellen denkbar, welche zu unterschiedlichen Zeiten Wärme bei unterschiedlicher Temperatur bereitstellen, etwa Abwärme von unregelmäßig betriebenen Maschinen.

Ein besonders geeigneter Wärmespeicher ergibt sich, wenn der Wärmespeicher als Behälter ausgebildet ist, der mit einem flüssigen Wärmeträger, insbesondere Wasser oder wasserhaltigen Gemischen, mit einer temperaturabhängigen Dichte befüllbar oder befüllt ist. Auf diese Weise wird durch die Temperaturabhängigkeit der Dichte eine Temperaturschichtung im Speicher erreicht. Es wird somit ein im Stand der Technik bekannter Schichtspeicher verwirklicht. Es ist damit auch möglich den zum Transport der Wärme eingesetzten Wärmeträger unmittelbar selbst im Wärmespeicher zu speichern.

10 Damit entfällt die Notwendigkeit der Übertragung der Wärme von einem Wärmeträger auf einen anderen. Somit wird die Produktion von Entropie vermieden.

Die Temperaturschichtung im Speicher ermöglicht eine einfache Zufuhr oder Abfuhr von Wärme bei einer bestimmten Temperatur, indem einfach die entsprechende Höhe im Speicher gewählt wird. Damit kann auf die Messung der Temperatur im Speicher verzichtet werden. Es genügt die richtige Höhe für die Zufuhr oder Entnahme von Temperatur zu wählen. Bildet man die Wärmequelle als Nacherhitzer für aus dem Wärmespeicher entnommene Wärme aus, kann auf einfache Weise eine Wärmequelle verwirklicht werden. Dies kann beispielsweise durch einen gasbefeuchten Durchlauferhitzer für aus dem Wärmespeicher entnommenen Wärmeträger gebildet werden. Auf diese Weise wird auch die Entropieproduktion begrenzt, da die hohe Temperatur, welche mit einer fossil oder elektrisch beheizten Wärmequelle erzielbar ist, nicht für eine Erwärmung eines kalten Wärmeträgers verschwendet wird, sondern für die weitere Erwärmung eines bereits vorgeheizten Wärmeträgers.

Als Wärmequelle eignet sich eine Wärmequelle, die ihre Energie aus einer chemischen Reaktion, insbesondere der Verbrennung eines Energieträgers beziehen kann. Mit derartigen fossilen Wärmequellen kann Wärme bei hoher Temperatur erzeugt werden. Auch wenn damit freilich der an sich unerwünschte Verbrauch fossiler Energie verbunden ist, ist durch die vorgestellte Anordnung eine deutliche Reduktion des Energieverbrauchs verbunden, verglichen mit konventionellen Anlagen zur Heizung oder Kühlung.

Da die Wärmequelle, insbesondere die vorgenannte fossil befeuerte, Wärme bei hoher Temperatur liefert, kann die Wärmequelle so ausgebildet sein, dass nur dem Bereich des Speichers Wärme zugeführt werden kann, in dem sich die höchste Temperatur im Speicher ausbilden kann, bei einem Schichtspeicher also dem obersten Bereich. Bei einem Schichtspeicher ist dies der oberste Bereich, da die Dichte mit steigender Temperatur sinkt.

Um die von der Wärmequelle stammende Wärme effizient dem Wärmespeicher zuführen zu können, ist es oft von Vorteil, wenn die Wärme verschiedenen Temperaturniveaus des Wärmespeichers abhängig vom Betriebszustand zugeführt werden kann. Dies gilt in erster Linie für Wärmequellen, bei denen die Erzeugung Wärme höherer Temperatur nur mit niedrigerem Wirkungsgrad erfolgen kann, wie etwa den bereits erwähnten thermischen Solarkollektoren. Durch Berücksichtigung des Betriebszustands kann beispielsweise erkannt werden, dass Wärme bei einer niedrigeren Temperatur benötigt wird und die Solaranlage entsprechend betrieben werden.

Es kann eine Anordnung bereitgestellt werden, bei der Wärmequelle die Eigenschaft aufweist, dass der Gesamt-Systemwirkungsgrad steigt, wenn der Wärmequelle bei einer

möglichst niedrigen thermodynamischen Mitteltemperatur Wärme entzogen wird, wobei die Wärmequelle insbesondere ein Solarkollektor oder ein Sorptionswärmespeicher ist.

Um den bei der Desorption des Adsorbers entstehenden Wasserdampf abzuführen, ist ein Kondensator sinnvoll, in dem der Wasserdampf kondensiert werden kann. Das

- 5 Kondensat, also das flüssige Wasser, kann an die Umgebung abgegeben werden oder dem Verdampfer zugeführt werden. In einem geschlossenen System, welches ja unter Vakuum arbeitet, wird das Kondensat in aller Regel über ein Drosselventil o. ä. wieder an die Umgebung abgegeben. Die bei der Kondensation freiwerdende Kondensationswärme kann zur Vermeidung von unnötigem apparativen Aufwand an
- 10 dieselbe Wärmesenke abgegeben werden, an die für die Desorption nicht nutzbare Adsorptionswärme abgeführt wird. Als Wärmesenke kommt hierbei ein Wärmetauscher in Betracht, der die Wärme an die Umgebung abgibt. Der Aufbau eignet sich grundsätzlich sowohl für offene Systeme, in denen der Wasserdampf in einem Luft/Dampf-Gemisch auftritt, als auch für geschlossene Systeme, in denen keine Luft
- 15 vorhanden ist und reiner Wasserdampf zu kondensieren ist.

- Eine kompakte Ausführung des Wärmespeichers ergibt sich durch einen Wärmespeicher, der mehrere Phasenwechselmaterialien mit jeweils unterschiedlichen Phasenwechseltemperaturen enthält. Nachteilig an Wärmespeichern mit Phasenwechselmaterialien ist, dass die Wärmekapazität nur im Bereich des
- 20 Phasenwechsels hoch ist. Wenn ohnehin die Speicherung bei verschiedenen Temperaturniveaus erfolgen soll, kommt dieser Nachteil nicht zum tragen, wenn für die jeweiligen Temperaturniveaus jeweils Phasenwechselmaterialien mit geeigneter Phasenwechseltemperatur eingesetzt werden.

Bei einem Schichtwärmespeicher ist wie ausgeführt die Temperatur abhängig von der Höhe. Damit ist eine höhenabhängige Entnahme zugleich eine temperaturabhängige Entnahme. Häufig ist es im Betrieb sinnvoll nicht auf die Temperatur im Speicher abzustellen, sondern nur die Entnahmehöhe, welche ein Maß für die Temperatur ist, in  
5 der Regelung zu berücksichtigen.

Eine Möglichkeit Wärmeträger bei unterschiedlichen Höhen und somit unterschiedlichen Temperaturen einem Schichtspeicher zu entnehmen, besteht darin, ein Entnahmerohr vorzusehen, bei dem in verschiedenen Höhen absperrbare Einlässe, in der Regel Ventile, vorhanden sind. Je nachdem in welcher Schicht Wärmeträger entnommen werden soll,  
10 wird das jeweilige Ventil geöffnet. Ein derartiges System ist hydraulisch einfach und übersichtlich.

Eine Alternative ist, mehrere unterschiedlich tief in den Wärmeträger eintauchende Rohre anzuordnen. Dies bringt zwar einen zunächst komplizierter erscheinenden Aufbau mit sich. Es wird aber so vermieden, dass im vom Wärmeträger umgebenen Bereich Ventil  
15 antriebe und zugehörige elektrische Anschlüsse erforderlich sind.

Eine zweckmäßige Möglichkeit die Entnahme aus den verschiedenen Rohren zu steuern, ist die Rohre mit einer Einrichtung zu verbinden, welche die Entnahme von Wärmeträger durch jeweils ein Rohr gestattet, während die anderen Rohre so verschlossen sind, dass durch diese kein Wärmeträger entnommen wird. Dies wird bevorzugt durch ein  
20 entsprechendes Mehrwegeventil verwirklicht. Dieses kann außerhalb des von Wärmeträger umgebenen Bereichs angeordnet werden.

Um eine Durchmischung von Wärmeträger mit unterschiedlicher Temperatur zu vermeiden, ist es sinnvoll im Wärmespeicher waagrecht Lochbleche oder schwammartige oder faserartige Strukturen anzuordnen. Es versteht sich, dass damit eine Durchmischung nicht vollständig vermieden werden kann. Aber auch eine teilweise Verhinderung der

5 Durchmischung ist vorteilhaft, da jede Durchmischung von Wärmeträger unterschiedlicher Temperatur zu einer unerwünschten Erhöhung der Entropie führt. Die Einlässe und Auslässe des Wärmespeichers sollten so zwischen den Lochblechen angeordnet werden, dass die Lochbleche ihre Wirkung als Hindernis für die Durchmischung nicht verlieren.

10 Leistungsfähige Adsorptionswärmepumpen werden erreicht, wenn das Adsorbens eine Desorptionstemperatur von mehr als 100°C erfordert. In diesem Fall sollte der Wärmespeicher für Wasser oder wasserhaltige Gemische als Druckspeicher ausgelegt sein, damit Temperaturen über 100°C im Wärmespeicher möglich sind.

Ein vorteilhafter Aufbau ergibt sich, wenn eine mehrstufige Adsorptionswärmepumpe

15 eingesetzt wird, bei der mindestens eine Stufe durch eine der oben vorgeschlagenen Anordnungen verwirklicht wird. Der Nutzen derartiger mehrstufiger Adsorptionswärmepumpen hängt auch davon ab, zu welchen Konditionen welche Adsorptionsmaterialien zur Verfügung stehen.

Das Verfahren zum Betreiben der erfindungsgemäßen Adsorptionswärmepumpe ergibt

20 sich aus der Beschreibung der Adsorptionswärmepumpe, so dass auf eine grundsätzliche Beschreibung des Verfahrens zur Vermeidung von Wiederholungen verzichtet. Es soll aber angeführt werden, dass eine möglichst umfassende Speicherung der bei der Adsorption freiwerdenden Wärme anzustreben ist, um einem möglichst hohen COP zu

erreichen, ist. Wie bereits dargelegt, fällt ein Teil der Adsorptionswärme unterhalb der niedrigsten Desorptionstemperatur an, also unterhalb der Temperatur, welche erforderlich ist, um den maximal beladenen Adsorber zu desorbieren. In diesem Temperaturbereich zur Verfügung stehende Wärme zu speichern, ist in der Regel nicht sinnvoll, da diese Wärme für die Desorption nicht genutzt werden kann. Um die Wärme von einem Wärmeträger auf den Adsorber zu übertragen, ist eine Temperaturdifferenz erforderlich, das heißt, der Wärmeträger muss eine über der jeweiligen Desorptionstemperatur liegende Temperatur haben. Je niedriger die Temperaturdifferenz ist, desto länger dauert die Desorption. Hier ist ein im Einzelfall zu ermittelnder Kompromiss zwischen einem angestrebten hohen COP und einer hinreichenden Desorptionsgeschwindigkeit, welche die Leistung der Adsorptionswärmepumpe bestimmt, zu wählen. Welche treibende Temperaturdifferenz für die Desorption sinnvoll ist, hängt stark von den Wärmeübergangs- und Strömungsverhältnissen im Adsorber, sprich im Adsorptionswärmeübertrager, ab. Bei Adsorbern mit vielen parallelen Strömungskanälen und hohem Wärmedurchgangswert wird auch bei geringen Übertemperaturen von typischerweise 2-10 K bereits eine zufrieden stellende Desorptionsleistung erreicht. Bei Adsorbern, die durch eine große NTU-Zahl (number of transfer units;  $NTU = k \cdot A / (m_{\text{punkt}} \cdot c_p)$ ) charakterisiert sind, die sich also dem Betriebsmodus der "thermal wave" annähern, sind hingegen wesentlich höhere treibende Temperaturdifferenzen gegenüber der mittleren Adsorbertemperatur, typischerweise 10 bis 60 K, sinnvoll.

Zur Einsparung von endlicher Energie ist der Einsatz thermischer Solarkollektoren grundsätzlich sinnvoll. Ein Problem beim Einsatz thermischer Solarkollektoren ist allerdings, dass die Wärme zu anderen Zeiten anfällt, als sie benötigt wird und daher eine



Speicherung erfolgen muss, welche mit Aufwand und somit mit Kosten verbunden ist.

Da aber bei der vorliegenden Adsorptionswärmepumpe ohnehin ein Wärmespeicher erforderlich ist, kann mit geringem zusätzlichem Aufwand die Speicherung der im thermischen Solarkollektor erhaltenen Wärme realisiert werden. Daher ist es besonders

5 vorteilhaft, als Wärmequelle für die vorliegende Adsorptionswärmepumpe einen thermischen Solarkollektor vorzusehen.

Bei der Zufuhr von Wärme in den Wärmespeicher ist natürlich darauf zu achten, dass die Wärme in einem Temperaturbereich zugeführt wird, in welchem die Desorptionswärme benötigt wird. Daneben ist es aber sinnvoll, den Wirkungsgrad der Wärmeerzeugung in

10 der Wärmequelle zu berücksichtigen. Insbesondere bei thermischen Solarkollektoren hängt der Wirkungsgrad erheblich von der gewünschten Temperatur ab, wobei mit höherer Temperatur der Wirkungsgrad sinkt.

Bisweilen ist es entbehrlich die Temperatur in den einzelnen Höhen des Schichtspeichers zu bestimmen. Es kann abhängig vom Beladungsgrad des zu desorbierenden Adsorbers

15 die Wärme aus einer bestimmten Höhe des Speichers entnommen werden. Entsprechend kann die Wärme abhängig vom Beladungsgrad des zu adsorbierenden Speichers einer bestimmten Höhe des Schichtspeichers zugeführt werden.

In vielen Fällen ist es vorteilhaft die Wärmequelle nur dann zu betreiben, wenn dem Wärmespeicher keine Wärme mit zur desorption des Adsorbers ausreichender

20 Temperatur entnommen werden kann. Etwa ein Gasbrenner kann leicht aus- und eingeschaltet werden und ist daher sinnvollerweise nur dann im Betrieb, wenn tatsächlich Wärme bei einem im Speicher nicht vorhandenen Temperaturniveau benötigt wird.

- Mit der vorliegenden Adsorptionswärmepumpe kann auch ein Gebäude beheizt werden. Insbesondere interessant ist die Beheizung von Gebäuden, wenn der Wärmespeicher als saisonaler Speicher genutzt wird, also in sonnenreichen, warmen Monaten gewonnene Wärme gespeichert wird und in kälteren Monaten entnommen wird. Es ist damit möglich
- 5 in sonnenreichen warmen Monaten mit einem thermischen Solarkollektor gewonnene Wärme zu speichern und diese Wärme in kälteren Monaten zur Heizung eines Gebäudes zu verwenden. Es ist dabei möglich, dass der Wärmespeicher, welcher zum Austausch von Adsorptions- und Desorptionswärme konzipiert ist, zugleich die Funktion des saisonalen Speichers übernimmt. Damit ist aber ein sehr großer Speicher erforderlich.
- 10 Eine Alternative ist es, einen zusätzlichen saisonalen Speicher einzusetzen. Hier kommen Sorptionsspeicher, vor allem Zeolith-Speicher in Frage, bei denen Wärme bei einer Temperatur über 100°C zugeführt oder entnommen werden kann, ohne dass der Speicher als Druckbehälter ausgeführt werden muss. Zudem ermöglichen Sorptionsspeicher die Speicherung einer der Wärmemenge bei geringerem Raumbedarf.
- 15 Der zusätzliche Speicher kann die Funktion der erforderlichen Wärmequelle übernehmen. Im Vergleich zu bisher bekannten Konzepten saisonaler Wärmespeicherung zur Gebäudebeheizung kann damit mit derselben gespeicherte Wärmemenge wesentlich mehr nutzbare Heizwärme gewonnen werden, da die gespeicherte Wärmemenge nicht unmittelbar zum Heizen verwendet wird, sondern zum Antrieb der
- 20 Adsorptionswärmepumpe, welche Heizwärme erzeugt. Dies ist sowohl gültig, wenn ein zusätzlicher Speicher zur saisonalen Wärmespeicherung eingesetzt wird, als auch wenn der ohnehin vorhandene Wärmespeicher die Aufgabe der saisonalen Speicherung übernimmt.

Als Wärmequelle kommt zumindest teilweise ein Sorptionswärmespeicher in Betracht, dem die im Wärmespeicher nicht vorhandene Wärme entnommen werden kann. Es ist hierbei zu betonen, dass sowohl ein Wärmespeicher vorhanden ist, in dem Adsorptionswärme gespeichert und Desorptionswärme abgeführt werden kann.

- 5     Zusätzlich ist ein Sorptionswärmespeicher vorhanden, dem Wärme, welche bei der geforderten Temperatur nicht oder nicht in ausreichender Menge vorhanden ist, entnommen werden kann. Insofern übernimmt der Sorptionsspeicher die Funktion der Wärmequelle. Freilich ist der Sorptionsspeicher selbst mit Wärme, etwa aus einer Solaranlage oder einem Fernwärmenetz, zu beschicken.
- 10    Bei der Verwendung eines Sorptionsspeichers als Wärmequelle kann die Erzeugung von Entropie reduziert werden. Dazu ist der Sorptionsspeicher so als Wärmequelle zu betreiben, dass mehrere Module des Sorptionsspeichers parallel entladen werden derart, dass sie sich in verschiedenen Adsorptionszuständen befinden und dem noch am weitesten desorbierten Modul Wärme auf einem höheren Temperaturniveau entnommen
- 15    werden kann als dem schon weiter adsorbierten Modul, und dass im Verlaufe einer Desorptionsphase der Wärmepumpe zwischen den verschiedenen Speicher-Modulen als Antriebswärmequelle umgeschaltet wird.

- Es kann ein Betriebszustand auftreten, in dem im Speicher noch Fluid bei einer Temperatur vorhanden ist, die zur weiteren Desorption des Adsorbers ausreichen würde,
- 20    aber eine Entnahme aus dem Bereich dieser Temperatur nicht sinnvoll ist, da diese Temperatur unnötig hoch ist und die entsprechende Wärme sinnvoll für die Desorption des bereits weiter desorbierten Speichers einzusetzen ist. In diesem Fall kann es günstig sein, die Wärmequelle bereits bei der Entnahme der Wärme aus einem niedrigeren Temperaturniveau zuzuschalten, um die entsprechende Nacherwärmung zu ermöglichen.

Ob eine derartige Nacherwärmung sinnvoll ist, hängt primär von der Energiequelle für das hohe Temperaturniveau (also den Nacherhitzer) ab. Wenn der Systemwirkungsgrad zur Bereitstellung dieser Antriebsenergie nahezu unabhängig vom Temperaturniveau ist, z.B. bei einem Brenner, der einen chemischen Energieträger wie Gas, Öl oder Biomasse verbrennt, ist es immer sinnvoll, zuerst die Wärme im Speicher soweit möglich zur Desorption zu nutzen und erst bei Unterschreiten der benötigten Desorptionstemperatur in der obersten Speicherschicht den Nacherhitzer zuzuschalten. Hängt jedoch der Systemwirkungsgrad des Nacherhitzers vom Temperaturniveau ab (wie z.B. bei einem Solarkollektor oder einem Sorptionsspeicher), so kann die oben dargestellte Zuschaltung des Nacherhitzers vor der vollständigen Erschöpfung des Schichtspeichers sinnvoll sein. In diesem Fall lässt sich ein sinnvolles Regelkriterium für das Zuschalten des Nacherhitzers aus dem Temperaturgradienten im Speicher ableiten, die Zuschaltung erfolgt dann bei Überschreitung eines Schwellwertes für den Temperaturgradienten zwischen der aktuellen Entnahmestelle und den höher gelegenen Speicherschichten.

## 15 Beispiele

Ohne Einschränkung der Allgemeinheit wird die Erfindung, insbesondere die Anordnung der Komponenten des erfindungsgemäßen Wärmepumpensystems nachfolgend näher beschrieben.

Dabei zeigen:

- 20 Figur 1: die zuzuführende Desorptionswärme und die freiwerdende Adsorptionswärme für einen Adsorber mit dem Stoffpaar SAPO-34/Wasser, der im Zyklus einer Adsorptionskältemaschine betrieben wird unter Bedingungen, die typisch sind für die

solarunterstützte Gebäudekühlung: Maximale Desorptionstemperatur 95°C, Rückkühl- und minimale Adsorbtemperatur 35°C, Verdampfertemperatur 15°C.

Figur 2: eine mögliche hydraulische Verschaltung der Komponenten in dem erfindungsgemäßen Wärmepumpensystem

- 5 Diese aus den Adsorptionsgleichgewichten des Stoffpaares berechneten Kurven geben an, welche Wärmemenge dem Adsorber bei welcher Temperatur zugeführt muss für die Desorption und wie viel Wärme dem Adsorber bei der Adsorption auf welchem
- 10 Temperaturniveau entzogen werden kann. Treibende Temperaturdifferenzen zwischen Wärmeträgerfluid und Adsorber sind hier noch unberücksichtigt. Durch ihre Berücksichtigung würden die Peaks der Adsorptions- und Desorptionskurve weiter
- 15 auseinandergeschoben, da bei der Desorption das Wärmeträgerfluid wärmer sein muss als das Adsorbens und bei der Adsorption kälter. Die Schnittfläche unter den beiden Kurven beschreibt die maximale Wärmemenge, die zwischen dem De- und Adsorptionsprozess zurückgewonnen werden kann. Sie setzt sich aus einem sensiblen
- 20 und einem sorptiven Anteil zusammen. Zur Maximierung des COP sollte ein möglichst großer Teil dieser Wärmemenge unter der Adsorptionskurve zur Desorption (eines anderen Adsorbers oder desselben Adsorbers in einer späteren Phase des Zyklus) genutzt werden.

- Figur 2 zeigt eine mögliche hydraulische Verschaltung der Komponenten in dem
- 20 erfindungsgemäßen Wärmepumpensystem. Der Schichtspeicher 2 ist immer im hydraulischen Kreis, die Mischer V1 6 und V2 7 werden so gesteuert, dass über das Volumenstromverhältnis dem Speicher 2 nur die verfügbare Energie entnommen bzw. zugeführt wird, die restliche Energie zur Desorption wird aus dem Nacherhitzer 4

entnommen bzw. überschüssige Energie bei der Adsorption über das Rückkühlsystem abgeführt. Damit ist es möglich, die Desorptionswärmekurve des Adsorbers gemäß Figur 1 abzufahren, wobei bei jeder Temperatur die rezyklierbare Wärmemenge (entsprechend der Schnittfläche der Kurven) dem Speicher 2 entnommen wird und die zusätzlich  
5 benötigte Wärme (zwischen Ad- und Desorptionskurve) dem Nacherhitzer 4.

Der Betrieb des Adsorbers gemäß dieser Verschaltung würde jedoch einen hohen Regelungsaufwand erfordern, da die Volumenströme aus Schichtspeicher 2 und Nacherhitzer 4 für jede Temperatur gemäß dem gerade benötigten Wärmeverhältnis eingestellt werden müssten. Erfindungsgemäß wurde erkannt, dass auch mit einer  
10 vereinfachten hydraulischen Verschaltung eine nahezu ideale Wärmerückgewinnung möglich ist.

Falls für den Nacherhitzer 4 ein chemischer Energieträger zum Einsatz kommt (z.B. Gasbrenner), bringt es thermodynamisch keinen Vorteil, diesem Wärme auf möglichst niedrigem Temperaturniveau zu entziehen. Für diesen Fall zeigt eine numerische Analyse  
15 der Schichtspeicherzyklen, dass es vorteilhaft ist, den Adsorber zunächst soweit wie möglich mit Wärme aus dem Schichtspeicher 2 zu desorbieren und den Nacherhitzer erst dann zuzuschalten, wenn die Temperatur der obersten Speicherschicht für die Desorption nicht mehr ausreicht. Ab diesem Zeitpunkt kann der Speicher entweder ganz aus dem hydraulischen Kreis abgetrennt und der Adsorber 3 mit dem Nacherhitzer 4  
20 kurzgeschlossen werden, oder der Speicher 2 wird im Kreis mit Nacherhitzer 4 und Adsorber 3 nur noch in der obersten Schicht durchströmt (jedenfalls sobald der Adsorberrücklauf die höchste Speichertemperatur erreicht).

Anders stellt sich die Situation dar, wenn die Wärmequelle des Nacherhitzers ein Solarkollektor ist (dessen Wirkungsgrad mit steigender Kollektortemperatur fällt), oder wenn diese Wärmequelle ein Wärmespeicher ist, dessen nutzbarer Temperaturhub maximiert werden soll. Dann ist es für das Gesamtsystem vorteilhaft, den Nacherhitzer 4 bei möglichst geringer Temperatur zu betreiben. Die numerische Analyse der Schichtspeicherzyklen zeigt, dass die thermodynamische Mitteltemperatur der Nacherhitzung gegenüber dem oben genannten Fall gesenkt werden kann, wenn der Nacherhitzer bereits früher im Desorptionsprozess zugeschaltet wird (bevor die Temperatur der obersten Speicherschicht erreicht wird). Die Zuschaltung des Nacherhitzers 4 kann anhand des Temperaturgradienten im Speicher gesteuert werden: Wenn die Temperatur des aus dem Speicher entnommenen Fluids bei einer nur etwas höheren Entnahme stark ansteigt und deutlich über der aktuell benötigten Desorptionstemperatur liegt, wird die Entnahmehöhe wieder etwas verringert und der Nacherhitzer 4 zugeschaltet. Die im Speicher vorhandenen Schichten hoher Temperatur werden dadurch „aufgespart“, bis der Adsorber 3 dieses Temperaturniveau zur Desorption benötigt, und zugleich kann das (thermodynamisch, also entropisch) mittlere Temperaturniveau der Nacherhitzung verringert werden.

Ein großer Vorteil des erfindungsgemäßen Wärmepumpensystems besteht darin, dass es sehr gut für den Betrieb unter wechselnden Zyklusbedingungen geeignet ist: Steht z.B. in der Wärmepumpenanwendung für einige Zyklen eine höhere Verdampfertemperatur zur Verfügung (verringert sich also der benötigte Temperaturhub zwischen Verdampfer und Kondensator), so vergrößert sich die Schnittfläche der beiden Wärmekurven und das System erreicht automatisch einen höheren COP.

Die benötigte Speichergroße zur Realisierung der optimalen Wärmerückgewinnung hängt stark vom Verlauf der Wärmekurven (Skizze 1) ab. Im allgemeinen wird für die zuletzt beschriebene Nacherhitzung mit gleitenden Temperaturen ein größeres Speichervolumen benötigt als für die (fossile) Nacherhitzung mit Maximaltemperatur. Im

- 5    Falle der Kopplung mit einer Solaranlage kann jedoch der Schichtspeicher 2 in den ohnehin benötigten Solar-Pufferspeicher integriert werden (d.h. dieser wird mit den entsprechenden Be- und Entladevorrichtungen 2a, 2b ausgestattet). Dies stellt eine bevorzugte Ausführung des erfindungsgemäßen Systems dar, da dann nur ein Speichersystem erforderlich ist, das sowohl für die Solaranlage als auch die
- 10    Wärmepumpe/Kältemaschine von Nutzen ist.

- In einer vorteilhaften Ausbildung des erfindungsgemäßen Systems ist die Wärmequelle der Nacherhitzung ein Sorptionsspeicher, besonders bevorzugt ein Zeolith-Speicher, insbesondere mit einem Zeolith vom Typ LTA. Bevorzugt ist dieser Zeolith-Speicher modular aufgebaut und wird so betrieben, dass die Module nicht nacheinander
- 15    vollständig adsorbiert werden, sondern immer mehrere Module parallel genutzt werden, die sich in verschiedenen Adsorptionszuständen befinden, also Wärme auf verschiedenen Temperaturniveaus liefern können. Als Wärmequelle des Nacherhitzers 4 für den Schichtspeicher 2 wird dann immer dasjenige Modul des Zeolith-Speichers genutzt, dessen Adsorptionstemperatur gerade noch hoch genug ist. Ein solches System ist
- 20    besonders gut für die saisonale solare Wärmespeicherung geeignet mit Solarkollektoren, wie sie derzeit für Prozesswärme-Anwendungen im Temperaturbereich von 100-250°C entwickelt werden. Mit diesen Kollektoren ist eine direkte solare Desorption eines Zeolith-Speichers mit billig verfügbaren Zeolithen (z.B. 4A) möglich. Die effektive Speicherdichte des Zeolith-Speichers wird durch den Betrieb mit dem



erfindungsgemäßen Wärmepumpensystem erhöht, da die gespeicherte Wärme nicht direkt zur Gebäudeheizung genutzt wird, sondern zum Antrieb der COP-optimierten Wärmepumpe genutzt wird. Dadurch wird mit marktverfügbarem, billigem Zeolith ein Wärmespeicher mit effektiver Energiedichte von bis zu 250 kWh/m<sup>3</sup> möglich.

- 5 In Verbindung mit Anlagen zur thermischen Solarenergienutzung weist das erfindungsgemäße Wärmepumpensystem weitere Vorteile auf bzw. ermöglicht die Nutzung von Synergieeffekten. Beispielsweise kann in der Anwendung der solarunterstützten Gebäudekühlung der COP der Kältemaschine durch Ausnutzung der Tag/Nacht-Temperaturdifferenz erhöht werden. Dazu wird ein Kältespeicher in das
- 10 System integriert, der beispielsweise ein Phasenwechselmaterial enthält, dessen Schmelzpunkt knapp oberhalb der nächtlichen Außentemperatur liegt (für gemäßigte Klimata z.B. bei 26°C). Dieser Speicher kann nachts über den Rückkühler der Wärmepumpe Wärme an die Umgebung abgeben, wobei nur die Pumpenergie für den Umlauf des Wärmeträgerfluids zugeführt werden muss. Tagsüber kann die gespeicherte
- 15 „Kälte“ genutzt werden, um in bestimmten Phasen des Kältemaschinenzyklus die Kondensatortemperatur zu senken. Dies ist insbesondere am Ende der Desorptionsphase des oder der Adsorber 3 sinnvoll, weil durch Absenkung der Kondensatortemperatur eine weitere Desorption bei geringerer Temperatur möglich ist, so dass mehr Wärme, die sich noch aus dem letzten Adsorptionszyklus im Schichtspeicher 2 befindet, zur Desorption
- 20 genutzt werden kann und der Nacherhitzer 4 somit eine geringere Wärmemenge aufbringen muss und/oder die Nachheiz-Wärme bei geringerer Temperatur (also höherem Kollektorwirkungsgrad) zugeführt werden kann. So setzt das erfindungsgemäße Wärmepumpensystem den Effekt des Kältespeichers in einen höheren COP der Kältemaschine bzw. eine höhere Effizienz des Gesamtsystems um.

- Werden hydrophile Zeolithe als Adsorbentien verwendet (z.B. Zeolithe A, X, Y), so werden hohe Desorptionstemperaturen (typisch 150°C) benötigt. Wird nur ein Temperaturhub von 20-30 K für die Anwendung benötigt (z.B. für die solare Kühlung mit Kühldecken oder die Heizung mit Erdschichtwärmetauschern und Niedertemperatur-
- 5 Flächenheizungen), so ist die Schnittfläche zwischen den recht flach verlaufenden Adsorptions- und Desorptionswärmekurven des Zeoliths sehr groß. Dies bedeutet, dass ein großer Teil der Adsorptionswärme im Schichtspeicher 2 zwischengespeichert und zur Desorption verwendet werden kann, so dass ein hoher COP erreicht werden kann. Mit dem erfindungsgemäßen System ist es prinzipiell möglich, COP-Werte zu erreichen, die
- 10 sonst nur mit mehrstufigen Sorptionswärmepumpen erreicht werden können. Ob dies tatsächlich gelingt, hängt vor allem von der Qualität der Temperaturschichtung im Schichtspeicher 2 und der Genauigkeit der Steuerung der Be- und Entladungshöhe des Speichers ab. Daher werden im folgenden einige vorteilhafte Ausgestaltungen des Schichtspeichers angeführt.
- 15 Für den Betrieb der Wärmepumpe werden typischerweise höhere leistungsbezogene Volumenströme durch den Schichtspeicher 2 benötigt, als dies bei thermischen Solaranlagen der Fall ist, da die Temperaturspreizung am Adsorber in typischen Anwendungsfällen deutlich kleiner sein wird als am Solarkollektor. Hohe Volumenströme stellen für jeden Schichtspeicher eine Herausforderung dar, da hohe
- 20 Strömungsgeschwindigkeiten sehr leicht zur Verwirbelungen und Vermischungen im Speicher führen, die die Temperaturschichtung zerstören. Aus der Solartechnik bekannte Schichtspeicher wie der mit Membranklappen versehene Speicher der Firma Solvis (**DE 3905874 C2**) dürften sich für die erfindungsgemäße Anwendung als ungeeignet erweisen. Der Schichtspeicher 2 des erfindungsgemäßen Systems sollte daher bevorzugt

Vorrichtungen aufweisen, die die vertikale Durchmischung des Speichers behindern. Dies kann z.B. durch in geringem Abstand horizontal im Speicher liegende Lochbleche erreicht werden. Bevorzugt sind in der Nähe der Fluidein- und -auslässe der Einschicht- und Ausschichtrohre strömungsdämpfende Strukturen in den Speicher integriert,

- 5 beispielsweise schwamm- oder faserartige Strukturen. In einer bevorzugten Ausführung sind die erwähnten Lochbleche in der Umgebung der Fluidein- und -auslässe massiv, so dass an diesen Stellen keine vertikale Durchmischung möglich ist. Zwischen je zwei Lochblechen ist bevorzugt um die Fluidein- und Auslässe herum eine ringförmige Dämpfungsstruktur angebracht, die zu einer Verminderung der lokalen
- 10 Strömungsgeschwindigkeit und zu einer Homogenisierung der Strömung über den Umfang des Dämpfungsringes führt. Die Einschichtung des Adsorberrücklaufs in den Speicher kann prinzipiell passiv erfolgen, z.B. über die in der **EP 1076219 B1** sowie in dem Artikel „Schichtenspeichertechnologie für solare Warmwasserbereitung und Heizungsunterstützung“ von Roland Sailer, HeizungsJournal Juni 2000, S. 26-28,
- 15 beschriebenen Vorrichtungen.

- Um Problemen bzgl. der Durchmischung des Speichers zu begegnen, kann es sinnvoll sein, die Temperaturspreizung beim Adsorberdurchlauf zu vergrößern und den Volumenstrom entsprechend zu verringern. In diesem Fall ist es sinnvoll, den Adsorber ähnlich aufzubauen wie im Falle einer „thermal wave“ (siehe Beschreibung durch die
- 20 charakteristischen Kennzahlen in **US 4,694,659**). Ein wesentlicher Unterschied zum Betrieb des Adsorbers im Fall der „thermal wave“ bleibt, dass die Wellenlänge der „thermal wave“ im erfindungsgemäßen System länger sein darf als das durchströmte Adsorbens-Bett, wohingegen sie gemäß der **US 4,694,659** kürzer sein soll als das Adsorbens-Bett. In dem erfindungsgemäßen System bleibt die Rücklauftemperatur aus

- dem Adsorber 3 also nicht bis kurz vor dem Ende des Adsorptionsprozesses nahe der maximalen Adsorptionstemperatur, sondern fällt schon vorher signifikant ab. Anders als bei der „thermal wave“-Anordnung nach Shelton (**US 4,694,659**) wirkt sich dies aufgrund des Schichtspeichers 2 nicht negativ auf den COP aus. Die Gestaltung des
- 5 Adsorbers 3 als Wärmetauscher mit einem langgezogenen Pfad für das Wärmeträgerfluid erfüllt hier lediglich den Zweck, einen Betrieb des Adsorbers mit großer Temperaturspreizung zwischen Ein- und Auslass ohne große interne Irreversibilitäten (durch Wärmeleitung innerhalb des Adsorbers) zu ermöglichen, um somit den Volumenstrom durch den Schichtspeicher verringern zu können und eine bessere
- 10 Speicherschichtung zu erreichen.
- Im Falle der Verwendung von Adsorbentien, die Desorptionstemperaturen von mehr als 100°C erfordern, kann die Ausführung des Schichtspeichers 2 als Druckspeicher sinnvoll sein, so dass Wasser als Hauptbestandteil des Wärmeträgerfluids verwendet werden kann. Auch bei thermischen Solarkollektoren für den „mittleren Temperaturbereich“ von
- 15 ca. 100°C-250°C gibt es Entwicklungstendenzen, Druckwasser anstelle von Thermoöl für den Kollektorkreis einzusetzen (siehe z.B. „Medium Temperature Collectors“, IEA-SHC Task 33 report, Hrsg. W. Weiss und M. Rommel, Mai 2005;
- [http://energytech.at/pdf/medium\\_temperature\\_collectors\\_task33.pdf](http://energytech.at/pdf/medium_temperature_collectors_task33.pdf)). Derartige Kollektorsysteme können direkt in den Schichtspeicher 2 der Wärmepumpe einspeisen,
- 20 ohne einen zusätzlichen Wärmetauscher zu benötigen. Allgemein kann die Einschichtung aus dem Solarkollektor in den Speicher 2 in vielen Fällen vorteilhaft über eine dem Stand der Technik entsprechende Schichtladelanze 2a erfolgen (passiv, also über die Dichteunterschiede des Fluids im Speicher 2 gesteuert). Über eine Regelung des Volumenstromes durch den Kollektor kann die Temperatur (und Einschichthöhe) des
- 25 Fluids aus dem Kollektor gesteuert werden, um sich dem für die Desorption

erforderlichen Schichtprofil des Speichers 2 anzunähern und den Bedarf an nicht-solarer Nachheizenergie zu minimieren.

In einer vorteilhaften Ausführung des erfindungsgemäßen Systems ist der Nachheizenergie 4 in den oberen Bereich des Schichtspeichers 2 integriert, wie dies z.B. aus dem Stand der Technik der solaren Kombianlagen bekannt ist (z.B. **EP\_0841522A2**).

#### Bezugszeichenliste

- |    |     |                    |
|----|-----|--------------------|
|    | 1:  | Hydr. Verschaltung |
|    | 2:  | Schichtspeicher    |
|    | 2a: | Ladelanze          |
| 10 | 2b: | Entladelanze       |
|    | 3:  | Adsorber           |
|    | 3a: | Kondensator        |
|    | 3b: | Verdampfer         |
|    | 4:  | Nacherhitzer       |
| 15 | 5:  | Pumpe              |
|    | 6:  | Mischer V1         |
|    | 7:  | Mischer V2         |

**Patentansprüche**

1. Anordnung aufweisend eine Adsorptionswärmepumpe mit mindestens einem Adsorber (3) und mindestens einen Wärmespeicher (2), mit folgenden Merkmalen:  
im Wärmespeicher 2 kann gleichzeitig Wärme bei unterschiedlichen  
5      Temperaturniveaus gespeichert werden;  
bei der Adsorption freiwerdende Adsorptionswärme, welche für eine spätere Desorption nicht genutzt werden soll, kann an eine Wärmesenke abgegeben werden  
Adsorptionswärme, welche für die Desorption genutzt werden soll, kann im Wärmespeicher bei einer von der Adsorptionstemperatur abhängigen Temperatur  
10      gespeichert werden;  
Desorptionswärme kann zumindest teilweise dem Wärmespeicher (2) bei einer gewünschten Temperatur entnommen werden;  
eine Wärmequelle, insbesondere ein thermischer Solarkollektor, ist vorhanden, mit welcher zur Desorption erforderliche Wärme in einem Temperaturniveau, das höher  
15      liegt als die durch vorhergehende Adsorptionszyklen im Wärmespeicher (2) erreichbaren Temperaturniveaus, bereitgestellt werden kann und/oder Wärme bereitgestellt werden kann, welche im Wärmespeicher (2) nicht in der erforderlichen Menge vorliegt.
2. Anordnung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der Wärmequelle  
20      erzeugte Wärme dem Wärmespeicher (2) bei einem gewählten Temperaturniveau zugeführt werden kann.
3. Anordnung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Wärmespeicher (2) als Behälter ausgebildet ist, der mit einem flüssigen

Wärmeträger, insbesondere Wasser oder wasserhaltigen Gemischen, mit einer temperaturabhängigen Dichte, befüllbar oder befüllt ist.

4. Anordnung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet,**  
**dass** dem Wärmespeicher (2) Wärme bei verschiedenen Höhenstufen zuführbar und  
5 entnehmbar ist.
5. Anordnung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet,**  
**dass** die Wärmequelle als Nacherhitzer (4) für aus dem Wärmespeicher (2)  
entnommene Wärme ausgebildet ist.
6. Anordnung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet,**  
10 **dass** die Wärmequelle ihre Energie aus einer chemischen Reaktion, insbesondere der  
Verbrennung eines Energieträgers, beziehen kann
7. Anordnung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet,**  
**dass** die Wärmequelle so ausgebildet ist, dass die Wärmequelle nur dem Bereich  
des Wärmespeichers (2) Wärme zuführen kann, in dem sich die höchste Temperatur  
15 im Wärmespeicher (2) ausbilden kann.
8. Anordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die  
Wärmequelle abhängig vom Betriebszustand der Anordnung verschiedenen  
Temperaturniveaus des Wärmespeichers (2) Wärme zuführen kann.
9. Anordnung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet,**  
20 **dass** die Wärmequelle die Eigenschaft aufweist, dass der Gesamt-  
Systemwirkungsgrad steigt, wenn der Wärmequelle bei einer möglichst niedrigen

thermodynamischen Mitteltemperatur Wärme entzogen wird, wobei die Wärmequelle insbesondere ein Solarkollektor oder ein Sorptionswärmespeicher ist.

10. Anordnung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Wärmesenke zur Abgabe von Adsorptionswärme zugleich als Wärmesenke zur Abgabe von Wärme ausgebildet ist, die in einem dem Adsorber (3) zugeordneten Kondensator (3a) anfallen kann.
11. Anordnung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Wärmespeicher (2) Phasenwechselmaterialien mit unterschiedlichen Phasenwechseltemperaturen enthält.
- 10 12. Anordnung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** im Wärmespeicher (2) eine Einrichtung vorhanden ist, Wärmeträger mit einer gewünschten Temperatur oder einer gewünschten Höhe dem Wärmespeicher zu entnehmen
13. Anordnung nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein in den Wärmeträger eingetauchtes Entnahmerohr vorhanden ist, bei dem in verschiedenen Höhen absperrbare Einlässe angebracht sind.
14. Anordnung nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** mehrere unterschiedlich tief in den Wärmeträger eintauchende Rohre vorhanden sind.
15. Anordnung nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** die unterschiedlich tief in den Wärmeträger eintauchenden Rohre mit einer Einrichtung, vorzugsweise



einem Mehrwegeventil, verbunden sind, welche die Entnahme von Wärmeträger durch jeweils ein Rohr gestattet

16. Anordnung nach einem der Ansprüche 12 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** im Wärmespeicher (2) Einbauten, insbesondere Lochbleche oder schwammartige  
5 oder faserartige Strukturen, vorhanden sind, welche eine Durchmischung von Wärmeträger bei unterschiedlicher Temperatur verhindern.
17. Anordnung nach einem Ansprüche 3 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Adsorbens eine Desorptionstemperatur von mehr als 100°C erfordert, insbesondere zeolithisch ist, und dass der Wärmespeicher (2) für Wasser oder wasserhaltige  
10 Gemische als Druckspeicher ausgelegt ist.
18. Mehrstufige Adsorptionswärmepumpe, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens eine Stufe durch eine Anordnung nach einem der vorhergehenden Ansprüche gebildet wird.
- 15 19. Verfahren zum Betreiben einer Adsorptionswärmepumpe durch abwechselnde Adsorption und Desorption eines Adsorbers mit folgenden Schritten:  
der Adsorber wird adsorbiert und freiwerdende Adsorptionswärme, die bei einer für die Desorption nicht verwertbaren Temperatur zur Verfügung steht, wird an eine geeignete Wärmesenke abgegeben;  
20 Adsorptionswärme, welche bei einer für die Desorption verwertbaren Temperatur zur Verfügung steht, wird einem Wärmespeicher (2), in dem gleichzeitig Wärme bei unterschiedlichen Temperaturniveaus gespeichert werden kann, zugeführt, wobei die

- Adsorptionswärme bei einem von der jeweiligen Adsorptionstemperatur abhängigen  
Temperaturniveau gespeichert wird;  
der Adsorber wird desorbiert, wobei die zur Desorption erforderliche  
Desorptionswärme dem Wärmespeicher (2) bei einer von der jeweiligen  
5 Desorptionstemperatur abhängigen Temperatur entnommen wird;  
Desorptionswärme, welche bei einer Temperatur und /oder in einer Menge benötigt  
wird, die im Wärmespeicher (2) nicht zur Verfügung steht, wird aus einer  
zusätzlichen Wärmequelle bereitgestellt
20. Verfahren nach Anspruch 19, **dadurch gekennzeichnet, dass** dem Wärmespeicher  
10 (2) von einer Wärmequelle, insbesondere einem thermischen Solarkollektor Wärme  
zugeführt wird.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 oder 20, **dadurch gekennzeichnet, dass**  
bei der Wahl der Temperatur, bei der die Wärme dem Wärmespeicher (2) zugeführt  
wird, der Wirkungsgrad der Wärmeerzeugung in der Wärmequelle berücksichtigt  
15 wird.
22. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 21, **dadurch gekennzeichnet, dass** als  
Wärmespeicher ein Schichtspeicher (2), in dem in unterschiedlichen Höhen eine  
unterschiedliche Temperatur vorhanden ist, eingesetzt wird und abhängig vom  
Beladungsgrad des zu desorbierenden Adsorbers (3) die Wärme aus einer  
20 bestimmten Höhe des Schichtspeichers (2) entnommen wird und abhängig vom  
Beladungsgrad des zu adsorbierenden Adsorbers (3) die freiwerdende Wärme einer  
bestimmten Höhe des Schichtspeichers (2) zugeführt wird.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 22, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Wärmequelle nur dann betrieben wird, wenn dem Wärmespeicher (2) keine Wärme mit zur Desorption des Adsorbers ausreichender Temperatur entnommen werden kann.
- 5 24. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 23, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Adsorptionswärmepumpe zur Beheizung eines Gebäudes verwendet wird,
25. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 24, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Wärmequelle zumindest teilweise ein Sorptionsspeicher eingesetzt wird, der als saisonaler Wärmespeicher ausgeführt sein kann.
- 10 26. Verfahren nach Anspruch 25, **dadurch gekennzeichnet, dass** bei der Entladung des Sorptionsspeichers zum Antrieb der Wärmepumpe dieser so betrieben wird, dass mehrere Module des Sorptionsspeichers parallel entladen werden derart, dass sie sich in verschiedenen Adsorptionszuständen befinden und dem noch am weitesten desorbierten Modul Wärme auf einem höheren Temperaturniveau entnommen
- 15 werden kann als dem schon weiter adsorbierten Modul, und dass im Verlaufe einer Desorptionsphase der Wärmepumpe zwischen den verschiedenen Speicher-Modulen als Antriebswärmequelle umgeschaltet wird.
27. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 26, **dadurch gekennzeichnet, dass** bei der Desorption eines Adsorbers die Wärmequelle bereits zugeschaltet wird zur
- 20 Nacherhitzung von Fluid, wenn im Speicher noch Schichten verfügbar sind, deren Temperatur zur weiteren Desorption des Adsorbers ausreichen würde;

28. Verfahren nach Anspruch 27, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Wärmequelle während der Desorption eines Adsorbers zugeschaltet wird, wenn das Fluid aus einer definierten Mindesthöhe des Wärmespeichers (2) entnommen wird und der Temperaturgradient an der Entnahmestelle einen voreingestellten Grenzwert
- 5 überschreitet.

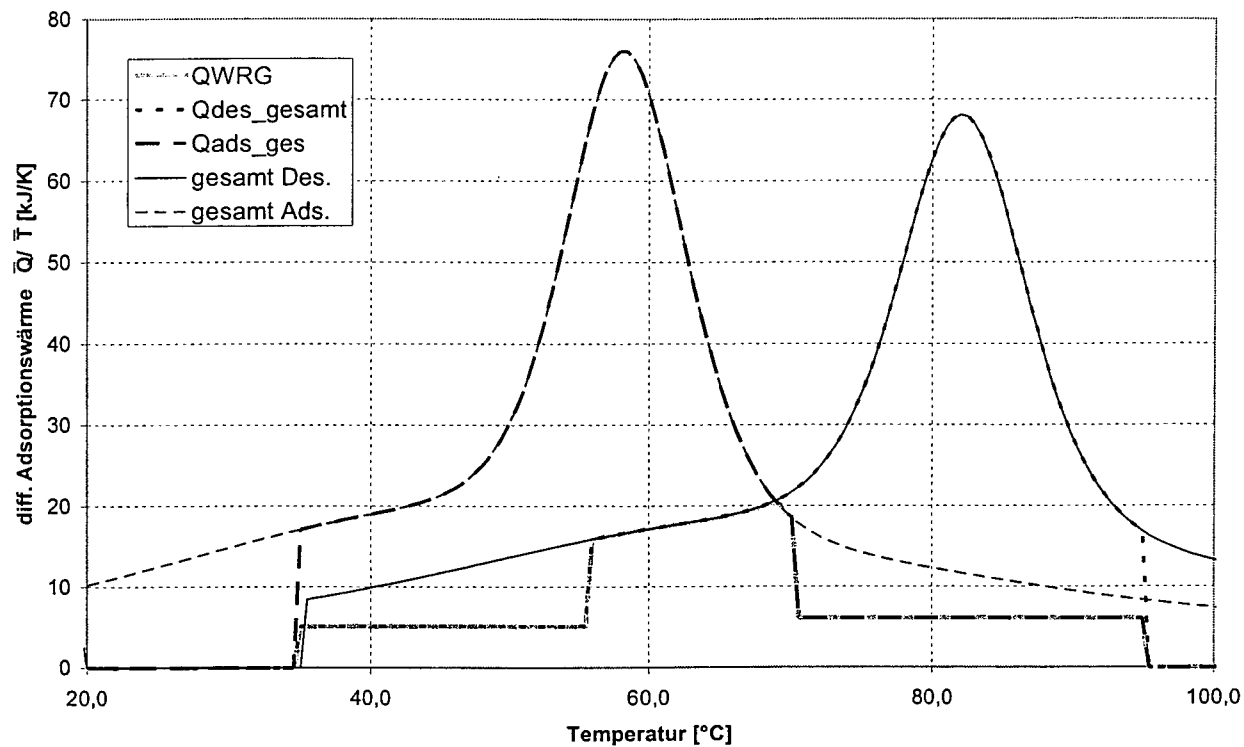


Fig. 1

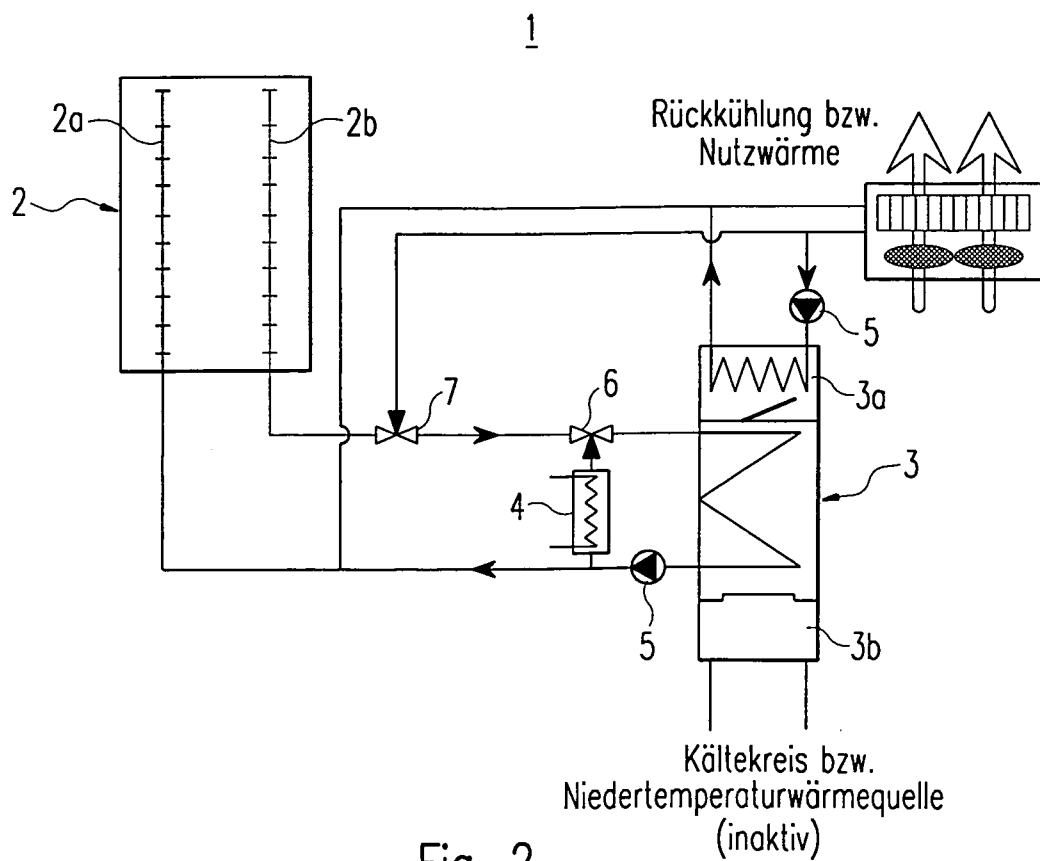


Fig. 2