

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 379 807 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

24.11.2004 Patentblatt 2004/48

(51) Int Cl.7: **F17C 6/00, F17C 9/02**

(86) Internationale Anmeldenummer:

PCT/EP2002/003057

(21) Anmeldenummer: **02761893.3**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 2002/084168 (24.10.2002 Gazette 2002/43)

(22) Anmeldetag: **20.03.2002**

(54) **VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUM LAGERN VON FLÜSSIGKEITEN UND VERFLÜSSIGTEN GASEN**

METHOD AND DEVICE FOR STORING LIQUIDS AND LIQUEFIED GASES

PROCEDE ET DISPOSITIF DE STOCKAGE DE LIQUIDES ET GAZ LIQUEFIES

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**

(72) Erfinder:

- **FLOHR, Felix**
31134 Hildesheim (DE)
- **MEURER, Christoph**
30161 Hannover (DE)

(30) Priorität: **12.04.2001 DE 10118361**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

14.01.2004 Patentblatt 2004/03

(74) Vertreter: **Kulik, Angelika**

**Solvay Pharmaceuticals GmbH,
Hans-Böckler-Allee 20
30173 Hannover (DE)**

(73) Patentinhaber: **Solvay Fluor und Derivate GmbH**
30173 Hannover (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 1 008 799

US-A- 6 000 230

EP 1 379 807 B1

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

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Gewährleistung einer konstanten Gemischzusammensetzung bei der Lagerung von Flüssigkeiten und von verflüssigten Gasen.

[0002] Flüssigkeiten bzw. verflüssigte Gase werden in geschlossenen Behältern gelagert, aus denen sie in andere Behälter umgefüllt werden, die wiederum als Vorratsbehälter zur Umfüllung in noch kleinere Behälter dienen können.

[0003] Bei unter Druck verflüssigten Gasen erfolgt die Entnahme mittels Eigendruck. Bei druckverflüssigten Gasen, die aus mehr als einer Komponenten bestehen, besteht die Gefahr, daß in Abhängigkeit vom Füllstand und Temperatur im jeweiligen Behälter eine mehr oder weniger große Gasphase entsteht, die sich in ihrer anteiligen Zusammensetzung von der Flüssigphase unterscheidet.

[0004] Bei verflüssigten Gasgemischen kann somit die Zusammensetzung der gasförmigen bzw. flüssigen Phase in Abhängigkeit von der Temperatur des Gemisches und dem Verhältnis zwischen Gas- und Flüssigkeitsvolumen variieren. Bei fallendem Behälterstand verändert sich somit die Zusammensetzung des Gemisches in der Gasphase und auch in der Flüssigphase. Diese Veränderung in der Zusammensetzung kann dazu führen, daß die Gemischzusammensetzung nicht mehr der eingefüllten Zusammensetzung des Gemisches entspricht.

[0005] Diese Problematik tritt beispielsweise bei der Lagerung von verflüssigten Gasen für die Kältetechnik auf. In der Kältetechnik werden sowohl azeotrope Gemische als auch zeotrope Gemische verwendet. In zeotropen Gemischen sind die Zusammensetzungen der Gasphase und der damit im Gleichgewicht stehenden Flüssigphase nicht gleich.

[0006] Das Kältemittel R407C enthält HFC32, HFC125 und HFC134a im Gewichtsverhältnis von 23:25:52 mit einer Toleranz von ± 2 Gew.-% je Komponente nach ARI 700/ASHRAE 34/DIN 8960. Wird dieses zeotrope Gemisch in einem üblichen Behälter gelagert und diesem Behälter die Flüssigphase entnommen, stellt man fest, daß es in der Flüssigphase zu einer Anreicherung von HFC134a und einer Abreicherung der beiden anderen Komponenten kommt. Entsprechend kommt es in der Gasphase zu einer Abreicherung von HFC134a und einer Anreicherung der beiden anderen Komponenten. Diese Verschiebung in der Zusammensetzung ist unerwünscht, da es zu damit verbundenen Störungen in der Kälteanlage kommen kann, die auf eine bestimmte Gemischzusammensetzung eingestellt ist. Die geplante Kälteleistung kann beispielsweise nicht erreicht werden.

[0007] JP 8-4997 beschreibt ein Verfahren mit dem die Konzentrationsveränderungen bei der Lagerung von verflüssigten Gasen und deren Entnahme aus den Lagerbehältern vermieden werden können. Gemäß die-

sem Verfahren wird gleichzeitig mit der Gasentnahme entweder ein Inertgas oder die Gaskomponente des verflüssigten Gasgemisches, welche den niedrigeren Siedepunkt besitzt und deshalb in der Gasphase angereichert wird, in den Lagerbehälter gedrückt.

[0008] EP 100 87 99 beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung und Regulierung der Gemischzusammensetzung gemäß des Oberbegriffs des Anspruchs 1.

[0009] Die Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren und eine Vorrichtung anzugeben, bei denen die genannten Probleme nicht mehr auftreten. Die Aufgabe wird durch das erfindungsgemäße Verfahren sowie der dazugehörigen Vorrichtung gelöst.

[0010] Das erfindungsgemäße Verfahren ist geeignet zur Bestimmung und Regulierung der Zusammensetzung von Flüssigkeiten und von verflüssigten Gasen, z. B. von druckverflüssigten zeotropen Gasgemischen, insbesondere zeotropen Kältemitteln.

[0011] Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die Veränderung der Gasphasenzusammensetzung mittels eines Differenzdruckaufnehmers, der mit einem Behälter, in dem sich ein Eichgemisch befindet, und dem Lagerbehälter verbunden ist, ermittelt wird.

[0012] Wenn die angezeigte Druckdifferenz einen bestimmten Wertkorridor verläßt, wird durch Nachdosierung der Gaskomponenten, die den höheren Partialdruck haben, die ursprüngliche Gemischzusammensetzung, insbesondere der Flüssigphase, wieder hergestellt.

[0013] Das Nachdosieren geschieht so lange, bis der Druckdifferenzwert den vorher festgelegten Druckdifferenzbereich in die andere Richtung überschreitet.

[0014] Mittels des verwendeten Differenzdruckaufnehmers wird die Druckdifferenz zwischen dem Eichgemisch und der Gasphase im Lagerbehälter ermittelt.

[0015] Als Differenzdruckaufnehmer kann z. B. ein mechanisches Anzeigegerät, ein elektronischer Sensor oder auch ein U-Rohr verwendet werden.

[0016] Als Eichgemisch werden die Komponenten des zu lagernden Gemisches verwendet. Die Zusammensetzung des Eichgemisches richtet sich nach der tolerierbaren Zusammensetzung der Flüssigphase des Gemisches im Lagertank.

[0017] In einer Ausführungsform wird HFC407c in einem geschlossenen Großbehälter gelagert. Dem Behälter wird die Flüssigphase entnommen. Zur Sicherstellung der Fluidzusammensetzung wird ein Gemisch aus HFC32 und HFC125 in den Lagertank nachdosiert. Dies geschieht solange, bis der Druck in dem Lagertank einen oberen Grenzwert erreicht hat, der über den Differenzdruckaufnehmer ablesbar ist.

[0018] Da der Differenzdruckaufnehmer sehr genau arbeitet und als elektronisches Bauteil verfügbar ist, ist eine Verknüpfung der Meßstellen mit einer online Prozeßsteuerung möglich.

[0019] Der Differenzdruckaufnehmer und der Behälter für das Eichgemisch können neben, an oder in dem

Lagerbehälter angebracht werden.

[0020] Es wurde gefunden, daß mit relativ einfachem Aufwand ein Nachdosieren der Gaskomponenten überwacht und das verflüssigte Gas in seiner Zusammensetzung sowohl in der Gas- als auch in der Flüssigphase in einer bestimmten Zusammensetzung mit einer äußerst geringen Schwankungstoleranz gehalten werden kann. Die bisher übliche aufwendige Überprüfung der Zusammensetzung mittels GC-Analyse kann somit entfallen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Bestimmung und Regulierung der Zusammensetzung von Flüssigkeiten und verflüssigten Gasen, insbesondere Gemische mit zeotropen Eigenschaften, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Veränderung der Gemischzusammensetzung mittels eines Differenzdruckaufnehmers durch Druckvergleich mit einem Eichgemisch ermittelt wird und die Gemischzusammensetzung durch Nachdosieren der Gemischkomponenten, die den höheren Partialdruck besitzen, reguliert wird.
2. Verfahren zur Bestimmung und Regulierung der Zusammensetzung von Flüssigkeiten und verflüssigten Gasen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Veränderung der Gemischzusammensetzung von Kältemittelmischungen durch Druckvergleich mit einem Eichgemisch ermittelt wird und die Gemischzusammensetzung durch Nachdosieren der Gemischkomponenten reguliert wird.
3. Verfahren zur Bestimmung und Regulierung der Zusammensetzung von Flüssigkeiten und verflüssigten Gasen nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Eichgemisch die Komponenten des Lagergemisches enthält.
4. Verfahren zur Bestimmung und Regulierung der Zusammensetzung von Flüssigkeiten und verflüssigten Gasen nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Zusammensetzung der Flüssigphase des Eichgemisches der tolerierbaren Zusammensetzung der Flüssigphase des Lagergemisches entspricht.
5. Vorrichtung zur Bestimmung und Regulierung der Gemischzusammensetzung von zeotropen Gemischen in Lagerbehältern, **gekennzeichnet durch** ein Differenzdruckmesser, der mit dem Lagerbehälter und dem Eichgemisch verbunden ist.

Claims

1. A method for storing liquids and liquefied gases, in particular mixtures with zeotropic properties, **characterised in that** the change in the mixture composition is determined by means of a differential pressure transducer by comparing the pressure with a calibration mixture and the mixture composition is regulated by subsequently metering in the mixture components which have the higher partial pressure.
2. A method for storing liquids and liquefied gases according to Claim 1, **characterised in that** the change in the mixture composition of refrigerant mixtures is determined by comparing the pressure with a calibration mixture and the mixture composition is regulated by subsequently metering in the mixture components.
3. A method for storing liquids and liquefied gases according to Claims 1 and 2, **characterised in that** the calibration mixture contains the components of the storage mixture.
4. A method for storing liquids and liquefied gases according to Claims 1 to 3, **characterised in that** the composition of the liquid phase of the calibration mixture corresponds to the tolerable composition of the liquid phase of the storage mixture.
5. An apparatus for regulating the mixture composition of zeotropic mixtures in storage containers, **characterised by** a differential pressure transducer which is connected to the storage container and the calibration mixture.

Revendications

1. Procédé de détermination et de régulation de la composition de fluides et de gaz liquéfiés, en particulier de mélanges ayant des propriétés zéotropes, **caractérisé en ce que** la modification de la composition du mélange est déterminée au moyen d'un capteur de pression différentielle par comparaison de pression avec un mélange étalon, et **en ce que** la composition du mélange est régulée par un post-dosage des composants du mélange qui possèdent la pression partielle plus élevée.
2. Procédé de détermination et de régulation de la composition de fluides et de gaz liquéfiés selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la modification de la composition du mélange de mélanges de caloporteurs est déterminée par comparaison de pression avec un mélange étalon, et **en ce que** la composition du mélange est régulée par post-dosage des composants du mélange.

3. Procédé de détermination et de régulation de la composition de fluides et de gaz liquéfiés selon les revendications 1 et 2, **caractérisé en ce que** le mélange étalon contient les composants du mélange stocké. 5
4. Procédé de détermination et de régulation de la composition de fluides et de gaz liquéfiés selon les revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** la composition de la phase liquide du mélange étalon correspond à la composition tolérable de la phase liquide du mélange de stockage. 10
5. Dispositif de détermination et de régulation de la composition de mélange de mélanges zéotropes dans des réservoirs de stockage, **caractérisé par** un appareil de mesure de la pression différentielle qui est relié au réservoir de stockage et au mélange étalon. 15
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55