

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑲ Anmeldenummer: **86102132.7**

⑳ Anmeldetag: **19.02.86**

⑤① Int. Cl.⁴: **F 17 C 13/00**
 // F17C3/08, F16L59/06,
 B01J20/32

③① Priorität: **07.03.85 DE 3508059**
08.01.86 DE 3600298

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **10.09.86**
Patentblatt 86/37

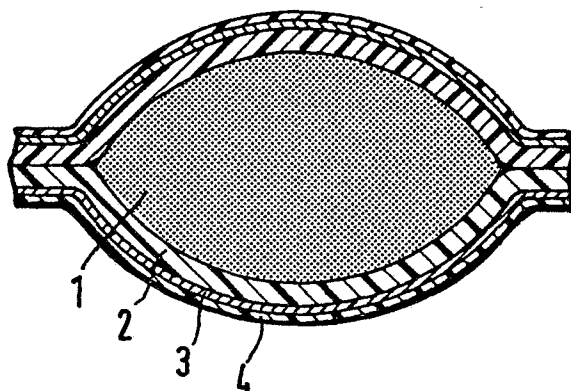
④④ Benannte Vertragsstaaten: **FR GB NL**

⑦① Anmelder: **MESSER GRIESHEIM GMBH, Hanauer**
Landstrasse 330, D-6000 Frankfurt/Main 1 (DE)

⑦② Erfinder: **Theissen, Friedel, Molter 1, D-5140 Erkelenz (DE)**
 Erfinder: **Kesten, Martin, Dr., Rothenbacherweg 12 b,**
D-5064 Rösraht-Hoffnungsthal (DE)

⑤④ **Verfahren zum Einbringen eines Adsorptionsmittels.**

⑤⑦ Im Kryobehälterbau werden Adsorptionsmaterialien, insbesondere Molekularsieb und Aktivkohle, eingesetzt, um über lange Zeiträume gute Isolationsvakua aufrechtzuerhalten. Diese Adsorptionsmaterialien sind allerdings sehr bestrebt, Feuchtigkeit aufzunehmen, wodurch ihre Aufnahmekapazität für andere Gase deutlich herabgesetzt wird. Zuvor aktiviertes Adsorptionsmaterial, insbesondere Molekularsieb, nimmt während der Behälterfertigung bereits wieder Wasser auf, welches es nur sehr schwer wieder freisetzt. Die Behälter müssen daher vor dem Verschließen des Isolationsraumes sehr lange ausgeheizt und evakuiert werden. Um diese lange Ausheizzeit zu verringern, wird das Adsorptionsmaterial nach dem Aktivieren in gas- und wasserdichten Behältern, z.B. Siegelrandbeutel aus metallisierten Kunststoffolien, verpackt und anschließend mit der Verpackung in den Isolationsraum eingesetzt. Das Verpacken erfolgt vorteilhafterweise bei Temperaturen um 100°C. Auf diese Weise wird die Aufnahme von Wasser während der Behälterfertigung verhindert. Beim abschließenden Evakuieren des Isolationsraumes wird die Verpackung infolge ihres inneren Überdruckes zerstört und das Adsorptionsmaterial freigesetzt.



- 1 -

MESSER GRIESHEIM GMBH

MG 1550i

Kennwort: Adsorptionsmittelfreigabe

EM 1158

Erfinder: Dr.M.Kesten
F.Theißen

Ordner: E

Verfahren zum Einbringen eines Adsorptionsmittels

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Einbringen eines Adsorptionsmittels in den Isolationsraum von vakuumisolierten doppelwandigen Behältern nach dem Oberbegriff des Anspruches 1.

5

Behälter für die Speicherung von tiefkalten verflüssigten Gasen müssen stets mit einer aufwendigen Isolierung versehen werden, um die durch den Wärmeeinfall aus der Umgebung verursachte Verdampfung des verflüssigten Gases gering zu halten. Sie werden deshalb stets als doppelwandige Behälter ausgeführt, wobei zwischen dem Innen- und dem Außenbehälter ein Isolationsraum gebildet wird. Die Isolierung wird dadurch erzeugt, daß der Zwischenraum mit schlecht wärmeleitendem Material, beispielsweise mit Super-

10 ring zu halten. Sie werden deshalb stets als doppelwandige Behälter ausgeführt, wobei zwischen dem Innen- und dem Außenbehälter ein Isolationsraum gebildet wird. Die Iso-

15 isolation, ausgefüllt und nach Fertigstellung der Behälter

evakuiert wird.

Um die Wärmeleitung des Gases auf ein Minimum zu reduzieren, sind Isolationsvakua von ca. 10^{-3} mbar erforderlich. Derartige Drücke lassen sich mit Hilfe geeigneter Pumpstände relativ einfach und schnell erzeugen. Bedingt durch Mikroleckagen und Desorption würde der Druck nach dem Verschließen des Isolationsraumes im Laufe der Zeit jedoch ansteigen, was eine Erhöhung der Verdampfungsrate des gespeicherten Flüssiggases und somit eine Verschlechterung der Behälterqualität zur Folge hätte. Damit dieses nicht geschieht, werden Adsorptionsmaterialien, wie z.B. Aktivkohle oder Molekularsieb, in dem Isolationsraum, und zwar unmittelbar am Innenbehälter, angeordnet. Diese Adsorptionsmaterialien besitzen die Eigenschaften, bei tiefen Temperaturen selbst im Vakuum große Mengen von Gasmolekülen adsorbieren zu können und sorgen somit dafür, daß im Betriebszustand, d.h. bei kaltem Innenbehälter, der Druck im Isolationsraum auch nach mehreren Jahren Lebensdauer der Behälter ausreichend niedrig ist.

Ein Problem in der Kryobehälterproduktion stellt jedoch die hohe Affinität der Adsorptionsmittel, insbesondere Molekularsieb, gegenüber Feuchtigkeit dar. Sie sind in der Lage, aus der Luft mehrere Gewichtsprozent Wasser aufzunehmen, wodurch ihre Adsorptionskapazität für andere Gase deutlich herabgesetzt wird. Aus diesem Grunde werden sie vor dem Einbau in die Behälter aktiviert, was im wesentlichen bedeutet, daß sie ihres adsorbierten Wassers entledigt werden. Dieses geschieht durch Erhitzen auf 100°C (Aktivkohle), bzw. über 300°C (Molekularsieb) und gleichzeitiges Evakuieren.

Während der Behälterfertigung werden die Adsorptionsmittel bereits wieder der atmosphärischen Luft ausgesetzt,

- so daß sie erneut Wasser adsorbieren können. Des weiteren sind die sonstigen in den Isolationsraum eingebrachten Materialien mit Wassermolekülen beladen, die nach dem Bau des Behälters durch Erwärmung und Spülen mit trockenem Stickstoff entfernt werden müssen. Dadurch können im Isolationsraum zum Teil erhebliche Wasserdampfpartialdrücke auftreten, was ebenfalls dazu beiträgt, daß sich das Adsorptionsmittel wieder mit Feuchtigkeit belädt. Die vorherige Aktivierung des Adsorptionsmittels wird dadurch praktisch zunichte gemacht. Als Folge hieraus ergibt sich, daß die Ausheiz- und Evakuierzeiten vor dem Verschließen des Isolationsraumes wesentlich verlängert werden, wodurch sowohl ein erhöhter Zeitaufwand als auch enorme zusätzliche Energiekosten verursacht werden.
- Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Einbringen eines Adsorptionsmittels in den Isolationsraum von vakuumisolierten doppelwandigen Behältern für die Speicherung tiefsiedender verflüssigter Gase zu schaffen, bei dem eine Wiederbeladung des aktivierten Adsorptionsmittels mit Feuchtigkeit vor dem Erzeugen des Vakuums vermieden und dadurch Ausheiz- und Evakuierzeiten verringert werden.
- Ausgehend von dem im Oberbegriff des Anspruches 1 berücksichtigten Stand der Technik ist diese Aufgabe erfindungsgemäß gelöst mit den im kennzeichnenden Teil des Anspruches 1 angegebenen Merkmalen.
- Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.
- Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird demnach die Aktivität der Adsorptionsmittel erhalten, indem die Adsorptionsmittel nach dem Aktivieren in gas- und feuchtigkeitsundurchlässigen Behältern, z.B.

Siegelrandbeutel aus metallisierten Kunststofffolien, verpackt werden. Die Verpackungen werden zu Beginn der Behälterfertigung am Innenbehälter angebracht und halten das Adsorptionsmittel verschlossen. Erst beim abschließenden Evakuieren entsteht infolge des Unterdruckes im Isolationsraum in den Verpackungen ein Überdruck, der zur Zerstörung der Verpackungen und somit zum Freisetzen des Adsorptionsmittels führt.

Es ist vorteilhaft, wenn das Adsorptionsmittel bei erhöhter Temperatur verpackt wird. Hierbei belädt sich das Adsorptionsmittel mit weniger Gas als bei Verpackung unter Raumtemperatur. Infolgedessen platzt der Verpackungsbehälter nicht schon bei Erzeugung des Vakuums auf, sondern erst dann, wenn der Isolationsraum mindestens annähernd mit der Temperatur ausgeheizt wird, bei der das Adsorptionsmittel verpackt wurde. Daher kann man in diesem Fall bei kaltem Behälter den Isolationsraum evakuieren, beispielsweise um eine Lecksuche durchzuführen, ohne daß das Adsorptionsmittel freigesetzt wird. Desgleichen kann die Isolation ohne Erzeugung eines Vakuums ausgeheizt werden.

Die Verpackungstemperatur sollte mindestens 50°C betragen, um die beschriebenen Effekte zu erzielen. Die obere Temperatur wird lediglich durch die thermische Stabilität der Verpackungsbehälter begrenzt und kann mehrere hundert °C betragen. Da in der Regel bei etwa 100°C ausgeheizt wird, ergibt sich für die Mehrzahl der praktischen Anwendungsfälle eine obere Verpackungstemperatur von etwa 120°C.

Das Anbringen der mit Adsorptionsmittel gefüllten Behälter am Innenbehälter ist zweckmäßig, weil dort die tiefsten Temperaturen herrschen. Grundsätzlich können die Behälter jedoch auch an anderen Stellen angebracht

werden.

Die Erfindung ist selbstverständlich nicht auf die Verwendung von Siegelrandbeuteln beschränkt. Jeder Behälter, der die Kriterien gas- und wasserdicht, sowie aufplatzend bei Vakuum erfüllt, ist geeignet. So können z.B. starre Behälter mit einer einzigen Öffnung verwendet werden, wenn die Öffnung mit einer entsprechenden Folie verschlossen wird. Ein derartiger Behälter kann beispielsweise in Form eines Kreisringes um das Halsrohr des Kryobehälters angeordnet werden.

Die Zeichnung veranschaulicht zwei Ausführungsbeispiele der Erfindung.

Es zeigen

Fig.1 einen Siegelrandbeutel mit Adsorptionsmittel,

Fig.2 einen um den Halsring angeordneten Behälter mit Adsorptionsmittel.

Der in Fig.1 dargestellte Behälter ist ein Siegelrandbeutel, der mit Molekularsieb 1 gefüllt ist. Das Material des Siegelrandbeutels ist eine kleberkaschierte Verbundfolie aus Kunststoff und Metall. Im einzelnen besteht sie aus einer 75 μ dicken Polypropylenfolie 2, einer 12 μ dicken Aluminiumfolie 3 und einer ebenfalls 12 μ dicken biaxialgestreckten Polyesterfolie 4. Die äußeren Abmessungen des Siegelrandbeutes sind 10 cm x 20 cm.

Fig.2 zeigt einen Kryobehälter, bestehend aus einem Innenbehälter 5 und einem Außenbehälter 6, verbunden durch ein Halsrohr 7. Zwischen Innenbehälter 5 und Außen-

behälter 6 befindet sich eine Superisolation 8. Erfindungsgemäß ist um das Halsrohr 7 ein kreisringförmiger Adsorptionsmittelbehälter 9 mit Adsorptionsmittel 10 angeordnet. Der Adsorptionsmittelbehälter ist erfindungsgemäß mit einer bei Unterdruck aufplatzenden Aluminiumfolie 11 verschlossen.

10 Ba/Hi

15

20

25

30

35

Patentansprüche

1. Verfahren zum Einbringen eines Adsorptionsmittels
in den Isolationsraum von vakuumisolierten doppel-
5 wandigen Behältern für die Speicherung tiefsiedender
verflüssigter Gase,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Adsorptionsmittel in einem bei Vakuum auf-
platzenden gas- und wasserdichten Behälter vor dem
10 Erzeugen des Vakuums in dem Isolationsraum angeordnet
wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
15 daß das Adsorptionsmittel zuvor bei einer über der
Raumtemperatur liegenden Temperatur in den Behälter
abgefüllt wurde.
3. Verfahren nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet,
20 daß das Adsorptionsmittel bei Temperaturen zwischen
50 und 120°C abgefüllt wurde.
4. Verfahren nach Anspruch 3,
dadurch gekennzeichnet,
25 daß das Adsorptionsmittel bei 100°C abgefüllt wurde.
5. Behälter für Adsorptionsmittel zur Durchführung des
Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
30 dadurch gekennzeichnet,
daß der Behälter als Siegelrandbeutel aus metallisier-
ter Kunststoffolie ausgebildet ist.

6. Behälter nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Kunststoffolie aus einer Polypropylenfolie (2)
besteht, auf welcher eine Aluminiumfolie (3) und eine
5 biaxialgestreckte Polyesterfolie (4) kleberkaschiert
sind.

Ba/Hi

10

15

20

25

30

35

1/1

