(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 2 863 103 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
01.08.2018 Patentblatt 2018/31

(51) Int Cl.:
F17C 7/02 *(2006.01)* ***F17C 9/00*** *(2006.01)*

(21) Anmeldenummer: **14003030.5**

(22) Anmeldetag: **03.09.2014**

(54) **Vorrichtung und Verfahren zum Unterkühlen von Kohlendioxid**

Device and method for supercooling carbon dioxide

Dispositif et procédé de surfusion de dioxyde de carbone

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME

(30) Priorität: **03.09.2013 DE 102013014912**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.04.2015 Patentblatt 2015/17

(73) Patentinhaber:
- **Messer Group GmbH**
  65812 Bad Soden (DE)
- **Messer France S.A.S.**
  92816 Puteaux Cedex (FR)

(72) Erfinder:
- **Tebib, Emir**
  77410 Gressy (FR)
- **Gockel, Frank**
  42553 Velbert (DE)

(74) Vertreter: **Münzel, Joachim R.**
Messer Group GmbH
Messer-Platz 1
65812 Bad Soden (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A2- 1 818 633
CA-A1- 2 128 187
DE-A1- 2 929 709
DE-A1-102011 014 943
FR-A1- 2 599 119

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 2 863 103 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Unterkühlen von flüssigem Kohlendioxid, bei dem das flüssige Kohlendioxid aus einem Tank zu einem in einem thermisch isolierten Behälter angeordneten Wärmetauscher transportiert und dort mit einem im Behälter angeordneten Kältebad in thermischen Kontakt gebracht und dadurch gekühlt wird.

[0002] Tiefsiedende verflüssigte Gase können nur durch besonders gute Isolation der Speicherbehälter und der Rohrleitungen flüssig gehalten werden. Schon die geringste Wärmeeinstrahlung oder Reibungswärme kann je nach Siedezustand zu einer Teilverdampfung führen. Die Siedebläschen sammeln sich außer im Kopfraum des Speicherbehälters z.B. auch in senkrechten Rohrkrümmern. Diese sogenannten Gaspolster in der Versorgungsleitung führen zu Störungen an der Entnahmestelle, wenn eine reproduzierbare Dosierung des verflüssigten Gases gefordert wird. Es ist leicht einzusehen, dass durch eine gleich große Öffnung in gleichen Zeitintervallen wegen des Dichteunterschiedes zwischen Gas und Flüssigkeit unterschiedliche Mengen strömen. Um nun zuverlässig reine Flüssigkeit vor dem Dosierorgan anstehen zu haben, wird das verflüssigte Gas "unterkühlt" also auf eine Temperatur gebracht, die niedriger als der Siedepunkt beim jeweils vorherrschenden Druck ist.

[0003] Eine solche Unterkühlung lässt sich beispielsweise dadurch bewerkstelligen, dass das verflüssigte kryogene Medium isobar mittels eines elektrischen Kühlaggregates so weit auf eine Temperatur unterhalb seines Siedepunktes unterkühlt wird, dass bei der Umwälzung in einem Ringleitungssystem durch Wärmeeinstrahlung und Reibungsverluste keine Teilverdampfung auftritt. Die hierzu notwendigen Aggregate sind jedoch aufgrund ihres hohen Leistungsbedarfs sehr teuer in Anschaffung und Betrieb.

[0004] Als ebenso einfache wie effektive Alternative kommt eine Unterkühlung mittels Eigenmedium in Betracht, wie sie beispielsweise aus der DE 2 929 709 A1, der US 5 123 250 A1 und der US 5 214 925 A1 bekannt sind. Die dort beschriebenen Vorrichtungen zum Unterkühlen kryogener Flüssigkeiten, wie beispielsweise Flüssigstickstoff, flüssiges Kohlendioxid oder Freon, mittels Eigenmedium umfassen einen von dem zu unterkühlenden flüssigen kryogenen Medium unter Druck durchströmten Wärmeaustauscher, der in einem isolierten Behälter angeordnet ist. Der Wärmeaustauscher ist als Kühlschlange ausgebildet, die von einem Bad aus dem gleichen flüssigen kryogenen Medium umgeben ist. Im Kopfraum des Behälters ist ein Gasauslassventil vorgesehen, das dafür sorgt, dass der Druck im Behälter dem Umgebungsdruck entspricht. Da der Druck des Flüssigbades gegenüber dem Druck des zu unterkühlenden Gases reduziert ist, liegt seine Siedetemperatur unter der Siedetemperatur des zu unterkühlenden Gases. Durch das Bad wird daher das kryogene Medium in der Kühlschlange unterkühlt und dort bereits aufgetretene Gasblasen werden wieder verflüssigt. Derartige Apparaturen eignen sich im Übrigen auch als Gasphasenseparatoren. Durch Variation der Druckverhältnisse lässt sich die Temperaturdifferenz, um die die zu unterkühlende Flüssigkeit abgekühlt werden soll, in einem weiten Bereich einstellen, insbesondere kann auch der Druck des Kühlbades mittels einer Vakuumpumpe auf einen Wert unter Umgebungsdruck (z.B. 1013 mbar) gebracht werden und auf diese Weise Temperaturen des unterkühlten kryogenen Mediums erreicht werden, die unterhalb seiner Siedetemperatur bei Umgebungsdruck liegen.

[0005] Aus der EP 1 818 633 A2 ist eine Vorrichtung zum Kühlen von flüssigen und gasförmigen Medien bekannt. Bei diesem Gegenstand ist eine Leitung für das zu unterkühlende Medium mit einem Wärmetauscher strömungsverbunden, der in einem thermisch isolierten Behälter angeordnet ist und mit einem in dem Behälter aufgenommenen Kältebad in Wärmeaustausch steht, wobei das Kältebad und die Leitung für das zu unterkühlende Medium mit einer in den Behälter ausmündenden Entspannungsdüse strömungsverbunden ist. Als zu unterkühlendes Medium kommt beispielsweise Kohlendioxid zum Einsatz.

[0006] Bei der Unterkühlung von flüssigem Kohlendioxid stellt sich jedoch das Problem, dass dieses bei einer Entspannung auf einen Druck von unterhalb 5,18 bar in ein Gemisch aus gasförmigem Kohlendioxid und Kohlendioxidschnee übergeht. Es ist bei den bekannten Unterkühlern also nicht mehr möglich, bei Verwendung von Kohlendioxid ein flüssiges Kältebad unterhalb dieses Drucks aufrecht zu erhalten, was insoweit die Möglichkeiten beschränkt, Kohlendioxid mit den aus dem Stand der Technik bekannten Vorrichtungen zu unterkühlen.

[0007] Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine Vorrichtung zum Unterkühlen von flüssigem Kohlendioxid zu schaffen, mit der auf einfache Weise eine erhöhte Bandbreite der Temperatureinstellung erreicht werden kann.

[0008] Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1.

[0009] Erfindungsgemäß ist das Kältebad aus einer Kältemischung aus festem Kohlendioxid und einem - flüssigen oder pastösen - Trägermedium gebildet und die Leitung für das zu unterkühlende flüssige Kohlendioxid mit einer in den Behälter ausmündenden Entspannungsdüse strömungsverbunden. Zur Erzeugung der Kältemischung wird ein Teilstrom oder eine bestimmte Menge des zu unterkühlenden flüssigen Kohlendioxids vor oder nach Durchlaufen des Wärmetauschers entnommen und an der Entspannungsdüse unter Bildung von Kohlendioxidschnee und Kohlendioxidgas entspannt. Der dabei erzeugte Kohlendioxidschnee wird dem im Behälter bereits vorliegenden oder diesem noch zuzuführenden Trägermedium beigemischt und/oder ganz oder teilweise in diesem gelöst. Durch die Entspannung sinkt die Temperatur des Kohlendioxids drastisch, beispielsweise auf einen Wert von -78°C bei einem Be-

hälterinnendruck von 1 bar. Bei der Beimischung und/oder der Einlösung sich ergebende endotherme Effekte können die Temperatur des Kältebades zusätzlich erniedrigen und insoweit die Kühlwirkung des Kältebades verstärken, wobei darauf zu achten ist, dass das zu unterkühlende flüssige Kohlendioxid durch Anlegen eines hinreichend hohen Drucks auch nach der Wärmeübertragung aus dem Kältebad im flüssigen Zustand verbleibt. Da sich das Kältebad stets im flüssigen Zustand befindet, erfolgt eine gute Wärmeübertragung an den Wärmetauscherflächen des von dem zu unterkühlenden flüssigen Kohlendioxid durchströmten Wärmetauschers. Weiterhin hält das aus einer Mischung eines Trägermediums mit dem Kohlendioxidschnee bestehende Kältebad seine Temperatur so lange konstant, bis der zugeführte Kohlendioxidschnee zumindest weitgehend sublimiert ist. Durch Zuführen von flüssigem Kohlendioxid an die Entspannungsdüse und Einmischen des bei der Entspannung dieses flüssigen Kohlendioxids erzeugten Kohlendioxidschnees in das Trägermedium und kann jedoch das sublimierte Kohlendioxid leicht ersetzt und somit die Temperatur des Kältebades über einen nahezu beliebig langen Zeitraum konstant gehalten werden.

[0010] Eine vorteilhafte Weiterbildung der Erfindung sieht dabei vor, dass eine Zweigleitung, die die Leitung für das zu unterkühlende Kohlendioxid mit dem Entspannungsventil verbindet, mit einem Ventil und einer Regelstrecke ausgerüstet ist, mittels der die Menge des dem Entspannungsventil zugeführten flüssigen Kohlendioxids in Abhängigkeit von einer an einem Temperatursensor gemessenen Temperaturwert für das Kältebad und/oder für das unterkühlte flüssige Kohlendioxid geregelt werden kann. Bei dieser Ausgestaltung wird also die Temperatur des Kältebades und/oder die Temperatur des unterkühlten flüssigen Kohlendioxids laufend oder in vorgegebenen Zeitabständen erfasst, und in Abhängigkeit von der Differenz zwischen der gemessenen Temperatur und einer Solltemperatur des Kältebades bzw. des unterkühlten flüssigen Kohlendioxids dem Kältebad frisches Kohlendioxid zugeführt.

[0011] Zweckmäßigerweise mündet die zur Entspannungsdüse führende Zweigleitung stromab zum Wärmetauscher aus der Leitung für das zu unterkühlende flüssige Kohlendioxid aus, d.h. es wird dem Entspannungsventil bereits unterkühltes flüssiges Kohlendioxid zugeführt, wodurch sich der Anteil des bei der Entspannung entstehenden festen Kohlendioxids gegenüber dem Gasanteil erhöht.

[0012] Eine abermals vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass der Behälter mit einer Abgasleitung ausgerüstet ist, in der ein Druckventil angeordnet ist, mittels dessen der Druck innerhalb des in diesem Falle druckfest ausgebildeten Behälters auf einen vorgegebenen Wert unterhalb des Tripelpunktdrucks von Kohlendioxid (5,18 bar) einstellbar ist. Durch die Festlegung des Drucks, auf den das flüssige Kohlendioxid entspannt wird, wird zugleich auch die Temperatur des festen Kohlendioxids nach der Entspannung festgelegt. Da die Temperatur des festen Kohlendioxids zugleich die Temperatur der gesamten Kältemischung mitbestimmt, kann auf diese Weise auch die Temperatur der Kältemischung in einem weiten Bereich eingestellt werden. Durch den Anschluss einer Saugpumpe an der Abgasleitung können im Übrigen dabei auch Drücke im Behälter von unter 1 bar und damit Temperaturwerte von unter - 78°C erzielt werden.

[0013] Als bevorzugtes Trägermedium kommt im Kältebad ein Alkohol oder ein organisches Trägermedium zum Einsatz. Als "Trägermedium" soll im Kontext der vorliegenden Erfindung eine Substanz verstanden werden, die beim Vermischen und/oder beim Einlösen von festem Kohlendioxid in einem flüssigen oder pastösen Zustand verbleibt. Es muss sich dabei insbesondere nicht um eine Substanz handeln, in der das feste Kohlendioxid lösbar ist. Weiterhin kann das Trägermedium auch seinerseits aus einer Mischung von zwei oder mehr Flüssigkeiten bestehen. können Zweistoffgemische zum Einsatz kommen, bei denen die Temperatur der mit Kohlendioxid versetzten Kältemischung vom Anteil der jeweiligen Stoffe abhängen. So kann beispielsweise die Temperatur einer aus festem Kohlendioxid sowie Ethylenglykol und Ethanol bestehenden Kältemischung in Abhängigkeit vom Anteil des Ethanols gegenüber dem des Ethylenglykols im Trägermedium zwischen - 78°C (bei 100% Ethanol) und - 17°C (bei 100% Ethylenglykol) variiert werden. Ähnliches gilt für eine Kältemischung aus festem Kohlendioxid sowie o-Xylol und p-Xylol, bei der die Temperatur der Kältemischung durch Einstellung des Mengenverhältnisses von o-Xylol zu p-Xylol zwischen -78°C und -26°C variiert werden kann.

[0014] In bevorzugten Ausgestaltungen der Erfindung enthält das Trägermedium einen oder mehrere der folgenden Stoffe: Ethanol, Ethylenglycol, 3-Heptanon, Acetonitril, Cyclohexanon, Diethylcarbitol, Chloroform, Aceton, Diethylether, o-Xylol, p-Xylol, m-Xylol, Benzylalkohol, n-Octan, Isopropylether, Tetrachlorethylen.

[0015] Dabei wird das flüssige Kohlendioxid unter einem Druck von mindestens 5,18 bar einem in einem thermisch isolierten Behälter angeordneten Wärmetauscher zugeführt und dort mit einem im Behälter angeordneten Kältebad in thermischen Kontakt gebracht und unterkühlt, also auf eine Temperatur unterhalb seiner Siedetemperatur bei demjenigen Druck gebracht, bei dem es durch den Wärmetauscher geführt wird. Beispielsweise weist das zuvor bei einer Temperatur von - 20°C bei einem Druck von ca. 20 bar vorliegende flüssige Kohlendioxid nach dem Wärmetausch mit dem Kältebad eine Temperatur zwischen - 25°C und - 30°C und einen im Wesentlichen gleich gebliebenen Druck von ca. 20 bar auf. Das Kältebad ist aus einer Kältemischung aus festem Kohlendioxid und einem Trägermedium gebildet. Beim Wärmetausch mit dem zu unterkühlenden flüssigen Kohlendioxid sublimiert das im Kältebad befindliche feste Kohlendioxid sukzessive und begibt sich in eine über dem Kältebad vorliegende Gasphase, aus der es anschließend abgeführt wird. Das aus dem Kältebad

sublimierte feste Kohlendioxid wird ersetzt, indem ein Teilstrom oder eine vorgegebene Menge des zu unterkühlenden flüssigen Kohlendioxids vor oder nach Durchlaufen des Wärmetauschers entnommen und an einer im Behälter angeordneten Entspannungsdüse entspannt wird, wobei das bei der Entspannung entstehende feste Kohlendioxid anschließend dem Kältebad zugeführt und mit diesem durchmischt und/oder in dieses eingelöst wird. Während des Wärmetauschs verbleibt das zu unterkühlende Kohlendioxid stets im flüssigen Zustand.

[0016] Eine vorteilhafte Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht dabei vor, dass die Temperatur im Kältebad und/oder die Temperatur des unterkühlten flüssigen Kohlendioxids nach Durchlaufen des Wärmetauschers laufend oder in vorgegebenen Zeitabständen erfasst und die Zufuhr von flüssigem Kohlendioxid an die Entspannungsdüse in Abhängigkeit von der dabei gemessenen Temperatur geregelt wird. Auf diese Weise wird also das aufgrund des Wärmetausches mit dem zu unterkühlenden flüssigen Kohlendioxid allmählich aus dem Kältebad sublimierende feste Kohlendioxid durch eine gleiche Menge festen Kohlendioxids, das an der Entspannungsdüse gebildet wurde, ersetzt und so das Kältebad dauerhaft auf einer gleichbleibenden Temperatur gehalten.

[0017] Anhand der Zeichnung soll ein Ausführungsbeispiel der Erfindung näher erläutert werden. Die einzige Zeichnung (Fig . 1) veranschaulicht schematisch ein Ausführungsbeispiel der erfindungsgemäßen Vorrichtung.

[0018] Die erfindungsgemäße Vorrichtung 1 zum Unterkühlen von flüssigem Kohlendioxid umfasst einen druckfesten, geschlossenen Behälter 2 mit thermisch isolierten Wänden 3, innerhalb dessen eine Kühlschlange 4 angeordnet ist. Die Kühlschlange 4 dient zur Kühlung von flüssigem, unter Druck stehendem Kohlendioxid, das aus einem hier nicht gezeigten Druckbehälter, beispielsweise einem Standtank, in dem das flüssige Kohlendioxid bei einem Druck von 20 bar und einer Temperatur von -20°C bevorratet wird, über eine thermisch isolierte Zuleitung 6 in die Kühlschlange 4 hineingeführt wird und über eine gleichfalls thermisch isolierte Ableitung 7 die Kühlschlange 4 in Richtung eines hier nicht gezeigten Verbrauchers wieder verlässt. Im Kopfraum 8 des Behälters 2 mündet eine Zuführleitung 9 zum Zuführen eines flüssigen Trägermediums sowie eine Abgasleitung 10 zur Ableitung von gasförmigem Kohlendioxid in den Behälter 2 ein. Von der Ausleitung 7 zweigt, stromab vom Behälter 2 bzw. der Kühlschlange 4, eine Zweigleitung 12 ab. Die Zweigleitung 12 führt in den Kopfraum 8 des Behälters 2 und mündet an einer Entspannungsdüse 13 in das Innere des Behälters 2 aus. In der Zweigleitung 12 ist ein Durchflussventil 14 angeordnet, dass über eine Regelsteuerung 15 mit einem Temperaturmessfühler 16 in der Ableitung 7 in Datenverbindung steht.

[0019] Beim Betrieb der Vorrichtung 1 liegt im Behälter 2 bis zur Höhe eines Pegels 17 ein Kältebad 18, bestehend aus einem flüssigen Trägermedium, beispielsweise Ethanol oder Aceton, und darin eingemischtem festem Kohlendioxid vor. Durch die Leitung 6 wird flüssiges Kohlendioxid herangeführt, durchläuft die Kühlschlange 4 und wird anschließend über die Leitung 7 einem Verbraucher zugeführt. Der Druck innerhalb des Behälters 2 ist dabei kleiner als der Druck, mit dem das flüssige Kohlendioxid durch Leitung 6 herangeführt wird, beispielsweise beträgt der Druck in der Leitung 6 zwischen 10 und 100 bar und der Behälterinnendruck 1 bar. Über die Wände der Kühlschlange 4 besteht dabei ein thermischer Kontakt mit dem Kältebad 18. Zur Herstellung des Kältebades 18 wird das Trägermedium über Leitung 9 herangeführt in den Behälter 2 eingefüllt. Zugleich wird eine vorgegebene Menge des in der Ableitung 7 fließenden flüssigen Kohledioxids entnommen und über die Zweigleitung 12 der Entspannungsdüse 13 zugeführt, wo es auf den Behälterinnendruck entspannt und dabei in ein Gemisch aus gasförmigem Kohlendioxid und Kohlendioxidschnee 20 übergeht. Der Kohlendioxidschnee 20 vermischt sich mit dem bereits im Behälter 2 vorliegenden Trägermedium unter Bildung einer Kältemischung, wobei ein Mischer 19 für eine gleichmäßige Durchmischung beider Substanzen sorgt. Das bei der Entspannung des flüssigen Kohlendioxids entstehende gasförmige Kohlendioxid wird über die Abgasleitung 10 abgeführt und gegebenenfalls einer weiteren Verwendung zugeführt. Dabei sorgt ein am Eingang der Abgasleitung 10 angeordneter Filter 21 dafür, dass Kohlendioxidschnee 20 nicht oder nur in geringen Mengen vom Strom des gasförmigen Kohlendioxids mitgerissen und über die Abgasleitung 10 entweicht.

[0020] Das Kältebad 18 weist eine der Kältemischung entsprechende Temperatur auf. Beispielsweise beträgt die Temperatur für eine aus Ethanol und festem Kohlendioxid bestehende Kältemischung - 78 °C, für eine aus Azeton und festem Kohlendioxid bestehende Kältemischung bis zu -86°C, für eine aus Diethylether und festem Kohlendioxid bestehende Kältemischung bis zu -100°C. Beim Durchströmen des flüssigen Kohlendioxids durch die Kühlschlange 4 wirken deren Wände als Wärmeüberträgerflächen, über die Wärme aus dem flüssigen Kohlendioxid in der Kühlschlange 4 an das Kältebad 18 abgegeben wird. Dort führt die Wärmeaufnahme zur Sublimation von im Kältebad 18 in gelöster oder eingemischter Form vorliegendem festem Kohlendioxid. Das bei der Sublimation entstehende Kohlendioxidgas wird über die Abgasleitung 10 abgeführt. Solange sich noch festes Kohlendioxid im Kältebad 18 befindet, bleibt die Temperatur des Kältebades 18 im Wesentlichen konstant, danach steigt sie an. Der Temperaturanstieg im Kältebad 18 führt zu einem Temperaturanstieg des flüssigen Kohlendioxids in Leitung 7, der wiederum am Temperaturmessfühler 16 detektiert wird. Aufgrund der Abweichung von einem in der Regelsteuerung 15 gespeicherten Sollwert der Temperatur wird das Ventil 14 geöffnet und flüssiges Kohlendioxid über die Zweigleitung

12 der Entspannungsdüse 13 zugeführt, wobei der bei der Entspannung entstehende Kohlendioxidschnee 20 dem Kältebad 18 beigemischt wird. Dabei sinkt die Temperatur des Kältebades 18 und damit des flüssigen Kohlendioxids in Leitung 7 wieder ab. Bei Unterschreiten einer vorgegebenen Temperatur in Leitung 7 wird das Ventil 14 geschlossen. Beim Betrieb der Vorrichtung 1 ist im Übrigen darauf zu achten, dass der Druck in der Leitung 7 hinreichend hoch ist, um das unterkühlte Kohlendioxid im flüssigen Zustand zu halten, gegebenenfalls kann der Leitung 6 eine Einrichtung zur Druckerhöhung vorgeschaltet sein.

[0021] Durch eine geeignete Wahl des Trägermediums im Behälter 2 kann die Temperatur der Kältemischung im Kältebad 18 und damit die Unterkühlung des die Leitung 7 durströmenden flüssigen Kohlendioxids eingestellt werden. Insbesondere können auch endotherme Effekte bei der Lösung des Kohlendioxids im Trägermedium genutzt und dadurch Temperaturen von unter -78°C (bei einem Druck von 1 bar im Kopfraum 8) erzielt werden. Eine sehr genaue Einstellung einer Kältebadtemperatur wird insbesondere auch durch die Wahl eines Zweistoffgemisches als Trägermedium erreicht, wobei das jeweilige Mischungsverhältnis die Temperatur der Kältemischung bestimmt.

[0022] Eine weitere Möglichkeit, die Temperatur des Kältebades zu beeinflussen, besteht darin, den Druck im Kopfraum 8 des Behälters 2 auf einen vorgegebenen Wert von unterhalb von 5,18 bar zu halten, da die Temperatur des Kohlendioxidschnees nach seiner Entspannung von dem Druck abhängt, auf den entspannt wird. Der Druck im Kopfraum 8 kann dabei beispielsweise durch eine entsprechende Einstellung eines in der Abgasleitung 10 angeordneten Druckventils 22 auf einen Wert zwischen 1 bar und 5,18 bar gehalten werden. Druckwerte unterhalb von 1 bar können durch Anschluss einer hier nicht gezeigten Saugpumpe an die Abgasleitung 10 erzielt werden. Die Temperatur des Kohlendioxidschnees und damit der Kältemischung kann damit auf Werte zwischen ca. -58°C und -100°C variiert werden.

[0023] Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Vorrichtung wird das flüssigen Kohlendioxid in der Leitung 7 sehr effizient unterkühlt, wobei eine sehr gute Wärmeübertragung an den Wänden der Kühlschlange 4 auf das umgebende flüssige Kältebad 18 erfolgt. Die Einleitung eines Teils des flüssigen Kohlendioxids in das Kältebad 18 über die Zweigleitung 12 ermöglicht dabei eine selbsttätige Auffrischung des Kältebades 18 aufgrund einer geregelten Zuführung von Kohlendioxidschnee. Es ist im Rahmen der Erfindung im Übrigen auch vorstellbar, das unterkühlte flüssige Kohlendioxid aus Leitung 7 wieder dem mit Leitung 6 verbundenen Kohlendioxidtank zurückzuführen, wodurch unterkühltes Kohlendioxid in diesem Tank bevorratet werden kann.

Bezugszeichenliste

[0024]

1. Vorrichtung
2. Behälter
3. Wände
4. Kühlschlange
5. -
6. Zuleitung
7. Ableitung
8. Kopfraum
9. Zuführleitung
10. Abgasleitung
11. -
12. Zweigleitung
13. Entspannungsdüse
14. Ventil
15. Regelsteuerung
16. Temperaturmessfühler
17. Pegel
18. Kältebad
19. Mischer
20. Kohlendioxidschnee
21. Filter
22. Druckventil

Patentansprüche

1. Verfahren zum Unterkühlen von flüssigem Kohlendioxid, bei dem das flüssige Kohlendioxid aus einem Tank zu einem in einem thermisch isolierten Behälter (2) angeordneten Wärmetauscher (4) transportiert und dort mit einem im Behälter (2) angeordneten Kältebad (18) in thermischen Kontakt gebracht und dadurch gekühlt wird,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Kältebad (18) aus einer Kältemischung aus festem Kohlendioxid (20) und einem Trägermedium gebildet ist und beim Wärmetausch mit dem zu unterkühlenden flüssigen Kohlendioxid zumindest ein Teil des im Kältebad (18) befindlichen festen Kohlendioxids (20) sublimiert und anschließend abgeführt wird, anschließend ein Teilstrom des flüssigen Kohlendioxids entnommen und an einer im Behälter (2) angeordneten Entspannungsdüse (13) entspannt und das dabei entstehende feste Kohlendioxid dem Kältebad (18) zugeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Temperatur im Kältebad (18) und/oder die Temperatur des unterkühlten flüssigen Kohlendioxids nach Durchlaufen des Wärmetauschers (4) laufend oder in vorgegebenen Zeitabständen erfasst und die Zufuhr von flüssigem Kohlendioxid an die Entspannungsdüse (13) in Abhängigkeit von der dabei gemessenen Temperatur geregelt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der an der Entspannungsdüse

(13) entspannte Teilstrom des flüssigen Kohlendioxids nach Durchlaufen des Wärmetauschers (4) entnommen wird.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Druck, auf den das flüssige Kohlendioxid im Behälter (2) entspannt wird, mittels eines Druckventils (22), das in einer Abgasleitung (10), mit der der Behälter (2) ausgerüstet ist, auf einen Wert von unterhalb 5,18 bar eingestellt wird und dadurch die Temperatur des festen Kohlendioxids nach der Entspannung festgelegt wird.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Trägermedium im Kältebad (18) ein Alkohol oder ein organisches Trägermedium zum Einsatz kommt.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Trägermedium des Kältebades (18) einen oder mehrere der folgenden Stoffe enthält: Ethanol, Ethylenglycol, 3-Heptanon, Acetonitril, Cyclohexanon, Diethylcarbitol, Chloroform, Aceton, Diethylether, o-Xylol, p-Xylol, m-Xylol, Benzylalkohol, n-Octan, Isopropylether, Tetrachlorethylen.

Claims

1. Method for supercooling liquid carbon dioxide, in which the liquid carbon dioxide is transported from a tank to a heat exchanger (4), arranged in a thermally insulated container (2), where it is brought into thermal contact with a cooling bath (18) arranged in the container (2) and thus cooled,
characterized in that
the cooling bath (18) consists of a cooling mixture of solid carbon dioxide (20) and a carrier medium and, upon exchange of heat with the liquid carbon dioxide that is to be supercooled, at least part of the solid carbon dioxide (20) in the cooling bath (18) sublimes and is subsequently removed, then a part stream of the liquid carbon dioxide is removed and expanded at an expansion nozzle (13) arranged in the container (2), and the resulting solid carbon dioxide is supplied to the cooling bath (18) .

2. Method according to Claim 1, **characterized in that** the temperature in the cooling bath (18) and/or the temperature of the supercooled liquid carbon dioxide after passing through the heat exchanger (4) is measured continuously or at predetermined time intervals, and the supply of liquid carbon dioxide to the expansion nozzle (13) is controlled in dependence on the measured temperature.

3. Method according to Claim 1 or 2, **characterized in that** the part stream of the liquid carbon dioxide expanded at the expansion nozzle (13) is removed after passing through the heat exchanger (4).

4. Method according to one of the preceding claims, **characterized in that** the pressure to which the liquid carbon dioxide is expanded in the container (2) is set, by means of a pressure valve (22) in a discharge gas line (10) with which the container (2) is equipped, to a value below 5.18 bar, which fixes the temperature of the solid carbon dioxide after expansion.

5. Method according to one of the preceding claims, **characterized in that** an alcohol or an organic carrier medium is used as the carrier medium in the cooling bath (18).

6. Method according to one of the preceding claims, **characterized in that** the carrier medium of the cooling bath (18) contains one or more of the following substances: ethanol, ethylene glycol, 3-heptanone, acetonitrile, cyclohexanone, diethylcarbitol, chloroform, acetone, diethyl ether, o-xylene, p-xylene, m-xylene, benzyl alcohol, n-octane, isopropyl ether, tetrachloroethylene.

Revendications

1. Procédé pour surrefroidir du dioxyde de carbone liquide, selon lequel le dioxyde de carbone liquide est transporté depuis une cuve vers un échangeur de chaleur (4) disposé dans un récipient (2) isolé thermiquement et y est amené en contact thermique avec un bain frigorifique (18) disposé dans le récipient (2) et ainsi refroidi,
caractérisé en ce que
le bain frigorifique (18) est formé par un mélange frigorifique de dioxyde de carbone solide (20) et d'un milieu porteur et lors de l'échange de chaleur avec le dioxyde de carbone liquide à surrefroidir, au moins une partie du dioxyde de carbone solide (20) qui se trouve dans le bain frigorifique (18) est sublimée et ensuite évacuée, un flux partiel du dioxyde de carbone liquide est ensuite prélevé et détendu au niveau d'une buse de détente (13) disposée dans le récipient (2) et le dioxyde de carbone solide ainsi produit est acheminé au bain frigorifique (18).

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la température dans le bain frigorifique (18) et/ou la température du dioxyde de carbone liquide surrefroidi est détectée continuellement ou à des intervalles de temps prédéfinis après le passage à travers l'échangeur de chaleur (4) et l'acheminement de dioxyde de carbone liquide à la buse de détente

(13) est régulé en fonction de la température mesurée à cette occasion.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** le flux partiel du dioxyde de carbone liquide détendu au niveau de la buse de détente (13) est prélevé après le passage à travers l'échangeur de chaleur (4).

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la pression à laquelle est détendu le dioxyde de carbone liquide dans le récipient (2) est réglée à une valeur inférieure à 5,18 bar au moyen d'une soupape de pression (22) qui se trouve dans une conduite d'échappement (10) de laquelle est équipé le récipient (2), et la température du dioxyde de carbone solide après la détente est ainsi fixée.

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le milieu porteur utilisé dans le bain frigorifique (18) est un alcool ou un milieu porteur organique.

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé: en ce que** le milieu porteur dans le bain frigorifique (18) contient une ou plusieurs des substances suivantes : éthanol, éthylène glycol, 3-heptanone, nitrile d'acétone, cyclohexanone, diéthylène glycol diéthyl éther, chloroforme, acétone, éther diéthylique, o-xylol, p-xylol, m-xylol, alcool benzylique, n-octane, éther isopropylique, tétrachloroéthylène.

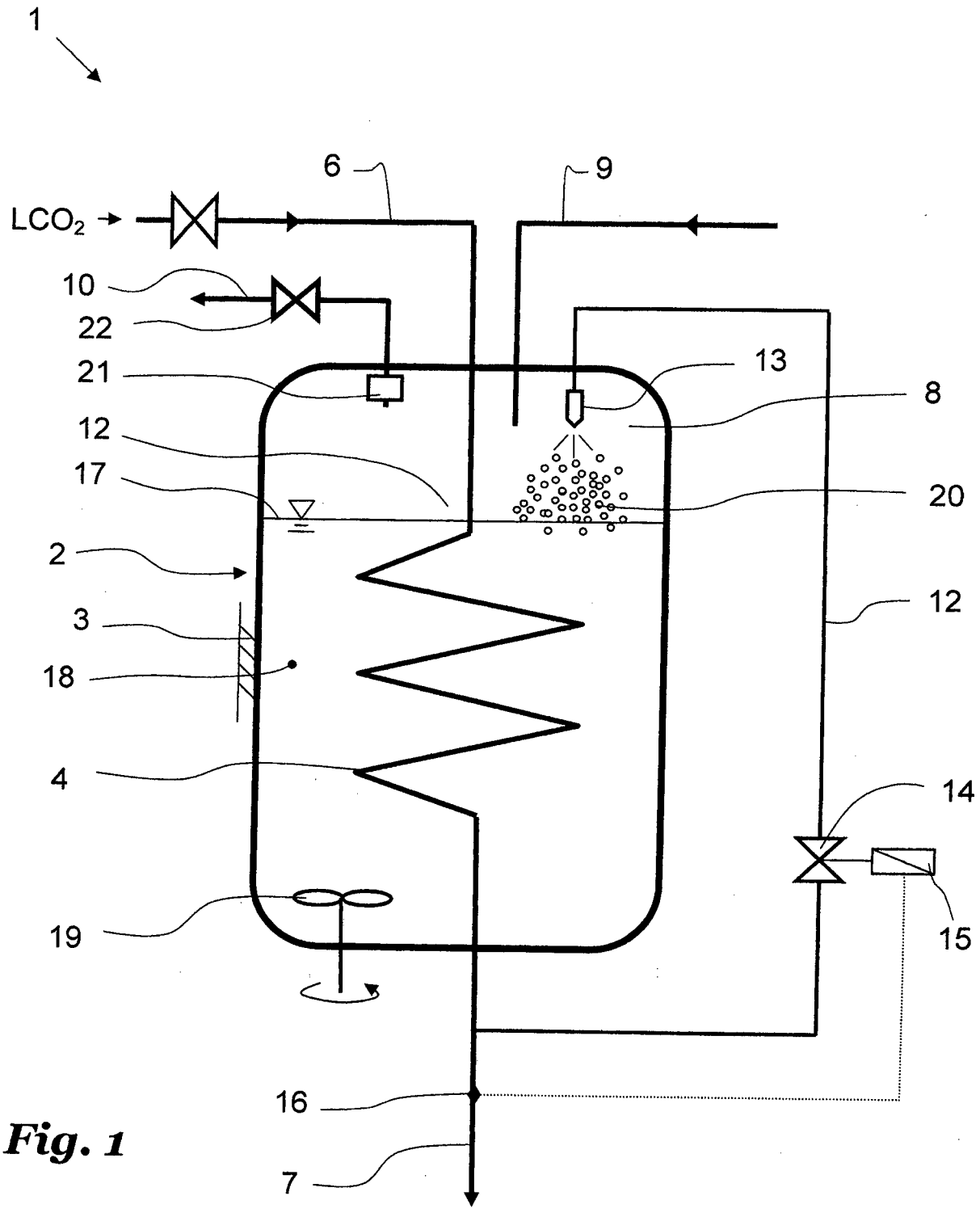


Fig. 1

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 2929709 A1 **[0004]**
- US 5123250 A1 **[0004]**
- US 5214925 A1 **[0004]**
- EP 1818633 A2 **[0005]**