



Ausschliessungspatent

Erteilt gemaeß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11) 1601 99

Int.Cl.³ 3(51) F 24 J 1/00
F 24 J 3/04

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) AP F 24 J/ 2306 654
(31) P3020565.3

(22) 29.05.81
(32) 30.05.80

(44) 11.05.83
(33) DE

(71) STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH, MUELHEIM/RUHR;DE;
(72) RITTER, ALFRED,DR. DIPL.-CHEM.;DE;
(73) STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH, MUELHEIM, DE
(74) INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN, 1020 BERLIN, WALLSTR. 23/24

(54) VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR ENERGIESPARENDEN GEWINNUNG VON NUTZWAERME AUS DER
UMGEBUNG ODER AUS ABFALLWAERME

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur energiesparenden Gewinnung von Nutzwärme aus der Umgebung oder aus Abfallwärme unter Verwendung einer reversiblen chemischen Reaktion. Es wird durchgeführt, indem man zwei miteinander durch Leitungen verbundene Behälter, welche mit einem Metallhydrid und dem hydridbildenden Metall gefüllt sind, durch Druckveränderung abwechselnd nacheinander mit Wasserstoff be- und entlädt und dabei die frei werdende Wärme durch Wärmeaustausch als Nutzwärme abführt. Die verbrauchte Wärme wird durch Wärmeaustausch mit der Umgebung und der Abfallwärme ersetzt. Weiterhin wird eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens beschrieben.

230665 4

1

9.10.1981

APF24J/230 665/4

59 265/18

Verfahren und Vorrichtung zur energiesparenden Gewinnung
von Nutzwärme

Anwendungsgebiet der Erfindung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur energiesparenden Gewinnung von Nutzwärme aus der Umgebung oder aus Abfallwärme unter Verwendung einer reversiblen chemischen Reaktion. Weiterhin betrifft die Erfindung eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es sind bereits eine Reihe von Wärmepumpen bekannt, welche nach dem Kompressions- bzw. Absorptionsprinzip arbeiten. Hierbei werden leicht verdampfbare Flüssigkeiten mit niederem Dampfdruck wie Halogenkohlenwasserstoffe oder Ammoniak mechanisch oder thermisch bis zur einsetzenden Verflüssigung komprimiert, wobei als Heizenergie bzw. Nutzwärme die Kondensationswärme der jeweiligen Arbeitsstoffe erhalten wird. Die Nutzwärme besteht aus der Verdampfungsenthalpie, welche durch Umweltenergie bestritten wird, und der Kompressionswärme, welche aus dem mechanischen oder thermischen Antrieb stammt. Es finden somit lediglich Aggregatzustandsänderungen statt, chemische Veränderungen werden bewußt vermieden.

Die Leistungszahlen, d. h. das Verhältnis von abgegebener Nutzwärme zu aufgewendeter Hilfsenergie, liegen bei elektrisch betriebenen Kompressionswärmepumpen zwischen 2 bis 4. Bei Absorptionswärmepumpen, welche grundsätzlich mit fossiler Energie betrieben werden, ist diese Zahl ca. 1,3. Im Vergleich hierzu verfügt ein Öl- oder Gasheizkessel über eine Leistungszahl von ca. 0,8.

230665 4 - 2
- 8 -

9.10.1981

APF24J/230 665/4

59 265/18

Durch die generelle Energieverknappung sind in der letzten Zeit auch thermochemische Wärmepumpen interessant geworden, bei denen man die Aufnahme oder Abgabe von Energie bei einer reversiblen chemischen Reaktion auszunutzen versucht. Der Vorteil thermochemischer Wärmepumpen gegenüber den bisher benutzten Wärmepumpen besteht darin, daß für die Aufrechterhaltung der Enthalpie einer chemischen Reaktion im allgemeinen weit geringere Mengen Hilfsenergie benötigt werden als für reine Kompressions- und/oder Kondensationsprozesse. Theoretisch bedeutet dies, daß thermochemische Wärmepumpen zu höheren Leistungszahlen fähig sein sollten als die bekannten auf rein physikalischer Basis arbeitenden Wärmepumpen. Als reversible chemische Reaktionen sind bisher insbesondere die Erdalkalichloridhydrate bzw. Ammoniakate untersucht worden. Diese Systeme erschienen insbesondere interessant im Zusammenhang mit der Speicherung von Wärme, beispielsweise von Solarenergie; vgl. DE-OS 27 58 727 und DE-OS 28 10 360. Diese Systeme haben praktisch noch keine Bedeutung erlangt, da eine Reihe von Forderungen erfüllt werden müssen, die von diesen chemischen Systemen nicht oder nur unvollständig erfüllt werden:

1. Volle Reversibilität der chemischen Reaktion, was gleichbedeutend mit hoher Zykluslebensdauer der Arbeitsstoffe ist.
2. Möglichst hohe Reaktionsenthalpie, verbunden mit der Zusatzforderung, daß der energieaufnehmende Prozeß bei möglichst tiefer Temperatur abläuft (Nutzung von Umweltenergie niedriger Energiestufe) und der energieliefernde Prozeß Wärmeenergie auf einem Temperaturniveau liefert, welches ausreicht, um zumindest Gebäudeheizungen betreiben zu können.

230665 4 - ³/₇ -

9.10.1981

APF24J/230 665/4

59 265/18

3. Der reaktionskinetische Ablauf muß den gestellten Anforderungen voll genügen; d. h., das System darf nicht zu langsam arbeiten.
4. Gute Wärmeleitfähigkeit der Arbeitsstoffe, um den Wärmeaustauschprozeß möglichst wenig zu behindern.
5. Ungiftigkeit der Arbeitsstoffe, um bei etwaigen Leckagen des an sich voll verkapselten Wärmepumpensystems keine gesundheitlichen Gefahren heraufzubeschwören.
6. Vertretbarer Preis der Arbeitsstoffe.

Die Erdalkalichloridhydrate dissoziieren und verdampfen nicht mehr stark genug bei Temperaturen unterhalb des Gefrierpunktes. Sie können somit nur unter Zuhilfenahme von Wärme aus dem Erdreich, aus laufenden Gewässern oder Grundwasser betrieben werden, was den Anwendungsbereich erheblich einschränkt. Jedenfalls kann die für jedermann verfügbare Umgebungsluft nicht als Energieträger unterhalb des Gefrierpunktes eingesetzt werden.

Weiterhin ist die Wärmeleitfähigkeit der bisher vorgeschlagenen Arbeitsstoffe gering, so daß sich erhebliche Probleme bei den Wärmeaustauschprozessen ergeben. Zumindest braucht man bei den bisher vorgeschlagenen Arbeitsstoffen sehr große Wärmeaustauschflächen, was zu unerwünscht großvolumigen Aggregaten führt.

Weitere erhebliche Schwierigkeiten ergeben sich aus dem Stoff- und Energietransport. So verlangsamt sich die Geschwindigkeit der Reaktion in dem Maße, wie wasser- bzw. ammoniakfreie Salze sich mit Schichten von Salzhydrat bzw.

230665

4

⁴
8

9.10.1981

APF24J/230 665/4

59 265/18

Ammoniakat umhüllen. Auch aus diesem Grunde ist eine großflächige Verteilung der Arbeitsstoffe unvermeidbar.

In den letzten Jahren sind einige Metallhydride näher untersucht worden, um sie ggf. für die Gewinnung und Speicherung von Wasserstoff zu verwenden, welcher als Alternativenergie sowohl für Motoren als auch für Heizungen prinzipiell in Frage kommt. Die Hydridbildung bzw. Hydridspaltung ist mit einer erheblichen Enthalpieänderung verbunden, was bei den geplanten Verwendungszwecken dieser Metallhydride zu erheblichen Schwierigkeiten und Nachteilen führt. Bei den Versuchsfahrzeugen ist daher bereits vorgeschlagen worden, die Abwärme des Motors und der Auspuffgase zur Erwärmung der Hydridspeicher zu verwenden. In den Sommermonaten kann durch Wärmeaustausch mit dem Hydridspeicher unmittelbar klimatisiert werden. Große Schwierigkeiten bestehen hingegen bei der Startphase, da auch bei niedrigen Temperaturen ein ausreichender Wasserstoffdruck vorhanden sein muß, um den Motor zu starten und die Zeitspanne zu überbrücken, bis die Abgase warm genug sind, um für die Heizung des Hydridspeichers eingesetzt zu werden. Es ist deshalb auch schon ein kombiniertes Wasserstoffspeichersystem vorgeschlagen worden, bei dem Betankung des Fahrzeuges und Heizung des Hauses miteinander verbunden sind und dabei die frei werdenden Energiemengen der Hydridbildung sinnvoll verwertet werden; vgl. H. Buchner, Das Wasserstoff-Hydrid-Energiekonzept, Chemie Technik 7 (1978), Seite 371 bis 377. Demnach können etwa 30 % des Wärmegehaltes von Wasserstoff bei Raumtemperatur durch Hydridbildung in Nutzwärme höherer Temperaturen verwandelt werden. Es wird daher empfohlen, stets Wasserstoffgewinnung und Wärmewiedergewinnung bei diesen Verfahren miteinander zu koppeln.

- 5 -
8 -

230665 4

9.10.1981

APF24J/230 665/4

59 265/18

In Umkehrung dieses Konzepts ist auch vorgeschlagen worden, Solarwärme zur Hausklimatisierung mit Hilfe von Metallhydriden zu speichern. Als Primärenergiequelle ist ein Flachsolkollektor mit rund 100 °C angenommen, als Hilfswärmebad die Erde auf einem Temperaturniveau von rund 10 °C, als Wärmespeicher und Wärmetransformation dienen zwei Metallhydridspeicher mit CaNi_5 - und $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}$ -Pulver, zwischen denen Wasserstoffgas durch Öffnen eines Ventils ausgetauscht werden kann. Wärmeaustauscher koppeln die beiden Hydridbehälter außerdem an die Primärenergiequelle, an das Hilfswärmebad oder an den Verbraucher, ein Haus; vgl. H. Wenzl, Wasserstoff in Metallen: Herausragende Eigenschaften und Beispiele für deren Nutzung, Kernforschungsanlage Jülich GmbH, Januar 1980, Seite 66, 67 sowie Figur 13. Eine Überschlagsrechnung zeigt jedoch, daß dieses Konzept keine Aussicht auf Realisierung hat, da die Hydridspeicher viel zu groß dimensioniert sein müßten, um in rentablen Dimensionen für die Speicherung von Solarenergie dienen zu können.

Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, ein Verfahren und eine Vorrichtung zur energiesparenden Gewinnung von Nutzwärme aus der Umgebung oder aus Abfallwärme unter Verwendung einer reversiblen chemischen Reaktion zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Metallhydride für die reversible chemische Reaktion in geeigneter Weise zu verwenden.

230665 4

9.10.1981

APF24J/230 665/4

59 265/18

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß man zwei miteinander durch Leitungen verbundene Behälter - welche etwa zu gleichen Teilen mit einem Metallhydrid und dem hydridbildenden Metall bzw. der hydridbildenden Legierung gefüllt sind - durch Druckveränderung abwechselnd nacheinander mit Wasserstoff be- und entlädt und dabei die frei werdende Wärme der Kompression und der Hydridbildung durch Wärmeaustausch als Nutzwärme abführt und verbrauchte Wärme der Entspannung und der Wasserstoffabgabe des Hydrids durch Wärmeaustausch mit der Umgebung oder mit Abfallwärme ersetzt.

Die Metallhydride teilt man aufgrund ihrer Eigenschaft, bei niederen oder höheren Temperaturen zu zerfallen, in die Niedertemperaturhydride und Hochttemperaturhydride ein. Insbesondere wenn es um die Heizung von Häusern mit der Wärme der Umgebung geht, kommen eigentlich nur die Niedertemperaturhydride in Frage. Soll hingegen Abfallwärme aus Kraftwerken oder Industrieanlagen verwertet werden, bieten sich die Hochttemperaturhydride an. Für die Beheizung von Wohnhäusern eignet sich insbesondere das Eisentitanhydrid. Dieses Hydrid kann im Bereich -20 bis $+70$ °C rasch gebildet und wieder gespalten werden, wobei der Druckbereich von 0,1 bis 12 bar völlig ausreicht, Bildung und Spaltung zu steuern. Die Druckveränderung wird mechanisch bewirkt. Die hohe Geschwindigkeit der Reaktion, die hohe metallische Wärmeleitfähigkeit der Metallhydride und die lange Zykluslebensdauer Metall/Metallhydrid, die hohe Energiedichte ermöglichen den Einsatz dieses Metallhydrids, sofern es gelingt, das System hermetisch abzuschließen und insbesondere den Zutritt von Sauerstoff zu vermeiden. Wesentlich entschärft wird dieses Problem, wenn man den Wärmepumpenprozeß nach dem Absorptionsprinzip durchführt und somit auf eine

230665 4

9.10.1981
APF24J/230 665/4
59 265/18

leckempfindliche Saug/Druckpumpe verzichten kann. Auch ist der Preis dieser Legierung bei Abnahme von Großmengen bereits auf DM 10,--/kg gesunken, so daß die Investitionskosten für eine Haushaltsheizung auf Basis dieses Metallhydrids im Vergleich zu herkömmlichen Wärmepumpen wesentlich niedriger liegen können.

Ein weiterer Vorteil der Metallhydride ist, daß sie sich als ausgesprochen gefahrlos und ungiftig erwiesen haben, so daß keine aufwendigen Sicherheitsmaßnahmen ergriffen werden müssen. Für eine Hausheizung beispielsweise dürfte es völlig genügen, das System mit einem Sicherheitsventil und einer nach außen führenden Leitung zu verbinden, so daß beispielsweise im Falle des Brandes und damit verbundenen Überhitzung des Systems der Wasserstoff gefahrlos nach außen abgeblasen werden kann, wo er sich aufgrund der niedrigen spezifischen Dichte sofort nach oben in der Atmosphäre verteilt und keine weitere Gefahrenquelle mehr darstellt.

Als Metallhydrid wird erfindungsgemäß Eisen-Titanhydrid verwendet.

Es ist aber auch in vorteilhafter Weise möglich, zwei verschiedene Metallhydride, beispielsweise ein Titan-Eisen-Manganhydrid und ein Titan-Zirkonium-Chrom-Manganhydrid zu verwenden und die Druckänderung thermisch zu bewirken.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird der Wärmeaustausch mit Luft/Luft durchgeführt.

Der Wärmeaustausch kann aber auch durch Verrieselung von Wasser über eine Batterie von Röhren durchgeführt werden. Beim Umschalten wird dann die Wärmekapazität des Systems durch Verrieselung mit kaltem Frischwasser zur Vorwärmung

8
- 106 -

230665 4

9.10.1981

APF24J/230 665/4

59 265/18

von warmem Nutzwasser verwendet.

Der Wärmeaustausch zur Abführung der Nutzwärme und/oder zur Zuführung der Wärme der Umgebung oder der Abfallwärme kann weiterhin mit Wärmerohren (heat pipes) durchgeführt werden.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es zweckmäßig, zwei gleich große Systeme parallel zu schalten und phasenverschoben zur Abführung von Nutzwärme zu schalten.

Die Erfindung betrifft weiterhin eine Vorrichtung zur Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Sie besteht aus zwei etwa gleich großen Behältern, jeweils gefüllt mit etwa zur Hälfte Metallhydrid und dem hydridbildenden Metall bzw. der hydridbildenden Legierung, einem umschaltbaren Rohrleitungssystem mit einer Saug/Druckpumpe, wechselseitig umschaltbaren Wärmeaustauschern, für die Abführung der Nutzwärme und wechselseitig umschaltbaren Wärmeaustauschern für die Zuführung der Wärme der Umgebung oder der Abfallwärme.

Nach einer anderen Ausführungsform der Erfindung besteht die Vorrichtung aus zwei Behältern jeweils gefüllt mit etwa zur Hälfte Metallhydrid und dem hydridbildenden Metall zweier verschiedener Metallhydride, einem Verbindungsrohr, wechselseitig umschaltbaren Wärmeaustauschern, für die Abführung der Nutzwärme und wechselseitig umschaltbaren Wärmeaustauschern für die Zuführung der Wärme der Umgebung oder Abfallwärme bzw. der fossilen Wärme sowie Leitungen und umschaltbaren Absperrventilen.

230665 4

9.10.1981
APF24J/230 665/4
59 265/18

Nach einer weiteren Ausführungsform der Erfindung sind die umschaltbaren Wärmeaustauscher durch Wärmerohre (heat pipes) ersetzt. Wahlweise kann einer der Wärmeaustauscher nebst Leitung und Absperrventil durch eine intermittierende Direktbeheizung ersetzt sein.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert.

In der beiliegenden Zeichnung zeigen:

Fig. 1 schematisch die einfachste Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung;

Fig. 2 eine Ausführungsform, bei der zusätzlich nach der Umschaltung ein Wärmeaustausch möglich ist sowie gewünschtenfalls noch weitere Wärmeaustauscher vorgesehen sind, welche die Abführung von Nutzwärme geringer Temperatur beispielsweise zum Vorwärmen von Nutzwasser ermöglichen;

Fig. 3 eine bevorzugte Ausführungsform unter Verwendung von Wärmerohren sowohl für die Zuführung der Umweltwärme als auch zur Abführung der Nutzwärme, bei der aufgrund der Diodenwirkung keine Umschaltungen notwendig sind;

Fig. 4 eine weitere Ausführungsform unter Verwendung von Wärmerohren, bei der die Druckveränderung thermisch erfolgt.

- 10
108 -

230665 4

9.10.1981

APF24J/230 665/4

59 265/18

Die in der Fig. 1 dargestellte erfindungsgemäße Vorrichtung besteht aus zwei etwa gleichgroßen Behältern 1 und 2, die jeweils gefüllt sind und mit etwa zur Hälfte Metallhydrid und dem hydridbildenden Metall bzw. der hydridbildenden Legierung, einem umschaltbaren Rohrleitungssystem 3 für Wasserstoff mit einer Saug/Druckpumpe 4 und wechselseitig umschaltbaren Wärmeaustauschern 5; 6 für die Abführung der Nutzwärme sowie wechselseitig umschaltbaren Wärmeaustauschern 7; 8 für die Zuführung der Wärme der Umgebung oder der Abfallwärme.

In dem Ausführungsbeispiel der Fig. 2 ist zusätzlich nach dem Umschalten ein Wärmeaustausch zwischen den Behältern 1 und 2 über einen Wärmeaustauscher 9 möglich. Außerdem sind weitere Wärmeaustauscher 10 vorgesehen, welche die Abführung von Nutzwärme geringer Temperatur, beispielsweise zum Vorwärmen von Nutzwasser, ermöglichen.

In der bevorzugten Ausführungsform der Fig. 3 werden als Wärmeaustauscher 5; 6; 7; 8 Wärmerohre verwendet sowohl für die Zuführung der Umweltwärme als auch zur Abführung der Nutzwärme. Aufgrund der Diodenwirkung sind keine Umschaltungen notwendig.

In der Fig. 4 ist eine weitere Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung unter Verwendung von Wärmerohren dargestellt, bei der die Druckveränderung thermisch erfolgt. Vorgesehen sind zwei Absperrventile 11; 12, durch die die Abnahme von Nutzwärme bzw. die Zufuhr von fossiler Wärme intermittierend unterbrochen werden kann, sowie zwei bypass-Leitungen 13; 14 für die Abnahme von Nutzwärme bzw. die Zufuhr von fossiler Wärme, die gegebenenfalls durch

- 11
106 -

230665 4

9.10.1981
APF24J/230 665/4
59 265/18

weitere nicht eingezeichnete Absperrventile im Wechsel-
rhythmus mit den Absperrventilen 11; 12 geschaltet werden
können.

230665 4

9.10.1981
APF24J/230 665/4
59 265/18

Bei der erfindungsgemäßen Verwendung der Metallhydride sind jedoch eine Reihe anderer Probleme zu beachten. Beispielsweise führen bereits Spuren von Sauerstoff zu einer Inaktivierung der Metallhydride, so daß die reversible Hydridbildung schon durch geringe Mengen von Sauerstoff erheblich beeinträchtigt wird bzw. völlig zum Erliegen kommt. Es ist daher unbedingt erforderlich, das Gesamtsystem aus den beiden Behältern 1; 2, das umschaltbare Rohrleitungssystem 3 und die Saug/Druckpumpe 4 hermetisch von der Umwelt abzuschließen. Da die meisten Metallhydride bei erhöhten Temperaturen mit reinem Wasserstoff reaktiviert werden können, sollte dieser Teil der erfindungsgemäßen Vorrichtung leicht ausbaubar und transportierbar sein, um ihn im Falle einer Störung durch eintretenden Sauerstoff ersetzen und regenerieren zu können. Gegebenenfalls könnte man das Metallhydrid auch durch vorgeschaltete sauerstoffbindende Medien schützen. Hierzu zählen auf Trägermaterial, wie Silikagel, Chromtrioxid in Patronen.

Um den Wärmeaustausch an den Metallhydridbehältern rasch und verlustarm durchzuführen, sollte ein großflächiger Kontakt mit den beiden Austauschersystemen 5; 6; 7; 8 möglich sein. Zum anderen sollte die Masse der Ummantelung sowie der Wärmeaustauscher klein gehalten werden, da sonst die Wärmekapazität dieser Teile unnötig groß wird und beim Umschalten des Systems erhebliche Verzögerungen und Wärmeverluste auftreten würden. Vorzugsweise werden daher die Behälter 1 und 2 als Batterien von Rohren ausgebildet, welche mit dem Rohrleitungssystem 3 verbunden sind. Um einen raschen Eintritt und eine rasche Abführung des Wasserstoffs aus den Metallhydriden im Inneren der Rohre zu ermöglichen, kann es in gewissen Fällen sinnvoll sein, spinnenförmige Röhreneinsätze mit siebartig verschlossenen Löchern in die

230665 4

9.10.1981

APF24J/230 665/4

59 265/18

Metallhydridrohre einzuführen. Da die Metallhydride nach der üblichen Aktivierung durch Wasserstoff im allgemeinen als feinkörnige Pulver mit großer Oberfläche vorliegen, kann bei kleineren Röhren auch auf derartige Zusatzeinbauten verzichtet werden.

Der Wärmeaustausch an den Metallhydridbehältern 1 und 2 kann im einfachsten Fall mit Luft erfolgen. Im Fall einer Hausheizung würde dem System dabei direkt Warmluft entnommen werden, die unmittelbar zur Raumheizung eines Hauses dienen könnte. Gewünschtenfalls kann man diesen Warmluftstrom über ein Mischventil und einen Thermostaten so dosieren, daß die Raumtemperatur konstant bleibt.

Eine derartige Heizung würde die folgenden Zyklen aufweisen:

- a) Wasserstoff wird vom Behälter 1 zum Behälter 2 gepumpt. Aus dem Hydrid im Behälter 1 bildet sich wieder Metall, während sich im Behälter 2 Hydrid bildet. Die freiwerdende Wärme im Behälter 2 wird durch den Wärmeaustausch direkt als Nutzwärme abgeführt. Sobald sich praktisch alles Hydrid im Behälter 1 in Metall und das Metall im Behälter 2 zum Hydrid umgewandelt hat, wird keine weitere Wärme im Behälter 2 mehr frei, so daß das System jetzt umgeschaltet werden muß.
- b) Durch das Rückpumpen des Wasserstoffs vom Behälter 2 in den Behälter 1 kehrt sich die Reaktion der Hydridbildung um, so daß jetzt im Behälter 1 Wärme frei wird. Selbstverständlich wird kurz nach dem Umschalten zunächst keine Nutzwärme anfallen, da der Behälter 1 durch Wärme-

230665 4

9.10.1981
APF24J/230 665/4
59 265/18

austausch mit der Umgebung maximal die Umgebungstemperatur besitzen wird und erst durch Hydridbildung der Behälter 1 entsprechend erwärmt werden muß, bis die Temperatur auf die gewünschte Höhe angestiegen ist. Diese Umschaltphase wird um so länger sein, je größer die Wärmekapazität des Systems ist und je größer die Differenz zwischen der Temperatur der Nutzwärme und der Umgebungswärme ist. Erst wenn der Behälter 1 die Temperatur der Nutzwärme erreicht oder überstiegen hat, sollte die Nutzwärme entnommen werden. Um die im Umschaltzeitpunkt im Behälter 2 vorhandene Speicherwärme sinnvoll zu nutzen, sollte sie entweder dazu verwendet werden, Brauchwarmwasser zu bereiten oder den Behälter 1 durch Wärmeaustausch mit Behälter 2 bis zur Einstellung der Gleichgewichtstemperatur vorzuwärmen.

Da die meisten Heizungssysteme mit zirkulierendem Wasser arbeiten, kann man den Wärmeaustausch der Nutzwärme ohne weiteres auch direkt mit Wasser durchführen. Da jedoch die Behälter in der Phase der Wasserstoffabgabe auf Temperaturen unter 0 °C absinken, würde dies zum Gefrieren des Wassers führen. Sofern man also den Wärmeaustausch mit Wasser durchführen will, müßte dies durch Verrieselung von Wasser über die Rohrbatterien geschehen. Das entsprechend erwärmte Wasser müßte dann durch eine zusätzliche Pumpe wieder in den Kreislauf eingeführt werden. Während der Umschaltphase könnte wiederum Wärmeaustausch zwischen den Behältern 1 und 2 erfolgen oder aber Nutzwasser vorgewärmt werden. Der Wärmeaustausch mit der Umgebung wiederum müßte durch Luft oder ein Flüssigkeitssystem mit Frostschutzmittel geschehen. Beim Wärmeaustausch mit Luft muß stets damit gerechnet werden, daß es durch die Abkühlung der Luft zu Kondenswasser und

230665 4

9.10.1981
APF24J/230 665/4
59 265/18

Eisbildung kommt, was die Effizienz des Systems erheblich beeinträchtigt. Die latente Wärme des Schmelzens und Verdampfens von Wasser erhöht nämlich in unerwünschter Weise die Wärmekapazität des Systems, was in der Umschaltphase zu Zeit- und Energieverlusten führt. Diese Nachteile werden bei der Verwendung von Wasser und wässrigen Kühlmitteln mit Frostschutz vermieden, da für ist jedoch der apparative Aufwand entsprechend größer.

Eine bevorzugte Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendet daher für den Wärmeaustausch sogenannte Wärmerohre (heat pipes; vgl. P. Dunn und D. A. Reay, Heat Pipes, Pergamon Press, 1976). Es handelt sich um hermetisch abgeschlossene Metallrohre, welche teilweise mit einer leicht verdampfenden Flüssigkeit gefüllt sind. Die Wärmeübertragung erfolgt durch Verdampfen der Flüssigkeit am unteren Ende und Abgabe der Verdampfungswärme durch Rekondensation der Flüssigkeit am oberen Ende des Rohres. Diese Wärmerohre wirken als Dioden, da Wärme stets nur in einer Richtung übertragen werden kann, nämlich von unten nach oben. Reicht die Wärmemenge am unteren Ende nicht mehr zur Verdampfung der Flüssigkeit aus, kann auch kein Dampf mehr aufsteigen und oben kondensieren. Sobald also das obere Ende wärmer ist als das untere, findet kein Wärmetransport mehr statt. Diese Wärmerohre haben obendrein den Vorteil, daß die Wärmeleitfähigkeit um 3 Zehnerpotenzen höher liegt als die des Kupfers.

Bei Verwendung solcher Wärmerohre beim erfindungsgemäßen Verfahren entfällt somit auch die Umschaltung der Wärmeaustauschersysteme, da die Wärmerohre die Wärme stets nur in der einen gewünschten Richtung transportieren können. In einem solchen Fall muß nur noch die Richtung des Wasser-

230665 4

9.10.1981

APF24J/230 665/4

59 265/18

stoffstromes durch die Pumpe 4 umgekehrt werden. Dies kann durch entsprechende Ventile geschehen, oder aber durch Umkehr der Pumpendrehrichtung. Bei der Absorptionswärmepumpe erfolgt die Umkehr der Strömungsrichtung des Wasserstoffs durch einfaches An- und Abschalten der fossilen Heizquelle nach Maßgabe der Arbeitszyklenzeit.

Während also beim Wärmeaustausch mit Luft, Wasser, frostschutzhaltigem Wasser oder anderen Flüssigkeiten bei jeder Phasenumkehr auch die entsprechenden Wärmeaustauscher umgeschaltet werden müssen, was einen erheblichen apparativen Aufwand und entsprechende Steuerungsvorrichtungen zur Voraussetzung hat, kann hierauf bei Verwendung von Wärmerohren verzichtet werden. Die Umkehr der Pumprichtung des Wasserstoffes kann bei dieser bevorzugten Ausführungsform der Erfindung durch Thermostaten oder aber sogar durch eine einfache Zeitschaltuhr erfolgen. Die gewonnene Nutzwärme kann durch die Diodenwirkung der Wärmerohre stets nur in der gewünschten Richtung fließen, so daß es nie zu einer phasenverkehrten Schaltung kommen kann. Selbstverständlich kann aber auch bei Verwendung von Wärmerohren nicht vermieden werden, daß nach dem Umschalten zunächst eine gewisse Zeit lang keine Nutzwärme entnommen werden kann, da zunächst der abgekühlte Behälter durch Hydridbildung und ggf. Wärmeaustausch auf die Temperatur der zu entnehmenden Nutzenergie gebracht werden muß.

Bei einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird die Druckveränderung thermisch bewirkt. Hierdurch entfällt zwar die Saug/Druckpumpe, dafür ist es notwendig, zwei verschiedene Metallhydride zu verwenden. Die beiden Metallhydride müssen sich durch unterschiedliche Wasserstoffabsorptions-

230665 4

9.10.1981

APF24J/230 665/4

59 265/18

bzw. Desorptionsenergie unterscheiden und somit bei verschiedenen Temperaturen den Wasserstoff aufnehmen bzw. wieder abgeben. Das Metallhydrid mit der niedrigeren Wasserstoffdesorptionsenergie ist in der Lage, Wärme der Umgebung oder Abfallwärme zu verwerten, während das zweite Metallhydrid mit höherer Wasserstoffdesorptionsenergie mit Wärme gespeist werden muß, wie sie beispielsweise aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe gewonnen werden kann.

Eine typische Kombination von zwei verschiedenen Metallhydriden stellt ein Titan-Eisen-Manganhydrid und ein Titan-Zirkon-Chrom-Manganhydrid dar. Die chemische Zusammensetzung dieser Hydride lautet $\text{TiFe}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{H}_2$ sowie $\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{CrMnH}_3$.

Die Absorptions- bzw. Desorptionstemperaturen dieser beiden Metallhydride betragen $+ 65^\circ\text{C}$ und $+ 121^\circ\text{C}$ bzw. $- 6^\circ\text{C}$ und $+ 50^\circ\text{C}$. Hieraus läßt sich eine theoretische Systemleistungszahl von 1,6 errechnen.

Eine Vorrichtung zur Durchführung dieser Verfahrensvariante besteht ebenfalls aus zwei Behältern 1; 2, die jeweils gefüllt sind mit etwa zur Hälfte Metallhydrid und dem hydridbildenden Metall der zwei verschiedenen Metallhydride, einem Verbindungsrohr 3, wechselseitig umschaltbaren Wärmeaustauschern 5; 6, für die Abführung der Nutzwärme und wechselseitig umschaltbaren Wärmeaustauschern 7; 8 für die Zuführung der Wärme der Umgebung oder Abfallwärme bzw. der fossilen Wärme sowie Leitung 13; 14 und umschaltbaren Absperrventilen 11; 12.

Besonders vorteilhaft ist auch hierfür die Verwendung von Wärmerohren. Während das Wärmerohr 7 nach wie vor mit Wärme der Umgebung oder Abfallwärme gespeist wird, wird das Wärme-

230665 4

9.10.1981
APF24J/230.665/4
59 265/18

rohr 8 intermittierend mit Wärme gespeist, die durch Verbrennung fossiler Brennstoffe entstanden ist. Die zusätzliche Leitung 13, 14 und umschaltbare Absperrventile 11, 12 sind notwendig, um eine direkte Weiterleitung der fossil erzeugten Wärme an den Nutzwärmestrom zu unterbinden. Diese würde dadurch verhindert, daß während der Periode der Wasserstoffdesorption der Wärmeaustauscher des Wärmerohres 6 durch bypass-Führung des Nutzwärmestromes außer Betrieb gesetzt wird. Dies erfolgt durch entsprechende Betätigung des Absperrventils 11.

Während der Außerbetriebsetzung des Wärmerohres 6 kommt es zu einem Wärmestau in dem Anteil des Nutzwärme führenden Stromes, der im Wärmeaustauscher festgehalten wird. Dies hat die erwünschte Folge, daß sich das Wärme transportierende Medium im Wärmerohr überhitzt und fast völlig in schlecht wärmeleitenden Dampf ohne Kondensationsmöglichkeit übergeht. Hierdurch wird der Wärmetransport zum Wärmetauscher am Kopf des Wärmerohres stark reduziert. Prinzipiell wäre es möglich, auch in die bypass-Leitung ein zweites Absperrventil einzubauen, welches im Gegentakt die bypass-Leitung öffnet oder schließt. Eine solche Anordnung erfordert jedoch weiteren Steuerungsaufwand.

Ebenso ist es notwendig, in die Zuleitung für fossil erzeugte Wärme zum Wärmerohr 8 eine bypass-Leitung 14 und ein Absperrventil 12 einzubauen. Sofern man jedoch darauf verzichtet, die durch Verbrennung fossiler Brennstoffe erzeugte Wärme durch ein flüssiges Medium heranzutragen, kann hierauf auch ganz verzichtet werden, sofern man eine intermittierende Direktbeheizung einsetzt. Dies ist in der Praxis besonders einfach durch einen entsprechend geschalteten

230665 4

9.10.1981
APF24J/230 665/4
59 265/18

Öl- oder Gasbrenner zu erreichen. In diesem Fall würde man für eine Einheit mit drei Wärmerohren, nämlich 5, 6 und 7 auskommen.

Sofern es der jeweilige Verwendungszweck der Nutzwärme erforderlich macht, diese kontinuierlich entnehmen zu können, ist es erforderlich, entweder die Nutzwärme teilweise in einem Wärmespeicher, beispielsweise Glaubersalzwärmespeicher, zu überführen, oder aber zwei erfindungsgemäße Vorrichtungen parallel einzusetzen und aus ihnen die Nutzwärme phasenverschoben zu entnehmen. Der Zyklus eines derartigen Doppelsystems würde dann beispielsweise nach dem Rhythmus verlaufen 1, 1', 2, 2', 1 etc. Für die normale Beheizung eines Hauses ist es jedoch ohne weiteres akzeptabel, daß jeweils nach der Umschaltung für gewisse Zeit keine Nutzwärme entnommen werden kann, insbesondere wenn diese Phasen ohne Zurverfügungstellung von Nutzwärme relativ kurz sind.

Die Dimensionierung der erfindungsgemäßen Vorrichtung und die Länge der jeweiligen Phasen hängt in erheblichem Maße von den Mengen der benötigten Nutzwärme, dem Anfall der Umweltwärme oder Abfallwärme und den Investitionskosten ab. So wäre es bei Verwendung der Umgebungsluft sicherlich sinnvoll, nur jeweils einen Zyklus pro Tag ablaufen zu lassen, da dann die stets etwas wärmere Tagesluft ausgenutzt würde. Hierbei würden aber die Investitionskosten der Anlage und der benötigten Metallhydridmengen erheblich höher liegen. Erfindungsgemäß ist es möglich und außerordentlich vorteilhaft, die Zyklen wesentlich kürzer zu gestalten, beispielsweise in 30 Min. bis 3 Std., und dadurch die Größe und Investitionssumme der Anlage erheblich zu senken. Theoretisch ist es durchaus möglich, die Zyklen noch mehr zu verkürzen,

230665 4

9.10.1981

APF24J/230 665/4

59 265/18

z. B. auf 10 Minuten, jedoch würde dadurch der Investitionsaufwand proportional nicht mehr so stark absinken. Außerdem würde sich bei noch kürzeren Zyklen bereits die Kinetik der Hydridbildung störend bemerkbar machen.

Die Dimensionierung ergibt sich aus folgender Überschlagsrechnung: Bei einem maximalen Wärmebedarf pro Heiztag in einem Einfamilienhaus von 100 kWatt müßte ein Reaktionsbehälter mindestens 3000 kg Metall bzw. Metallhydrid enthalten. Bei Verkürzung der einzelnen Phasen auf eine Std. sinkt der Hydridbedarf bereits auf 125 kg pro Behälter. Bei dem bereits genannten Preis von etwa 10 DM pro kg sinkt somit die Investitionssumme unter den herkömmlicher Wärmepumpen, wobei die höhere Effizienz und die problemlosere Verwendung der Umweltwärme einen nahezu universellen Einsatz zumindest in den Breitengraden ermöglichen, bei denen die Außentemperaturen nur selten unter -10°C absinken.

Besonders vorteilhaft lassen sich das erfindungsgemäße Verfahren und die erfindungsgemäße Vorrichtung dort einsetzen, wo größere Mengen Abfallwärme auf relativ niedrigem Temperaturniveau zur Verfügung stehen, beispielsweise Kühlwasser oder Kondensate aus Elektrizitätswerken, Stahlwerken, Kokereien, chemischen Betrieben etc. Diese Wärmemengen lassen sich relativ einfach und verlustarm über längere Entfernungen transportieren und können an den jeweiligen Verbraucherstellen erfindungsgemäß in Nutzwärme höherer Temperatur umgewandelt werden. Nur so ist beispielsweise denkbar, Fernwärmeleitungen bei relativ niedrigen Temperaturen zu betreiben und nur jeweils in den Haushalten oder an den Verbraucherstellen Wärme der gewünschten höheren Temperatur zu entnehmen. Die erfindungsgemäße Vorrichtung

230665 4

9.10.1981

APF24J/230 665/4

59 265/18

wird somit wie ein Wärmetransformator eingesetzt. Im Gegensatz zur elektrischen Energie, die sich über weitere Entfernungen nur dann verlustarm transportieren läßt, wenn die Spannung hoch ist, läßt sich Wärme in einem Leitungssystem dann verlustarm transportieren, wenn die Temperaturdifferenzen zur Umgebung gering sind.

Aus den Darlegungen geht ohne Zwang zu weiterer Differenzierung hervor, daß die erfindungsgemäßen Wärmepumpenvarianten auch zur Kälteerzeugung genutzt werden können. Speziell die Absorptionswärmepumpe würde sich zur solaren Kühlung eignen, da das obere Temperaturniveau für die Prozeßführung bei Wahl entsprechender Metallhydride bereits im Bereich des Leitungsvermögens nicht konzentrierender Solarkollektoren liegt.

230665 4

9.10.1981

APF24J/230 665/4

59 265/18

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur energiesparenden Gewinnung von Nutzwärme aus der Umgebung oder aus Abfallwärme unter Verwendung einer reversiblen chemischen Reaktion, gekennzeichnet dadurch, daß man zwei miteinander durch Leitungen verbundene Behälter, welche etwa zu gleichen Teilen mit einem Metallhydrid und dem hydridbildenden Metall bzw. der hydridbildenden Legierung gefüllt sind, durch Druckveränderung abwechselnd nacheinander mit Wasserstoff be- und entlädt und dabei die frei werdende Wärme der Kompression und der Hydridbildung durch Wärmeaustausch als Nutzwärme abführt und verbrauchte Wärme der Entspannung und der Wasserstoffabgabe des Hydrids durch Wärmeaustausch mit der Umgebung oder mit Abfallwärme ersetzt.
2. Verfahren gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man als Metallhydrid ein Niedertemperaturhydrid verwendet und die Druckveränderung mechanisch bewirkt.
3. Verfahren gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man als Metallhydrid Eisen-Titanhydrid verwendet.
4. Verfahren gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man zwei verschiedene Metallhydride verwendet und die Druckveränderung thermisch bewirkt.
5. Verfahren gemäß Punkt 4, gekennzeichnet dadurch, daß man als Metallhydride ein Titan-Eisen-Manganhydrid und ein Titan-Zirkonium-Chrom-Manganhydrid verwendet.
6. Verfahren gemäß den Punkten 1 bis 5, gekennzeichnet dadurch, daß man den Wärmeaustausch mit Luft/Luft durch-

230665 4

9.10.1981

APF24J/230 665/4

59 265/18

führt.

7. Verfahren gemäß den Punkten 1 bis 6, gekennzeichnet dadurch, daß man den Wärmeaustausch durch Verrieselung von Wasser über eine Batterie von Röhren durchführt und beim Umschalten die Wärmekapazität des Systems durch Verrieselung mit kaltem Frischwasser zur Vorwärmung von warmem Nutzwasser verwendet.
8. Verfahren gemäß den Punkten 1 bis 7, gekennzeichnet dadurch, daß man den Wärmeaustausch zur Abführung der Nutzwärme und/oder den Wärmeaustausch zur Zuführung der Wärme der Umgebung oder der Abfallwärme mit Wärmerohren (heat pipes) durchführt.
9. Verfahren gemäß den Punkten 1 bis 8, gekennzeichnet dadurch, daß man zwei gleich große Systeme parallel schaltet und phasenverschoben zur Abführung von Nutzwärme schaltet.
10. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens gemäß den Punkten 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß sie besteht aus zwei etwa gleich großen Behältern 1; 2, jeweils gefüllt mit etwa zur Hälfte Metallhydrid und dem hydraulikbildenden Metall bzw. der hydrikbildenden Legierung, einem umschaltbaren Rohrleitungssystem 3 mit einer Saug-/Druckpumpe 4, wechselseitig umschaltbaren Wärmeaustauschern 5; 6, für die Abführung der Nutzwärme und wechselseitig umschaltbaren Wärmeaustauschern 7; 8 für die Zuführung der Wärme der Umgebung oder der Abfallwärme.
11. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens gemäß den Punkten 4 und 5, gekennzeichnet dadurch, daß sie besteht

- ²⁴/₂₃ -

230665 4

9.10.1981

APF24J/230 665/4

59 265/18

aus zwei Behältern 1; 2, jeweils gefüllt mit etwa zur Hälfte Metallhydrid und dem hydridbildenden Metall zweier verschiedener Metallhydride, einem Verbindungsrohr 3, wechselseitig umschaltbaren Wärmeaustauschern 5; 6, für die Abführung der Nutzwärme und wechselseitig umschaltbaren Wärmeaustauschern 7; 8 für die Zuführung der Wärme der Umgebung oder Abfallwärme bzw. der fossilen Wärme sowie Leitungen 13; 14 und umschaltbaren Absperrventilen 11; 12.

12. Vorrichtung gemäß den Punkten 10 oder 11, gekennzeichnet dadurch, daß die umschaltbaren Wärmeaustauscher 5; 6 und/oder die umschaltbaren Wärmeaustauscher 7; 8 durch Wärmerohre (heat pipes) ersetzt sind.
13. Vorrichtung gemäß Punkt 11, gekennzeichnet dadurch, daß die umschaltbaren Wärmeaustauscher 5; 6; 7 durch Wärmerohre ersetzt sind und der Wärmeaustauscher 8 nebst Leitung 14 und Absperrventil 12 durch eine intermittierende Direktbeheizung ersetzt ist.
14. Vorrichtung gemäß Punkt 10 bis 13, gekennzeichnet dadurch, daß zwei nahezu gleich große Systeme nebeneinander phasenverschoben zur Abführung der Nutzwärme geschaltet sind.

Hierzu 3 Blatt Zeichnungen

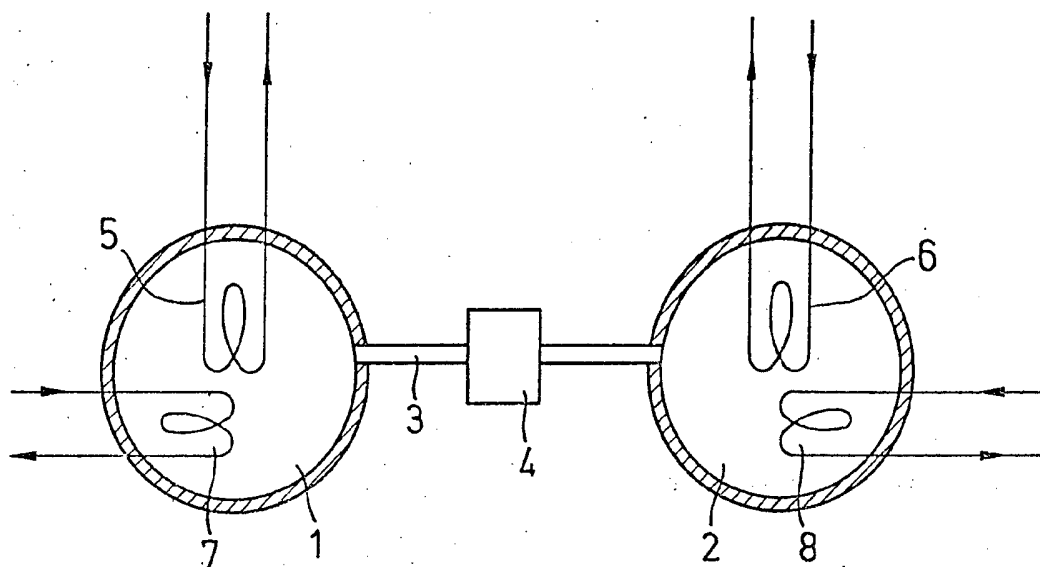


FIG. 1

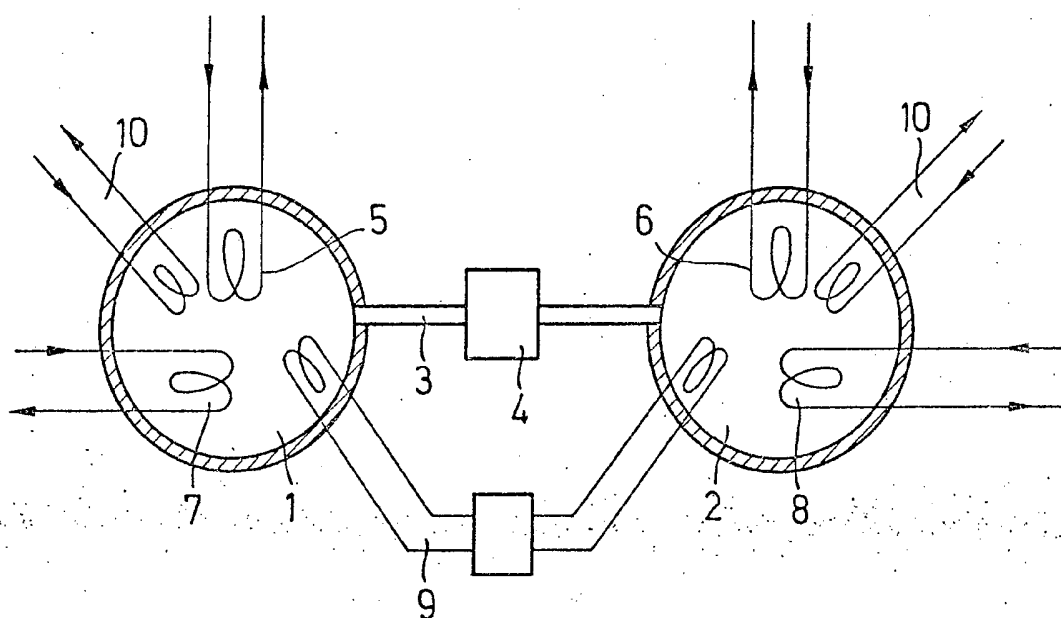


FIG. 2

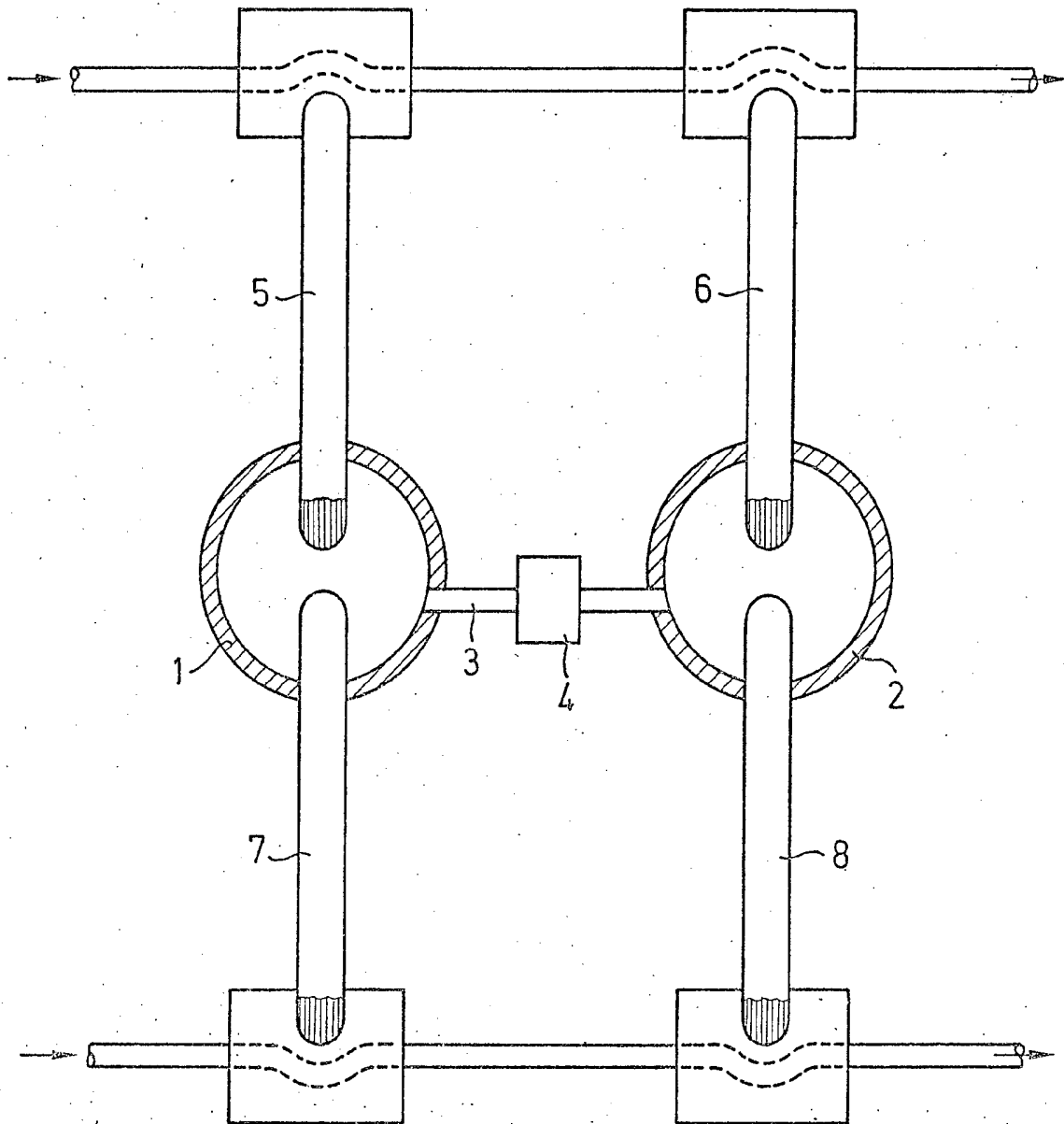


FIG. 3

