

(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
23. Juni 2016 (23.06.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2016/097018 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
F25D 3/12 (2006.01) **C01B 31/22** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/080047

(22) Internationales Anmeldedatum:
16. Dezember 2015 (16.12.2015)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2014 018 981.3
18. Dezember 2014 (18.12.2014) DE

(71) Anmelder: **MESSER GROUP GMBH** [DE/DE]; Messer-Platz 1, 65812 Bad Soden (DE). **MESSER FRANCE S.A.S.** [FR/FR]; rue Auguste Blanche 25, 92816 Puteaux Cedex (FR).

(72) Erfinder: **TEBIB, Emir**; 17 Allée d'Apollon, 77410 Gressy (FR). **GOCKEL, Frank**; Schubertstr. 44, 42553 Velbert (DE).

(74) Anwalt: **MÜNZEL, Joachim**; Messer Group GmbH, Messer-Platz 1, 65812 Bad Soden (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, 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,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR PRODUCING SUBCOOLED CARBON DIOXIDE SNOW

(54) Bezeichnung : VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUM ERZEUGEN VON UNTERKÜHLTEN KOHLENDIOXIDSCHNEE

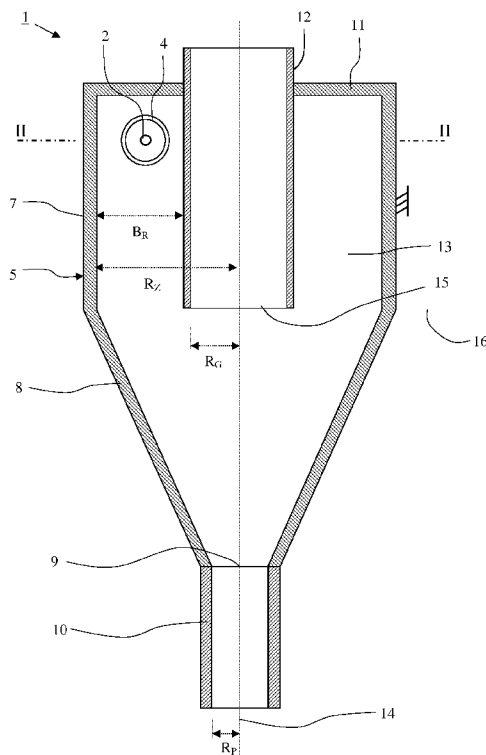


Fig. 1

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing subcooled carbon dioxide snow, wherein liquid carbon dioxide is introduced into an expansion chamber (5) at an expansion nozzle (2), in which expansion chamber the liquid carbon dioxide is expanded, a mixture of carbon dioxide gas and carbon dioxide snow thus being produced, and then the mixture is separated into a phase consisting predominantly of carbon dioxide snow and a phase consisting predominantly of carbon dioxide gas. Said method is characterized in that a vacuum is produced at least in the region of the expansion nozzle (2) by means of a flow in the expansion chamber (5) produced during the expansion of the liquid carbon dioxide, into which vacuum the liquid carbon dioxide is expanded. A finely powdered, subcooled carbon dioxide snow is thereby produced.

(57) Zusammenfassung: Ein Verfahren zur Erzeugung von unterkühltem Kohlendioxidschnee, bei dem flüssiges Kohlendioxid an einer Entspannungsdüse (2) in eine Entspannungskammer (5) eingeleitet wird, wo es unter Entstehung eines Gemisches von Kohlendioxidgas und Kohlendioxidschnee entspannt wird, und anschließend das Gemisch in eine überwiegend aus Kohlendioxidschnee sowie eine überwiegend aus Kohlendioxidgas bestehende Phase getrennt wird, ist erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet, dass durch eine bei der Entspannung des flüssigen Kohlendioxids erzeugte Strömung in der Entspannungskammer (5) zumindest im Bereich der Entspannungsdüse (2) ein Unterdruck erzeugt wird, in den hinein das flüssige Kohlendioxid entspannt wird. Dadurch wird ein feinpulvriger, unterkühlter Kohlendioxidschnee erzeugt.



RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD,
TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

Verfahren und Vorrichtung zum Erzeugen von unterkühltem Kohlendioxidschnee

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von unterkühltem Kohlendioxidschnee, bei dem flüssiges Kohlendioxid an einer Entspannungsdüse in eine Entspannungskammer eingeleitet wird, wo es unter Entstehung eines Gemisches von Kohlendioxidgas und Kohlendioxidschnee entspannt wird, und anschließend das Gemisch in eine überwiegend aus Kohlendioxidschnee sowie eine überwiegend aus Kohlendioxidgas bestehende Phase getrennt wird. Die Erfindung betrifft des Weiteren eine Vorrichtung zur Durchführung eines solchen Verfahrens.

Bei üblichen Einrichtungen zum Erzeugen von Trockeneisteilchen wird flüssiges Kohlendioxid unter einem Druck von 5,18 bar abs. und einer der Umgebungstemperatur entsprechenden Temperatur herangeführt und an einer Düse, der sogenannten Entspannungsdüse, entspannt. Bei der Entspannung auf Atmosphärendruck (1 bar) kühlt sich das Kohlendioxid auf eine Temperatur von minus 78,9°C (194 K) ab, wobei ein Gemisch aus Kohlendioxidschnee und kaltem Kohlendioxidgas entsteht. Zumindest die Kohlendioxidpartikel werden anschließend zum Kühlen von Produkten eingesetzt und beispielsweise auf die Oberfläche eines zu kühlenden Produkts aufgetragen. Aufgrund seiner Ungiftigkeit, seiner inerten Eigenschaften und des Umstands, dass es bei Erwärmung rückstandsfrei sublimiert, eignet sich Kohlendioxidschnee insbesondere zum Kühlen von Lebensmittelprodukten. Dazu wird beispielsweise Kohlendioxidschnee auf die Oberfläche eines zu kühlenden Produkts aufgetragen oder – im Falle eines flüssigen, pastösen oder pulvrigen Produkts – in das Produkt eingemischt.

Bei der Entspannung des flüssigen Kohlendioxids mittels sogenannte Schneehörner besteht das Problem, dass infolge der raschen Expansion des entstehenden Gas-Feststoff-Gemisches starke turbulente Strömungen entstehen, die dazu führen, dass ein nicht unwesentlicher Teil des Kohlendioxidschnees vom Gasstrom mitgerissen wird, wodurch die Ausbeute an festem Kohlendioxid vermindert wird. Um diesem Problem entgegenzuwirken wird in der DE 7439472 U vorgeschlagen, flüssiges Kohlendioxid an zwei gegenläufigen Entspannungsdüsen in einen Zyklon einzutragen. Bei der Entspannung des Kohlendioxids bilden sich innerhalb des

Zyklons zwei gegenläufige Strömungen aus, die dazu führen, dass die jeweils in den Strömungen mitgeführten Kohlendioxidpartikel aufeinanderprallen, dabei abgebremst werden und anschließend aus dem Zyklon abgezogen werden. In dieser Druckschrift wird allerdings kein Unterkühlungseffekt beschrieben.

Da sich der bei der Entspannung von flüssigem Kohlendioxid erzeugte Kohlendioxidschnee bei Wärmeeintrag d.h. im Energieaustausch mit einem wärmeren Produkt entlang der Sublimationskurve bewegt, sublimiert ein Teil des festen Kohlendioxids bereits unmittelbar nach dem Auftragen auf ein zu kühlendes Produkt. Das dabei entstehende gasförmige Kohlendioxid kann, ähnlich dem von siedenden Flüssigkeiten her bekannten Leidenfrost-Effekt, ein Gaspolster zwischen Kohlendioxidschnee und Produkt bilden und dadurch die Effektivität der Kühlung mindern. Um eine gute Kältewirkung zu entfalten, wird daher eine möglichst lange Kontaktzeit zwischen Kohlendioxidpartikel und Produkt angestrebt. Dies gelingt durch den Einsatz von unterkühltem Kohlendioxidschnee.

Da die Temperatur des bei konventionellen Schneehörnern entstehenden Kohlendioxidschnees stets der Sublimationstemperatur von $-78,9^{\circ}\text{C}$ (194K) entspricht, wird zur Herstellung von unterkühltem Kohlendioxidschnee üblicherweise festes Kohlendioxid mit einem kälteren Medium, beispielsweise flüssiger Stickstoff oder ein flüssiges Edelgas, in Kontakt gebracht und auf die gewünschte Temperatur gekühlt, was allerdings die zusätzliche Bereitstellung von Kühlmedium erfordert.

In der EP 2 656 741 A2 vorgeschlagen, flüssiges Kohlendioxid und ein Kühlmedium, beispielsweise flüssiger Stickstoff, an einer Zweistoffdüse gleichzeitig in einen Zyklon einzutragen. Durch die spiralförmigen Strömungen innerhalb des Zyklons kommt es zu einer innigen Durchmischung von Kohlendioxid und Kühlmedium und damit auch zu einer Unterkühlung der festen Kohlendioxidpartikel, die anschließend am Produktaustritt des Zyklons aufgefangen werden. Diese Vorrichtung ist geeignet, sehr schnell unterkühlte Kohlendioxidschneepartikel zu erzeugen, sie erfordert jedoch ebenfalls die separate Bereitstellung von Kohlendioxid und Kühlmedium.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zu Grunde, eine effiziente und einfach zu handhabende Möglichkeit zum Herstellen von unterkühltem Kohlendioxid anzugeben, die ohne Einsatz zusätzlicher Kühlmedien auskommt.

Gelöst ist diese Aufgabe durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1 und durch eine für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens bestimmte Vorrichtung mit den Merkmalen des Patentanspruchs 3. Vorteilhafte Ausführungsformen sind in den Unteransprüchen angegeben.

Wesentlich für das erfindungsgemäße Verfahren ist also, dass durch eine Strömung, die bei der Entspannung des beispielsweise bei einem Druck von 10bar und mehr herangeführten flüssigen Kohlendioxids erzeugt wird, im Bereich der Entspannungsdüse ein Unterdruck erzeugt wird, in den hinein das flüssige Kohlendioxid entspannt wird. Als „Unterdruck“ soll hier ein Druckwert unterhalb des Drucks verstanden werden, der außerhalb der Entspannungskammer herrscht (Umgebungsdruck); beispielweise entspricht der Umgebungsdruck dem Atmosphärendruck (ca. 1 bar). Der Unterdruck führt zu einer gegenüber der Entspannung bei Umgebungsdruck erniedrigten Temperatur des erzeugten Kohlendioxidschnees. Der bei der Entspannung erzeugte Strom aus Kohlendioxidschnee und Kohlendioxidgas wird dabei mit einer möglichst hohen Geschwindigkeit aus dem Bereich der Entspannungsdüse abgeleitet, damit nach dem Gesetz von Bernoulli im Bereich der Mündung der Entspannungsdüse ein Bereich mit Unterdruck entsteht. Dies führt dazu, dass das nachfolgend in diesen Bereich entspannte Kohlendioxid auf eine gegenüber der Entspannung auf Umgebungsdruck tiefere Endtemperatur entspannt wird. Das erfindungsgemäße Verfahren sorgt somit für einer „Unter Kühlung“ des Kohlendioxidschnees. Bei der Entspannungskammer handelt es sich um einen gegenüber der Umgebung teilweise abgeschlossenen Raum, bei dem der Zustrom von Umgebungsatmosphäre derart reduziert ist, dass sich während der Entspannung des Kohlendioxids ein stationärer Bereich mit Unterdruck um den Bereich der Entspannungsdüse herum ausbildet. Beispielsweise handelt es sich bei der Entspannungskammer um den Ringraum im Bereich des Tauchrohrs eines Zyklons.

Bevorzugt wird der Druck aufgrund der Strömung des erzeugten Kohlendioxidgases im Bereich der Entspannungsdüse dabei auf Werte unter 0,9 bar (absolut), bevorzugt auf unter 0,6 bar (absolut) und besonders bevorzugt unter 0,1 bar (absolut) abgesenkt, wodurch das entspannte Kohlendioxid eine Temperatur von weniger als -85°C (188,15 K) bzw. weniger als -105°C (168,15 K) aufweist.

Eine bevorzugte Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens weist die Merkmale des Patentanspruchs 3 auf. Die Vorrichtung umfasst einen Zyklon, der einen kreiszylinderförmigen Hinterabschnitt und einen sich daran anschließenden, kegelstumpfförmigen Vorderabschnitt aufweist, wobei auf der vom Vorderabschnitt entgegengesetzten Stirnseite des Hinterabschnitts ein Boden mit einer durch diesen konzentrisch hindurchgeführten, im Innern des Zyklons beabstandet vom Boden mit einer kreisförmigen Gasaustrittsöffnung ausmündenden Gasabzugsleitung (auch Tauchrohr genannt) angeordnet ist, und der Vorderabschnitt auf seiner vom Hinterabschnitt abgewandten Stirnseite in einer konzentrisch angeordneten Schneeaustrittsöffnung ausmündet. Die Vorrichtung umfasst des Weiteren eine an einer Druckleitung für flüssiges Kohlendioxid angeschlossene Kohlendioxid-Entspannungsdüse, die tangential in den Hinterabschnitt im Bereich der oberen Stirnseite einmündet und die erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet ist, dass der Durchmesser der Gasaustrittsöffnung kleiner als der Innendurchmesser des Hinterabschnitts, jedoch gleich oder größer als der Durchmesser der Schneeaustrittsöffnung ist.

Es hat sich überraschend gezeigt, dass der mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung hergestellte Kohlendioxidschnee eine Temperatur aufweist, die deutlich unter der Sublimationstemperatur des Kohlendioxids bei Atmosphärendruck liegt und beispielsweise zwischen minus 85°C und minus 105°C beträgt. Gleichzeitig ist die Temperatur des erzeugten Kohlendioxidgases gegenüber der Sublimationstemperatur des Kohlendioxids deutlich erhöht und liegt zwischen minus 35°C und minus 45°C . Zur Herstellung dieses unterkühlten Kohlendioxidschnees unter Verwendung der erfindungsgemäßen Vorrichtung bedarf es lediglich der tangentialen Zuführung von flüssigem Kohlendioxid über die Entspannungsdüse der erfindungsgemäßen Vorrichtung, wobei der Druck des zugeführten flüssigen Kohlendioxids bevorzugt mindestens 10 bar, besonders bevorzugt mindestens 18

bar beträgt und die Entspannungsdüse bevorzugt einen Innendurchmesser zwischen 1 mm und 4 mm aufweist. Ein zusätzliches Kühlmedium ist nicht erforderlich.

Als „tangentiale Einmündung“ der Kohlendioxid-Entspannungsdüse in den Hinterabschnitt des Zyklons soll hier ein Aufbau verstanden werden, bei dem die Kohlendioxid-Entspannungsdüse eine Düsenöffnung aufweist, die stirnseitig an einem tangential in den Hinterabschnitt des Zyklons einmündenden Endabschnitt der Druckleitung angeordnet ist. Auf diese Weise wird im Hinterabschnitt des Zyklons bei der Entspannung des Kohlendioxids ein starker und schneller Kohlendioxidstrom erzeugt.

Der mit hoher Geschwindigkeit erfolgende tangentiale Eintrag des Kohlendioxids in den Ringraum zwischen der in den Hinterabschnitt des Zyklons hineinragenden Gasabzugsleitung und der Innenwand des Hinterabschnitts führt nach dem Bernoulli-Effekt zu einer Zone verminderten Drucks im Umgebungsbereich des Eintrags. Das nachfolgend zuströmende flüssige Kohlendioxid entspannt also auf einen gegenüber dem Umgebungsdruck erniedrigten Druck. Dies ist jedoch nur dann der Fall, wenn der Zyklon so ausgestaltet ist, dass das erzeugte Kohlendioxidgas sehr rasch aus dem Zyklon abgezogen wird und sich nicht innerhalb des Zyklons aufstaut. Wesentlich für den Unterkühlungseffekt ist daher, dass der Innenradius der Gasaustrittsöffnung größer als der Innenradius der Schneeaustrittsöffnung ist und dass das Kohlendioxid mit einem hohen Druck von beispielsweise 10 bar und mehr zur Entspannungsdüse geführt wird. Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sieht vor, dass der Durchmesser der Gasaustrittsöffnung mindestens 5%, bevorzugt mindestens 10% größer als der Durchmesser der Schneeaustrittsöffnung ist.

Eine besonders vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung sieht vor, dass sich an den kegelstumpfförmigen Vorderabschnitt ein zylindrisches, konzentrisch zum Hinterabschnitt und zum Vorderabschnitt angeordnetes Leitrohr anschließt, dessen Innendurchmesser dem Durchmesser der Schneeaustrittsöffnung entspricht. Durch das Leitrohr, dessen Länge bevorzugt mindestens die halbe Länge des Vorderabschnitts beträgt, wird die Entmischung von Kohlendioxidschnee und Kohlendioxidgas verbessert und die Ausbeute an Kohlendioxidschnee erhöht.

Bevorzugt ist die erfindungsgemäße Vorrichtung so aufgebaut, dass die Gasabzugsleitung mit ihrer Gasaustrittsöffnung in Höhe des Übergangs von Hinterabschnitt zu Vorderabschnitt des Zyklons ausmündet. Dadurch ergibt sich ein Ringraum zwischen Gasabzugsleitung und Innenwand des Zyklons, der zumindest fast die gesamte Länge des Hinterabschnitts umfasst.

Eine besonders vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung sieht vor, dass die Breite des Ringraums zwischen der Außenwand der in den Hinterabschnitt des Zyklons hineinragenden kreiszylinderförmigen Gasabzugsleitung und der Innenwand des gleichfalls kreiszylinderförmigen Hinterabschnitts zwischen dem 0,1-fachen und dem 0,35-fachen des Innendurchmessers des Hinterabschnitts beträgt. Dabei gilt: Bei einer gegebenen Menge an zugeführtem flüssigem Kohlendioxid wird die Umlaufgeschwindigkeit des expandierenden Kohlendioxids und damit der Unterkühlungseffekt umso größer, je geringer die Breite des Ringraums ist. Unterschreitet die Breite des Ringraums jedoch eine gewisse Grenze, besteht die Gefahr, dass der Ringraum vom bei der Expansion des Kohlendioxids entstehenden Kohlendioxidschnee verstopft wird. Beispielsweise beträgt die Breite dieses Ringraums mindestens 15 mm, höchstens jedoch 50 mm, bei einem Innenradius des Hinterabschnitts von 75 mm.

In einer abermals vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung ist mindestens eine Zuführungsdüse vorgesehen, die tangential in den Hinterabschnitt, zusätzlich zur Kohlendioxid-Entspannungsdüse einmündet. Beispielsweise können bis zu sechs Zuführungsdüsen vorgesehen sein, die winklig zueinander versetzt, tangential in den Hinterabschnitt des Zyklons einmünden. Bei dieser zusätzlichen Zuführungsdüse bzw. diesen zusätzlichen Zuführungsdüsen handelt es sich beispielsweise um eine oder mehrere Kohlendioxid-Entspannungsdüsen, an denen Kohlendioxid in den Innenraum des Zyklons eingetragen werden kann. Dadurch wird insbesondere die im Zyklon erzeugte Kohlendioxid-Strömung beschleunigt und dadurch eine weiter verbesserte Abkühlung erzielt. Anstelle von Kohlendioxid können an der zusätzlichen Zuführungsdüse bzw. den zusätzlichen Zuführungsdüsen auch andere gasförmige, flüssige oder feste Substanzen eingetragen werden, die im Zyklon mit dem unterkühlten Kohlendioxid vermischt und durch dieses gekühlt werden.

Zweckmäßigerweise ist der Zyklon so gestaltet, dass eine Wand des Zyklons zumindest abschnittsweise als Wärmetauscherfläche fungiert, die mit der Druckleitung für das flüssige Kohlendioxid in Wärmekontakt steht. Dadurch kann die durch die Entspannung des Kohlendioxids im Innern des Zyklons entstehende Kälte zur Vorkühlung des flüssigen Kohlendioxids in der Druckleitung herangezogen werden. Beispielsweise wird dazu die Druckleitung in einer entlang der Außenwand des Zyklons verlaufenden Rohrschlange in einer oder mehreren Schleifen um den Zyklon herumgeführt, wobei in diesem Fall zwischen Rohrschlange und Zyklon eine gute Wärmeleitung bestehen sollte.

Bevorzugt wird ein Mengenstrom an flüssigem Kohlendioxid zwischen 100 kg/h und 2000 kg/h, besonders bevorzugt zwischen 200 kg/h und 1000 kg/h, bei einem Druck von bevorzugt 10 bar und 20 bar, besonders bevorzugt zwischen 12 bar und 16 bar an der Entspannungsdüse eingetragen. Die Entspannungsdüse weist bevorzugt einen Innendurchmesser zwischen 1 mm und 4 mm auf. Der erzeugte unterkühlte Kohlendioxidschnee weist eine Temperatur von unter 190 K, bevorzugt unter 170 K auf.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung wird bevorzugt zur Erzeugung von unterkühltem Kohlendioxidschnee verwendet, der zur Kühlung eines Produkts, insbesondere eines Lebensmittelprodukts eingesetzt wird. Der aus der Schneeaustrittsöffnung ausgetragene unterkühlte Kohlendioxidschnee wird dazu beispielsweise auf die Oberfläche des zu kühlenden Produkts ausgetragen, während das Kohlendioxidgas an der Gasabzugsleitung abgezogen und beispielsweise auch zur Vorkühlung des flüssigen Kohlendioxids in der Druckleitung eingesetzt werden kann; Im letzteren Fall wird dadurch die Ausbeute an Kohlendioxidschnee erhöht.

Anhand der Zeichnung soll ein Ausführungsbeispiel der Erfindung näher erläutert werden. In schematischen Ansichten zeigen:

Fig. 1: Eine erfindungsgemäße Vorrichtung in einer Schnittansicht längs der Linie I-I in Fig. 2,

Fig. 2: Die Vorrichtung aus Fig. 1 in einer Schnittansicht längs der Linie II-II in Fig. 1,

Fig. 3: Eine erfindungsgemäße Vorrichtung in einer anderen Ausführungsform in einer Schnittansicht.

Die in den Zeichnungen gezeigte Vorrichtung 1 zur Herstellung von unterkühltem Kohlendioxidschnee umfasst eine Entspannungsdüse 2 für Kohlendioxid, die an eine Druckleitung 3 zum Transportieren von druckverflüssigtem Kohlendioxid angeschlossen ist. Die Druckleitung 3 ist in hier nicht gezeigter Weise mit einem Tank für flüssiges Kohlendioxid strömungsverbunden, in dem flüssiges Kohlendioxid bei einem Druck von beispielsweise 18 bar bis 20 bar bevorratet wird. Ein Endabschnitt der Druckleitung 3, an dessen Stirnseite sich die Entspannungsdüse 2 befindet, ist innerhalb einer tangentialen Zuführung 4 eines Zyklons 5 und axial zu dieser angeordnet. Eine Flanschverbindung 6 sorgt für eine gasdichte Verbindung zwischen Druckleitung 3 und Zuführung 4.

Der Zyklon 5 umfasst in an sich bekannter Weise einen Hinterabschnitt 7 mit kreiszylinderförmigem Querschnitt und einen sich daran anschließenden Vorderabschnitt 8 in Form eines Kegelstumpfes, der in einer Schneeaustrittsöffnung 9 mit Öffnungsradius R_P ausmündet. Der Zyklon 5 ist aus einem schlecht wärmeleitenden Material, wie Edelstahl oder Aluminium, gefertigt und kann überdies, hier nicht gezeigt, mit einer thermisch isolierenden Hülle ausgerüstet sein. An die Schneeaustrittsöffnung 9 des Vorderabschnitts 8 schließt sich ein zylinderförmiges Leitrohr 10 an, deren Innendurchmesser dem Durchmesser der Schneeaustrittsöffnung 9 entspricht. Auf seiner dem Vorderabschnitt 8 entgegengesetzten Stirnseite ist der Hinterabschnitt 7 mit einem Boden 11 abgeschlossen. Eine zylinderförmige Gasabzugsrohr 12 mit Innenradius R_G , das in hier nicht gezeigter Weise an einer Gasabzugsleitung angeschlossen ist, durchsetzt den Boden 11, wodurch zwischen der Außenwand des Gasabzugsrohrs 12 und der Innenwand des Hinterabschnitts 7 ein Ringraum 13 besteht. Die im Wesentlichen kreissymmetrisch aufgebauten Elemente Hinterabschnitt 7, Vorderabschnitt 8, Leitrohr 10 und Gasabzugsrohr 12 sind an einer gemeinsamen Achse 14 angeordnet und aus einem Material mit niedriger Wärmeleitung, beispielsweise Edelstahl, gefertigt.

Der Innenradius R_G des Gasabzugsrohrs 12 ist bei der erfindungsgemäßen Vorrichtung 1 größer als der Radius R_P der Schneeaustrittsöffnung 9 der Vorderabschnitts 8. Gleichzeitig ist das Gasabzugsrohr 12 tief in das Innere des Zyklons 5 hineingeführt und endet mit einer Austrittsöffnung 15 ungefähr in Höhe der Ebene 16 des Übergangs zwischen Hinterabschnitt 7 und Vorderabschnitt 8 des Zyklons 5. Das Verhältnis zwischen der Breite B_R des Ringraums 13 zwischen Außenwand des Gasabzugsrohrs 12 und Innenwand des Hinterabschnitts 7 und dem Innenradius R_Z des Hinterabschnitts beträgt bevorzugt zwischen $B_R/R_Z = 0,2$ und $B_R/R_Z = 0,7$.

Beim Betrieb der Vorrichtung 1 strömt flüssiges Kohlendioxid über die Druckleitung 3 mit einem Druck von mehr als 5,18 bar (abs.), beispielsweise einem Druck zwischen 18 bis 20 bar (abs.), zur Entspannungsdüse 2 und entspannt dort unter Bildung eines Stroms aus Kohlendioxidgas und Kohlendioxidschnee, der tangential in den Ringraum zwischen der Innenwand des Hinterabschnitts 7 und der Außenwand des Gasabzugsrohrs 12 einströmt und dort auf eine in Richtung des Vorderabschnitts absinkende spiralförmige Bahn 17 gezwungen wird, wie in Fig. 2 angedeutet. In an sich bekannter Weise transformiert die spiralförmige Bahn auf Höhe der Austrittsöffnung 15 in eine innerhalb des Gasabzugsrohrs 12 aufsteigende Spiralbahn. Durch die kreisförmigen Strömungen werden die Kohlendioxidpartikel spätestens nach einigen Umdrehungen aufgrund der Fliehkraft an die Kegelwände geschleudert und soweit abgebremst, dass sie sich aus der Strömung lösen und nach unten in Richtung der Leitrohr 10 rieseln. Von dort werden sie beispielsweise auf die Oberfläche eines zu kühlenden Gegenstandes aufgetragen oder in eine zu kühlende Masse eingemischt. Das am Gasaustritt 12 entweichende gasförmige Kohlendioxid wird bevorzugt aufgefangen und beispielsweise zur Vorkühlung des flüssigen Kohlendioxids in der Druckleitung 3 eingesetzt.

Die durch das Leitrohr 10 rieselnden Kohlendioxidpartikel sind von sehr feiner Konsistenz und weisen nahezu keine Agglomerate auf. Zugleich sind sie unterkühlt, liegen also bei einer Temperatur unterhalb der Temperatur sublimierenden Kohlendioxids bei Atmosphärendruck ($-78,9^\circ\text{C}$; 194 K) vor. Gleichzeitig ist die Temperatur des durch das Gasabzugsrohr strömenden Kohlendioxidgases

gegenüber der Temperatur sublimierenden Kohlendioxids bei Atmosphärendruck erhöht.

Die in Fig. 3 gezeigte Ausgestaltung einer erfindungsgemäßen Vorrichtung 20 unterscheidet sich von der in Fig. 1 und Fig. 2 gezeigten Vorrichtung 1 lediglich dadurch, dass in den Hinterabschnitt 7 des Zyklons 5 zusätzlich zur Entspannungsdüse 2 eine weitere Zuführungsdüse 21 tangential einmündet. Die Zuführungsdüse 21 ist – ähnlich der Entspannungsdüse 2 – an der Stirnseite einer innerhalb einer tangentialen Zuführung 22 ausmündenden Druckzuleitung 23 angeordnet. Die übrigen Elemente der Vorrichtung 20 sind entsprechend der Vorrichtung 1 aufgebaut und weisen daher die gleichen Bezugszeichen auf. Bei der Zuführungsdüse 21 handelt es sich beispielsweise um eine Entspannungsdüse, mittels der dem Zyklon 5 Kohlendioxid zugeführt werden kann. In diesem Falle summieren sich die aus den Entspannungsdüsen 2 und 21 austretenden Kohlendioxidströme im Innern des Zyklons 5 und sorgen für eine hohe Geschwindigkeit des im Zyklon 5 umlaufenden Kohlendioxids. Es ist jedoch im Rahmen der Erfindung auch vorstellbar, eine andere Substanz über die Zuführungsdüse 21 einzubringen, beispielsweise ein gasförmiger, flüssiger oder fester Stoff, der sich innig mit dem aus der Druckzuleitung 3 herangeführten Kohlendioxid im Zyklon 5 durchmischt und dadurch gekühlt wird. Im Übrigen können zusätzlich zur Zuführungsdüse 21 weitere, beispielsweise 2 bis 4 zusätzliche Zuführungsdüsen vorgesehen sein, mittels denen Kohlendioxid oder weitere Substanzen in den Zyklon 5 eingebracht werden können.

Anstelle des in den Zeichnungen gezeigten Ausführungsformen, bei denen der Zyklon 5 mit einer Wärmeisolation ausgerüstet ist, kann die im Zyklon 5 herrschende Kälte auf zur Vorkühlung des in der Druckleitung 3 herangeführten flüssigen Kohlendioxids eingesetzt werden. In diesem Fall wird beispielsweise die Druckleitung 3 in Schleifen um den Zyklon 5 herumgeführt und auf eine gute thermische Verbindung zwischen der Wand des Zyklons 5 und der Druckleitung 3 geachtet. In diesem Fall ist der Zyklon 5 zumindest in dem Bereich, in dem er mit der Druckleitung in Kontakt kommt, aus einem Material guter Wärmeleitung gefertigt.

Beispiel:

Eine erfindungsgemäße Vorrichtung umfasst einen Zyklon 1, dessen zylindrischer Hinterabschnitt 7 im Bereich der Entspannungsdüse 2 einen Innendurchmesser von ca. 30cm und eine Länge, gemessen zwischen oberer Stirnseite und der Schneeaustrittsöffnung 10, von ca. 60cm. Die Entspannungsdüse 2 hat einen Durchmesser von ca. 2 mm. An der Entspannungsdüse 2 wird flüssiges Kohlendioxid mit einem Druck von 18 bar und einem Mengenstrom zwischen 500 und 2000 kg/h eingetragen. Am Leitrohr, dessen Länge dem des Vorderabschnitts 8 entspricht, tritt Kohlendioxidschnee mit einem Anteil von unter 10% Kohlendioxidgas aus. Der Kohlendioxidschnee besitzt eine Temperatur zwischen ca. minus 85°C und minus 105°C (188 bis 173 K). Zugleich besitzt der am Gasabzugsrohr abgezogene Gasstrom eine Temperatur zwischen ca. minus 30°C und minus 45°C (228 K bis 239 K).

Bezugszeichenliste

1. Vorrichtung
 2. Entspannungsdüse
 3. Druckzuleitung
 4. Zuführung
 5. Zyklon
 6. Flanschverbindung
 7. Hinterabschnitt
 8. Vorderabschnitt
 9. Schneeaustrittsöffnung
 10. Leitrohr
 11. Boden
 12. Gasabzugsrohr
 13. Ringraum
 14. Achse
 15. Austrittsöffnung
 16. Ebene
 17. Bahn
 18. –
 19. –
 20. Vorrichtung
 21. Zuführungsdüse
 22. Zuführung
 23. Druckzuleitung
-
- B_z Breite des Ringspalts
- R_P Innenradius der Schneeaustrittsöffnung 9
- R_G Innenradius Gasableitung
- R_Z Innenradius Hinterabschnitt des Zyklons

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung von unterkühltem Kohlendioxidschnee, bei dem flüssiges Kohlendioxid an einer Entspannungsdüse (2) in eine Entspannungskammer (5) eingeleitet wird, wo es unter Entstehung eines Gemisches von Kohlendioxidgas und Kohlendioxidschnee entspannt wird, und anschließend das Gemisch in eine überwiegend aus Kohlendioxidschnee sowie eine überwiegend aus Kohlendioxidgas bestehende Phase getrennt wird, dadurch gekennzeichnet, dass durch eine bei der Entspannung des flüssigen Kohlendioxids erzeugte Strömung in der Entspannungskammer (5) zumindest im Bereich der Entspannungsdüse (2) ein Unterdruck erzeugt wird, in den hinein das flüssige Kohlendioxid entspannt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass im Bereich der Entspannungsdüse ein Druck von weniger als 0,9 bar, bevorzugt von weniger als 0,6 bar, besonders bevorzugt von weniger als 0,1 bar erzeugt wird.
3. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1 oder 2, mit einem Zyklon (5), der einen kreiszylinderförmigen Hinterabschnitt (7) und einen sich daran anschließenden, kegelstumpfförmigen Vorderabschnitt (8) aufweist, wobei auf der vom Vorderabschnitt (8) entgegengesetzten oberen Stirnseite des Hinterabschnitts (7) ein Boden (11) mit einer durch diesen konzentrisch hindurchgeführten, im Innern des Zyklons (5) beabstandet vom Boden (11) mit einer kreisförmigen Gasaustrittsöffnung (15) ausmündenden Gasabzugsleitung (12) angeordnet ist und der Vorderabschnitt (8) auf seiner vom Hinterabschnitt (7) abgewandten Stirnseite in einer konzentrisch angeordneten Schneeaustrittsöffnung (9) ausmündet, und mit einer an einer Druckleitung (3) für flüssiges Kohlendioxid angeschlossenen Kohlendioxid-Entspannungsdüse (2), die tangential in den Hinterabschnitt (7) im Bereich der oberen Stirnseite einmündet, dadurch gekennzeichnet,

dass der Durchmesser der Gasaustrittsöffnung (15) kleiner als der Innendurchmesser des Hinterabschnitts (7), jedoch gleich oder größer als der Durchmesser der Schneeaustrittsöffnung (9) des Vorderabschnitts (8) ist.

4. Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Durchmesser der Gasaustrittsöffnung (15) mindestens 5%, bevorzugt mindestens 10% größer als der Durchmesser der Schneeaustrittsöffnung (9) ist.
5. Vorrichtung nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass sich an den kegelstumpfförmigen Vorderabschnitt (8) ein zylindrisches, konzentrisch zum Vorderabschnitt (8) angeordnetes Leitrohr (10) anschließt, dessen Innendurchmesser dem Durchmesser der Schneeaustrittsöffnung (9) entspricht.
6. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Gasabzugsleitung (12) mit ihrer Gasaustrittsöffnung (15) in Höhe des Übergangs von Hinterabschnitt (7) zu Vorderabschnitt (8) im Zyklon (5) ausmündet.
7. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Breite des Ringraums zwischen der Außenwand der Gasabzugsleitung (12) und der Innenwand des Hinterabschnitts (7) zwischen dem 0,1-fachen und dem 0,35-fachen des Innendurchmessers des Hinterabschnitts (7) beträgt.
8. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 3 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Zuführungsdüse vorgesehen ist, die tangential in den Hinterabschnitt (7), zusätzlich zur Kohlendioxid-Entspannungsdüse einmündet.
9. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 3 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass eine Wand des Zyklons (5) zumindest abschnittsweise als Wärmetauscherfläche fungiert, die mit der Druckleitung (3) für das flüssige Kohlendioxid in Wärmekontakt steht.

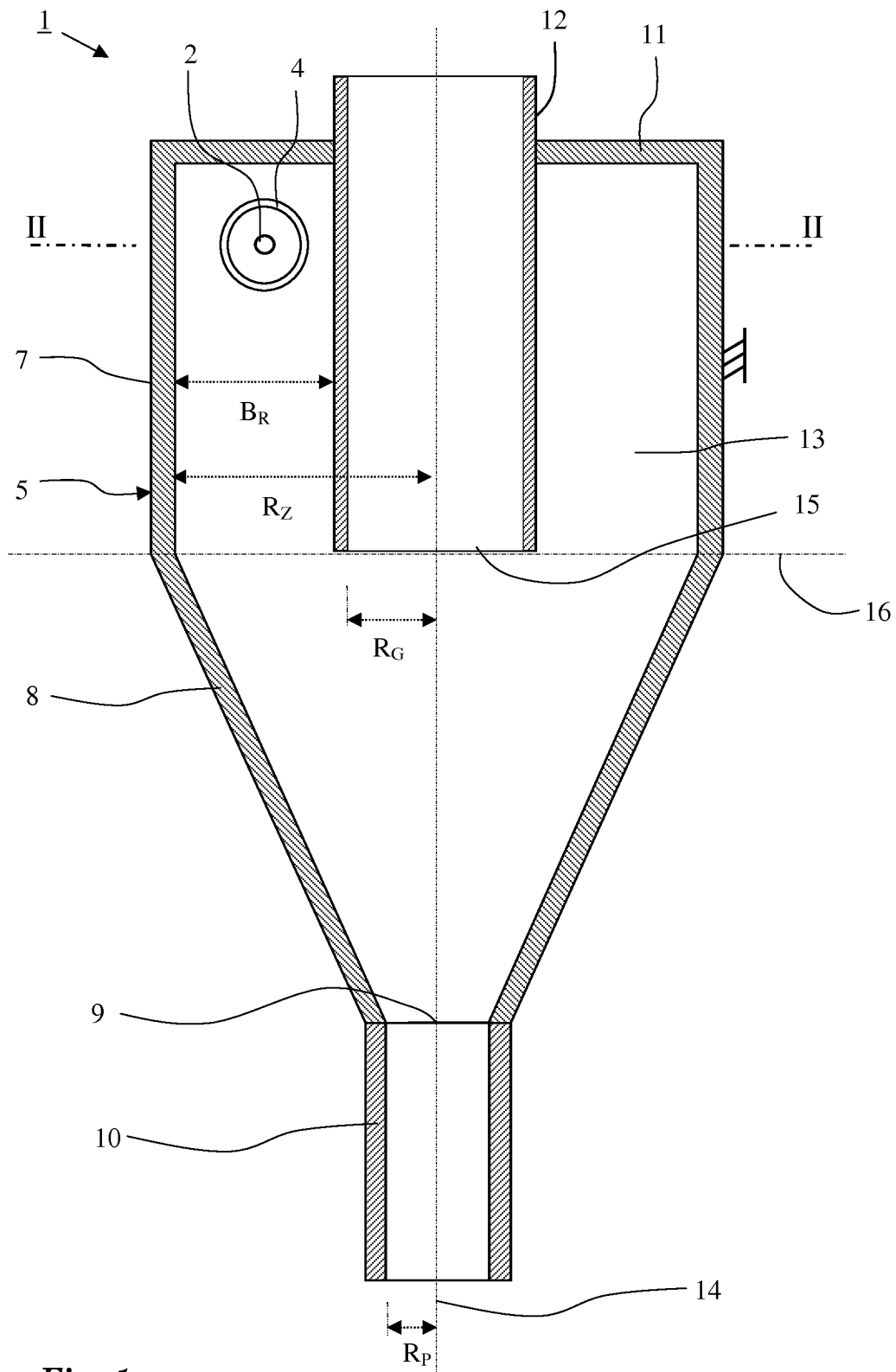
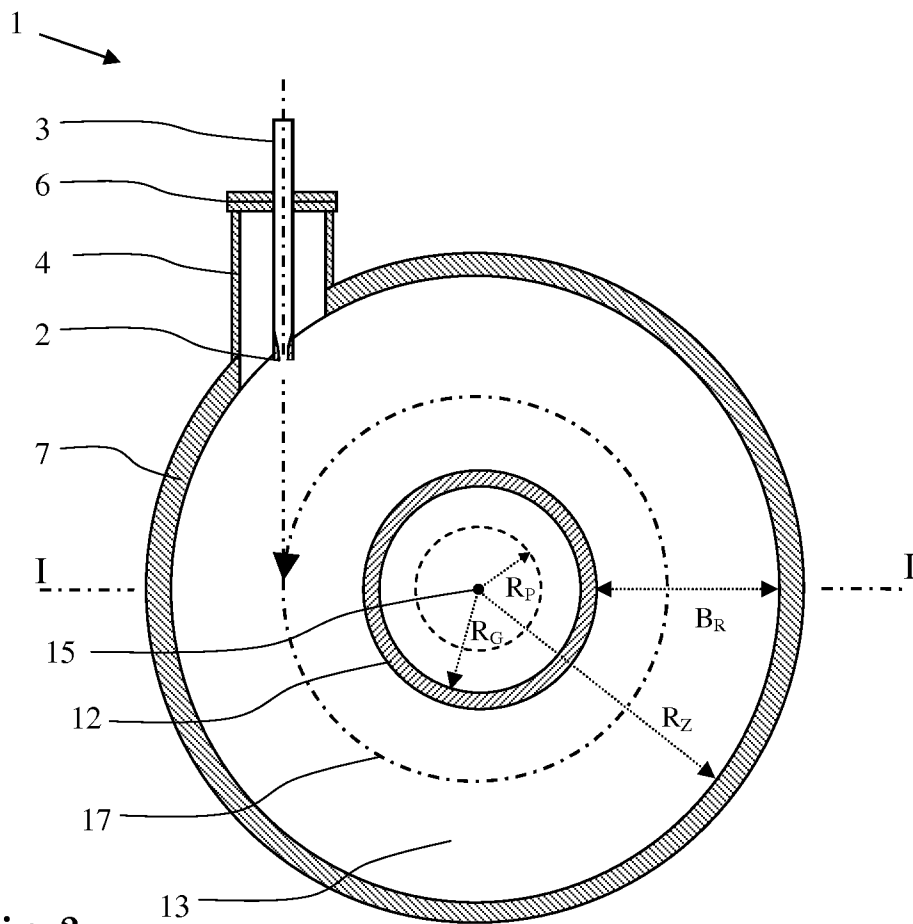
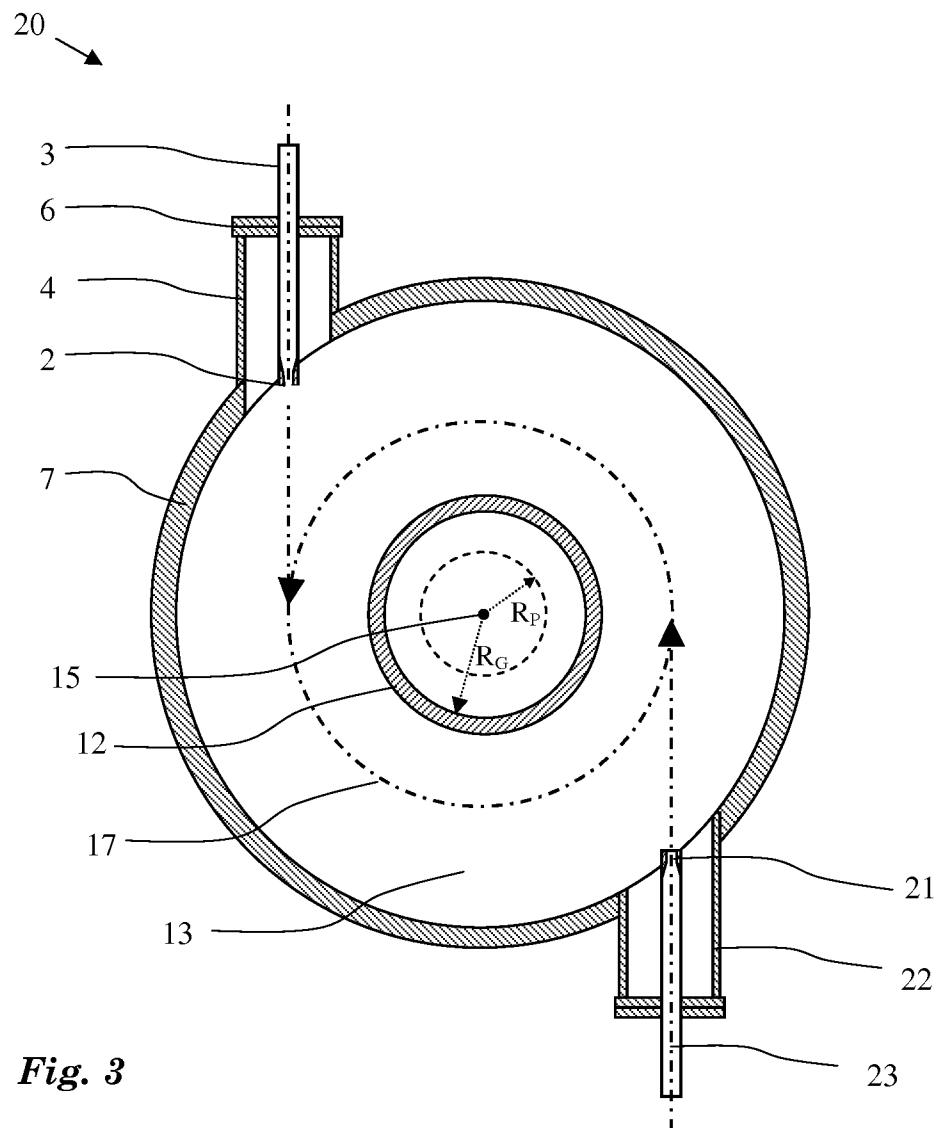


Fig. 1

**Fig. 2**



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/080047

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. F25D3/12 C01B31/22
ADD.

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)
F25D C01B

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 10 2012 008593 A1 (MESSER FRANCE SAS [FR]; MESSER GROUP GMBH [DE]) 31 October 2013 (2013-10-31)	1,2
A	abstract; figures 1-2 paragraphs [0011], [0019], [0026], [0028]	3-9
X	----- JP S51 7446 U (NOT KNOWN) 20 January 1976 (1976-01-20)	3,4,6,7
Y	figures 1-3	5,8,9
A		1
X	----- JP S51 105055 U (NOT KNOWN) 23 August 1976 (1976-08-23)	3,6
A	figures 1-3	1
	----- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent 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

29 February 2016

Date of mailing of the international search report

11/03/2016

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

Bejaoui, Amin

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2015/080047

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP S57 87028 U (NOT KNOWN)	5
A	28 May 1982 (1982-05-28) figure 1 -----	1,3
Y	JP 2001 072405 A (NIPPON OXYGEN CO LTD)	8
A	21 March 2001 (2001-03-21) abstract; figures 1-2 -----	1,3
Y	DE 74 39 472 U (AIR LIQUIDE [FR])	9
A	27 March 1975 (1975-03-27) figure 6 -----	1,3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/080047

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102012008593 A1	31-10-2013	DE 102012008593 A1	31-10-2013
		EP 2657631 A2	30-10-2013
JP S517446	U 20-01-1976	NONE	
JP S51105055	U 23-08-1976	JP S5433971 Y2	18-10-1979
		JP S51105055 U	23-08-1976
JP S5787028	U 28-05-1982	JP S5787028 U	28-05-1982
		JP S6031047 Y2	18-09-1985
JP 2001072405	A 21-03-2001	NONE	
DE 7439472	U 27-03-1975	BE 822694 A1	28-05-1975
		DE 7439472 U	27-03-1975
		FR 2253193 A1	27-06-1975
		IT 1025606 B	30-08-1978
		JP S5098359 U	15-08-1975
		JP S5546949 Y2	04-11-1980
		NL 7415776 A	05-06-1975

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. F25D3/12 C01B31/22
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 F25D C01B

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 10 2012 008593 A1 (MESSER FRANCE SAS [FR]; MESSER GROUP GMBH [DE]) 31. Oktober 2013 (2013-10-31)	1,2
A	Zusammenfassung; Abbildungen 1-2 Absätze [0011], [0019], [0026], [0028]	3-9
X	JP S51 7446 U (NOT KNOWN) 20. Januar 1976 (1976-01-20)	3,4,6,7
Y	Abbildungen 1-3	5,8,9
A		1
X	JP S51 105055 U (NOT KNOWN) 23. August 1976 (1976-08-23)	3,6
A	Abbildungen 1-3	1
Y	JP S57 87028 U (NOT KNOWN) 28. Mai 1982 (1982-05-28)	5
A	Abbildung 1	1,3
	----- -/-	



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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. Februar 2016

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

11/03/2016

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bejaoui, Amin

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	JP 2001 072405 A (NIPPON OXYGEN CO LTD) 21. März 2001 (2001-03-21)	8
A	Zusammenfassung; Abbildungen 1-2 -----	1,3
Y	DE 74 39 472 U (AIR LIQUIDE [FR]) 27. März 1975 (1975-03-27)	9
A	Abbildung 6 -----	1,3

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/080047

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102012008593 A1	31-10-2013	DE 102012008593 A1	31-10-2013
		EP 2657631 A2	30-10-2013
JP S517446 U	20-01-1976	KEINE	
JP S51105055 U	23-08-1976	JP S5433971 Y2	18-10-1979
		JP S51105055 U	23-08-1976
JP S5787028 U	28-05-1982	JP S5787028 U	28-05-1982
		JP S6031047 Y2	18-09-1985
JP 2001072405 A	21-03-2001	KEINE	
DE 7439472 U	27-03-1975	BE 822694 A1	28-05-1975
		DE 7439472 U	27-03-1975
		FR 2253193 A1	27-06-1975
		IT 1025606 B	30-08-1978
		JP S5098359 U	15-08-1975
		JP S5546949 Y2	04-11-1980
		NL 7415776 A	05-06-1975