

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

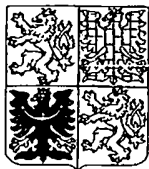
1999 - 2141

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

F 25 C 1/00

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **15.06.1999**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **15.06.1998 18.03.1999**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1998/9812915 1999/9906310**

(33) Země priority: **GB GB**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **12.04.2000**
(Věstník č. 4/2000)

(71) Přihlašovatel:

UNILEVER N. V., Rotterdam, NL;

(72) Původce:

Bee Rodney David, Bedford, GB;

Gerrard Alan John, Bedford, GB;

(74) Zástupce:

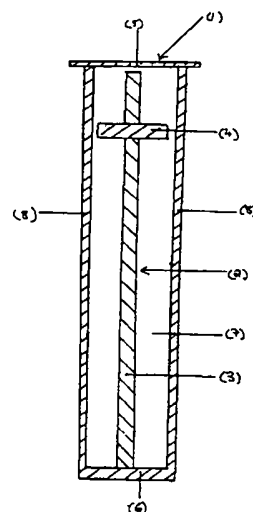
Korejzová Zdenka JUDr., Spálená 29, Praha 1,
110 00;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Výroba jedlých mražených produktů

(57) Anotace:

Metoda výroby hydrátu plynu se provádí tak, že se naplní nádoba určitým množstvím kapalné vody a nebo zmražené vody, přidá se určité množství zkondenzovaného plynu, tvořícího hydrát do nádoby takovým způsobem, že zkondenzovaný plyn nepříjde do styku s kapalnou vodou, zajistí se styk zkondenzovaného plynu a nebo jeho sublimačních nebo zkapalňovacích produktů při vhodném tlaku se směsí kapalné nebo zmražené vody tak, aby se vytvořila reakční směs a udržování reakční směsi na nebo pod maximální teplotou, při které je plynový hydrát stabilní, při vhodném tlaku po dobu dostatečnou k vytvoření hydrátu plynu. Rovněž je zahrnut hydrát plynu, vytvořený touto metodou, který má vysoký obsah plynu a nádoba (1), která má rovnoběžné strany (8), odpojitelné víko (5), základnu (6) a plošinu (2), uspořádanou centrálně v dutině reakční nádoby (7). Plošina (2) zahrnuje podpůrný sloupek (3), který sahá směrem vzhůru ze základny (6), když je nádoba (1) vzpřímená. Příhrádka (4) je umístěna na sloupku (3) ve vhodné vzdálenosti od základny (6) tak, že příhrádka (4) je nad vodou umístěnou na základně (6) nádoby (1), když je nádoba (1) během použití vzpřímená.



23.08.99

- 1 -

Výroba jedlých mražených produktů

Oblast techniky

Vynález se týká výroby mražených produktů a přesněji
5 výroby jedlých pevných hydrátů plynu pro použití v
potravinových produktech.

Dosavadní stav techniky

Jsou známé různé metody výroby hydrátů plynu, například
z US-A-4 347 707, US-A-4 487 023 a US-A-3 217 503.

10

WO 94/02414 (EP 651 727) uvádí metodu výroby pevných
hydrátů plynu, kde vodná kapalina jako kontinuální
fáze, mající v sobě rozpuštěný plyn tvořící hydrát, je
zchlazena na dostatečně nízkou teplotu, aby se vytvořil
15 pevný hydrát plynu.

Všechny výše uvedené metody vyžadují buď pečlivé
ovládání reakčních podmínek nebo, a to je důležitější,
komplikované a drahé zařízení nebo podmínky. U metod
20 podle výše citovaných US patentů nemůže být snadno
předem určováno složení konečného produktu, zejména ne
z hlediska vyšší koncentrace plynu.

Konvenčně je plyn tvořící zkapalněný nebo plynný
25 hydrát, tj. CO₂, používán při přípravě hydrátů plynu a
pak třeba se vypořádat s dobře známými bezpečnostními a
technickými problémy.

Podstata vynálezu

Tento vynález řeší tyto problémy tím, že poskytuje
30 metodu na výrobu pevných hydrátů plynu, vyžadující
jenom jednoduchou tlakovou nádobu a využití běžně
existujících mrazících zařízení. Pevné hydráty plynu se
zvláště používají u mražených potravinových produktů.

35 V souladu s tím vynález poskytuje metodu na výrobu
hydrátu plynu zahrnující následující kroky:

(1) naplnění nádoby určitým množstvím kapalně vody a

23.05.99

nebo zmražené vody,

(2) přidání určitého množství zkondenzovaného plynu tvořícího hydrát do nádoby takovým způsobem, že zkondenzovaný plyn nepřijde do styku s kapalnou vodou,

(3) zajištění styku zkondenzovaného plynu a nebo jeho sublimačních nebo zkapalňovacích produktů při vhodném tlaku se směsí kapalně a nebo zmrzlé vody tak, aby se vytvořila reakční směs a udržování reakční směsi na nebo pod maximální teplotou při které je plynový hydrát stabilní a při vhodném tlaku po dobu dostatečnou k vytvoření hydrátu plynu.

Tento vynález také zahrnuje hydrát plynu vyrobený metodou podle vynálezu.

Metoda podle tohoto vynálezu poskytuje několik výhod, které dříve nebyly spojeny s výrobou pevných hydrátů plynu. K těmto výhodám patří nízké náklady, pružnost výroby ve velkém nebo malém měřítku a nebo plná nebo částečná automatizace nebo ruční provoz (i jen jednou osobou). Produkty mají dále vysokou aktivitu, tj. veliké objemy plynu na jednotku hmotnosti.

Tento vynález tedy poskytuje účinnou ale překvapivě jednoduchou metodu výroby hydrátů plynu použitím zkondenzovaných plynů tvořících hydrát, například pevného CO_2 . Tímto se proces stává mnohem snazší pro regulaci a provádění. Výše uvedené výhody nebyly dosud poskytovány kvůli obtížím způsobovaným při manipulaci s plynými plyny tak jak se konvenčně používají.

35

Příklady a produkt

23.08.99

Vyráběný hydrát plynu může být jakýkoliv hydrát, který se dá vyrobit podle této metody, zejména plynný hydrát CO_2 . Zvláště výhodné je, když je hydrátem plynu hydrát plynu CO_2 . Používaný zkondenzovaný plyn tvořící hydrát
5 odpovídá vyráběnému hydrátu plynu. Plyn tvořící zkondenzovaný hydrát s výhodou zahrnuje CO_2 .

U metody podle vynálezu se používá voda. S výhodou se používá vyčištěná nebo čistá voda. Voda může být do
10 nádoby přidávána buď jako kapalná voda a nebo jako zmražená voda. S výhodou se do nádoby přidává směs kapalně a zmražené vody, ale je možné přidávat do nádoby jenom zmraženou vodu a nechat ji zcela nebo zčásti roztát. Alternativně lze přidat jenom kapalnou
15 vodu a voda může být zcela nebo zčásti zmražená.

Tam kde se zde hovoří o "hydrátu plynu", tento termín hydrát plynu zahrnuje kompozity hydrátu plynu s ledem.

20 Zkondenzovaný plyn tvořící hydrát se používá v toto metodě ve formě, ve které existuje při atmosférickém tlaku. Například zkondenzovaný oxid uhličitý existuje v pevné formě při atmosférickém tlaku a tak je používán v této formě. Odkazy na zkondenzovaný plyn tvořící hydrát
25 zde uvedené je třeba podle toho vykládat. Zkondenzovaný plyn tvořící hydrát bude typicky v pevném stavu.

Metoda podle vynálezu bude níže popsána podrobněji s odkazem na kroky (1) až (4). Bude se rozumět, že v
30 rámci tohoto vynálezu se může jeden nebo více z následujících kroků objevit současně nebo že může být pořadí kroků (1) a (2) obráceno.

35 Krok (1)

V prvním kroku metody se nádoba naplní určitým

množstvím kapalné vody a zmražené vody. Lze použít každou vhodnou metodu, tj. odměřenou dávku, nalití, naplnění vážením atd.

- 5 U výhodného provedení se nádoba naplní směsí kapalné vody a zmražené vody tak, že zmražená voda plave na povrchu kapalné vody. Před přidáním plynu tvořícího zkondenzovaný hydrát do nádoby nádoba s výhodou obsahuje směs 10-80 % hmotnostních zmražené vody v
10 kapalné vodě, vztaženo na celkové množství vody, s výhodou 20-40 %, např. 25-40 %, vztaženo na celkové množství vody.

- Používá-li se směs kapalné vody a zmražené vody, poměry
15 kapalné vody k zmražené vodě (vyjádřené jako výše uvedené hmotnostní %) mohou být regulovány tak, aby měly náležitý tepelný obsah, takže se teplota v nádobě ustálí na hodnotě, při které byl vytvořen nejméně v podstatě všechen hydrát plynu a nejméně byl v podstatě
20 spotřebován všechen led. Jinými slovy reakce v nádobě si ve velké míře sama reguluje teplo, pokud je míra ledu regulována v mezích zde uvedených. Požadovaný poměr kapalná voda:zmražená voda se získá použitím výše uvedených hm % zmražené vody v kapalné vodě.

25

- U jednoho provedení vynálezu se přidá práškový, jemně rozdělený nebo granulovaný zkondenzovaný plyn tvořící hydrát, například pevný CO_2 , k nádobě obsahující kapalnou vodu a zmraženou vodu. Preferován je práškový
30 zkondenzovaný plyn tvořící hydrát. Takto se vytvoří na celém povrchu kapalné vody ledová zátka působením ztuhlého plynu na led plavající na vodě a vytvoří přinejmenším v podstatě úplnou zábranu napříč průřezem nádoby. Ledová zátka je ideálně vytvořena jako pevná
35 "zátka" ledu, rozkládající se po celém průřezu nádoby. Ledová zátka by mohla být vytvořena i jinými metodami.

"Bariéra z ledové zátky", popsaná výše, je jednou z metod jak dosáhnout fyzikálního oddělení kapalné vody a zkondenzovaného plynu tvořícího hydrát, tak jak je to požadováno v kroku (2). Lze použít i jiné vhodné metody
 5 jak dosáhnout oddělení a některé jiné vhodné metody jsou popsány níže v kroku (2).

"Plnění" tak jak se zde používá nemusí nutně popisovat kde je nádoba naplněna na svůj objem. Nádoba je obvykle
 10 naplněna na 65-90 % svého objemu, například na 75 - 90 % svého objemu.

Nádoba může být alternativně naplněna jenom zmraženou vodou v kroku (1) tak, že použitím zkondenzovaného plynu tvořícího hydrát k vytvoření ledové zátky není potřeba.
 15

Množství kapalné a nebo zmražené vody se stanoví obvykle předem před naplněním nádoby, takže se přidá přesné množství každé složky. Alternativně se může
 20 přidat vypočtené množství první složky a množství druhé složky se vypočte podle toho.

Krok (2)

25 V druhém kroku se přidá do nádoby množství kondenzovaného plynu, vytvářejícího hydrát, takovým způsobem, že kapalná voda a zkondenzovaný plyn tvořící hydrát nepřijdou do styku, tj. jsou fyzicky odděleny. Je nutno poznamenat, že pořadí kroků (1) a (2) se může
 30 obrátit když se do nádoby přidává voda jenom ve zmrzlém stavu. Tudíž zkondenzovaný plyn tvořící hydrát může být v praxi přidán před, během nebo po kroku (1).

Fyzického oddělení kapalné vody a zkondenzovaného plynu
 35 (pokud je v pevné formě) může být dosaženo jakoukoliv vhodnou metodou. Vhodné metody zahrnují například použití nádoby s odstupňovaným vnitřním průměrem ve

spojitosti s blokem zkondenzovaného plynu tvořícího hydrát (například pevného CO_2) nebo připevnění bloku zkondenzovaného plynu tvořícího hydrát (například pevného CO_2) k víku nádoby nebo vytvoření přihrádek v
5 nádobě nad hladinou vody.

U jednoho zvláště výhodného provedení se zkondenzovaný plyn tvořící hydrát přidává do nádoby, s výhodou jako granule tak, aby ležel na ledové zátce (vytvořené v
10 prvním kroku), čímž se zabrání styku s kapalnou vodou dokud to není požadováno. S výhodou má ledová zátka na jedné straně kapalnou vodu a zkondenzovaný plyn tvořící hydrát na druhé straně tak, že tyto dvě složky nepřijdou do styku dokud neroztaje ledová zátka nebo
15 dokud nějak jinak neztratí svoji celistvost.

U jiného provedení se tohoto oddělení dá dosáhnout s použitím plošiny zahrnující přihrádku a podpůrný sloupek, kde přihrádka je podpírána podpůrným sloupkem,
20 který sahá od základny nádoby k hornímu povrchu vody (ať je kapalná, zmrazená nebo směsice obou) v nádobě. Když je nádoba vzpřímená, leží přihrádka nad povrchem. Plošina zahrnuje podpůrný sloupek oddělitelný od základny nádoby. Přihrádka je s výhodou soustředná s
25 podpůrným sloupkem nebo je umístěna tak, aby spočívala na vrcholu sloupku. Vnější okraj (průřez) přihrádky může mít jakýkoliv vhodný tvar, ačkoliv aby se zajistila účinná fyzická zábrana, dává se přednost tomu, aby měla přepážka v průřezu tvar v podstatě
30 konsistentní s tvarem vnitřního povrchu stran nádoby. Musí ale existovat dostatečná mezera mezi okrajem přihrádky a vnitřním povrchem nádoby, aby se umožnilo náležité míchání reakční směsi. Podpůrný sloupek může sahat nad přihrádku k víku nádoby když je nádoba
35 vzpřímená. U nádoby upřednostňovaného typu je podpůrný sloupek s výhodou umístěn centrálně v dutině nádoby a sahá od základny nádoby k víku. Plošina může být

zhotovena z jakéhokoliv vhodného materiálu, ale s výhodou z ohebného materiálu, který se snadno odděluje od produktu z hydrátu plynu (například z polytetrafluor-ethylenu (PTFE)). Plošina se musí dát
5 oddělit od nádoby, aby umožňovala účinné vyjmutí produktu.

Podle tohoto provedení opěrný sloupek s výhodou vytváří v reakční nádobě středový prstenec. To poskytuje výhodu
10 snížené doby zpracování.

Předtím, během toho nebo poté se přidá zkondenzovaný plyn tvořící hydrát jakoukoliv metodou provádění druhého kroku. Je možno přidat určité množství
15 předpěněného plynového hydrátového produktu, aby se indukovala nukleace plynového hydrátového produktu. S výhodou se na ledovou zátku vytvořenou v prvním kroku, přidává jemně dělený, práškový nebo granulovaný předpěněný plynový hydrátový produkt. Předpěněný
20 plynový hydrátový produkt se dá přidávat kdykoliv před tím, než se přivodí styk zkondenzovaného hydrát tvořícího plynu s kapalnou vodou. Předpěněný hydrátový produkt se s výhodou přidává k ledové zátce dříve než taje.

25 Zkondenzovaný plyn tvořící hydrát a předpěněný plynový hydrátový produkt (pokud se používá) jsou podpírány ledovou zátkou nebo přihrádkou plošiny a jsou drženy fyzicky odděleně od kapalné vody. To umožňuje bezpečné
30 utěsnění nádoby, jelikož tyto dvě složky plynového hydrátového produktu dosud nebyly uvedeny do intimního styku.

Složky se obvykle přidávají při atmosférickém tlaku.

35 Hmotnostní poměr zkondenzovaného hydrát tvořícího plynu k celkové zmražené a kapalně vodě je s výhodou v

rozsahu 1:2,35 až 1:11, s výhodou 1:3 až 1:10, např. 1:4 až 1:7, jako 1:5,5 pro přípravu hydrátu plynu CO_2 . Odpovídá to molárním poměrům pro CO_2 k vodě od 1:5,75 až k 1:26,9, s výhodou 1:7,33 až 1:24,5, tj. 1:9,8 až 1:17,1, jako je 1:13,4.

Pro jiné zkondenzované hydrát tvořící plyny je poměr ztuhlého plynu k celkové zmražené a kapalně vodě jako výše pro CO_2 .

10

Hydrát plynu CO_2 má tzv. strukturu I (SI). Výše uvedené molární poměry se použijí pro výrobu jiných SI hydrátů plynu podle této metody. Tzv. struktura II (SII) hydrátů plynu může být připravena použitím molárních poměrů plynu k vodě a ledu, které respektují stechiometrii SII hydrátů plynu.

Na konci druhého kroku je nádoba utěsněna vůči ovzduší před natlakováním (obvykle samonatlakováním tak jak sublimuje pevný CO_2 a při příslušné teplotě a tlaku se taví a vře).

Krok (3)

Ve třetím kroku se kapalná voda a zkondenzovaný plyn tvořící hydrát a nebo jeho sublimační nebo zkapalněné produkty nechají vejít nebo uvedou ve styk tak, aby se vytvořila reakční směs. Toto nastane nejvýhodněji při teplotě, která je na úrovni nebo pod úrovní maximální teploty při které je hydrát plynu stabilní.

Uvedení ve styk k vytvoření reakční směsi se může provést buď zkontaktováním zkondenzovaného plynu a nebo jeho sublimačních produktů buď jen s kapalnou vodou nebo se směsí ledu a kapalně vody. Zahrnuje to tání zmražené vody.

Když nastává oddělení kapalně vody a zkondenzovaného hydrát tvořícího plynu použitím ledové zátky, může se ledová zátka nechat roztát všemi vhodnými prostředky, například ohřívacím pláštěm, teplým vzduchem, teplou vodou atd., aby se dostala kapalná voda do styku se zkondenzovaným plynem. Tání se může lokalizovat nebo nastat obecným použitím prostředků pro tání. Jestliže je zkondenzovaný plyn tvořící hydrát podepřen na přihrádce plošiny, odpadá požadavek nechat roztát ledovou zátku. V praxi se vytvoří napříč nádobou ledový film, který není tak tlustý jako ledová zátka, kvůli podmínkám uvnitř, který ale snadno roztaje.

Reakční směs se může míchat všemi vhodnými prostředky, včetně rotace nebo třepáním nádobou kolem své osy nebo vertikální osy.

Reakce k vytvoření hydrátu plynu se typicky začíná objevovat v třetím kroku metody. Teplota reakční směsi v nádobě by neměla překročit maximální teplotu při které je hydrát plynu stabilní a je s výhodou v rozsahu 0 °C až 5 °C, ještě výhodněji 0 °C - 2 °C.

Teplota reakční směsi je udržována na maximální teplotě nebo pod ní, při které je hydrát plynu stabilní po dostatečnou dobu na to, aby se vytvořil hydrát plynu. Obvykle je nutno směs mrazit nebo dále chladit.

Teplota reakční směsi se může snížit pod maximální teplotu při které je hydrát plynu stabilní jakýmkoliv vhodným prostředkem pro odvádění tepla, například vodní lázní nebo chladícím pláštěm, ve kterém je chladicí kapalina jako solanka a nebo glykol, nebo odpařující se kapalina, například čpavek, pokud se používá nádoba s pláštěm nebo se použije konvenční mražení (například skladování v chladu) nebo jakákoliv konvenční mrazicí metoda (např. vzduchový mrazicí aparát).

23.05.99

Produkt s hydrátem plynu bude zpravidla vytvářen tím, že se reakční směs podrobí klidovému mražení umístěním nádoby do mraznice, například do vzduchového mrazícího aparátu.

Vyjímání produktu

Zcela ztuhlý produkt s hydrátem plynu může být vyjmut z nádoby jakýmkoliv vhodným prostředkem, například lze použít teplo působící na vnější povrch nádoby, aby se roztavila část produktu, která se stýká s ohřívanou částí nádoby, čímž se napomůže vyjímání. Vhodné prostředky k usnadnění vyjímání zahrnují použití horké vody, horkého vzduchu nebo ohřívacích plášťů na reakční nádobě. Alternativně může být produkt vyjímán z nádoby ručně nebo mechanicky.

Další možné složky

Jedlý produkt s plynovým hydrátem může být připravován tak, aby zahrnoval malé množství konvenčního zmraženého cukrářského produktu jako přísady, jako jsou pochutiny, barviva atd.

Nádoba

Nádoba může být jakákoliv vhodná nádoba schopná vzdorovat zvyšování tlaku, které se objevuje během reakce, při které se vytváří produkt z hydrátu plynu, s výhodou tlaková nádoba. Zvláště výhodné je, když nádoba stojí volně a má-li vhodnou velikost a tvar tak, že může být plněna, lze s ní pohybovat a dá-li se ručně vyprazdňovat, například může-li tak činit jediná osoba. Vhodná nádoba a nádoba, která je zvláště výhodná, má prodlouženou reakční komoru, například v podstatě válcovou reakční komoru vytvořenou nádobou mající

dlouhé, úzké rovnoběžné strany. Je výhodné z hlediska nákladů na tlakovou nádobu, je-li v podstatě válcová. Nádoba má kvůli optimalizaci povrchu pro chlazení a nukleaci reakcí a k minimalizaci nákladů s výhodou vysoký poměr vnitřní délky k vnitřnímu průměru v rozsahu 3:1 až 20:1, s výhodou 7:1 až 20:1, nejvýhodněji 10:1 až 15:1.

I když jsou upřednostňovány v podstatě válcové nádoby z nákladových důvodů, výrazem "v podstatě válcové" jsou rovněž zahrnuty tlakové nádoby s vnitřním kuzelem až 20 %, se základnou mající menší vnitřní průměr než je vnitřní průměr nádoby na jejím konci s víkem.

Nádoba může být vybavena kolečky (nebo něčím podobným), aby bylo možno s ní pohybovat a s výhodou je schopná být přeorientována různými způsoby, například z vertikální polohy do horizontální. Této změny orientace se dá dosáhnout jakýmkoliv vhodným prostředkem, například navijákem, pákami nebo všemi vhodnými automatickými prostředky. Nádoba má typicky víko nebo jiný vhodný uzavírací prostředek, který může být utahován nebo uvolňován podle potřeby, například šrouby.

25

Obrázek 1 ukazuje reakční nádobu pro použití při druhém provedení metody podle tohoto vynálezu. Nádoba (1) má rovnoběžné strany (8), odpojitelné víko (5), základnu (6) a plošinu (2), uspořádanou centrálně v dutině reakční nádoby (7). Plošina (2) zahrnuje podpůrný sloupek (3), který sahá směrem vzhůru ze základny (6) když je nádoba vzpřímená. Přihrádka (4) je umístěna na sloupku (3) ve vhodné vzdálenosti od základny (6) tak, že přihrádka (4) je nad vodou umístěnou na základně (6) nádoby (1) když je nádoba během použití vzpřímená. Vnější průřez přihrádky (4) je s výhodou v podstatě konsistentní s vnitřním průřezem stran reakční nádoby

(8). S výhodou může být přihrádka (4) v podstatě vodorovná. Sloupek (3) je s výhodou uspořádán tak, aby poskytoval prstencový prostor v produktu.

- 5 Obměna nádoby z obrázku 1 má plošinu (2) zahrnující opěrný sloupek (3) a přihrádku (4) uspořádanou tak jako na obrázku 1, ale podpůrný sloupek (3) nezasahuje nad přihrádku (4) když je nádoba vzpřímená.
- 10 Alternativní tvar nádoby je takový, u kterého je nádoba s úhlem nebo ohnutá, takže má v podstatě tvar písmene V nebo C. V praxi ale bylo zjištěno, že tento tvar nádoby je méně vhodný než nádoba popsaná výše, protože je obtížnější odstranit z ní produkt.

15

Metoda podle vynálezu není drahá, je jednoduchá a dá se zcela nebo zčásti zautomatizovat. Je-li to žádoucí, lze zautomatizovat kteroukoliv část metody.

20 Příklady

- Metoda podle tohoto vynálezu bude dále objasněna na následujícím příkladu. Další příklady a modifikace, které spadají do rozsahu tohoto vynálezu, budou odborníkům v oboru zřejmé. Po obecném popisu vynálezu budou popsány následující příklady objasňující přípravu
- 25 hydrátu CO_2 k ilustraci postupu podle vynálezu, který může být také použit k výrobě jiných požadovaných hydrátů plynů.

30

Následující příklady také předvádějí nárokovaný produkt.

Příklad 1 - metoda s oddělením ledovou zátkou

35

Kompozitní produkt z hydrátu plynu a ledu byl vyroben následovně:

23.06.99

Do válcové natlakované nádoby (namontované na podpěru na kolečkách) bylo dáno 7 kg čisté vody a 4 kg ledu, takže nádoba obsahovala směs ledu a vody obsahující
5 přibližně 36 % ledu (před tím, než led začal tát). Led plaval na hladině vody.

Plovoucí led byl vyztužen tím, že se do něj naostříkal
10 práškový pevný CO_2 (100 g), aby se snížila teplota ledu a aby se vytvořila pevná ledová zátka po celém povrchu vody.

Další 2 kg pevného CO_2 byly přidány do nádoby. Pevný CO_2 byl udržován odděleně od kapalně vody pod ledovou
15 zátkou a tak se v tomto okamžiku neodehrávala žádná reakce mezi pevným CO_2 a kapalnou vodou. Produkt složený z práškového hydrátu plynu CO_2 a ledu (100 g), odebraný z předchozí přípravy, byl nastříkán na pevný CO_2 , aby se zabezpečila nukleace plynové hydrátové fáze.

20 Víko tlakové nádoby se dalo na své místo a zabezpečilo se maticemi dotaženými na požadovaný moment s použitím pneumatického nástroje. Nádoba byla utěsněna (uzavřením kohoutu na víku) a ručně posunuta z vertikální do
25 horizontální polohy otočením nádoby o 90 stupňů tak, že spočívala na svých kolečkách.

Sublimující CO_2 zchladil část nádoby obsahující CO_2 (tj. část, která byla "horní" částí, když byla nádoba
30 plněna). Tající CO_2 vyvolal rychlé chladnutí a brzy nádoba obsahovala kapalně CO_2 v místě, které bylo vrškem nádoby při plnění, ledovou zátku a kapalnou vodu tam kde byla základna nádoby.

35 Mísení kapalněho CO_2 a kapalně vody mohlo začít po roztátí ledové zátky použitím teplé tekoucí vody na vnější stranu nádoby. Nádobou (která byla vyvážena

kolem svého těžiště) se ručně jemně třepalo, aby se zabezpečilo dostatečné míchání k smísení obsahu. V tomto stádiu nádoba obsahovala suspensi v principu z krystalů hydrátu plynu CO_2 ve vodě.

5

Nádrž se ponechala stát několik minut a potom se dopravila do vzduchového mrazícího aparátu, kde se obsah zmrazil. Nádoba se potom ponechala při -35°C po dobu 4 hodin, aby obsah zmrzl. Poté co tam byl obsah

10

ponechán dostatečně dlouho, aby zmrzl, natlakovaná nádoba byla vyjmuta z mrazícího aparátu a nadbytečný tlak v nádobě byl před uvolněním víka uvolněn přes ventil na odpouštění tlaku.

15

Otevřená nádoba se vrátila do téměř vertikální polohy, ale s koncem majícím víko směrem dolů, aby se umožnilo vyjmutí zmraženého produktu. Produkt z plynového hydrátu byl vyjmut z nádoby tím, že se vnější povrch nádoby opláchl teplou vodou, takže produkt byl odtát

20

odtátím části produktu, která byla ve styku s nádobou.

Poměr pevného CO_2 k vodě plus ledu na počátku danému do nádoby byl zvolen tak, aby vytvořil požadovaný obsah oxidu uhličitého v produktu skládajícím se z hydrátu

25

plynu a ledu, tj. v $\text{ml CO}_2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Poměr vody k ledu byl zvolen tak, aby dával správný obsah tepla, aby se reakce dovedla do konce.

30

Obsah oxidu uhličitého v směsném produktu byl $55 \text{ ml CO}_2 \cdot \text{g}^{-1}$. Produkty složené z hydrátu plynu a ledu, vyrobené pouze s použitím rozpuštěného CO_2 obsahují typicky až $25 \text{ ml CO}_2 \cdot \text{g}^{-1}$. Takto metoda podle příkladu 1 dává hydrát plynu mající obsah oxidu uhličitého větší

35

než jaký je u metody používající jenom rozpuštěný plyn.

Příklad 2 - metoda se separační plošinou

- Příklad 1 byl zopakován, ale s použitím válcové natlakované nádoby podle příkladu 1, upravené tak, že
- 5 obsahovala plošinu zahrnující podpůrný sloupek a přihrádku tak jak je to znázorněno na obrázku 1. Při použití nádoby podle obrázku 1 se získá prstencový ingot z produktu složeného z hydrátu plynu a ledu.
- 10 Směs ledu a vody podle příkladu 1 byla dána do nádoby do úrovně, která byla pod přihrádkou plošiny, když byla nádoba vzpřímená.
- Do nádoby byl přidán na plošinu pevný CO_2 tak, že nebyl
- 15 ve styku s žádnou kapalinou nebo zmraženou vodou. Práškový předpěněný produkt z hydrátu plynu CO_2 byl nastříkán do pevného CO_2 na plošině jako v příkladu 1.
- Nádoba byla uzavřena a reakční směs tvarována a míchána
- 20 jako v příkladu 1.
- Metoda mražení a vyjmutí plynového hydrátového produktu byla podle metody z příkladu 1.
- 25 Metoda podle příkladu 2 dala jedlý plynový hydrát mající ekvivalentní obsah oxidu uhličitého jako je tomu v příkladu 1. Bylo zjištěno, že příklad 2 byl zvláště výhodný z hlediska potřebné doby mražení, zatímco stále ještě poskytoval přijatelné množství produktu na várku.

23.08.99

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Metoda výroby hydrátu plynu zahrnující následující kroky:
- 5 (1) naplnění nádoby určitým množstvím kapalně vody a nebo zmražené vody,
- (2) přidání určitého množství zkondenzovaného plynu tvořícího hydrát do nádoby takovým způsobem, že zkondenzovaný plyn nepříjde do styku s kapalnou
- 10 vodou,
- (3) zajištění styku zkondenzovaného plynu a nebo jeho sublimačních nebo zkapalňovacích produktů při vhodném tlaku se směsí kapalně a nebo zmrzlé vody tak, aby se vytvořila reakční směs a udržování
- 15 reakční směsi na nebo pod maximální teplotou při které je plynový hydrát stabilní a při vhodném tlaku po dobu dostatečnou k vytvoření hydrátu plynu.
- 20 2. Metoda podle nároku 1, kde zkondenzovaný hydrát tvořící plyn zahrnuje ztuhlý oxid uhličitý.
3. Metoda podle nároku 1 nebo nároku 2, kde krok (1) zahrnuje naplnění nádoby určitým množstvím kapalně vody
- 25 a zmražené vody a to, že se k nim přidá určité množství práškového, jemně děleného nebo granulovaného zkondenzovaného hydrát tvořícího plynu, aby se nad kapalnou vodou vytvořila ledová zátka.
- 30 4. Metoda podle nároku 3, kde se v kroku (2) přidá na ledovou zátku vytvořenou v kroku (1) určité množství zkondenzovaného hydrát tvořícího plynu.
5. Metoda podle kteréhokoliv z nároků 2 až 4, kde krok
- 35 (3) zahrnuje tání ledové zátky, aby se dostala do styku kapalná voda a zkondenzovaný hydrát tvořící plyn a nebo jeho sublimační/zkapalněné produkty, aby se vytvořila

reakční směs.

6. Metoda podle nároku 1, kde se v kroku (2) do nádoby přidá určité množství zkondenzovaného hydrát tvořícího plynu tím, že je umístěn na odpojitelnou plošinu nad hladinou zmražené vody a nebo kapalně vody v nádobě.
7. Metoda podle kteréhokoliv z předchozích nároků, kde se do nádoby v kroku (2) přidá práškový jemně dělený nebo granulovaný předpěněný hydrát plynu.
8. Metoda podle kteréhokoliv z předchozích nároků, kde zkondenzovaný hydrát tvořící plyn je přidán do nádoby obsahující směs 10 - 80 hm. % zmražené vody v kapalně vodě
9. Metoda podle kteréhokoliv z předchozích nároků, kde krok (4) zahrnuje mražení reakční směsi.
10. Metoda podle nároku 9, kde mražení probíhá umístěním nádoby do vzduchového mrazícího aparátu.
11. Metoda podle kteréhokoliv z předchozích nároků, kde kondenzující hydrát tvořící plyn je CO_2 a hmotnostní poměr zkondenzovaného CO_2 k celkové zmražené a kapalně vodě v kroku (2) je mezi 1:2,35 a 1:11.
12. Metoda podle nároku 11, kde molární poměr zkondenzovaného CO_2 k celkové zmražené a kapalně vodě je 1:5,75 až 1:26,9.
13. Metoda podle kteréhokoliv z předchozích nároků, kde nádoba má podélnou reakční komoru, s výhodu s poměrem vnitřní délky nádrže k vnitřnímu průměru nádrže 3: 1 a více.
14. Metoda podle nároku 13, kde nádoba je tlaková

nádoba.

15. Hydrát plynu získatelný metodou podle kteréhokoliv z předchozích nároků.

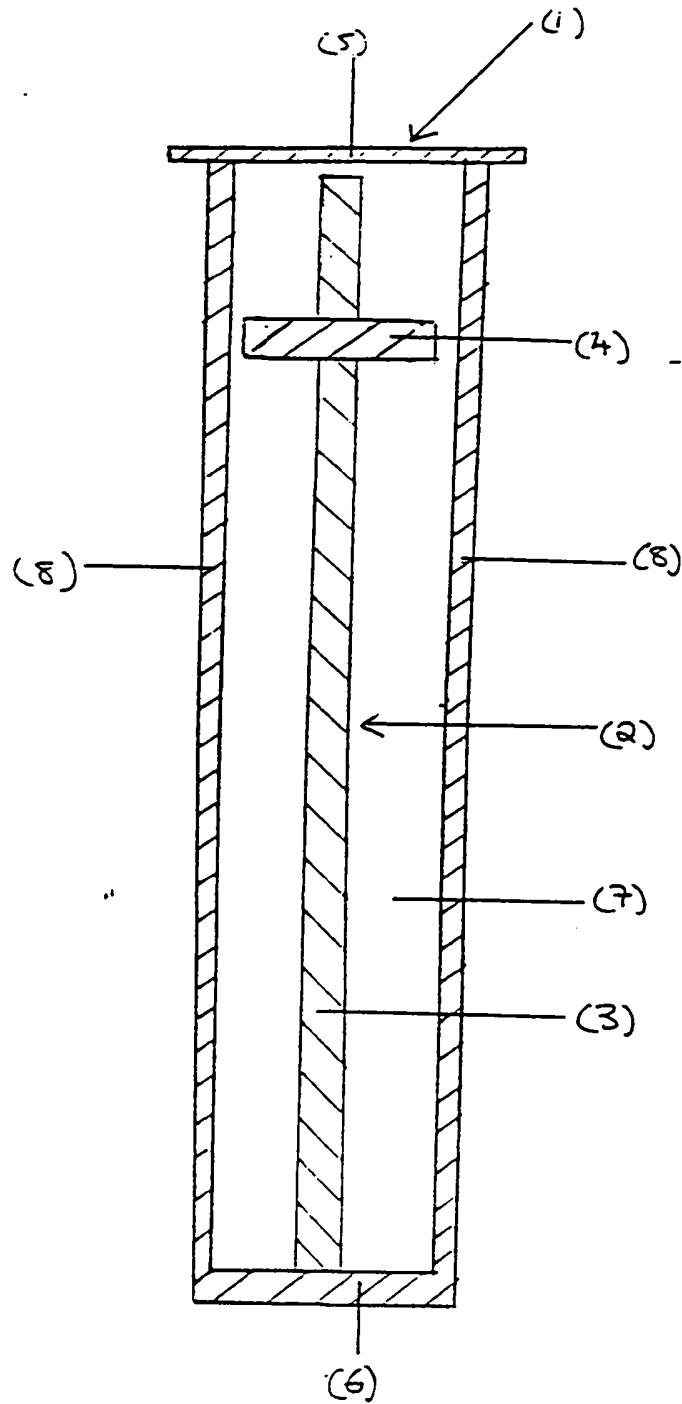
5

16. Reakční nádoba mající základnu, paralelní strany a oddělitelné víko, které definují dutinu nádoby s plošinou umístěnou centrálně v dutině, přičemž plošina zahrnuje podpůrný sloupek zasahující vzhůru ze základny, když je nádoba vztyčená a přihrádku umístěnou na podpůrném sloupku v takové vzdálenosti od základny, aby byla přihrádka ve výšce na sloupku, která je nad reakčním obsahem nádoby, umístěným na základně nádoby.

10

15 17. Reakční nádoba podle nároku 16, kde podpůrný sloupek plošiny sahá vzhůru ze základny v podstatě k oddělitelnému víku.

23.08.99



Obr. 1