

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 4389/81

(51) Int.Cl.⁵ : A23L 3/36

(22) Anmeldetag: 13.10.1981

(42) Beginn der Patentdauer: 15.10.1990

(45) Ausgabetag: 25. 4.1991

(30) Priorität:

16.10.1980 SU 2988052 beansprucht.
5.11.1980 SU 3007911 beansprucht.

(56) Entgegenhaltungen:

DD-PS 100969

(73) Patentinhaber:

VSESOJUZYNY NAUCHNO-ISSLEDOVATELSKY EXPERIMENTALNO-
KONSTRUKTORSKY INSTITUT ELEKTROBYTOVYKH MASHIN I
PRIBOROV
KIEV (SU).

(72) Erfinder:

NIKOLSKY VLADIMIR ALEXANDROVICH
KIEV (SU).
YAGODIN VALERY MIKHAILOVICH
KIEV (SU).
VAZHNOV EVGENY NIKOLAEVICH
MOSKAU (SU).
BONDAR EFIM SEMENOVICH
KIEV (SU).
NAUMENKO IGOR PETROVICH
KIEV (SU).
VOZNY VALERY FEDOROVICH
KIEV (SU).
ORLOV VLADIMIR NIKOLAEVICH
KIEV (SU).
TIKHONOV VLADIMIR IVANOVICH
KIEV (SU).

(54) VERFAHREN ZUM GEFRIEREN UND AUFBEWAHREN VON PRODUKTEN UND KÄLTEMITTEL FÜR SEINE DURCHFÜHRUNG

(57) Das Verfahren besteht darin, daß man die vollständige Verflüssigung des Kältemittels vor seiner Abkühlung dadurch vornimmt, daß man in den bei Betriebsdruck verflüssigten Komponenten des Gemisches diejenigen Komponenten, die bei Betriebsdruck in Dampfphase vorliegen, auflöst.

Das Kältemittel enthält Difluordichlormethan in einem Anteil von 10 bis 50 Vol.%, eine Komponente vom Normalsiedepunkt zwischen -55°C und -85°C in einem Anteil von 10 bis 50 Vol.%, eine Komponente vom Normalsiedepunkt zwischen -30°C und -55°C in einem Anteil von 10 bis 50 Vol.% und eine Komponente vom Normalsiedepunkt zwischen $+16^{\circ}\text{C}$ und -35°C in einem Anteil von 10 bis 65 Vol.%. Die Erfindung kann in der Nahrungsmittelindustrie, im Haushalt und in der Medizin angewendet werden.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf die Kältetechnik, insbesondere auf ein Verfahren zum Gefrieren und Aufbewahren von Produkten und ein Kältemittel für seine Durchführung.

Die Erfindung kann in der Nahrungsmittelindustrie, im Haushalt und der Medizin zum Kühlen und Gefrieren sowie zur kurzzeitigen Aufbewahrung und Dauerlagerung beliebiger Produkte, insbesondere Lebensmitteln und biologischen Produkten, und in anderen Teilgebieten der Technik, wo es darauf ankommt, Kälte auf einem Niveau von -24°C und tiefer bei minimalem Aufwand an Elektroenergie zu erzeugen und aufrechtzuerhalten, angewandt werden.

Es ist bereits ein Verfahren zum Gefrieren und Aufbewahren von Produkten in Haushaltskompressionskühlern bekannt, welches darin besteht, daß man die Produkte in eine oder mehrere Kammern des Kühlers einbringt. In diesen Kammern werden folgende Temperaturbedingungen erzeugt: in der Kammer zum Gefrieren und zur Dauerlagerung darf die Temperatur beim Gefrieren -24°C und bei der Dauerlagerung -18°C nicht übersteigen; in der Kammer zur kurzzeitigen Aufbewahrung wird eine Temperatur von 0 bis 5°C aufrechterhalten. Die kurzzeitige Aufbewahrung dauert 2 bis 7 Tage, die Dauerlagerung in Abhängigkeit vom Produkt bis zu 10 Monaten.

Solche Temperaturbedingungen werden durch die Anwendung bekannter Kühlverfahren erzeugt.

Eines der energetisch besonders vorteilhaften Verfahren ist ein Verfahren zur Erzeugung von Kälte mit Hilfe eines Dampfkomppressionsaggregates, in dem das Kältemittel in einem geschlossenen Kreislauf zirkuliert. In dem Verdampfer siedet (verdampft) das Kältemittel bei erniedrigtem Druck P_0 und niedriger Temperatur. Die zum Sieden benötigte Wärme wird den abzukühlenden Gegenständen entzogen, wodurch ihre Temperatur sinkt. Der gebildete Dampf wird durch den Verdichter abgesaugt, in diesem auf einen Verflüssigungsdruck P_1 verdichtet und dem Kondensator zugeführt, wo er mit Wasser oder Luft abgekühlt wird. Da dem Dampf Wärme entzogen wird, kondensiert dieser. Das erhaltene flüssige Kältemittel wird durch das Drosselorgan geleitet, in dem seine Temperatur und sein Druck sinken und in den Verdampfer zur nochmaligen Verdampfung zurückgeleitet, wodurch der Arbeitszyklus des Kälteaggregates geschlossen wird.

Es ist allgemein bekannt, daß es zur Steigerung der Wirtschaftlichkeit des Betriebs des Kompressionskälteaggregates notwendig ist, seine spezifische Kälteleistung zu erhöhen, indem man beispielsweise die spezifische Volumenkälteleistung des Kälteaggregates erhöht oder den Fördergrad des Verdichters steigert. Bekannt ist auch, daß die Höhe des Fördergrades des Verdichters dem Förderdruck umgekehrt und dem Saugdruck direkt proportional ist.

Zum Erreichen der das Gefrieren der Produkte bewirkenden Temperaturen, d. h. -24°C und tiefer, verwendet man in den Dampfkomppressionskälteaggregaten Aggregate, die große P_1/P_0 -Verhältnisse und folglich einen niedrigen Fördergrad und eine niedrige spezifische Kälteleistung aufweisen.

Es sind auch Verfahren zur Erzeugung von Kälte mit Hilfe von zwei- und mehrstufigen Kälteaggregaten bekannt, welche darin bestehen, daß das Kältemittel vom Siededruck auf den Verflüssigungsdruck nicht sofort, sondern stufenweise, d. h. in zwei oder mehreren Stufen unter Zwischenkühlung der zum Teil verdichteten Dämpfe, gebracht wird.

Das Verhältnis des Förderdruckes zum Saugdruck des Kältemittels in jeder Stufe ist geringer als das Verhältnis seines Verflüssigungsdruckes zum Siededruck, zwischen denen der Zyklus des Stufenaggregates zustandekommt.

In den zwei oder mehrstufigen Kompressionskälteaggregaten, mit deren Hilfe die bekannten Verfahren zur Erzeugung von Kälte durchgeführt werden, wird ein geschlossener Kühlmittelkreislauf erzielt, wobei man als Kühlmittel Ammoniak und fluorhaltige gesättigte Kohlenwasserstoffe, hauptsächlich Methan- und Äthanderivate, verwendet.

Die bekannten Verfahren ermöglichen die Erzeugung von Kälte von -24°C und tiefer. Außerdem ermöglichen sie die Erzeugung von Temperaturen im Bereich von 0°C bis $+5^{\circ}\text{C}$, die zur Lagerung von gekühlten Produkten erforderlich sind.

Jedoch sind die bekannten Verfahren infolge der aufeinanderfolgenden Verdichtung des Kältemittels in mehreren Stufen unter Zwischenkühlung der zum Teil verdichteten Dämpfe kompliziert.

Zur Realisierung der bekannten Verfahren zur Erzeugung von Kälte werden komplizierte Aggregate benötigt, die aus mehreren Verdichtern, Drosseln, Kühlern, Verdampfern und anderen Baugruppen bestehen. Hinzu kommt, daß die Verwendung mehrerer Verdichter den Energieverbrauch erhöht und die Zuverlässigkeit verringert.

Bekannt ist auch ein Verfahren zur Erzeugung von Kälte im Bereich von 0 bis $+5^{\circ}\text{C}$ und -18°C und tiefer mit Hilfe gesonderter Kälteaggregate für jeden Temperaturbereich. Jedes Aggregat arbeitet dabei nach dem bekannten Dampfkomppressionszyklus unter Verwendung insbesondere von Difluordichlormethan als Kältemittel.

Jedoch besitzt dieses bekannte Verfahren zur Erzeugung von Kälte eine niedrige spezifische Kälteleistung auf dem Tieftemperaturniveau und einen erhöhten Energieverbrauch. Dies ist darauf zurückzuführen, daß zur Erzeugung von tiefen Temperaturen (-18°C und tiefer) eine große Differenz zwischen dem Siedepunkt und dem Kondensationspunkt und folglich ein großer Wert des Verhältnisses des Verflüssigungsdruckes P_1 zum Siededruck P_0 erforderlich ist. Mit zunehmendem Verhältnis dieser Drücke nimmt der Förder- und der Wirkungsgrad des Verdichters ab, was die spezifische Kälteleistung des Kälteaggregates senkt und den

Energieverbrauch erhöht.

Bekannt sind auch Verfahren zur Erzeugung von Kälte auf einem Niveau, das Abkühlung, Gefrieren und Lagerung der Produkte bei geringem Energieaufwand gewährleistet, wobei jedoch der konventionelle Zyklus des Kompressionskälteaggregates durch zusätzliche Operationen an dem Kältemittel kompliziert wird, und zwar

- 5 - Akkumulieren des flüssigen Kältemittels und dessen teilweise Verdampfung vor der Drosselung und
- Zirkulation des flüssigen Kältemittels in zwei Leitungen, deren jede einen Verdampfer zum Verdampfen des Kältemittels auf einem Temperaturniveau von +5 °C bis 0 °C bzw. -18 °C und niedriger aufweist.

Obwohl diese Verfahren den Energieaufwand unbedeutend verringern, sind für ihre Realisierung Kälteaggregate mit komplizierten Schemata und geringerer Zuverlässigkeit erforderlich.

- 10 Gleichzeitig kann ein optimaler Wärmeaustauschprozeß durch Verwendung eines Gemisches von Komponenten als Kältemittel gewährleistet werden, wodurch es möglich ist, den Wirkungsgrad des Verdichtungsprozesses zu erhöhen und die spezifische Kälteleistung des Kälteaggregates zu steigern.

- Bekanntlich kann eine hohe spezifische Kälteleistung mit Gemischen solcher Kältemittel erzielt werden, die jeweils unterschiedliche Siedepunkte aufweisen. Die Besonderheit der Mehrkomponentenkältemittel ist es, daß aus dem verdichteten Gemisch in der ersten Kondensationsstufe die höher siedende Komponente und in der zweiten die niedriger siedende Komponente kondensiert. Die kondensierten Komponenten dehnen sich aus und siedeln auf verschiedenen Temperaturniveaus, indem die erforderlichen Temperaturen der Abkühlung und des Gefrierens erzeugt werden.

- 20 Die Verwendung von binären oder Mehrkomponentenkältemitteln als Kältemittel gestattet es, verschiedene Siedepunkte in den Verdampfern ohne jegliche zusätzliche Vorrichtungen zu erhalten.

- Die nächstvergleichbare bekannte Lösung einer der vorgeschlagenen Erfindung ähnlichen Aufgabe ist ein Verfahren zur Erzeugung von Kälte mit Hilfe eines nach dem geschlossenen Zyklus arbeitenden einstufigen Kompressionskälteaggregates, nach dem man das Kältemittel in Form eines Gemisches von auf verschiedenen Temperaturniveaus siedenden Komponenten in einem Verdichter auf einen Druck von 20 bar verdichtet, durch die Kondensation der höher siedenden Komponente zum Teil verflüssigt, das Gemisch durch Abkühlung des Direktstromes mit dem Rückstrom in einem Regenerativwärmeaustauscher vollständig verflüssigt, die im flüssigen Zustand nicht mischbaren Komponenten in der Homogenisierungszone zur Erzielung eines homogenen Gemisches vermischt, das erhaltene homogene Gemisch auf einen Druck von 3 bar drosselt, dieses durch Verdampfung der niedriger siedenden Komponente in der Zone des Verdampfers zum Teil verdampft und das Gemisch durch Verdampfung der höher siedenden Komponente in der Zone des Regenerativwärmeaustauschers vollständig verdampft.

- Als niedriger siedende Komponente verwendet man CO₂, dessen Normalsiedepunkt -79,8 °C beträgt, und als höher siedende Komponente beispielsweise Difluordichlormethan, dessen Normalsiedepunkt -29,8 °C beträgt.

- 35 Dieses Verfahren gestattet es, eine zur Abkühlung, Einfrierung und Lagerung von Produkten erforderliche Temperatur zu erzeugen, weist jedoch eine niedrige spezifische Kälteleistung und einen bedeutenden Energieverbrauch auf.

- Bekannt sind Kältemittel für ein nach dem geschlossenen Zyklus arbeitendes Dampfkompressionskälteaggregat, welche ein Gemisch von Gaskomponenten, darunter Äthan und Propan, enthalten.

- 40 Diese Kältemittel weisen eine ungenügend hohe spezifische Volumenkälteleistung auf und bewirken eine geringe Wirtschaftlichkeit beim Betrieb des Kälteaggregates im Bereich des Kompressionsdruckes von 8 bis 14 bar.

- Bekannt sind auch Kältemittel für ein nach dem geschlossenen Zyklus arbeitendes Kompressionskälteaggregat, die Difluordichlormethan und ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen, und zwar Äthan in einem Anteil von 20 bis 40 Vol.%, Propan in einem Anteil von 10 bis 30 Vol.%, Isobutan in einem Anteil von 10 bis 30 Vol.% und n-Butan in einem Anteil von 10 bis 30 Vol.% enthalten.

- Solche Kältemittel sind jedoch explosions- und feuergefährlich, was ihre Verwendung in Haushaltskühlschränken unmöglich macht, an die hohe Anforderungen hinsichtlich der Explosions- und Feuergefährlichkeit gestellt werden.

- 50 Außerdem ist die Verwendung solcher Kältemittel mit ernsthaften Schwierigkeiten bei der Serienfertigung von Kühlschränken verbunden.

- Weiterhin ist es aus der DD-PS 100 969 bekannt, binäre nicht-azeotrope Kältemittelgemische für Tiefkühlmöbel mit besonderer Gefrierzone einzusetzen. Diese unterscheiden sich von den erfindungsgemäß eingesetzten Kältemitteln zunächst dahingehend, als erfindungsgemäß Mehrkomponentenmischungen eingesetzt werden. Erfindungsgemäß wird weiterhin die Verflüssigung des gasförmigen Bestandteiles durch Lösen desselben in einem anderen verflüssigten Bestandteil vorgenommen, nicht aber durch Kondensieren, wie dies beim Gegenstand der oberwähnten PS der Fall ist. Dadurch wird eine wesentliche Erhöhung des Wirkungsgrades und damit eine Steigerung der spezifischen Kälteleistung erzielt, so daß auch das letztgenannte bekannte Verfahren einen wesentlich höheren Energieverbrauch bedingt als das im folgenden definierte erfindungsgemäße Verfahren.

- 60 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Gefrieren und Aufbewahren von Produkten und ein Kältemittel für seine Durchführung zu entwickeln, die eine Erhöhung der spezifischen Kälteleistung bei der Erzeugung erforderlicher Temperaturbedingungen sowohl bei der Abkühlung und beim Gefrieren als auch bei der

Lagerung der Produkte gewährleisten.

Das erfindungsgemäße Verfahren zum Gefrieren und Aufbewahren von Produkten in Haushaltskompressionskühlschränken, die mittels eines Kältemittels betrieben werden, das ein Gemisch von bei verschiedenen Temperaturen siedenden Komponenten darstellt, und in denen das Kältemittel folgenden aufeinanderfolgenden Schritten unterworfen wird: Verdichten auf den Betriebsdruck, teilweise Verflüssigung bis zur Bildung eines Dampf-Flüssigkeits-Gemisches, vollständige Verflüssigung, Abkühlung, Drosselung und teilweise und vollständige Verdampfung des Kältemittels ist dadurch gekennzeichnet, daß man die vollständige Verflüssigung des Kältemittels vor seiner Abkühlung dadurch vornimmt, daß man in den bei Betriebsdruck verflüssigten Komponenten des Gemisches diejenigen Komponenten, die bei Betriebsdruck in Dampfphase vorliegen, auflöst, wobei das Kältemittel bei einem Druck von 10 bis 14 bar verflüssigt und nach der Drosselung bis auf einen Druck von 0,5 bis 3 bar verdampft wird.

Es ist zweckmäßig, in den Haushaltskompressionskühlschränken, die mindestens zwei Kältekammern aufweisen, zur Erzeugung solcher Temperaturen, die das Gefrieren und die Dauerlagerung der Produkte in einer der Kältekammern gewährleisten, das Kältemittel teilweise zu verdampfen, und zur Erzeugung solcher Temperaturen, die eine kurzzeitige Aufbewahrung der Produkte gewährleisten, das Kältemittel restlos zu verdampfen und dabei das Kältemittel zweckmäßig auf einen Druck von 0,5 bis 3 bar zu drosseln.

Es kann ein Kältemittel auf Basis von Difluordichlormethan verwendet werden, welches auch mindestens eine Komponente vom Normalsiedepunkt zwischen -55°C und -85°C in einem Anteil von 10 bis 50 Vol.%, beispielsweise CO_2 oder Trifluormonochlormethan oder Trifluormonobrommethan, eine Komponente vom Normalsiedepunkt zwischen -30°C und -55°C in einem Anteil von 10 bis 50 Vol.%, beispielsweise Difluormonochlormethan und Propan, und mindestens eine Komponente vom Normalsiedepunkt zwischen $+16^{\circ}\text{C}$ und -30°C in einem Anteil von 10 bis 65 Vol.%, beispielsweise Difluormonochloräthan, Difluormonochlorbrommethan und Oktafluorcyclobutan, enthält, wobei das Difluordichlormethan in einem Anteil von 10 bis 50 Vol.% eingesetzt wird.

Das Kältemittel kann die Komponenten in folgenden Verhältnissen enthalten (Vol.%):

	Trifluormonochlormethan	10 bis 50
	Difluormonochlormethan	10 bis 15
	Oktafluorcyclobutan	20 bis 65
30	Difluordichlormethan	10 bis 50
	oder	
	Difluordichlormethan	10 bis 15
	Trifluormonobrommethan	10 bis 50
	Oktafluorcyclobutan	20 bis 65
35	Difluormonochlormethan	10 bis 50
	oder	
	Difluordichlormethan	10 bis 15
	Trifluormonochlormethan	10 bis 50
	Difluormonochloräthan	20 bis 65
40	Difluormonochlormethan	10 bis 50
	oder	
	Difluordichlormethan	10 bis 15
	Trifluormonochlormethan	10 bis 50
	Difluormonochlorbrommethan	10 bis 65
45	Difluormonochlormethan	10 bis 50
	oder	
	Difluordichlormethan	10 bis 20
	Trifluormonochlormethan	5 bis 25
	Oktafluorcyclobutan	20 bis 60
50	Trifluormonobrommethan	5 bis 25
	Difluormonochlormethan	10 bis 50
	oder	
	CO_2	10 bis 45
	Difluordichlormethan	10 bis 35
55	Difluormonochlormethan	10 bis 35
	Difluormonochloräthan	25 bis 65

Die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens zum Gefrieren und Aufbewahren von Produkten und des Kältemittels für seine Durchführung gewährleistet eine bedeutende Erhöhung der spezifischen Kälteleistung der Kälteaggregate, in denen sie angewandt werden, sowie deren Wirtschaftlichkeit und Zuverlässigkeit.

Im nachfolgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen für ihre Durchführung sowie der Zeichnung näher

erläutert, worin zeigt:

Fig. 1 den Betriebszyklus eines Haushaltskompressionskühlschranks als Diagramm in den Koordinaten "Temperatur-Entropie" (T-S) und Fig. 2 das schematische Prinzip des Kälteaggregates zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

5 Das Verfahren zum Gefrieren und Aufbewahren von Produkten in Haushaltskompressionskühlschränken besteht darin, daß man die Produkte in eine oder mehrere Kältekammern einbringt, in denen die erforderlichen Temperaturbedingungen erzeugt werden.

10 In der Kammer zum Gefrieren und zur Dauerlagerung wird eine Temperatur von nicht höher als -24 °C beim Gefrieren und von -18 °C bei der Dauerlagerung aufrechterhalten. In der Kammer zur kurzzeitigen Aufbewahrung wird unter allen Betriebsbedingungen des Kühlschranks die Temperatur im Bereich von 0 °C bis +5 °C aufrechterhalten. Solche Temperaturbedingungen werden dadurch erzielt, daß das Kältemittel der im folgenden angeführten Folge von Vorgängen unterworfen wird, was auch durch die Fig. 1 und 2 illustriert wird.

Das Kältemittel wird in einem Verdichter (1) (Fig. 2) verdichtet (Prozeß (I-II) in Fig. 1), unter Abfuhr von Wärme (q_1) in die Umgebung abgekühlt (Prozeß (II-III)) und dann in einem Kondensator (2) bis zur Bildung
15 eines Dampf-Flüssigkeits-Gemisches zum Teil kondensiert. Die nichtkondensierten Komponenten des Kältemittels lösen sich in den kondensierten Komponenten (Prozeß (III-IV)) unter Abfuhr von Wärme (q_2) auf. Dann wird das Kältemittel einem Verdampfer-Wärmeaustauscher (3) zugeführt, wo es auf eine Temperatur (T_v) abgekühlt wird (Prozeß (IV-V)); das Kältemittel wird dann in einer Drossel (4) unter Senkung der Temperatur von (T_v) auf (T_{v1}) gedrosselt (Prozeß (V-VI)), einem Verdampfer (5) der Kammer zum Gefrieren und zur
20 Dauerlagerung unter Wärmeabfuhr (q_3) aus dieser Kammer bei der erwähnten Dauerlagerung sowie von den Produkten beim Gefrieren zugeführt (Prozeß (VI-VII)); dabei wird das Kältemittel erwärmt, verdampft nur zum Teil und liegt im Dampf-Flüssigkeits-Zustand vor. Dann gelangt das im Dampf-Flüssigkeits-Zustand befindliche Kältemittel in den Verdampfer-Wärmeaustauscher (3), in dem das Kältemittel vollständig verdampft, indem es Wärme (q_4) aus der Kammer zur kurzzeitigen Aufbewahrung der Produkte abführt und die Wärme (q_5) dem aus
25 dem Kondensator (2) in den Wärmeaustauscher (3) gelangenden verdichteten Kältemittel entzieht.

Dann gelangt das Kältemittel zur nochmaligen Verdichtung in den Verdichter (1).

Dabei ist das Verhältnis des Druckes des verdichteten Kältemittels (im nachfolgenden Kältemittel) und des entspannten (Verdichtungsverhältnis P_1/P_2) bedeutend geringer als in den bekannten Verfahren. So erreicht
30 beispielsweise das Verdichtungsverhältnis im Verdichter des Kälteaggregats auf Basis des bekannten Verfahrens zum Gefrieren und Aufbewahren unter Verwendung von Freon-12 14. Der optimale Wert des Verdichtungsverhältnisses nach dem erfindungsgemäßen Verfahren beträgt 3 bis 5. Die Senkung des Verdichtungsverhältnisses führt zu einer Zunahme des Fördergrades des Verdichters, der dem Verhältnis der realen Stundenförderleistung des Verdichters zur idealen, zum von dem Kolben geleisteten Stundenvolumen, gleich ist. Die Senkung des Verdichtungsverhältnisses von 14 auf 4 führt zu einer 2- bis 3-fachen Erhöhung des
35 Wirkungsgrades des Verdichters und folglich zu einer bedeutenden Steigerung des Wirkungsgrades des Kälteaggregates.

Dadurch ist die Senkung des Energieaufwandes für das Gefrieren und Aufbewahren der Produkte bedingt.

Zur vollständigen Verflüssigung des Kältemittels wird es auf einen Druck von 10 bis 14 bar verdichtet. Um es restlos zu verdampfen, genügt es, es auf einen Druck von 0,5 bis 3 bar zu drosseln.

40 Wenn das Kältemittel auf einen Druck unter 10 bar oder über 14 bar verdichtet und auf einen Druck unter 0,5 bar oder über 3 bar gedrosselt wird, so führen die Verflüssigung des Kältemittels und seine Verdampfung die geforderte Erhöhung der spezifischen Kälteleistung des Kälteaggregats nicht herbei.

Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird nachstehend anhand eines Beispiels näher erläutert.

45 Das im Dampf-Flüssigkeits-Zustand befindliche Kältemittel wird in einem Verdichter (1) auf einen Druck von 10 bis 14 bar verdichtet und einem Kondensator (2) zugeführt. Im Kondensator wird das Kältemittel abgekühlt, indem es Wärme an die Umgebung (Luft oder Wasser) abgibt. Infolge der Wärmeabfuhr von den Dämpfen des Kältemittels kondensieren die höher siedenden Komponenten desselben, d. h. das Kältemittel wird zum Teil bis zur Bildung eines Dampf-Flüssigkeits-Gemisches unter Beibehalten des erhöhten Druckes verflüssigt.

50 Bei diesem Druck und einer Temperatur von 20 bis 45 °C wird das Kältemittel durch die Auflösung seiner Komponenten, die niedriger siedend und unter diesen Bedingungen im dampfförmigen Zustand vorliegen, in den verflüssigten Komponenten vollständig verflüssigt.

Das verflüssigte Kältemittel kühlt man in einem Wärmeaustauscher (3) mit einer durch die teilweise Verdampfung des Kältemittels im Verdampfer gebildeten Dampf-Flüssigkeits-Emulsion ab, die im Rückstrom
55 dem Wärmeaustauscher zugeführt wird.

Dann wird das abgekühlte Kältemittel durch eine Drossel (4), in der es zu einer Senkung seines Druckes und seiner Temperatur kommt, einem Verdampfer (5) zugeführt. Bei der Drosselung senkt man den Druck des Kältemittels auf 0,5 bis 3 bar.

60 Im Verdampfer (5) siedet (verdampft) das Kältemittel und die Wärme wird den abzukühlenden Objekten entzogen, wodurch ihre Temperatur bis auf -30 °C sinkt. Dabei kommt es zu einer teilweisen Verdampfung, bei

der der größte Teil der niedriger siedenden Komponenten verdampft. Nach dem Austritt der Dampf-Flüssigkeits-Emulsion aus dem Verdampfer (5) hört die Verdampfung der niedriger siedenden Komponenten auf und es beginnt die Verdampfung der höher siedenden Komponenten des Kältemittels. Die vollständige Verdampfung des Kältemittels wird im Wärmeaustauscher (3) durchgeführt, in dem die zum Sieden desselben benötigte Wärme dem Direktstrom durch den Wärmeaustausch zwischen dem Direkt- und dem Rückstrom entzogen wird.

Die gebildeten Dämpfe des Kältemittels werden durch den Verdichter (1) zum wiederholten Verdichten abgesaugt und sie schließen dadurch den Betriebszyklus des Aggregats.

Besonders wirksam ist es, den Förderdruck bei 12 bar und den Saugdruck bei 3 bar zu halten.

Durch die Auflösung der nichtverflüssigten Komponenten des Kältemittels in seinen verflüssigten Komponenten bei Durchführung des Kältezyklus in einer einstufigen Kompressionskältemaschine kann eine vollständige Verflüssigung des Kältemittels bei niedrigerem Kondensationsdruck und folglich auch bei niedrigerem Förderdruck erzielt werden. Dadurch wird es möglich, das Verhältnis des Förderdruckes zum Saugdruck zu verringern, was die spezifische Kälteleistung des Aggregates erhöht und den Wirkungsgrad des Verdichters durch die Senkung der Energieverluste in diesem steigert.

Bei Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens muß man das Kältemittel so wählen, daß es die erforderlichen Temperaturen zur Aufbewahrung und zum Gefrieren bei erniedrigtem optimalen Verdichtungsgrad gewährleistet.

Um diese Ziele zu erreichen, enthält das Kältemittel Difluordichlormethan vom Normalsiedepunkt $-29,8^{\circ}\text{C}$ sowie Komponenten vom Normalsiedepunkt zwischen -55°C und -85°C , eine Komponente vom Normalsiedepunkt zwischen -30°C und -55°C und Komponenten vom Normalsiedepunkt zwischen $+16^{\circ}\text{C}$ und -30°C .

Als solche Komponenten kommen beliebige bekannte Verbindungen, wie CO_2 , Trifluormonochlormethan und Trifluormonobrommethan vom Normalsiedepunkt (Normalsublimationspunkt) $-79,8^{\circ}\text{C}$ bzw. -81°C bzw. $-57,75^{\circ}\text{C}$; Difluormonochlormethan und Propan vom Normalsiedepunkt $-40,8^{\circ}\text{C}$ bzw. -40°C ; Difluormonochloräthan, Difluormonochlorbrommethan und Oктаfluorcylobutan vom Normalsiedepunkt $-9,25^{\circ}\text{C}$ bzw. $-3,4^{\circ}\text{C}$ bzw. $-5,8^{\circ}\text{C}$, in Frage.

Den niedrigsten Aufwand und folglich den großen Effekt kann man bei Verwendung von Kältemitteln erzielen, die die folgende Zusammensetzung aufweisen:

- 1) Difluordichlormethan, Trifluormonochlormethan, Difluormonochlormethan, Difluormonochloräthan;
- 2) CO_2 , Difluordichlormethan, Difluormonochlormethan, Difluormonochloräthan;
- 3) Trifluormonochlormethan, Difluormonochlormethan, Oктаfluorcylobutan, Difluordichlormethan;
- 4) Difluordichlormethan, Trifluormonochlormethan, Difluormonochloräthan, Difluormonochlormethan;
- 5) Difluordichlormethan, Trifluormonochlormethan, Difluormonochlorbrommethan, Difluormonochlor-methan;
- 6) Difluordichlormethan, Trifluormonochlormethan, Oктаfluorcylobutan, Trifluormonobrommethan, Difluormonochlormethan.

Es können auch beliebige andere mögliche Kombinationen angewandt werden. Dabei sind die Komponenten in folgenden Verhältnissen einzusetzen (Vol.%):

	Trifluormonochlormethan	10 bis 50
	Difluormonochlormethan	10 bis 15
	Oктаfluorcylobutan	20 bis 65
45	Difluordichlormethan	10 bis 50
oder		
	Difluordichlormethan	10 bis 15
	Trifluormonobrommethan	10 bis 50
	Oктаfluorcylobutan	20 bis 65
50	Difluormonochlormethan	10 bis 50
oder		
	Difluordichlormethan	10 bis 15
	Trifluormonochlormethan	10 bis 50
	Difluormonochloräthan	20 bis 65
55	Difluormonochlormethan	10 bis 50
oder		
	Difluordichlormethan	10 bis 20
	Trifluormonochlormethan	5 bis 25
	Oктаfluorcylobutan	20 bis 60
60	Trifluormonobrommethan	5 bis 25
	Difluormonochlormethan	10 bis 50

oder

	CO ₂	10 bis 45
	Difluordichlormethan	10 bis 35
	Difluormonochlormethan	10 bis 35
5	Difluormonochloräthan	25 bis 65

Wenn die niedrig siedenden Komponenten in geringeren Anteilen als oben angeführt und die hochsiedenden Komponenten in größeren Anteilen verwendet werden, so werden in den Kammern des Kühlschranks die erforderlichen Temperaturbedingungen nicht erzeugt, d. h. in der Kammer zur kurzzeitigen Aufbewahrung sinkt die Temperatur auf unterhalb 0 °C, während in der Kammer zur Dauerlagerung die Temperatur -18 °C nicht erreicht.

Wenn die niedrig siedenden Komponenten in größeren Anteilen als oben angeführt und die hochsiedenden Komponenten in geringeren Anteilen verwendet werden, so lösen sich die niedrig siedenden Komponenten in den hochsiedenden Komponenten nicht vollständig auf und folglich werden in der Kammer zur kurzzeitigen Aufbewahrung die erforderlichen Temperaturbedingungen nicht erzeugt, d. h. die Temperatur in dieser Kammer wird höher als +5 °C sein.

Jedes Kältemittel stellt ein Gemisch von Komponenten dar, die in Ballons aufbewahrt werden. Aus jedem Ballon läßt man jeweils einen solchen Anteil der flüssigen Komponente in einen gemeinsamen Sammelbehälter fließen, deren Volumen den vorgegebenen Vol.% dieser Komponente im Gemisch entspricht.

Zunächst läßt man diejenige Komponente in den Sammelbehälter fließen, die den niedrigsten Druck der Dämpfe der verflüssigten Gase aufweist, und zwar Oktafluorocyclobutan, Difluormonochloräthan, Difluormonochlorbrommethan und Difluordichlormethan, und dann die Gase mit höherem Druck der Dämpfe der verflüssigten Gase, Difluormonochlormethan, Trifluormonobrommethan und Trifluormonochlormethan.

Nachstehend werden Beispiele für mögliche Varianten der Kombination der Komponenten zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Kältemittels angeführt.

Beispiel 1:

Man vermischt Difluordichlormethan, CO₂, Difluormonochlormethan und Difluormonochloräthan und erhält ein Kältemittel der folgenden Zusammensetzung (Vol.%):

	Difluordichlormethan	20
	CO ₂	14
	Difluormonochlormethan	20
35	Difluormonochloräthan	46

Ein solches Kältemittel gewährleistet bei seiner Verwendung in Haushaltskompressionskühlschränken einen Verdichtungsgrad von 4 bis 5 und erzeugt die notwendigen Temperaturbedingungen in den Kältekammern, und zwar in der Kammer zur kurzzeitigen Aufbewahrung eine Temperatur von 0 °C bis +5 °C und in der Kammer zum Gefrieren und zur Dauerlagerung eine Temperatur von nicht höher als -24 °C beim Gefrieren und von -18 °C bei der Dauerlagerung.

Beispiel 2:

Man vermischt in einem Behälter Difluordichlormethan, Trifluormonochlormethan, Difluormonochlormethan und Oktafluorocyclobutan und erhält ein Kältemittel der folgenden Zusammensetzung (Vol.%):

	Difluordichlormethan	22
	Trifluormonochlormethan	10
	Trifluormonobrommethan	22
	Difluormonochlormethan	22
50	Oktafluorocyclobutan	24

Ein solches Kältemittel gewährleistet einen Verdichtungsgrad des Verdichters von 4 bis 5 und die Aufrechterhaltung folgender Temperaturbedingungen: in der Kammer zur kurzzeitigen Aufbewahrung 0° bis +5 °C und in der Kammer zum Gefrieren und der Dauerlagerung nicht höher als -24 °C beim Gefrieren und -18 °C bei der Dauerlagerung.

Beispiel 3:

Man vermischt in einem Behälter: Difluordichlormethan, Trifluormonochlormethan, Difluormonochlormethan und Difluormonochloräthan und erhält ein Kältemittel der folgenden Zusammensetzung (Vol.%):

AT 392 570 B

Difluordichlormethan	15
Trifluormonochlormethan	20
Difluormonochlormethan	25
Difluormonochloräthan	40

5

Beispiel 4:

Auf die oben beschriebene Weise erhält man ein Kältemittel folgender Zusammensetzung (Vol.%):

Difluordichlormethan	10
Trifluormonochlormethan	15
Difluormonochlormethan	25
Difluormonochloräthan	50

10

Beispiel 5:

15 Auf die oben beschriebene Weise erhält man ein Kältemittel folgender Zusammensetzung (Vol.%):

Difluordichlormethan	20
Trifluormonochlormethan	20
Difluormonochlormethan	10
Difluormonochloräthan	50

20

Beispiel 6:

Auf die oben beschriebene Weise erhält man ein Kältemittel folgender Zusammensetzung (Vol.%):

Difluordichlormethan	20
Trifluormonochlormethan	15
Difluormonochlormethan	25
Difluormonochloräthan	40

25

30 Die in den Beispielen 3 bis 6 angeführten Kältemittel gewährleisten einen Verdichtungsgrad von 4 bis 5 und erzeugen in den Kältekammern des Kompressionskühlschranks die obgenannten erforderlichen Temperaturbedingungen.

Außer den obgenannten können auch folgende Gemische bereitete werden, die die erforderlichen Temperaturbedingungen gewährleisten.

35

Beispiel 7:

Difluordichlormethan	15
Trifluormonobrommethan	50
Octafluorcyclobutan	20
Difluormonochlormethan	15

40

Beispiel 8:

Difluordichlormethan	15
Trifluormonobrommethan	30
Octafluorcyclobutan	40
Difluormonochlormethan	15

45

Beispiel 9:

Difluordichlormethan	10
Trifluormonobrommethan	10
Octafluorcyclobutan	70
Difluormonochlormethan	10

50

55

Beispiel 10:

Difluordichlormethan	15
Trifluormonochlormethan	50
Difluormonochloräthan	20

60

	Difluormonochlormethan	15
--	------------------------	----

Beispiel 11:

5	Difluordichlormethan	15
	Trifluormonochlormethan	20
	Difluormonochloräthan	50
	Difluormonochlormethan	15

10 **Beispiel 12:**

	Difluordichlormethan	10
	Trifluormonochlormethan	10
	Difluormonochloräthan	70
15	Difluormonochlormethan	10

Beispiel 13:

20	Difluordichlormethan	15
	Trifluormonochlormethan	50
	Difluormonochlorbrommethan	20
	Difluormonochlormethan	15

Beispiel 14:

25	Difluordichlormethan	18
	Trifluormonochlormethan	20
	Difluormonochlorbrommethan	44
	Difluormonochlormethan	18

30

Beispiel 15:

	Difluordichlormethan	10
	Trifluormonochlormethan	10
35	Difluormonochlorbrommethan	70
	Difluormonochlormethan	10

Beispiel 16:

40	Difluordichlormethan	15
	Oktafluorcyclobutan	60
	Difluormonochlormethan	15
	Trifluormonochlormethan	5
	Trifluormonobrommethan	5

45

Beispiel 17:

	Difluordichlormethan	29
	Oktafluorcyclobutan	36
50	Difluormonochlormethan	11
	Trifluormonochlormethan	12
	Trifluormonobrommethan	12

Beispiel 18:

55	Difluordichlormethan	10
	Oktafluorcyclobutan	30
	Difluormonochlormethan	10
	Trifluormonochlormethan	25
60	Trifluormonobrommethan	25

Wie Prüfungen ergeben haben, ist die maximale spezifische Kälteleistung des mit dem erfindungsgemäßen Kältemittel betriebenen Kälteaggregates bedeutend höher als bei der Verwendung bekannter Kältemittel.

Außerdem kann eine Senkung der Abkühltemperatur durch Erhöhung des Prozentgehaltes an Komponenten im Gemisch herbeigeführt werden, deren Siedepunkt bei atmosphärischem Druck unterhalb -50°C liegt. Dies senkt jedoch etwas die spezifische Kälteleistung des Kälteaggregates.

Die spezifische Kälteleistung des Kälteaggregates steigt bei Erhöhung des Prozentgehaltes an Komponenten im Gemisch, deren Siedepunkt bei atmosphärischem Druck oberhalb -10°C liegt, erheblich. Dabei steigt jedoch die Abkühltemperatur und sie kann sogar dem Siedepunkt der am höchsten siedenden Komponente nahekommen.

Es sei bemerkt, daß die Temperatur (T_{vi}) und (T_{vii}) von der konkreten Zusammensetzung des Kältemittels und vom Ansaugdruck abhängt; in der nachfolgenden Tabelle sind die Temperaturwerte (T_{vi}) für die Kältemittel, die in den Beispielen 1, 2 und 3 angeführt sind, gegeben; die Temperaturwerte sind für einen Ansaugdruck P_S von 1,6 bar gegeben;

Tabelle

Nr.	Qualitative und quantitative Zusammensetzung des Kältemittels	Erreichbare Temperatur T_{vi} des Kältemittels
1	CO_2 14 Difluordichlormethan 20 Difluormonochlormethan 20 Difluormonochloräthan 46	-40°C
2	Difluordichlormethan 22 Trifluormonochlormethan 10 Trifluormonobrommethan 22 Difluormonochlormethan 22 Octafluorocyclobutan 24	-47°C
3	Difluordichlormethan 15 Trifluormonochlormethan 20 Difluormonochlormethan 25 Difluormonochloräthan 40	-43°C

Was die Temperatur (T_{vii}) betrifft, hängt sie von der Konstruktion des Verdampfers ab, zur Gewährleistung einer Temperatur von -18°C im Gefrierraum eines Zweiraumkühlschranks beträgt die Temperatur (T_{vii}) gewöhnlich -10 bis -16°C ; jeweils unterschiedlich ist auch die Wärmeabfuhrmenge (q_3) aus dem Kühlschrankraum.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Gefrieren und Aufbewahren von Produkten in Haushaltskompressionskühlschränken, die mittels eines Kältemittels betrieben werden, das ein Gemisch von bei verschiedenen Temperaturen siedenden Komponenten darstellt, und in denen das Kältemittel folgenden aufeinanderfolgenden Schritten unterworfen wird: Verdichten auf den Betriebsdruck, teilweise Verflüssigung bis zur Bildung eines Dampf-Flüssigkeits-Gemisches, vollständige Verflüssigung, Abkühlung, Drosselung und teilweise und vollständige Verdampfung des Kältemittels, dadurch gekennzeichnet, daß man die vollständige Verflüssigung des Kältemittels vor seiner

Abkühlung dadurch vornimmt, daß man in den bei Betriebsdruck verflüssigten Komponenten des Gemisches diejenigen Komponenten, die bei Betriebsdruck in Dampfphase vorliegen, auflöst, wobei das Kältemittel bei einem Druck von 10 bis 14 bar verflüssigt und nach der Drosselung bis auf einen Druck von 0,5 bis 3 bar verdampft wird.

5

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man ein Kältemittel auf Basis von Difluordichlormethan einsetzt, das auch mindestens eine Komponente vom Normalsiedepunkt zwischen -55 und -85 °C, eine Komponente vom Normalsiedepunkt zwischen -30 °C und -55 °C und mindestens eine Komponente vom Normalsiedepunkt zwischen +16 °C und -30 °C enthält.

10

3. Kältemittel zur Durchführung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß es die Komponenten in den folgenden Verhältnissen enthält (Vol.%):

15	Difluordichlormethan	10 bis 50
	mindestens eine Komponente vom Normalsiedepunkt zwischen -55 °C und -85 °C	10 bis 50

20	Komponente vom Normalsiedepunkt zwischen -30 °C und -55 °C	10 bis 50
----	--	-----------

25	mindestens eine Komponente vom Normalsiedepunkt zwischen +16 °C und -30 °C	10 bis 65.
----	--	------------

4. Kältemittel nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß es als Komponenten vom Normalsiedepunkt zwischen -55 °C und -85 °C CO₂, Trifluormonochlormethan oder Trifluormonobrommethan, als Komponente vom Normalsiedepunkt zwischen -30 °C und -55 °C Difluormonochlormethan oder Propan und als Komponente vom Normalsiedepunkt zwischen +16 °C und -30 °C Difluormonochloräthan, Difluormonochlorbrommethan oder Octafluorocyclobutan enthält.

30

5. Kältemittel nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß es die Komponenten in folgenden Verhältnissen enthält (Vol.%):

35	Trifluormonochlormethan	10 bis 50
	Difluormonochlormethan	10 bis 15
	Octafluorocyclobutan	20 bis 65
	Difluordichlormethan	10 bis 50

40 6. Kältemittel nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß es die Komponenten in folgenden Verhältnissen enthält (Vol.%):

45	Difluordichlormethan	10 bis 15
	Trifluormonobrommethan	10 bis 50
	Octafluorocyclobutan	20 bis 65
	Difluormonochlormethan	10 bis 50

50 7. Kältemittel nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß es die Komponenten in folgenden Verhältnissen enthält (Vol.%):

55	Difluordichlormethan	10 bis 15
	Trifluormonochlormethan	10 bis 50
	Difluormonochloräthan	20 bis 65
	Difluormonochlormethan	10 bis 50

8. Kältemittel nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß es die Komponenten in folgenden Verhältnissen enthält (Vol.%):

60	Difluordichlormethan	10 bis 15
	Trifluormonochlormethan	10 bis 50
	Difluormonochlorbrommethan	10 bis 65
	Difluormonochlormethan	10 bis 50

9. Kältemittel nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß es die Komponenten in folgenden Verhältnissen enthält (Vol.%):

5	Difluordichlormethan	10 bis 20
	Trifluormonochlormethan	5 bis 25
	Octafluorocyclobutan	20 bis 60
	Trifluormonobrommethan	5 bis 25
	Difluormonochlormethan	10 bis 50

10 10. Kältemittel nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß es die Komponenten in folgenden Verhältnissen enthält (Vol.%):

15	CO ₂	10 bis 45
	Difluordichlormethan	10 bis 35
	Difluormonochlormethan	10 bis 35
	Difluormonochloräthan	25 bis 65.

20 11. Kältemittel nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß es die Komponenten in folgenden Verhältnissen enthält (Vol.%):

25	CO ₂	14
	Difluordichlormethan	20
	Difluormonochloräthan	46
	Difluormonochlormethan	20.

30 12. Kältemittel nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß es die Komponenten in folgenden Verhältnissen enthält (Vol.%):

35	Trifluormonochlormethan	10
	Trifluormonobrommethan	22
	Difluormonochlormethan	22
	Difluordichlormethan	22
	Octafluorocyclobutan	24.

40 13. Kältemittel nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß es die Komponenten in folgenden Verhältnissen enthält (Vol.%):

45	Trifluormonochlormethan	20
	Difluormonochlormethan	25
	Difluordichlormethan	15
	Difluormonochloräthan	40.

Hiezu 1 Blatt Zeichnung

