

(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
13. August 2009 (13.08.2009)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/098155 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
F25B 15/14 (2006.01) C09K 5/04 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2009/050958
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
28. Januar 2009 (28.01.2009)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
08101297.3 5. Februar 2008 (05.02.2008) EP
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** EVONIK DEGUSSA GMBH [DE/DE]; Rellinghauser Strasse 1-11, 45128 Essen (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** SEILER, Matthias [DE/DE]; Beethovenstr. 6, 64347 Griesheim (DE).
GLÖCKLER, Bernd [DE/DE]; Hanauer Landstrasse 21, 63457 Hanau (DE).
- (74) **Gemeinsamer Vertreter:** EVONIK DEGUSSA GMBH; DG-IPM-PAT, Postcode 84/339, Rodenbacher Chaussee 4, 63457 Hanau (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL, AM, AO, 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, ST, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)



WO 2009/098155 A1

(54) **Title:** ABSORPTION TYPE REFRIGERATING MACHINE

(54) **Bezeichnung:** ABSORPTIONSKÄLTEMASCHINE

(57) **Abstract:** The invention relates to an absorption type refrigerating machine comprising a working medium that contains a non-volatile sorption agent and a volatile cooling agent, and an absorber in which a cooling agent comprising a vapour phase and a sorption agent comprising a liquid phase are separated from each other by means of a semi-permeable membrane that is permeable to cooling means and is impermeable to the sorption means.

(57) **Zusammenfassung:** Absorptionskältemaschine mit einem Arbeitsmedium, das ein nicht flüchtiges Sorptionsmittel und ein flüchtiges Kältemittel enthält, und einem Absorber, in dem eine Dampfphase enthaltend Kältemittel und eine Flüssigphase enthaltend Sorptionsmittel durch eine semipermeable Membran voneinander getrennt sind, die für das Kältemittel durchlässig und für das Sorptionsmittel undurchlässig ist.

Absorptionskältemaschine

Die Erfindung richtet sich auf eine
Absorptionskältemaschine mit einem reduzierten Bedarf an
5 mechanischer Energie.

Die klassischen Kältemaschinen beruhen auf einem Kreislauf,
in dem ein Kältemittel verdampft wird, wobei durch die vom
Kältemittel aufgenommene Verdampfungswärme die Kühlung
erzielt wird. Das verdampfte Kältemittel wird dann mit
10 einem Kompressor auf einen höheren Druck gebracht und bei
einer höheren Temperatur als bei der Verdampfung
kondensiert, wobei die Verdampfungswärme wieder frei wird.
Anschließend wird das verflüssigte Kältemittel wieder auf
den Druck des Verdampfers entspannt.

15 Die klassischen Kältemaschinen haben den Nachteil, dass sie
viel mechanische Energie für die Kompression des
dampfartigen Kältemittels verbrauchen.

Absorptionskältemaschinen weisen demgegenüber bereits einen
verringerten Bedarf an mechanischer Energie auf.

20 Absorptionskältemaschinen weisen zusätzlich zu dem
Kältemittel, dem Verdampfer und dem Kondensator einer
klassischen Kältemaschine noch ein Sorptionsmittel, einen
Absorber und einen Desorber auf. Im Absorber wird das
verdampfte Kältemittel bei dem Druck der Verdampfung in dem
25 Sorptionsmittel absorbiert und anschließend im Desorber bei
dem höheren Druck der Kondensation durch Wärmezufuhr wieder
aus dem Sorptionsmittel desorbiert. Die Verdichtung des
flüssigen Arbeitsmediums aus Kältemittel und
Sorptionsmittel erfordert weniger mechanische Energie als
30 die Kompression des Kältemitteldampfs in einer klassischen
Kältemaschine, an Stelle des Verbrauchs an mechanischer
Energie tritt die zur Desorption des Kältemittels
eingesetzte Wärmeenergie.

US 1,882,258 offenbart eine Absorptionskältemaschine, bei der im Absorber eine flüssige Phase aus dem Absorptionsmittel Wasser und dem Kältemittel Ammoniak durch eine poröse permeable Wand von einer Gasphase getrennt ist, die dampfförmigen Ammoniak und ein Inertgas enthält. Die in diesem Dokument beschriebene Maschine soll ohne Zufuhr mechanischer Energie betrieben werden. Bei der in diesem Dokument beschriebenen Maschine werden Absorber, Desorber, Kondensator und Verdampfer jedoch alle bei dem gleichen Druck betrieben, was einen geringen Wirkungsgrad zur Folge hat. Außerdem kann außer Ammoniak auch Wasserdampf aus der flüssigen Phase durch die poröse Wand in den Verdampfer gelangen und dort zu Störungen, z.B. durch Eisbildung führen.

Das gleiche Problem ergibt sich bei dem in DE 633 146 vorgeschlagenen Verfahren, bei dem im Absorber ein Diaphragma angeordnet ist, durch das ebenfalls das Absorptionsmittel Wasser dampfförmig in den Absorber gelangen kann, sowie dem in WO 2004/104496 vorgeschlagenen Verfahren, das ebenfalls Wasser als Sorptionsmittel verwendet.

DE 195 11 709 offenbart eine Absorptionskältemaschine mit einem Arbeitsmedium, das LiBr bzw. LiBr/ZnBr₂ als nicht flüchtiges Sorptionsmittel und Wasser bzw. Methanol als flüchtiges Kältemittel enthält. Bei dieser Maschine erfolgt keine Kondensation und Verdampfung des Kältemittels. Stattdessen wird die Kühlung durch Pervaporation von Kältemittel aus einem kältemittelreichen Arbeitsmedium, das aus dem Absorber kommt, durch eine hydrophobe Membran in ein kältemittelarmes Arbeitsmedium, das aus dem Desorber kommt, bewirkt. Die Membran ist bei dieser Maschine nicht im Absorber angeordnet.

US 4,152,9001 und US 5,873,260 offenbaren Absorptionskältemaschinen, die eine Membran im Desorber enthalten, durch die die Desorption von Kältemittel aus dem

Arbeitsmedium erfolgt. In dem Verfahren von US 4,152,9001 kommt es zum Durchtritt von Sorptionsmittel durch die Membran, das in den Verdampfer gelangt. Auch in US 5,873,260 wird beschrieben, dass das Sorptionsmittel
5 Wasser dampfförmig durch die Membran gelangt.

Es besteht demnach weiterhin ein Bedarf, gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten Absorptionskältemaschinen den Bedarf an mechanischer Energie weiter zu verringern, ohne dass es zu Störungen durch eine Verschleppung von
10 Absorptionsmittel in den Verdampfer der Kältemaschine kommt.

Gegenstand der Erfindung ist eine Absorptionskältemaschine mit einem Arbeitsmedium, das ein nicht flüchtiges Sorptionsmittel und ein flüchtiges Kältemittel enthält und
15 einen Absorber, in dem eine Dampfphase, die Kältemittel enthält und eine Flüssigphase, die Sorptionsmittel enthält, durch eine Membran voneinander getrennt sind, wobei die Membran eine semipermeable Membran ist, die für das Kältemittel durchlässig und für das Sorptionsmittel
20 undurchlässig ist.

Die Anordnung einer semipermeablen Membran im Absorber, die das dampfförmige Kältemittel von dem flüssigen Arbeitsmedium trennt, in Kombination mit einem nicht flüchtigen Sorptionsmittel ermöglicht eine Absorption auch
25 gegen eine Druckdifferenz zwischen dem dampfförmigen Kältemittel und dem flüssigen Arbeitsmedium, ohne dass dabei Sorptionsmittel in den Dampfraum des Absorbers und in den Verdampfer gelangen kann. Dadurch kann das Kältemittel auch bei einem Druck des flüssigen Arbeitsmediums
30 absorbiert werden, der wesentlich höher liegt als der Druck der Verdampfung, ohne dass dazu eine Kompression des dampfförmigen Kältemittels erforderlich wird und ohne dass es zu Störungen durch die Verschleppung von Sorptionsmittel in den Verdampfer kommt. Durch eine Erhöhung des Drucks des
35 flüssigen Arbeitsmediums im Absorber lässt sich gegenüber

den aus dem Stand der Technik bekannten Absorptionskältemaschinen der Bedarf an mechanischer Energie für die Verdichtung des flüssigen Arbeitsmediums verringern.

- 5 Die erfindungsgemäße Absorptionskältemaschine umfasst ein Arbeitsmedium, das ein nicht flüchtiges Sorptionsmittel und ein flüchtiges Kältemittel enthält und eine semipermeable Membran, die für das Kältemittel durchlässig und für das Sorptionsmittel undurchlässig ist. Prinzipiell können alle
10 aus dem Stand der Technik für Absorptionskältemaschine bekannten Arbeitsmedien mit nicht flüchtigem Sorptionsmittel und flüchtigem Kältemittel in Kombination mit einer geeigneten semipermeablen Membran verwendet werden.
- 15 Vorzugsweise enthält das Arbeitsmedium als flüchtiges Kältemittel Wasser, Ammoniak oder Kohlendioxid. Besonders bevorzugt wird als Kältemittel Wasser verwendet.

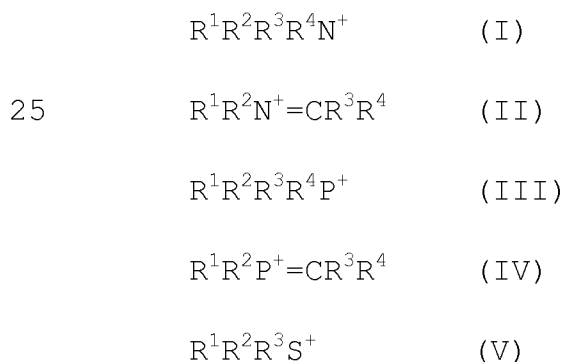
Das Arbeitsmedium enthält außerdem ein nicht flüchtiges Sorptionsmittel. Der Begriff nicht flüchtiges
20 Sorptionsmittel bezeichnet dabei ein Sorptionsmittel, dessen Dampfdruck um mehr als den Faktor 10000 geringer als der Dampfdruck des Kältemittels ist. Bevorzugt werden Sorptionsmittel, die bei 20°C einen Dampfdruck von weniger als 10^{-3} mbar, besonders bevorzugt weniger als 10^{-6} mbar
25 aufweisen. Als nicht flüchtige Sorptionsmittel werden vorzugsweise polymere oder salzförmige Sorptionsmittel eingesetzt.

Ein für die erfindungsgemäße Absorptionskältemaschine geeignetes, aus dem Stand der Technik bekanntes
30 Arbeitsmedium ist eine wässrige Lösung von Lithiumbromid mit Wasser als Kältemittel und Lithiumbromid als nicht flüchtigem Sorptionsmittel.

Vorzugsweise wird in der erfindungsgemäßen Absorptionskältemaschine ein Sorptionsmittel verwendet, das eine oder mehrere ionische Flüssigkeiten umfasst. Der Begriff ionische Flüssigkeit bezeichnet dabei ein Salz oder
 5 eine Mischung von Salzen aus Anionen und Kationen, wobei das Salz bzw. die Mischung von Salzen einen Schmelzpunkt von weniger als 100°C aufweist. Ionische Flüssigkeiten haben gegenüber konventionellen Sorptionsmitteln, wie Lithiumbromid, den Vorteil, dass im Desorber ein größerer
 10 Teil des Kältemittels ausgetrieben werden kann, ohne dass es zu einer Verfestigung des Sorptionsmittels kommt. Die Absorptionskältemaschine kann deshalb mit einer ionischen Flüssigkeit als Sorptionsmittel ohne Störungen mit einer höheren Kapazität des Arbeitsmediums für das Kältemittel
 15 betrieben werden, was einen kompakteren Bau der Absorptionskältemaschine ermöglicht.

Vorzugsweise besteht die ionische Flüssigkeit aus einem oder mehreren Salzen von organischen Kationen mit organischen oder anorganischen Anionen. Mischungen aus
 20 mehreren Salzen mit unterschiedlichen organischen Kationen und gleichem Anion sind besonders bevorzugt.

Als organische Kationen eignen sich insbesondere Kationen der allgemeinen Formeln (I) bis (V):



in denen

30 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ gleich oder unterschiedlich sind und Wasserstoff, einen linearen oder verzweigten aliphatischen

oder olefinischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, einen cycloaliphatischen oder cycloolefinischen Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 40 Kohlenstoffatomen, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 40 Kohlenstoffatomen, einen Alkylarylrest mit 7 bis 40 Kohlenstoffatomen, einen durch eine oder mehrere Gruppen -O-, -NH-, -NR'-, -O-C(O)-, -(O)C-O-, -NH-C(O)-, -(O)C-NH-, -(CH₃)N-C(O)-, -(O)C-N(CH₃)-, -S(O₂)-O-, -O-S(O₂)-, -S(O₂)-NH-, -NH-S(O₂)-, -S(O₂)-N(CH₃)- oder -N(CH₃)-S(O₂)-, unterbrochenen linearen oder verzweigten aliphatischen oder olefinischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, einen endständig durch OH, OR', NH₂, N(H)R' oder N(R')₂ funktionalisierten linearen oder verzweigten aliphatischen oder olefinischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen oder einen blockweise oder statistisch aufgebauten Polyetherrest der Formel $-(R^5-O)_n-R^6$ bedeuten,

R' ein aliphatischer oder olefinischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen ist,

R⁵ ein 2 bis 4 Kohlenstoffatome enthaltender linearer oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest ist,

n von 1 bis 200, vorzugsweise 2 bis 60, ist,

R⁶ Wasserstoff, ein linearer oder verzweigter aliphatischer oder olefinischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, ein cycloaliphatischer oder cycloolefinischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 40 Kohlenstoffatomen, ein aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 40 Kohlenstoffatomen, ein Alkylarylrest mit 7 bis 40 Kohlenstoffatomen oder ein Rest -C(O)-R⁷ ist,

R⁷ ein linearer oder verzweigter aliphatischer oder olefinischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, ein cycloaliphatischer oder cycloolefinischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 40

Kohlenstoffatomen, ein aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 40 Kohlenstoffatomen oder ein Alkylarylrest mit 7 bis 40 Kohlenstoffatomen ist,

wobei mindestens einer und vorzugsweise jeder der Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 von Wasserstoff verschieden ist.

Ebenso geeignet sind Kationen der Formeln (I) bis (V), in denen die Reste R^1 und R^3 zusammen einen 4- bis 10-gliedrigen, vorzugsweise 5- bis 6-gliedrigen, Ring bilden.

Ebenfalls geeignet sind heteroaromatische Kationen mit mindestens einem quaternären Stickstoffatom im Ring, das einen wie oben definierten Rest R^1 trägt, vorzugsweise am Stickstoffatom substituierte Derivate von Pyrrol, Pyrazol, Imidazol, Oxazol, Isoxazol, Thiazol, Isothiazol, Pyridin, Pyrimidin, Pyrazin, Indol, Chinolin, Isochinolin, Cinnolin, Chinoxalin oder Phthalazin.

Als anorganische Anionen eignen sich insbesondere Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat, Nitrat, Sulfat, Hydrogensulfat, Phosphat, Hydrogenphosphat, Dihydrogenphosphat, Hydroxid, Carbonat, Hydrogencarbonat und die Halogenide, vorzugsweise Chlorid.

Als organische Anionen eignen sich insbesondere $R^aOSO_3^-$, $R^aSO_3^-$, $R^aOPO_3^{2-}$, $(R^aO)_2PO_2^-$, $R^aPO_3^{2-}$, R^aCOO^- , R^aO^- , $(R^aCO)_2N^-$, $(R^aSO_2)_2N^-$ und NCN^- wobei R^a ein linearer oder verzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, ein cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 40 Kohlenstoffatomen, ein aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 40 Kohlenstoffatomen, ein Alkylarylrest mit 7 bis 40 Kohlenstoffatomen oder ein linearer oder verzweigter Perfluoralkylrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die ionische Flüssigkeit ein oder mehrere 1,3-Dialkylimidazoliumsalze,

wobei die Alkylgruppen besonders bevorzugt unabhängig voneinander ausgewählt sind aus Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl und n-Hexyl. Besonders bevorzugte ionische Flüssigkeiten sind Salze von einem oder mehreren der
5 Kationen 1,3-Dimethylimidazolium, 1-Ethyl-3-methylimidazolium, 1-(n-Butyl)-3-methylimidazolium, 1-(n-Butyl)-3-ethylimidazolium, 1-(n-Hexyl)-3-methylimidazolium, 1-(n-Hexyl)-3-ethylimidazolium und 1-(n-Hexyl)-3-butylimidazolium mit einem der Anionen
10 Chlorid, Acetat, Methylsulfat, Ethylsulfat, Dimethylphosphat oder Methylsulfonat.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfasst die ionische Flüssigkeit ein oder mehrere quaternäre Ammoniumsalze mit einem einwertigen Anion und Kationen der
15 allgemeinen Formel (I) worin
 R^1 ein Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen,
 R^2 ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,
 R^3 ein Rest $(CH_2CHRO)_n-H$ mit n von 1 bis 200 und R = H oder CH_3 und
20 R^4 ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder ein Rest $(CH_2CHRO)_n-H$ mit n von 1 bis 200 und R = H oder CH_3 ist.
Besonders bevorzugt sind als Anion Chlorid, Acetat, Methylsulfat, Ethylsulfat, Dimethylphosphat oder
25 Methylsulfonat.

Verfahren zur Herstellung der ionischen Flüssigkeiten sind dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannt.

Vorzugsweise werden als Sorptionsmittel ionische Flüssigkeiten verwendet, die bei einer Temperatur von 150°C
30 stabil sind. Bei Verwendung von Wasser als Kältemittel wird vorzugsweise eine ionische Flüssigkeit verwendet, die hydrolysestabil ist. Hydrolysestabile ionische Flüssigkeiten zeigen in einer Mischung mit 50 Gew.-% Wasser bei einer Lagerung bei 80°C innerhalb von 8000 h weniger
35 als 5 % Abbau durch Hydrolyse.

Bevorzugt werden als Sorptionsmittel ionische Flüssigkeiten verwendet, die zusammen mit dem Kältemittel eine nichtideale Mischung mit Dampfdruckerniedrigung des Kältemittels bilden.

5 Das Arbeitsmedium kann außer dem Sorptionsmittel und dem Kältemittel noch weitere Additive enthalten. Vorzugsweise enthält das Arbeitsmedium noch einen oder mehrere Korrosionsinhibitoren. Dabei können alle aus dem Stand der Technik als für die in der Absorptionskältemaschine
10 verwendeten Werkstoffe geeignet bekannten, nicht flüchtigen Korrosionsinhibitoren verwendet werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Absorptionskältemaschine ist die semipermeable Membran im Absorber eine Lösungs-Diffusions-Membran. Eine Lösungs-
15 Diffusions-Membran weist praktisch keine Poren auf. Die selektive Durchlässigkeit der Membran für das Kältemittel beruht bei einer Lösungs-Diffusions-Membran darauf, dass sich das Kältemittel im Material der Membran löst und durch die Membran hindurch diffundiert, während das
20 Sorptionsmittel im Material der Membran unlöslich ist. Die Eignung einer Lösungs-Diffusions-Membran für die erfindungsgemäße Absorptionskältemaschine kann der Fachmann deshalb durch einfache Versuche zur Löslichkeit von Kältemittel und Sorptionsmittel im Material der Membran
25 ermitteln.

Für die bevorzugte Ausführungsform mit Wasser als Kältemittel und einem salzförmigen Sorptionsmittel kann als Lösungs-Diffusions-Membran jede porenfreie Membran verwendet werden, die dem Fachmann als zur Entsalzung von
30 wässrigen Salzlösungen geeignet aus den technischen Gebieten der Dialyse, der Umkehrosmose und der Pervaporation bekannt ist.

Vorzugsweise wird als Material für die Lösungs-Diffusionsmembranen ein hydrophiles oder hydrophil

funktionalisiertes Polymer verwendet, das Polyvinylalkohol, Polyimid, Polybenzimidazol, Polybenzimidazol, Polyamidhydrazid, Zelluloseester, Zelluloseacetat, Zellulosediacetat, Zelluloseetriacetat, Zellulosebutyrat, Zellulosenitrat, Polyharnstoff, Polyfuran, Polyethylenglykol, Poly-(Octyl-Methylsiloxan), Polysiloxan, Poly-Alkyl-Siloxan, Polydialkylsiloxan, Polyester-Polyether-Blockcopolymer, Polysulfon, sulfoniertes Polysulfon, Polyamid, insbesondere aromatisches Polyamid, Polyether, Polyetheretherketon, Polyester, Polyether-Harnstoff-Komposit, Polyamid-Harnstoff-Komposit, Polyethersulfon, Polycarbonat, Polymethylmethacrylat, Polyacrylsäure oder Polyacrylnitril enthält. Ebenso können auch Mischungen oder Copolymere von zwei oder mehr dieser Polymeren eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Lösungs-Diffusions-Membranen aus Zelluloseacetat, quervernetztem Polyethylenglykol, quervernetztem Polydimethylsiloxan oder einem Polyester-Polyether-Blockcopolymer.

In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Absorptionskältemaschine ist die semipermeable Membran im Absorber eine mikroporöse Membran. Mikroporöse Membranen im Sinne der Erfindung sind Membranen, die durch die Membran reichende Poren mit einem kleinsten Durchmesser im Bereich von 0,3 nm bis 100 µm aufweisen. Vorzugsweise weist die Membran Poren im Bereich von 0,3 nm bis 0,1 µm auf.

Vorzugsweise wird eine mikroporöse Membran verwendet, die vom Arbeitsmedium aus Sorptionsmittel und Kältemittel im Absorber nicht benetzt wird. Der Begriff Benetzen steht dabei für einen Kontaktwinkel zwischen Arbeitsmedium und mikroporöser Membran von weniger als 90 Grad, der zu einem Eindringen von Arbeitsmedium in Poren der Membran durch Kapillarkräfte führt. Vorzugsweise beträgt der Kontaktwinkel zwischen Arbeitsmedium und mikroporöser Membran mehr als 120 Grad, besonders bevorzugt mehr als 140

Grad. Durch die Verwendung einer nicht benetzenden mikroporösen Membran kann auch bei einem gegenüber der Dampfseite erhöhten Druck auf der Seite des flüssigen Arbeitsmediums ein Fluss des flüssigen Arbeitsmediums durch die Poren der Membran auf die Dampfseite der Membran
5 verhindert werden. Die Eignung einer mikroporösen Membran für die erfindungsgemäße Absorptionskältemaschine kann der Fachmann deshalb durch die Bestimmung des Kontaktwinkels zwischen dem Arbeitsmedium und der Membran ermitteln.

10 Für die bevorzugte Ausführungsform mit Wasser als Kältemittel wird vorzugsweise als semipermeable Membran eine hydrophobe mikroporöse Membran verwendet. Geeignete hydrophobe mikroporöse Membranen sind dem Fachmann auf dem technischen Gebiet der Funktionsbekleidung als wasserdichte und wasserdampfdurchlässige Membranen bekannt.
15

Vorzugsweise werden hydrophobe mikroporöse Membranen aus Polyethylen, Polypropylen, Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid oder fluoralkylmodifizierten Polymeren verwendet. Ebenso können auch Mischungen oder Copolymere
20 von zwei oder mehr dieser Polymeren eingesetzt werden. Ebenfalls geeignet sind anorganische hydrophobe mikroporöse Membranen oder Kompositmembranen mit einem anorganischen hydrophoben mikroporösen Material, beispielsweise Membranen, deren Poren durch Silicalit oder hydrophobierte
25 Kieselsäure gebildet werden.

Vorzugsweise ist die semipermeable Membran auf einer porösen Stützschrift angeordnet. Durch die Anordnung auf einer porösen Stützschrift kann eine mechanisch stabile Membraneinheit auch mit einer dünnen semipermeablen Membran
30 erreicht werden. Dies ermöglicht einen rascheren Stofftransport durch die Membran und damit eine kleinere und kompaktere Ausführung des Absorbers. Vorzugsweise wird die Stützschrift auf der an die Dampfphase angrenzenden Seite der semipermeablen Membran angeordnet. Eine solche
35 Anordnung der Stützschrift führt zu einem geringeren

Stofftransportwiderstand als eine Anordnung der Stützschrift auf der dem flüssigen Arbeitsmedium zugewandten Seite der Membran.

Die poröse Stützschrift kann sowohl aus anorganischen als auch aus organischen Materialien bestehen. Vorzugsweise wird die Membran auf einer porösen Stützschrift aus einem hydrophoben Polymer, insbesondere aus einem Polyolefin, einem Polyester oder Polyvinylidenfluorid, angeordnet. Die Stützschrift kann zusätzlich noch Verstärkungen, z.B. durch Gewebelagen, enthalten.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist die semipermeable Membran im Absorber in Form von Hohlfasern angeordnet. Die Ausführung der Membran in Form von Hohlfasern ermöglicht eine besonders kompakte Bauweise des Absorbers und einen Betrieb des Absorbers mit einem höheren Druckunterschied zwischen der Dampfphase und der Flüssigphase im Absorber.

Die erfindungsgemäße Absorptionskältemaschine kann zusätzlich auch eine Membran im Desorber enthalten, durch die die Desorption von Kältemittel aus dem Arbeitsmedium erfolgt. Im Desorber können dabei prinzipiell alle Membranen eingesetzt werden, die sich als semipermeable Membran für den Absorber der erfindungsgemäßen Absorptionskältemaschine eignen. Die Verwendung einer Membran im Desorber ermöglicht auch den Einsatz von Arbeitsmedien, die in der Desorption zum Schäumen neigen.

Die erfindungsgemäße Absorptionskältemaschine kann auch in Form einer mehrstufigen Kältemaschine ausgeführt werden, wie in F. Ziegler, R. Kahn, F. Summerer, G. Alefeld "Multi-Effect absorption chillers", Rev. Int. Froid 16 (1993) 301-311 beschrieben.

Die erfindungsgemäße Absorptionskältemaschine eignet sich wegen der kompakten Bauweise und des geringen Bedarfs an mechanischer Energie besonders zum mobilen Einsatz,

insbesondere in Kraftfahrzeugen und Schiffen. Darüber
hinaus eignet sich die erfindungsgemäße
Absorptionskältemaschine auch besonders zur Klimatisierung
von Gebäuden, da sie besonders geräuscharm betrieben werden
5 kann und eine effiziente Klimatisierung mit Solarenergie
möglich macht.

Patentansprüche:

1. Absorptionskältemaschine, umfassend ein Arbeitsmedium,
enthaltend ein nicht flüchtiges Sorptionsmittel und ein
flüchtiges Kältemittel, und einen Absorber, in dem eine
5 Dampfphase enthaltend Kältemittel und eine Flüssigphase
enthaltend Sorptionsmittel durch eine Membran
voneinander getrennt sind,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Membran eine semipermeable Membran ist, die für
10 das Kältemittel durchlässig und für das Sorptionsmittel
undurchlässig ist.
2. Absorptionskältemaschine nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Kältemittel Wasser ist.
- 15 3. Absorptionskältemaschine nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Sorptionsmittel eine oder mehrere ionische
Flüssigkeiten umfasst.
4. Absorptionskältemaschine nach Anspruch 3,
20 dadurch gekennzeichnet,
dass die ionische Flüssigkeit aus Salzen von organischen
Kationen mit organischen oder anorganischen Anionen
besteht.
5. Absorptionskältemaschine nach Anspruch 4,
25 dadurch gekennzeichnet,
dass die ionische Flüssigkeit ein oder mehrere
1,3-Dialkylimidazoliumsalze umfasst.
6. Absorptionskältemaschine nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet,
30 dass die ionische Flüssigkeit ein oder mehrere
quaternäre Ammoniumsalze der allgemeinen Formel
 $R^1R^2R^3R^4N^+A^-$ umfasst, worin
 R^1 ein Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen,

R^2 ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,
 R^3 ein Rest $(CH_2CHRO)_n-H$ mit n von 1 bis 200 und $R = H$
oder CH_3 ,

R^4 ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder ein
5 Rest $(CH_2CHRO)_n-H$ mit n von 1 bis 200 und $R = H$ oder CH_3
und

A^- ein einwertiges Anion ist.

7. Absorptionskältemaschine nach einem der vorangehenden
Ansprüche,
10 dadurch gekennzeichnet,
dass die semipermeable Membran eine Lösungs-Diffusions-
Membran ist.
8. Absorptionskältemaschine nach einem der vorangehenden
Ansprüche,
15 dadurch gekennzeichnet,
dass die semipermeable Membran eine mikroporöse Membran
ist, die vom Arbeitsmedium nicht benetzt wird.
9. Absorptionskältemaschine nach Anspruch 8,
dadurch gekennzeichnet,
20 dass das Kältemittel Wasser ist und die semipermeable
Membran eine hydrophobe mikroporöse Membran ist.
10. Absorptionskältemaschine nach einem der vorangehenden
Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
25 dass die semipermeable Membran auf einer porösen
Stützschrift angeordnet ist.
11. Absorptionskältemaschine nach Anspruch 10,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Stützschrift auf der an die Dampfphase
30 angrenzenden Seite der semipermeablen Membran angeordnet
ist.
12. Absorptionskältemaschine nach einem der vorangehenden
Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,
dass die semipermeable Membran im Absorber in Form von
Hohlfasern angeordnet ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/050958

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. F25B15/14 ADD. C09K5/04				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) F25B				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X Y Y Y X	JP 07 167521 A (ASAHI GLASS CO LTD) 4 July 1995 (1995-07-04) the whole document ----- WO 2005/113702 A (BASF AG [DE]; BOESMANN ANDREAS [DE]; SCHUBERT THOMAS [DE]) 1 December 2005 (2005-12-01) the whole document ----- WO 2004/104496 A (WEIMER THOMAS [DE]; HACKNER MICHAEL [DE]; HASSE HANS [DE]; STROH NORBE) 2 December 2004 (2004-12-02) page 13, line 8 - line 20; claim 3 ----- JP 61 129019 A (HITACHI LTD) 17 June 1986 (1986-06-17) the whole document ----- -/--	1,2,10, 11 3-7,12 3-6 7,12 1,2,8,9		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.				
<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.				
* Special categories of cited documents :				
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family </td> </tr> </table>			*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search <p style="text-align: center; font-weight: bold;">2 März 2009</p>		Date of mailing of the International search report <p style="text-align: center; font-weight: bold;">09/03/2009</p>		
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer <p style="text-align: center; font-weight: bold;">de Graaf, Jan Douwe</p>		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/050958

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 93/13367 A (WATANABE SEISHI [JP]) 8 July 1993 (1993-07-08) abstract -----	1, 2
X	JP 04 268176 A (DAIKIN IND LTD) 24 September 1992 (1992-09-24) the whole document -----	1
A	US 2 802 344 A (WITHERELL ROBERT R) 13 August 1957 (1957-08-13) -----	
A	JP 02 298767 A (NISSIN ELECTRIC CO LTD) 11 December 1990 (1990-12-11) -----	
A	DE 400 488 C (ZANDER & INGESTROEM; HANS HYLANDER) 11 August 1924 (1924-08-11) -----	
A	US 1 882 258 A (FOLKE RANDEL BO) 11 October 1932 (1932-10-11) cited in the application -----	
A	DE 195 11 709 A1 (KLEMENT ARNE [DE]) 2 October 1996 (1996-10-02) cited in the application -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/050958

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 7167521	A	04-07-1995	NONE	
WO 2005113702	A	01-12-2005	BR PI0511248 A CA 2564474 A1 CN 1957057 A DE 102004024967 A1 EP 1753837 A1 JP 2007538222 T US 2008028777 A1	27-11-2007 01-12-2005 02-05-2007 08-12-2005 21-02-2007 27-12-2007 07-02-2008
WO 2004104496	A	02-12-2004	BR PI0410442 A CN 1791773 A DE 10324300 A1 EP 1644673 A2 JP 2006529022 T US 2006150665 A1	06-06-2006 21-06-2006 23-12-2004 12-04-2006 28-12-2006 13-07-2006
JP 61129019	A	17-06-1986	JP 1597539 C JP 2024572 B	28-01-1991 30-05-1990
WO 9313367	A	08-07-1993	JP 7004775 A JP 7084965 B	10-01-1995 13-09-1995
JP 4268176	A	24-09-1992	JP 2959141 B2	06-10-1999
US 2802344	A	13-08-1957	NONE	
JP 2298767	A	11-12-1990	NONE	
DE 400488	C	11-08-1924	NONE	
US 1882258	A	11-10-1932	NONE	
DE 19511709	A1	02-10-1996	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Altkennzeichen
PCT/EP2009/050958

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. F25B15/14
ADD. C09K5/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
F25B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JP 07 167521 A (ASAHI GLASS CO LTD) 4. Juli 1995 (1995-07-04)	1, 2, 10, 11
Y	das ganze Dokument	3-7, 12
Y	WO 2005/113702 A (BASF AG [DE]; BOESMANN ANDREAS [DE]; SCHUBERT THOMAS [DE]) 1. Dezember 2005 (2005-12-01) das ganze Dokument	3-6
Y	WO 2004/104496 A (WEIMER THOMAS [DE]; HACKNER MICHAEL [DE]; HASSE HANS [DE]; STROH NORBE) 2. Dezember 2004 (2004-12-02) Seite 13, Zeile 8 - Zeile 20; Anspruch 3	7, 12
X	JP 61 129019 A (HITACHI LTD) 17. Juni 1986 (1986-06-17) das ganze Dokument	1, 2, 8, 9
	----- -/--	

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 - *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 - *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 - *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 - *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
 - *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
 - *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
 - *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
 - *G* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. März 2009

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

09/03/2009

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5316 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

de Graaf, Jan Douwe

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/050958

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 93/13367 A (WATANABE SEISHI [JP]) 8. Juli 1993 (1993-07-08) Zusammenfassung -----	1,2
X	JP 04 268176 A (DAIKIN IND LTD) 24. September 1992 (1992-09-24) das ganze Dokument -----	1
A	US 2 802 344 A (WITHERELL ROBERT R) 13. August 1957 (1957-08-13) -----	
A	JP 02 298767 A (NISSIN ELECTRIC CO LTD) 11. Dezember 1990 (1990-12-11) -----	
A	DE 400 488 C (ZANDER & INGESTROEM; HANS HYLANDER) 11. August 1924 (1924-08-11) -----	
A	US 1 882 258 A (FOLKE RANDEL BO) 11. Oktober 1932 (1932-10-11) in der Anmeldung erwähnt -----	
A	DE 195 11 709 A1 (KLEMENT ARNE [DE]) 2. Oktober 1996 (1996-10-02) in der Anmeldung erwähnt -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/050958

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 7167521	A	04-07-1995	KEINE
WO 2005113702	A	01-12-2005	BR PI0511248 A 27-11-2007 CA 2564474 A1 01-12-2005 CN 1957057 A 02-05-2007 DE 102004024967 A1 08-12-2005 EP 1753837 A1 21-02-2007 JP 2007538222 T 27-12-2007 US 2008028777 A1 07-02-2008
WO 2004104496	A	02-12-2004	BR PI0410442 A 06-06-2006 CN 1791773 A 21-06-2006 DE 10324300 A1 23-12-2004 EP 1644673 A2 12-04-2006 JP 2006529022 T 28-12-2006 US 2006150665 A1 13-07-2006
JP 61129019	A	17-06-1986	JP 1597539 C 28-01-1991 JP 2024572 B 30-05-1990
WO 9313367	A	08-07-1993	JP 7004775 A 10-01-1995 JP 7084965 B 13-09-1995
JP 4268176	A	24-09-1992	JP 2959141 B2 06-10-1999
US 2802344	A	13-08-1957	KEINE
JP 2298767	A	11-12-1990	KEINE
DE 400488	C	11-08-1924	KEINE
US 1882258	A	11-10-1932	KEINE
DE 19511709	A1	02-10-1996	KEINE