



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 11 996 T2** 2007.10.31

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 529 185 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 11 996.4**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/FR03/02217**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 771 134.8**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2004/011858**

(86) PCT-Anmeldetag: **11.07.2003**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **05.02.2004**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **11.05.2005**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **21.02.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **31.10.2007**

(51) Int Cl.⁸: **F25B 17/00** (2006.01)
F25B 39/02 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
0209390 24.07.2002 FR

(73) Patentinhaber:
**Centre National de la Recherche Scientifique,
Paris, FR**

(74) Vertreter:
BOEHMERT & BOEHMERT, 28209 Bremen

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR**

(72) Erfinder:
**STITOU, Driss, F-66570 ST NAZAIRE, FR;
SPINNER, Bernard, F-66100 PERPIGNAN, FR;
BERTRAND, Olivier, F-13370 Mallemort, FR**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN UND ANLAGE ZUR KÄLTEERZEUGUNG MIT EINER REVERSIBLEN SORPTI-
ONKÄLTEMASCHINE**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Anlage und ein Verfahren zur Kälteerzeugung mithilfe eines reversiblen Sorptionssystems, insbesondere zum Einfrieren verschiedener Produkte oder zur Erzeugung von gekühltem Wasser oder von Eiswürfeln.

[0002] Anlagen zur Erzeugung von Wärme oder Kälte basierend auf Flüssig/Gasförmig-Phasenübergängen oder reversiblen Sorptionen zwischen einem Gas, als Arbeitsgas bezeichnet, und einem flüssigen oder festen Sorptionsmittel sind bekannt. Eine reversible Sorption kann eine Absorption eines Gases mithilfe einer Flüssigkeit, eine Adsorption eines Gases auf einem Feststoff oder eine Reaktion zwischen einem Gas und einem Feststoff sein. Eine reversible Sorption zwischen einem Sorptionsmittel S und einem Gas G ist im Sinne der Synthese $S + G \rightarrow SG$ exotherm und im Sinne der Zersetzung $SG \rightarrow S + G$ endotherm. In einem Flüssig/Gasförmig-Phasenübergang von G ist die Kondensation exotherm und die Verdampfung endotherm.

[0003] Diese reversiblen Vorgänge können im Clausius-Clapeyron-Diagramm durch ihre Gleichgewichtsgerade

$$\ln P = f(-1/T), \text{ genauer } \ln P = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$$

dargestellt werden, wobei P bzw. T der Druck bzw. die Temperatur sind, ΔH und ΔS Enthalpie bzw. Entropie des eingesetzten Vorgangs (Zersetzung, Synthese, Verdampfung, Kondensation) sind und R die Konstante des idealen Gases ist.

[0004] Der endotherme Schritt kann in einer Anlage dieses Typs genutzt werden, um verschiedene Produkte einzufrieren (insbesondere Wasser zur Erzeugung von Eisstücken) oder gekühltes Wasser zu erzeugen.

[0005] Demgemäß beschreibt EP0.810.410 eine Vorrichtung, umfassend einen Reaktor und einen Verdampfer/Kondensator, die mithilfe einer Rohrleitung mit einem Ventil verbunden sind. Im Reaktor wird eine thermochemische Reaktion oder eine Fest-Gasförmig-Adsorption durchgeführt. Er umfasst Mittel zum Erwärmen des in ihm enthaltenen Feststoffs und Mittel zum Entfernen der Reaktionswärme der exothermen Synthese, wobei diese Mittel entweder durch einen Wärmetauscher oder durch die Erhöhung der thermischen Masse des Reaktors gebildet werden. Der Reaktor ist mit seinem Inhalt derart angeordnet, dass er eine ausreichend große thermische Masse aufweist, um die während der exothermen Reaktion erzeugte Wärme zu absorbieren. Der Verfahrensablauf dieser Vorrichtung besteht aus dem Verbinden des Verdampfers/Kondensators mit dem Reaktor, wenn der Verdampfer/Kondensator mit dem Arbeitsgas in flüssiger Form gefüllt ist, was zum Abkühlen des Verdampfers/Kondensators durch Verdampfung führt, gefolgt von dem In-Gang-Setzen der Mittel zum Erwärmen des Feststoffs, um das Gas in Richtung des Verdampfers/Kondensators zu fördern und zu kondensieren. Das In-Gang-Setzen der Mittel zum Erwärmen des Feststoffs im Reaktor beginnt noch vor dem Ende des vorherigen Schritts. Die im Verdampfer/Kondensator erzeugte Kälte kann zur Erzeugung von gekühltem Wasser oder von Eisstücken verwendet werden. In dieser Vorrichtung sind jedoch die Zykluszeiten relativ lang, was dadurch bedingt ist, dass die Regeneration der Vorrichtung bei hoher Temperatur T_h durchgeführt wird und dass die Abkühlung des Reaktors bei Umgebungstemperatur T_o erfolgt. Somit durchläuft der Reaktor eine thermische Amplitude zwischen der Regenerationstemperatur und der verhältnismäßig wichtigen Umgebungstemperatur, was einen niedrigen Wirkungsgrad bewirkt.

[0006] Das Ziel der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung einer Vorrichtung, welche eine Kälteerzeugung mit sehr hohem Durchsatz, beispielsweise in der Größenordnung von 200 kW/m^3 , bei einer relativ niedrigen, geeigneten Temperatur T_u und mit stark reduzierten Zykluszeiten und attraktiveren Leistungen ermöglicht. Unter geeigneter Temperatur wird die Einfriertemperatur der Produkte (Einfrieren von Wasser zur Erzeugung von Eis oder Einfrieren anderer Produkte) oder die Temperatur verstanden, bei der Produkte abgekühlt und ohne zu gefrieren (etwa um gekühltes Wasser zu erhalten) gelagert werden.

[0007] Eine Anlage gemäß der vorliegenden Erfindung zur Kälteerzeugung bei einer Temperatur T_u umfasst einen Reaktor (1), in dem eine reversible Sorption PHT durchgeführt wird, die ein Gas G und ein Sorptionsmittel S einsetzt, eine Vorrichtung (2), in der ein reversibler Vorgang P_{BT} durchgeführt wird, der das Gas G einsetzt, sowie Mittel zum Verbinden der Vorrichtung (2) mit dem Reaktor (1) und Mittel zum Isolieren des Reaktors (1) von der Vorrichtung (2), wobei die Gleichgewichtskurve des reversiblen Vorgangs in (2) im Clapeyron-Diagramm in einem unterhalb des Temperaturbereichs der Gleichgewichtskurve der reversiblen Sorption in (1) befindlichen Temperaturbereich liegt.

[0008] Die Anlage ist dadurch gekennzeichnet, dass die Vorrichtung (2), neben dem Gas G, ein Flüssig/Fest-Phasenübergangsmaterial M mit einer unterhalb zur Kälteerzeugung geeigneten Temperatur T_U liegenden Erstarrungstemperatur T_S umfasst. Ein Temperaturunterschied zwischen T_S und T_U in der Größenordnung von einigen Grad, beispielsweise von 1°C bis 10°C, ist dabei ausreichend.

[0009] Das Phasenübergangsmaterial kann beispielsweise aus Paraffinen, wie etwa den n-Alkanen mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, eutektischen Gemischen und eutektischen Lösungen, ausgewählt werden.

[0010] Die reversible Sorption im Reaktor (1) kann aus den reversiblen chemischen Reaktionen zwischen dem Gas G und einem Feststoff, den Adsorptionen des Gases G auf einem Feststoff und den Absorptionen des Gases G durch eine Flüssigkeit ausgewählt werden.

[0011] Der reversible Vorgang in der Vorrichtung (2) kann aus den reversiblen chemischen Reaktionen zwischen dem Gas G und einem Feststoff, den Adsorptionen des Gases G auf einem Feststoff, den Absorptionen des Gases G durch eine Flüssigkeit und den Flüssig/Gasförmig-Phasenübergängen des Gases G ausgewählt werden. Die Flüssig/Gasförmig-Phasenübergänge werden dabei bevorzugt, da sie, bedingt durch die schwächere thermische Trägheit des Systems, die Kälteerzeugung mit größerer Geschwindigkeit als die Sorptionen ermöglichen.

[0012] Im Falle des Gases G können Ammoniak (NH_3) und seine Derivate, Wasserstoff (H_2), Kohlendioxid (CO_2), Wasser (H_2O), Schwefelwasserstoff (H_2S), Methan und andere natürliche Gase angeführt werden. Als Sorptionsreaktion können die Ammoniakate (etwa Chlorid, Bromid, Iodid und Sulfate), Hydrate, Carbonate und Hydride verwendenden Reaktionen angeführt werden.

[0013] Der Schritt der exothermen Synthese im Reaktor (1), der ein Begleitschritt des die Kälte in der Vorrichtung (2) erzeugenden Dissoziationsschritts ist, wird bevorzugt, wenn der Inhalt des Reaktors (1) bei einer Temperatur, die unterhalb seiner Gleichgewichtstemperatur bei einem Druck, der im Reaktor (1) herrscht, vorliegt. Daher wird eine Neutralisierung der Wärmewirkung, in dem Maße, wie die Synthese im Reaktion (1) abläuft, bevorzugt, um den größtmöglichen Unterschied zwischen der tatsächlichen Temperatur des Reaktors (1) und seiner Gleichgewichtstemperatur aufrechtzuerhalten. Diese erzeugte Wärme wird zuerst vom Reaktor und seinem Inhalt aufgenommen. Wenn die thermische Masse des Reaktors und seines Inhalts zur Absorption der Gesamtheit der freigesetzten Wärme nicht ausreicht, wird die Ausstattung des Reaktors (1) mit Mitteln zum Abführen der Wärme nach außen bevorzugt.

[0014] In einer Anlage gemäß der Erfindung findet die Kälteerzeugung auf der Ebene der Vorrichtung (2) statt. Wenn die erzeugte Kälte für die Erzeugung von Eisstücken oder gekühltem Wasser vorgesehen ist, befindet sich die Vorrichtung (2) in direktem thermischen Kontakt mit einem Wasser enthaltenden Behälter (3). Wenn Eisstücke erzeugt werden sollen, wird vorzugsweise ein Behälter (3) verwendet, der Fächer in der gewünschten Größe der Eisstücke aufweist. Wenn die Anlage zur Erzeugung von gekühltem Wasser verwendet wird, kann der Behälter (3) ein Schlangenrohr sein, in dem das Wasser zirkuliert und das in die Wand der Vorrichtung (2) eingebaut ist. Wenn die Anlage zum Einfrieren verschiedener Produkte vorgesehen ist, weist der Behälter (3) die adäquate Form zum Aufbewahren und Einfrieren der Produkte auf.

[0015] Das Flüssig/Phasenübergangsmaterial wird derart ausgewählt, dass es eine Erstarrungstemperatur T_S aufweist, die einige Grad unterhalb der geeigneten Temperatur T_U liegt, also einer Produkttemperatur zum Einfrieren oder Abkühlen, beispielsweise unter 0°C, wenn das gewünschte Ergebnis die Produktion von Eisstücken ist, oder eine unterhalb der Temperatur gekühlten Wassers liegende Temperatur, wenn gekühltes Wasser erzeugt werden soll.

[0016] Das Ziel der Erfindung ist ferner die Bereitstellung eines Verfahrens zur Kälteerzeugung mithilfe eines thermochemischen Systems, umfassend mindestens zwei reversible, ein Gas G verwendende Vorgänge, in dem die Kälte während des Dissoziationsschritts des reversiblen Vorgangs P_{BT} erzeugt wird, dessen Gleichgewichtskurve im Clapeyron-Diagramm im unteren Temperaturbereich liegt, und das Systems während des Dissoziationsschritts des reversiblen Vorgangs P_{HT} regeneriert wird, dessen Gleichgewichtskurve im Clapeyron-Diagramm im oberen Temperaturbereich liegt. Es wird dadurch gekennzeichnet, dass der Kälteerzeugungsschritt über das Ende des Dissoziationsschritts des Vorgangs P_{BT} hinaus mithilfe der Vermischung eines mit dem Gas G im Reaktor in thermischem Kontakt stehenden Fest/Flüssig-Phasenübergangsmaterial verlängert wird, wobei der Vorgang P_{BT} im Reaktor durchgeführt wird.

[0017] Das Vorhandensein des Phasenübergangsmaterials hat einen doppelten Effekt. Einerseits verringert

es die Regenerationstemperatur durch Reduktion des Systemdrucks (der die Regeneration kostengünstiger werden lässt) und andererseits verringert es die Dauer eines Zyklus, da das System die Kälteerzeugung aufgrund der Vermischung des Phasenübergangsmaterials nach dem Beginn der Regenerationsphase des Systems weiter fortsetzt.

[0018] In einer besonderen Ausführungsform wird das Verfahren gemäß der Erfindung zur Kälteerzeugung mithilfe einer Anlage, wie oben beschrieben, durchgeführt. Es umfasst die folgenden Schritte:

- a) das Versetzen der Anlage in einen Anfangszustand, in dem der Reaktor (1) und die Vorrichtung (2) voneinander isoliert vorliegen, wobei (2) das Gas G in flüssiger Form und das Material M in flüssiger Form enthält und (1) das Sorptionsmittel S in einem gasarmen Zustand enthält, wobei der Inhalt von (1) und der Inhalt von (2) bei Umgebungstemperatur T_0 vorliegen und im Behälter (3) die einzufrierenden oder abzukühlenden Produkte enthalten sind;
- b) das Verbinden des Reaktors (1) und der Vorrichtung (2), um das endotherme Freisetzen des Gases G in (2) und die exotherme Sorption des Gases G auf dem Sorptionsmittel S in (1) zu ermöglichen, wobei die Kälteerzeugung in der Vorrichtung (2) und im Behälter (3) durchgeführt wird und die Erstarrung des Phasenübergangsmaterials M mit einer Akkumulation latenter Wärme, die Absorption der Wärme durch den Reaktor (1) und dessen Inhalt sowie eventuell eine Extraktion der in (1) erzeugten Wärme erfolgen;
- c) am Ende des Schritts b) erfolgt die Isolierung des Reaktors (1) von der Vorrichtung (2), um die Kälteerzeugung in (2) durch Vermischung des Materials M zu verlängern, welches die in Form latenter Wärme akkumulierte Kälte freisetzt und dem Reaktor (1) Wärmeenergie zuführt, um die endotherme Dissoziation des gasreichen Sorptionsmittels in (1) durchzuführen;
- d) das Verbinden des Reaktors (1) und der Vorrichtung (2) sowie die Aufrechterhaltung der Erwärmung von (1), bis die komplette oder teilweise Dissoziation des Sorptionsmittels in (1) erfolgt ist, um die abrupte, exotherme Kondensation des Gases in (2) und das Anhalten der Erzeugung kalten Wassers oder das Ablösen der Eisstücke, sowie dann eventuell die Weiterführung der Vermischung des Materials M auszulösen;
- e) das Isolieren des Reaktors (1) von der Vorrichtung (2) und das Zurückkehrenlassen der Anlage auf Umgebungstemperatur, also auf deren Anfangszustand.

[0019] Es erscheint, dass ab einem gegebenen Anfangszustand die einzigen durchzuführenden Vorgänge zur Inbetriebnahme der Anlage das Verbinden von (1) mit (2), die Extraktion der durch eine in (1) durchgeführte exotherme Synthese erzeugte Wärme, wenn die thermische Masse von (1) zur uneingeschränkten Absorption nicht ausreicht, und die Zufuhr von Wärmeenergie zu (1) für die Regeneration sind. Das Vorhandensein des Phasenübergangsmaterials M in der Vorrichtung (2) verlängert die Kälteerzeugungsphase und verringert während der Regenerationsphase den Druck im System und verringert dadurch die Regenerationstemperatur im Reaktor (1). Die zur Regeneration des Systems zuzuführende Wärmemenge ist daher aufgrund dieser schwachen thermischen Amplitude schwächer.

[0020] Die verschiedenen Verfahrensphasen werden durch Fachleuten zur Verfügung stehende Mittel ausgelöst, wie etwa Zeitverzögerungen, beispielsweise mithilfe einer Uhr oder eines Zeitschalters. Die Dauer der verschiedenen Phasen hängt vom gewünschten Ziel ab [gewünschte Eisstückmenge pro Zeiteinheit, gewünschte Menge an gekühltem Wasser, Geometrie der Anlage, Art der verschiedenen, in den Reaktoren verwendeten Mischungen (Gas und Sorptionsmittel)].

[0021] Die Durchführung des Verfahrens der Erfindung in einer Anlage gemäß der Erfindung wird im Folgenden im Detail unter Bezugnahme auf die [Fig. 1](#) bis [Fig. 8](#) beschrieben. Die in den Diagrammen dargestellten Kurven entsprechen monovarianten Vorgängen. Der Betrieb der Anlage ist immer gleich, wenn im Reaktor (1) ein divarianter Vorgang verwendet wird, was beispielsweise der Absorption des Gases G durch eine absorbierende Lösung (etwa Wasser/ NH_3 , Wasser/ LiBr) oder einer Adsorption des Gases G auf der Oberfläche eines aktiven Feststoffs (beispielsweise Aktivkohle oder Zeolith) entspricht.

[0022] [Fig. 1](#) zeigt ein Schema einer Anlage gemäß der Erfindung.

[0023] In dieser Figur umfasst die Anlage einen Reaktor (1), in dem eine reversible Sorption zwischen einem Sorptionsmittel S und einem Gas G durchgeführt wird, eine Vorrichtung (2), in dem ein reversibler Vorgang stattfindet, in dem das Gas G eingesetzt wird und dessen Gleichgewichtsgerade sich im Clapeyron-Diagramm links von der Gleichgewichtsgeraden der reversiblen Sorption in (1) befindet, und eine Rohrleitung, die (1) mit (2) verbindet, welche mit einem Ventil (4) ausgestattet ist. Die Vorrichtung (2) ist vorteilhafterweise ein Verdampfer/Kondensator (hiernach als Verdampfer bezeichnet). Der Verdampfer (2) ist in direktem thermischen Kontakt mit einem in die Wand des Verdampfers eingebauten Behälter (3) und enthält das Produkt zum Einfrieren oder Abkühlen, beispielsweise Wasser zur Erzeugung von Eisstücken. Der Reaktor (1) ist mit Mitteln

zur Erwärmung (5) und mit Mitteln zur Extraktion der Wärme (6) versehen.

[0024] Die [Fig. 2](#) bis [Fig. 8](#) stellen die Position der Anlage im Clapeyron-Diagramm in verschiedenen Schritten des Kälteerzeugungszyklus dar. In allen Figuren bezeichnet $\ln(P)$ als Ordinate den Logarithmus des Drucks P und T auf der X-Achse spezifiziert die Temperatur. P_{EV} benennt den Druck im Verdampfer, P_{RE} definiert den Druck im Reaktor, T_{AM} ist die Umgebungstemperatur, T_{EV} und T_{RE} bezeichnen die Temperatur zu einem gegebenen Zeitpunkt im Verdampfer bzw. im Reaktor, T_{EQ} ist die Gleichgewichtstemperatur im Reaktor für einen gegebenen Druck und T_{REG} spezifiziert die Temperatur der Regeneration im Reaktor (1). VO bedeutet, dass das Ventil (4) offen ist und VF heißt, dass das Ventil (4) geschlossen ist.

[0025] Ein vollständiger Kälteerzeugungs- und Regenerationszyklus der Anlage wird im Folgenden beschrieben und zwar für eine Anlage, in der im Reaktor (1) eine reversible Sorption zwischen einem Feststoff S und einem Gas G durchgeführt wird. In der Vorrichtung (2) wird das Gas G abwechselnd verdampft oder kondensiert.

[0026] Im Laufe einer Anfangsphase wird die Anlage in einem Anfangszustand gebracht: Der Verdampfer und der Reaktor liegen bei einer Umgebungstemperatur T_{AM} und bei ihrem jeweiligen Gleichgewichtsdruck P_{EV} und P_{RE} bei dieser Temperatur vor, wobei P_{EV} oberhalb von P_{RE} liegt. Der Verdampfer (2) enthält das Sorptionsmittel S in einem gasarmen Zustand. Das Ventil (4) ist verschlossen. Der Behälter (3) enthält Wasser in einem flüssigen Zustand. Das diesem Zustand entsprechende Clapeyron-Diagramm ist in [Fig. 2](#) abgebildet.

[0027] Am Beginn der Phase 2 werden der Reaktor (1) und der Verdampfer (2) durch Öffnen des Ventils (4) miteinander in Verbindung gesetzt. Die Verdampfung des Gases G in (2) bewirkt, zusammen mit dem Abkühlen des Wassers, bis eventuell zum Gefrieren des Wassers zur Bildung von Eisstücken im Behälter (3), einen abrupten Abfall der Temperatur T_{EV} in (2), dann erfolgt die Erstarrung des Materials M, dessen Erstarrungstemperatur unterhalb der Ausbildungstemperatur der Eisstücke liegt. Das durch die Verdampfung in (2) freigesetzte Gas G wird durch das in (1) enthaltene Sorptionsmittel während der exothermen Synthese absorbiert, wodurch ein Temperaturanstieg bis zur T_{RE} des Reaktors, aufgrund des exothermen Charakters dieser Absorption, hervorgerufen wird. Die erzeugte Energie wird zuerst durch die thermische Masse des Reaktors absorbiert, was zu einem Anstieg der Temperatur des reaktiven Bereichs zur Folge hat, welcher sich folglich seinem thermodynamischen Gleichgewicht T_{EQ} annähert, was eine Abnahme der Kälteerzeugung bewirkt. Der anfänglich im Reaktor festgestellte Temperaturunterschied ($T_{EQ} - T_{AM}$) ermöglicht somit die Erzeugung einer umgehenden, erheblichen Kühlleistung. Das dieser Phase entsprechende Clapeyron-Diagramm ist in [Fig. 3](#) dargestellt.

[0028] Am Beginn der Phase 3 bleibt das Ventil (4) geöffnet und die Mittel zum Abführen der im Reaktor (1) erzeugten Wärme werden aktiviert, welche nicht durch die thermische Masse des Reaktors absorbiert werden kann, um das Sorptionsmittel S in den Synthesebedingungen ($T_{RE} < T_{EQ}$) zu belassen, wenn sich die thermische Masse des Reaktors als für die Absorption der gesamten Reaktorwärme unzureichend herausstellt. Diese Phase ist unnütz, wenn die thermische Masse des Reaktors zur Absorption der gesamten Absorptionsreaktionswärme ausreicht. Diese Phase bildet daher eine Erhaltungsphase der Kälteerzeugung. Das dieser Phase entsprechende Clapeyron-Diagramm ist in [Fig. 4](#) abgebildet.

[0029] Am Beginn der Phase 4 wird das Ventil (4) zum Isolieren des Reaktors (1) vom Verdampfer (2) geschlossen. Der dadurch isolierte Reaktor (1) wird dann durch die Erwärmungsmittel (5) erwärmt und positioniert sich auf seinem thermodynamischen Gleichgewicht. Dieser Erwärmung ermöglicht es dem Reaktor, sich entlang seines thermodynamischen Gleichgewichts zu verschieben, was gleichzeitig einen Anstieg der Temperatur und des Drucks des Reaktors hervorruft. Im Verdampfer wird die Verdampfung des Gases G aufgrund des Verschlusses des Ventils angehalten. Die Kälteerzeugung wird indessen durch das Phasenübergangsmaterial sichergestellt, das wiederum die Wärme absorbiert. Die Vermischung dieses Phasenübergangsmaterials ermöglicht somit die Fortsetzung der Eisstückproduktion und das Halten des Verdampfers auf niedrigen Temperaturen sowie gleichzeitig das Versetzen des Reaktors unter Regenerationsbedingungen. Ein erheblicher Zeitgewinn entsteht durch die gleichzeitige Durchführung dieser Vorgänge. Die Phase 4 ist daher eine Übergangsphase des Erwärmens des Reaktors und der Weiterführung der Kälteerzeugung durch Vermischung des Phasenübergangsmaterials. Das dieser Phase entsprechende Clapeyron-Diagramm ist in [Fig. 5](#) dargestellt.

[0030] Am Beginn der Phase 5 wird der Reaktor (1) in Verbindung mit dem Verdampfer (2) durch Öffnen des Ventils (4) gesetzt und die Erwärmung des Reaktors (1) mithilfe der Erwärmungsmittel (5) wird beibehalten. Das Verbinden des in Regenerationsbedingungen mit hohem Druck versetzten Reaktors mit dem durch das Phasenübergangsmaterial bei niederem Druck gehaltenen Verdampfers ermöglicht die rasche Desorption des Reaktorgases. Der Verdampfer, der die warmen Gase des Reaktors aufnimmt, übernimmt dann die Rolle eines

Kondensators. Für die hierin zur Produktion von Eisstücken eingesetzte Anlage wird die Anpassung der Eingangsposition dieser warmen Gase, beispielsweise durch ein gelochtes Rohr auf seinem oberen Generator (nicht abgebildet), empfohlen, damit diese zuerst auf die Innenwand des Eisstückbehälters treffen, der mit dem Verdampfer eng verbunden ist, die Temperatur der Behälterwand ansteigt, was zum Ablösen der Eisstücke des Behälters führt. Diese werden dann durch ein nicht abgebildetes mechanisches System entfernt. Der anfänglich im Reaktor aufgrund des Druckunterschieds festgestellte Temperaturunterschied ($T_{\text{REG}} - T_{\text{EQ}}$) ermöglicht eine rasche Desorption des reaktiven Gases, was somit die Regenerationsphase beschleunigt. Der Kondensator behält weiterhin eine niedrige, unterhalb der Umgebungstemperatur liegende Temperatur bei, solange das Phasenübergangsmaterial nicht vollständig geschmolzen ist. Diese Phase ist eine rasche Regenerationsphase des Reaktors und eine Ablösungsphase der Eisstücke. Das dieser Phase entsprechende Clapeyron-Diagramm ist in [Fig. 6](#) abgebildet.

[0031] Die Phase 6 beginnt, wenn das Phasenübergangsmaterial geschmolzen ist. Der Druck in (2) steigt an, was zu einer Verringerung des Unterschieds der Reaktortemperatur im Verhältnis zum thermodynamischen Gleichgewicht der Reaktion führt und somit die Menge an desorbierten Gas reduziert. Die Erwärmung des Reaktors (1) durch die Mittel (5) ermöglicht somit die Weiterführung der Dissoziationsreaktion. Das diesem Zustand entsprechende Clapeyron-Diagramm ist in [Fig. 7](#) abgebildet.

[0032] Die Phase 7 beginnt, sobald die Regeneration beendet ist. Das Ventil (4) wird geschlossen. Der isolierte Reaktor (1) wird abgekühlt, wenn der sofortige Beginn eines neuen Produktionszyklus gewünscht wird, oder der Reaktor (1) wird einfach zum Abkühlen stehen gelassen, wenn die Zyklusdauer nicht von Bedeutung ist, was zu einer Temperatur- und Druckabnahme führt. Die Vorrichtung versetzt sich dann wieder in die anfänglichen Bedingungen der Aufbewahrungsphase der Kälteerzeugung des Beginns des Betriebszyklus. Das diesem Schritt entsprechende Clapeyron-Diagramm ist in [Fig. 8](#) gezeigt.

[0033] Die Anlage und das Verfahren gemäß der Erfindung sind von besonderem Interesse, wenn die Vorrichtung (2) ein Verdampfer/Kondensator (hiernach als Verdampfer bezeichnet) ist. In einer bevorzugten Ausführungsform weist der Verdampfer eine solche Struktur auf, wie sie in den [Fig. 9](#) bis [Fig. 10](#) abgebildet ist. [Fig. 9](#) stellt eine Querschnittsansicht und [Fig. 10](#) eine Längsschnittansicht dar.

[0034] In Übereinstimmung mit den [Fig. 9](#) und [Fig. 10](#) besteht der Verdampfer aus einem Zylinder (8), der an seinen beiden Enden geschlossen ist und an seinem oberen Abschnitt eine longitudinale Rinne umfasst, deren Querschnitt konkav und kreisbogenförmig ausgebildet ist. Die Rinne bildet den Eisstückbehälter (7), der mehrere Eisstücke enthalten kann. Hohle Rippen (9) sind im Inneren des Verdampfers in Längsrichtung angeordnet. Ein mit der Rohrleitung, die den Transport des Gases G zwischen dem Verdampfer und dem Reaktor (2) ermöglicht, verbundenes Rohr (10) dringt in die zylinderförmige Hülle des Verdampfers über eine in einer der Zylinderenden befindliche Bohrung ein und ist direkt unterhalb der Wand des Eisstückbehälters (7) angeordnet. Das in Form einer Flüssigkeit in siedendem Zustand vorliegende Arbeitsgas G ist am Boden des Verdampfers angeordnet. Im Zwischenraum zwischen den Wänden der Rippen befindet sich das Phasenübergangsmaterial M.

[0035] Die Außenwand des Verdampfers (8) besteht aus einem Material, welches eine hohe Wärmeleitfähigkeit aufweist, also eine geringe Wärmekapazität, um einen raschen Temperaturabfall der Wand zu ermöglichen, und über eine sehr hohe spezifische Wärmeleitfähigkeit verfügt, um eine rasche Bildung der Eisstücke zu ermöglichen. Beispielsweise ein Material aus Aluminium, das eine niedrige Wärmekapazität und eine hohe Leitfähigkeit aufweist, ist aufgrund seiner Kompatibilität mit Ammoniak geeignet, welches ein häufig in den Anlagen zur Kälteerzeugung bei Minustemperaturen eingesetztes Gas ist. Damit die Verbreitung der Wärme der Flüssigkeit 2 in siedendem Zustand in Richtung des Eisstückbehälters sowie die mechanische Festigkeit des Verdampfers zunehmen, sind Rinnen 5 im Inneren des Verdampfers angeordnet. Der Eisstückbehälter 7 ist mit mehreren querlaufenden Trennwänden versehen, die so angeordnet sind, dass die gewünschte Eisstückform erzielt wird. Die Gesamtform des Eisstückbehälters weist eine halbkreisförmige, wulstförmige Geometrie auf, die ein leichtes Ausformen der Eisstücke ermöglicht.

[0036] Das zwischen den Wänden der hohlen Rillen angeordnete Phasenübergangsmaterial M hält die Temperatur des Verdampfers auf einem Wert, der die Verlängerung der Produktionsphase der Eisstücke während der Übergangsphase der Erwärmung zur Regeneration des vom Verdampfer isolierten Reaktors ermöglicht.

[0037] Die besondere Konfiguration des Rohrs (10) und seine Position in der Hülle des Verdampfers sind derart, dass die aus dem Reaktor in Phase 5, welche das Verbinden des Reaktors unter hohem Druck und des durch das Phasenübergangsmaterial unter schwachem Druck gehaltenen Verdampfers ist, austretenden war-

men Gase zuerst auf die Wand des Eisstückbehälters treffen, was die Ablösung der Eisstücke vereinfacht.

Patentansprüche

1. Anlage zur Erzeugung von Kälte bei einer geeigneten Temperatur (T_U), umfassend einen Reaktor (1), in dem eine reversible Sorption P_{HT} durchgeführt wird, wobei ein Gas G und ein Sorptionsmittel verwendet werden, eine Vorrichtung (2), in der ein reversibler Vorgang P_{BT} ausgeführt wird, wobei das Gas G eingesetzt wird, sowie Mittel zum Verbinden der Vorrichtung (2) mit dem Reaktor (1) und Mittel zum Isolieren des Reaktors (1) von der Vorrichtung (2), wobei die Gleichgewichtskurve des reversiblen Vorgangs in (2) im Clapeyron-Diagramm in einem unterhalb des Temperaturbereichs der Gleichgewichtskurve der reversiblen Sorption in (1) befindlichen Temperaturbereich liegt, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Vorrichtung (2), neben dem Gas G, ein Flüssig/Fest-Phasenübergangsmaterial (M) mit einer unter der für die Kälteerzeugung geeigneten Temperatur (T_U) liegenden Erstarrungstemperatur (T_S) enthält.

2. Anlage nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die reversible Sorption im Reaktor (1) aus den reversiblen, chemischen Reaktionen zwischen dem Gas G und einem Festkörper, den Adsorptionen von Gas G auf einem Festkörper und den Absorptionen von Gas G durch eine Flüssigkeit ausgewählt ist.

3. Anlage nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der reversible Vorgang in der Vorrichtung (2) aus den reversiblen, chemischen Reaktionen zwischen dem Gas G und einem Festkörper, den Adsorptionen von Gas G auf einem Festkörper, den Absorptionen von Gas G durch eine Flüssigkeit und den Flüssig/Gasförmig-Phasenübergängen des Gases G ausgewählt ist.

4. Anlage nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der reversible Vorgang ein Flüssig/Gasförmig-Phasenübergang ist.

5. Anlage nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktor (1) so konfiguriert ist, dass dessen thermisch wirksame Masse zur Absorption der in der exothermen Phase der Sorption erzeugten Wärme ausreichend ist, in der sie durchgeführt wird.

6. Anlage nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktor (1) mit Mitteln zum Abführen der Wärme nach außen ausgestattet ist.

7. Anlage nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorrichtung (2) in direktem, thermischen Kontakt mit einem Wasser enthaltenden Behälter (3) steht.

8. Anlage nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Phasenübergangsmaterial aus Paraffinen, wie etwa den n-Alkanen mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, eutektischen Gemischen und eutektischen Lösungen, ausgewählt ist.

9. Anlage nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Temperaturunterschied zwischen T_S und T_U sich im Bereich von 1°C bis 10°C bewegt.

10. Anlage nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass diese zur Erzeugung von Eisstücken vorgesehen ist und dass das Flüssig/Fest-Phasenübergangsmaterial (M) so ausgewählt ist, dass es eine unter 0° liegende Erstarrungstemperatur T_S aufweist.

11. Anlage nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorrichtung (2) ein Verdampfer/Kondensator bestehend aus einem Zylinder (8) ist, dessen Enden beide verschlossen sind;

- der Zylinder (8) umfasst an seinem oberen Abschnitt eine longitudinale Rille, deren Abschnitt konkav und kreisbogenförmig ausgebildet ist, wobei die Rille einem Eisstückbehälter (7) entspricht;
- hohle Rippen (9) sind im Inneren des Verdampfers in longitudinaler Richtung angeordnet;
- ein mit der Rohrleitung, die den Transport des Gases G zwischen dem Verdampfer und dem Reaktor (2) ermöglicht, verbundenes Rohr (10) dringt in die zylinderförmige Hülle des Verdampfers über eine in einer der Zylinderenden befindliche Bohrung ein und ist direkt unterhalb der Wand des Eisstückbehälters (7) angeordnet;
- das in Form einer Flüssigkeit in siedendem Zustand vorliegende Arbeitsgas G ist am Boden des Verdampfers angeordnet;
- im Zwischenraum zwischen den Wänden der Rippen befindet sich das Phasenübergangsmaterial M.

12. Verfahren zur Erzeugung von Kälte bei einer geeigneten Temperatur T_U durch ein thermochemisches System, das zumindest zwei reversible, ein Gas G verwendende Vorgänge umfasst, in dem die Kälte beim Dissoziationsschritt des reversiblen Vorgangs P_{BT} erzeugt wird, dessen Gleichgewichtskurve im Clapeyron-Diagramm in den unteren Temperaturbereichen liegt, wobei sich das System beim Dissoziationsschritt des reversiblen Vorgangs P_{HT} wieder erneuert, dessen Gleichgewichtskurve im Clapeyron-Diagramm in den oberen Temperaturbereichen liegt, dadurch gekennzeichnet, dass der Kälteerzeugungsschritt über das Ende des Dissoziationsschritts des Vorgangs P_{BT} hinaus mithilfe der Vermischung eines mit dem Gas G im Reaktor in thermischem Kontakt stehenden Flüssig/Fest-Phasenübergangsmaterial M verlängert wird, wobei der Vorgang P_{BT} im Reaktor durchgeführt wird, und das Phasenübergangsmaterial so gewählt wird, dass dessen Phasenübergangstemperatur unter der geeigneten Temperatur T_U liegt.

13. Verfahren zur Erzeugung von Eisstücken oder kaltem Wasser nach Anspruch 12, das in einer Anlage durchgeführt wird, welche einen Reaktor (1), in dem die Durchführung der reversiblen Sorption P_{HT} erfolgt, wobei ein Gas G und ein Sorptionsmittel S verwendet werden, eine Vorrichtung (2), in der unter Verwendung des Gases G der reversible Vorgang P_{BT} durchgeführt wird, sowie Mittel zum Verbinden der Vorrichtung (2) mit dem Reaktor (1) und Mittel zum Isolieren des Reaktors (1) von der Vorrichtung (2) umfasst, wobei die Gleichgewichtskurve des reversiblen Vorgangs P_{BT} in (2) im Clapeyron-Diagramm im Vergleich zur Gleichgewichtskurve der reversiblen Sorption P_{HT} in (1) in einem darunterliegenden Temperaturbereich liegt, wobei die Vorrichtung (2) außerdem ein Flüssig/Fest-Phasenübergangsmaterial M aufweist, dessen Erstarrungstemperatur T_S unter der geeigneten Temperatur T_U liegt, dadurch gekennzeichnet, dass diese die folgenden Schritte umfasst:

- a) das Versetzen der Anlage in einen Anfangszustand, in dem der Reaktor (1) und die Vorrichtung (2) voneinander isoliert vorliegen, wobei (2) das Gas G in flüssiger Form und das Material M in flüssiger Form enthält und (1) das Sorptionsmittel S in einem gasarmen Zustand enthält, wobei der Inhalt von (1) und der Inhalt von (2) bei Umgebungstemperatur T_0 vorliegen und im Behälter (3) die einzufrierenden oder abzukühlenden Produkte enthalten sind;
- b) das Verbinden des Reaktors (1) und der Vorrichtung (2), um das endotherme Freisetzen des Gases G in (2) und die exotherme Sorption des Gases G auf dem Sorptionsmittel S in (1) zu ermöglichen, wobei die Kälteerzeugung in der Vorrichtung (2) und im Behälter (3) durchgeführt wird und die Erstarrung des Phasenübergangsmaterials M mit einer Akkumulation latenter Wärme, die Absorption der Wärme durch den Reaktor (1) und dessen Inhalt sowie eventuell eine Extraktion der in (1) erzeugten Wärme erfolgen;
- c) am Ende des Schritts b) erfolgt die Isolierung des Reaktors (1) von der Vorrichtung (2), um die Kälteerzeugung in (2) durch Vermischung des Materials M zu verlängern, welches die in Form latenter Wärme akkumulierte Kälte freisetzt und dem Reaktor (1) Wärmeenergie zuführt, um die endotherme Dissoziation des gasreichen Sorptionsmittels in (1) durchzuführen;
- d) das Verbinden des Reaktors (1) und der Vorrichtung (2) sowie die Aufrechterhaltung der Erwärmung von (1), bis die komplette oder teilweise Dissoziation des Sorptionsmittels in (1) erfolgt ist, um die abrupte, exotherme Kondensation des Gases in (2) und das Anhalten der Erzeugung kalten Wassers oder das Ablösen der Eisstücke, sowie dann eventuell die Weiterführung der Verschmelzen des Materials M auszulösen;
- e) das Isolieren des Reaktors (1) von der Vorrichtung (2) und das Zurückkehrenlassen der Anlage auf Umgebungstemperatur, also auf deren Anfangszustand.

14. Verfahren nach Anspruch 12 zur Eiserzeugung, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur des Phasenübergangsmaterials M unter 0°C liegt.

Es folgen 5 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

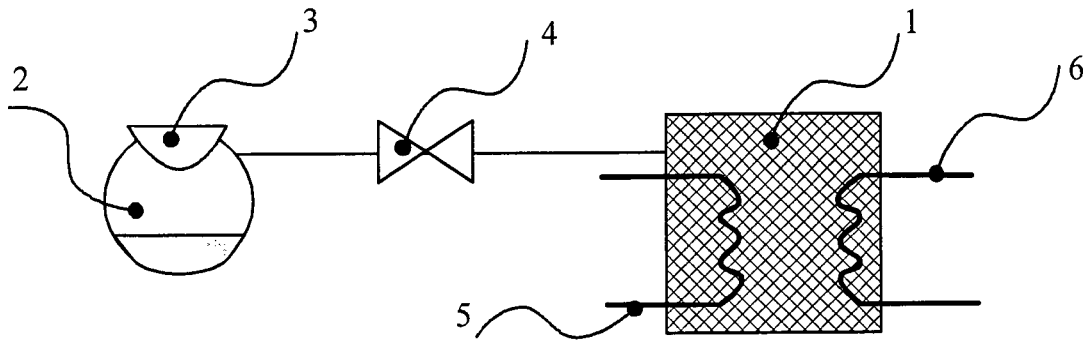


Fig. 1

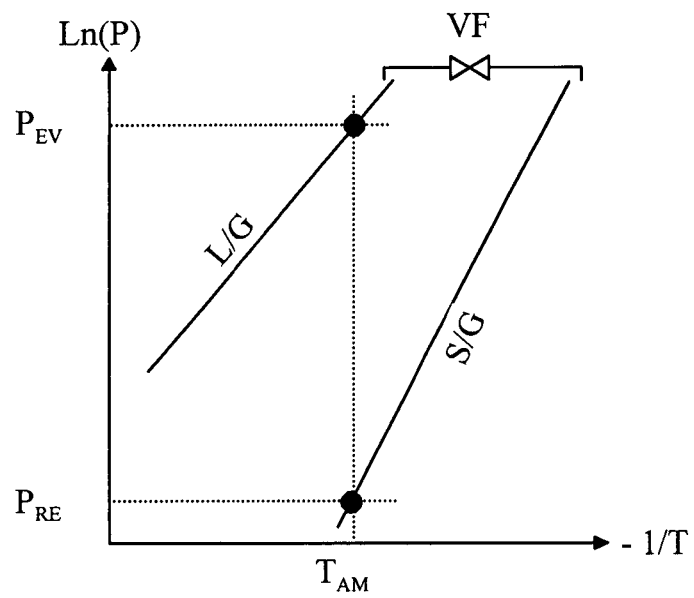


Fig. 2

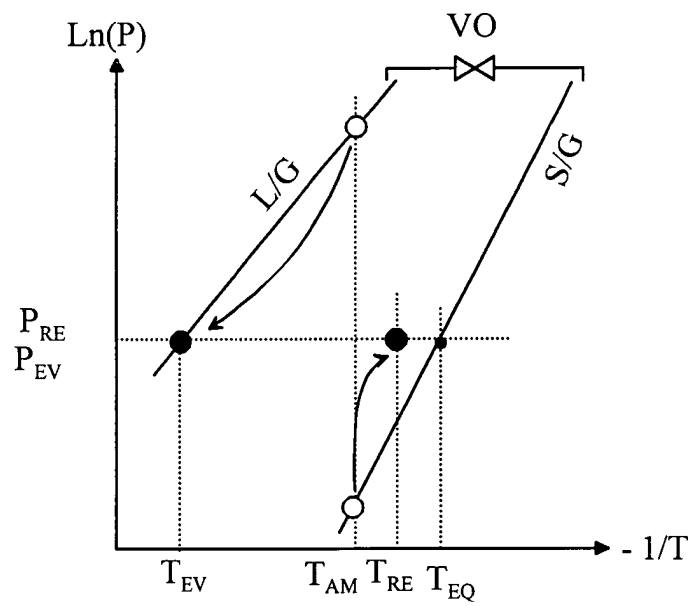


Fig. 3

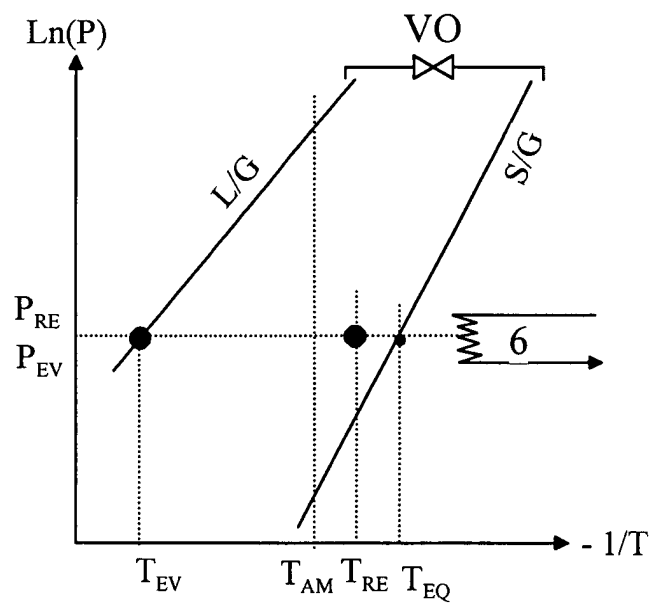


Fig. 4

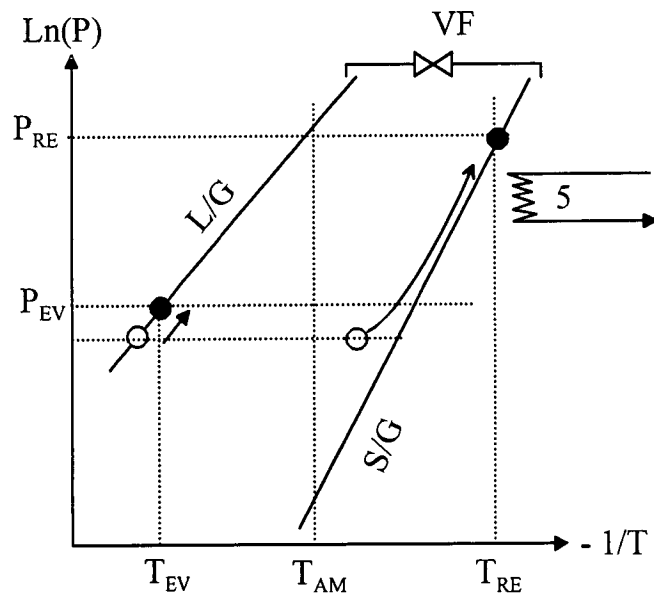


Fig. 5

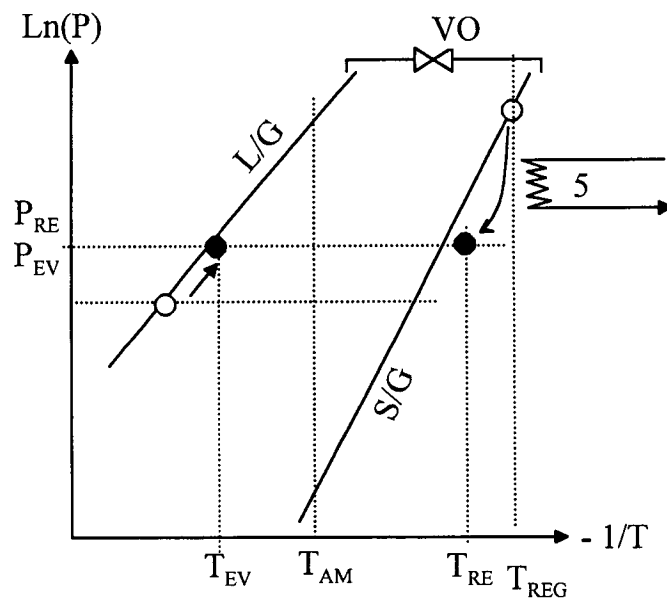


Fig. 6

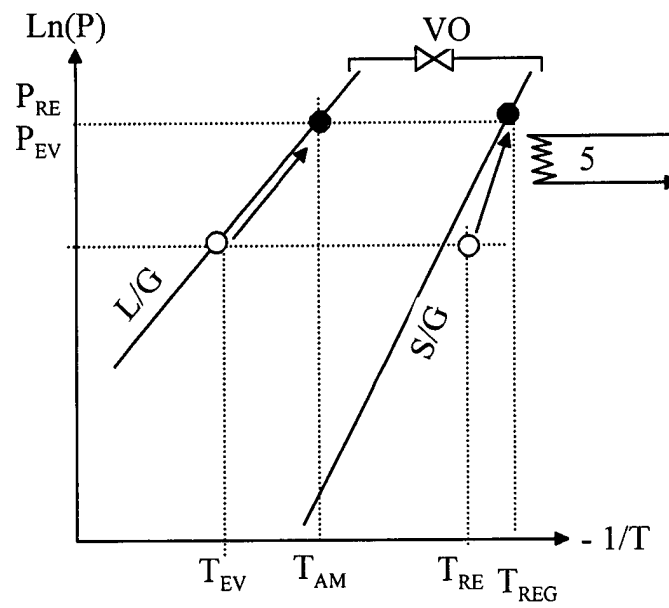


Fig. 7

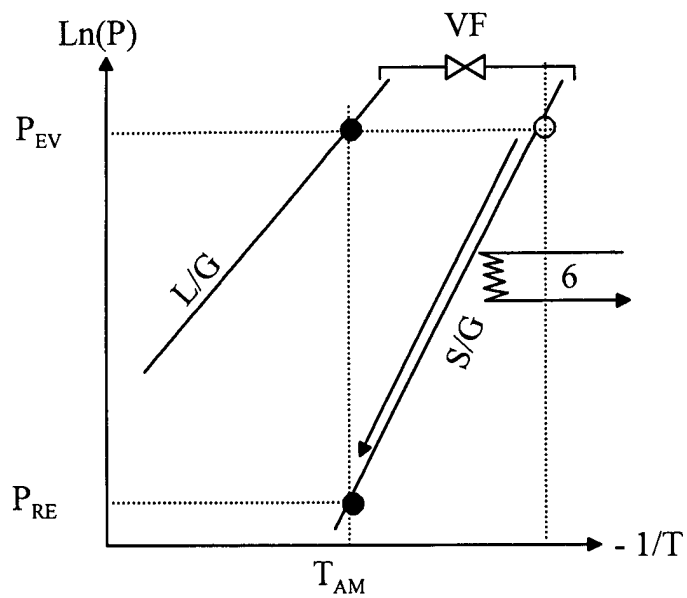


Fig. 8

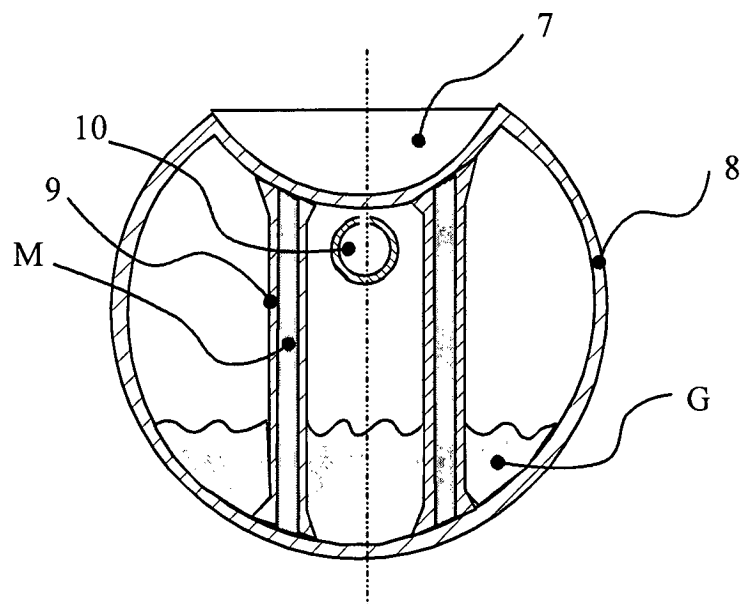


Fig. 9

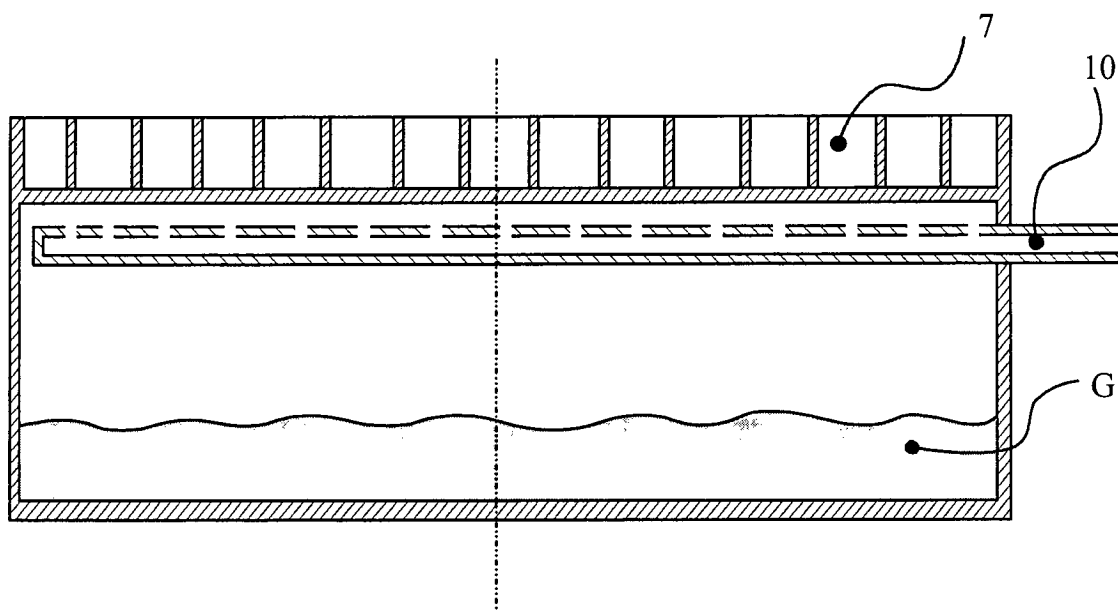


Fig. 10