

⑫ **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

④⑤ Date de publication du fascicule du brevet:
11.05.88

⑤① Int. Cl.⁴: **B 01 F 3/02**

②① Numéro de dépôt: **85401988.2**

②② Date de dépôt: **14.10.85**

⑤④ **Procédé et appareil d'obtention d'un mélange de corps à bas points d'ébullition.**

③⑩ Priorité: **19.10.84 FR 8416015**

⑦③ Titulaire: **L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE, 75, Quai d'Orsay, F-75321 Paris Cédex 07 (FR)**

④③ Date de publication de la demande:
30.04.86 Bulletin 86/18

⑦② Inventeur: **Delacour, Pierre, Le Maupat, F-38123 Noyarey (FR)**
Inventeur: **Prost, Alain, Domaine Saint-Hugues, F-38120 Saint-Egrève (FR)**

④⑤ Mention de la délivrance du brevet:
11.05.88 Bulletin 88/19

⑧④ Etats contractants désignés:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

⑦④ Mandataire: **Jacobson, Claude et al, L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE 75, qual d'Orsay, F-75321 Paris Cédex 07 (FR)**

⑤⑥ Documents cités:
DE - A - 2 645 219
FR - A - 2 133 330
US - A - 1 757 022
US - A - 2 514 463

GAZ D'AUJOURD'HUI, vol. 79, no. 5, mai 1973, pages 229-242; R. FORT: "Réalisation des mélanges de gaz"

EP O 179 710 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

La présente invention est relative à la production de mélanges de corps à bas points d'ébullition ayant des volatilités différentes. Elle s'applique en particulier à la production d'air reconstitué à partir d'oxygène liquide et d'azote liquide. L'invention concerne plus précisément un procédé et un appareil pour fournir un mélange à composition déterminée de corps à bas points d'ébullition ayant des volatilités différentes, du type décrit dans le préambule des revendications 1 et 5 respectivement.

La production d'air reconstitué s'opère généralement en évaporant d'une part de l'oxygène liquide, d'autre part de l'azote liquide, puis en mélangeant les deux gaz dans les proportions convenables. Cette technique pose divers problèmes technologiques, notamment lorsque le débit d'air demandé varie dans le temps, pour conserver constante la composition du mélange; elle est relativement coûteuse et nécessite de nombreux contrôles.

Le FR-A-2 133 330 a par ailleurs proposé un procédé et un appareil du type indiqué plus haut. Dans ce procédé, qui est destiné à mélanger deux corps ayant des points d'ébullition très supérieurs à ceux des gaz de l'air, le sous-refroidissement est effectué par un groupe frigorifique, ce qui rend l'appareillage complexe et ne favorise en rien le mélange.

L'invention a pour but de fournir une technique plus fiable et plus économique pour produire de tels mélanges. A cet effet, elle a pour objet un procédé et un appareil du type précité, qui se distinguent par le contenu de la partie caractérisante des revendications 1 et 5 respectivement.

Des caractéristiques avantageuses de l'invention sont décrites dans les sous-revendications 2 à 4 et 6 à 9.

Un exemple de réalisation de l'invention va maintenant être décrit en regard du dessin annexé, sur lequel la figure unique représente schématiquement un appareil conforme à l'invention.

L'appareil illustré au dessin est destiné à produire de l'air reconstitué. Il comprend essentiellement un récipient 1A de stockage d'azote liquide, un récipient 1B de stockage d'oxygène liquide, et un réservoir de mélange 2 supporté par une bascule 3.

Une conduite respective 4A, 4B part du fond de chaque récipient 1A, 1B, est équipée d'une électrovanne 5A, 5B et pénètre dans la partie inférieure du réservoir 2. La conduite 4A se termine à cet emplacement par une crosse librement ouverte, tandis que la conduite 4B se raccorde à l'entrée d'un serpentín 6 d'échange de chaleur monté dans la partie inférieure du réservoir. Un tube vertical 7 s'étend de la sortie du serpentín 5 à la région supérieure du réservoir, où il est pourvu d'une rampe d'aspersion 8.

Une conduite de dérivation 9 est piquée sur la conduite 4A et comporte une électrovanne de détente 10. A la sortie de celle-ci, la conduite 9 passe par un séparateur de phases 11, puis traverse la région supérieure du réservoir 2 en formant un serpentín condenseur 12, et ressort enfin de ce réservoir par un évent 13.

Le réservoir 2 est encore équipé d'une conduite de soutirage de liquide 14 qui part de son fond.

L'appareil comporte bien entendu les divers accessoires classiques dans la technique du stockage de liquides cryogéniques, par exemple un réchauffeur 15A, 15B de montée en pression associé à chaque récipient 1A, 1B, et des moyens appropriés d'isolation thermique (non représentés).

L'appareil ainsi décrit fonctionne de la manière suivante.

Du liquide est soutiré à un débit quelconque par la conduite 14. Par exemple, on peut le comprimer au moyen d'une pompe 16, le faire passer par un vaporisateur-réchauffeur 17 et utiliser l'air gazeux obtenu pour remplir sous pression des bouteilles 18, notamment en vue d'une utilisation médicale de cet air. En variante, le liquide soutiré pourrait également être directement transvasé dans un récipient cryogénique approprié non représenté, par exemple en vue de produire du froid.

Lorsque le niveau du liquide dans le réservoir 2 atteint un niveau bas prédéterminé, on interrompt le soutirage et on remplit complètement le réservoir. Pour cela, la vanne 5A s'ouvre. De l'azote liquide passe alors par la conduite 4A mais, pendant une phase transitoire de mise en froid, cet azote se vaporise et provoque une augmentation de pression dans le réservoir 2. Lorsque la pression atteint une valeur prédéterminée, la vanne 10 s'ouvre; l'azote liquide passe alors par la conduite 9, se détend dans la vanne 10 et parcourt le serpentín 12 en recondensant partiellement la phase vapeur contenue dans le réservoir. La pression diminue donc, et le remplissage en azote liquide se poursuit.

Lorsque la quantité nécessaire d'azote liquide, détectée par la bascule 3 (ou, en variante, par un compteur approprié), a été introduite dans le réservoir, la vanne 5A se ferme et la vanne 5B s'ouvre. De l'oxygène liquide est ainsi admis dans le serpentín 6 et s'y sous-refroidit sensiblement à la température de l'azote liquide. Puis l'oxygène liquide monte dans le tube 7 et retombe en pluie, par la rampe 8, sur le liquide déjà contenu dans le réservoir. Lorsque la quantité nécessaire d'oxygène liquide, détectée par la bascule 3 (ou, en variante, par un compteur approprié) a été introduite, la vanne 5B se ferme et le soutirage de mélange liquide peut reprendre.

Bien entendu, l'appareil est équipé de moyens de commande appropriés pour réaliser les opérations automatiques décrites ci-dessus. Ces moyens de commande sont classiques et n'ont pas besoin d'être décrits plus en détail.

Le sous-refroidissement de l'oxygène liquide par l'azote liquide permet d'effectuer le mélange dans de bonnes conditions. De plus, il produit une ébullition locale sur le serpentín 6, ce qui assure un brassage efficace du mélange. Par ailleurs, l'oxygène liquide sous-refroidi tombant en pluie dissout une partie des vapeurs d'azote produites lors de la phase précédente de remplissage, ce qui contribue encore à l'obtention d'un mélange homogène.

Ainsi, on obtient dans le réservoir 2 un mélange de composition très précise, par exemple 22% d'oxygène liquide, 78% d'azote liquide, et on retrouve bien entendu la même composition dans les bouteilles 18.

L'influence du phénomène de distillation est négligeable et la composition du mélange reste pratiquement constante pendant tout le soutirage.

On comprend que l'invention s'applique avantageusement à l'obtention de n'importe quel mélange à composition déterminée de deux ou plusieurs constituants à bas points d'ébullition ayant des volatilités nettement différentes les unes des autres.

Revendications

1. Procédé pour fournir un mélange à composition déterminée de corps à bas points d'ébullition ayant des volatilités différentes, du type dans lequel on effectue un sous-refroidissement d'au moins un corps à l'état liquide par échange de chaleur indirect, pour amener tous les corps à une même température de mélange, puis on réalise le mélange en phase liquide dans un réservoir (2) dans les proportions désirées tout en contrôlant la pression régnant dans ce réservoir, caractérisé en ce qu'on sous-refroidit par échange de chaleur indirect avec le liquide le plus volatil l'autre ou chacun des autres liquides, puis on effectue le mélange des liquides dans le réservoir (2).

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on introduit tout d'abord dans le réservoir (2) la totalité du liquide le plus volatil destiné à être mélangé, puis on fait circuler l'autre ou chacun des autres liquides dans un échangeur de chaleur indirect (6) immergé dans le liquide contenu dans le réservoir, puis on effectue le mélange.

3. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que, pour effectuer le mélange, on fait tomber en pluie dans le réservoir (2) ledit autre ou chacun desdits autres liquides.

4. Procédé suivant l'une des revendications 2 et 3, caractérisé en ce que, pendant l'introduction du liquide le plus volatil, on limite la pression intérieure du réservoir (2) en faisant circuler un courant de ce liquide, après détente, dans un condenseur (12) prévu dans la partie supérieure du réservoir.

5. Appareil pour fournir un mélange de corps à bas points d'ébullition ayant des volatilités différentes, du type comprenant: des moyens (6) de sous-refroidissement d'au moins un corps par échange de chaleur indirect pour amener tous les corps à une même température de mélange; et un réservoir de mélange (2) muni d'une part de moyens (4A) d'alimentation en liquide le plus volatil, d'autre part d'une conduite (4B) d'alimentation en liquide moins volatil, et également de moyens (12) de contrôle de sa pression interne et d'une conduite (14) de soutirage de liquide portant du fond du réservoir; caractérisé en ce que ladite conduite d'alimentation (4B) est reliée, à l'intérieur du réservoir (2), à l'entrée d'un échangeur de chaleur indirect (6) disposé dans la partie inférieure de ce réservoir, une autre conduite (7) partant de la sortie de cet échangeur et débouchant dans le réservoir.

6. Appareil suivant la revendication 5, caractérisé en ce que ladite autre conduite (7) se termine dans la partie supérieure du réservoir (2) par au moins un orifice d'aspersion (8).

7. Appareil suivant l'une des revendications 5 et

6, caractérisé en ce que le réservoir (2) comprend une troisième conduite (12) qui traverse la partie supérieure du réservoir (2) sous la forme d'un échangeur de chaleur indirect (12) et est destinée à être alimentée en agent réfrigérant.

8. Appareil suivant l'une quelconque des revendications 5 à 7, caractérisé en ce que lesdits moyens d'alimentation sont reliés au fond d'un premier récipient (1A) destiné à contenir le liquide le plus volatil et ladite conduite d'alimentation au fond d'un second récipient (1B) destiné à contenir un liquide moins volatil.

9. Appareil suivant la revendication 7, caractérisé en ce que ladite troisième conduite (12) est reliée au fond dudit premier récipient (1A) par l'intermédiaire d'une vanne de détente (10).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung eines Gemisches mit bestimmter Zusammensetzung von Substanzen mit niedrigen Siedepunkten und mit unterschiedlichen Flüchtigkeiten des Typs, bei dem man wenigstens eine Substanz durch indirekten Wärmeaustausch in den flüssigen Zustand unterkühlt, um alle Substanzen auf eine gleiche Mischtemperatur zu bringen, und dann in flüssiger Phase in einem Behälter (2) in den erwünschten Mengenverhältnissen vermischt, wobei man ständig den in diesem Behälter herrschenden Druck überwacht, dadurch gekennzeichnet, dass man durch indirekten Wärmeaustausch mit der flüchtigsten Flüssigkeit die andere oder jede der anderen Flüssigkeiten unterkühlt und dann das Mischen der Flüssigkeiten in dem Behälter (2) bewirkt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man zu allererst in dem Behälter (2) die Gesamtheit der flüchtigsten Flüssigkeit, die dazu bestimmt ist, vermischt zu werden, einführt, dann die andere oder jede der anderen Flüssigkeiten in einem indirekten Wärmeaustauscher (6), der in die in dem Behälter enthaltene Flüssigkeit eintaucht, zirkulieren lässt und dann das Mischen bewirkt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man, um das Mischen zu bewirken, die andere oder jede der anderen Flüssigkeiten als Regen in den Behälter (2) herabfallen lässt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, dass man während der Einführung der flüchtigsten Flüssigkeit den Innendruck des Behälters (2) begrenzt, indem man einen Strom dieser Flüssigkeit nach der Entspannung in einem Kondensator (12), der in dem oberen Teil des Behälters vorgesehen ist, zirkulieren lässt.

5. Vorrichtung zur Gewinnung eines Gemisches von Substanzen mit niedrigen Siedepunkten und mit unterschiedlichen Flüchtigkeiten mit Einrichtungen (6) zum Unterkühlen wenigstens einer Substanz durch indirekten Wärmeaustausch, um alle Substanzen auf eine gleiche Mischtemperatur zu bringen, und einem Mischbehälter (2), der einerseits mit Einrichtungen (4A) zur Einspeisung der flüchtigsten Flüssigkeit, andererseits mit einer Leitung (4B) zur Einspeisung weniger flüchtiger Flüssigkeit und auch mit Einrichtungen (12) zur Überwachung seines In-

nendruckes und einer Leitung (14) zum Abziehen von Flüssigkeit vom Boden des Behälters versehen ist, dadurch gekennzeichnet, dass die Einspeisleitung (4B) im Inneren des Behälters (2) mit dem Eingang eines indirekten Wärmerechters (6), der im unteren Teil dieses Behälters angeordnet ist, verbunden ist, wobei eine andere Leitung (7) vom Ausgang dieses Wärmerechters ausgeht und in den Behälter mündet.

6. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die andere Leitung (7) in den oberen Teil des Behälters (2) durch wenigstens eine Berieselungsöffnung (8) mündet.

7. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 5 und 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Behälter (2) eine dritte Leitung (12) aufweist, die den oberen Teil des Behälters (2) in der Form eines indirekten Wärmerechters (12) durchquert und dazu bestimmt ist, mit einem Kühlmittel gespeist zu werden.

8. Vorrichtung nach irgendeinem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Einspeiseeinrichtungen mit dem Boden eines ersten Behälters (1A), der dazu bestimmt ist, die flüchtigste Flüssigkeit zu enthalten, und die Einspeisleitung im Boden eines zweiten Behälters (1B), der dazu bestimmt ist, eine weniger flüchtige Flüssigkeit zu enthalten, verbunden sind.

9. Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die dritte Leitung (12) mit dem Boden des ersten Behälters (1A) über ein Entspannungsventil (10) verbunden ist.

Claims

1. Process for producing a mixture of given composition of substance with low boiling points having different volatilities, of the type in which a sub-cooling is carried out of at least one substance in the liquid state by indirect heat exchange to bring all the substances to the same mixing temperature, then the mixing is effected in the liquid phase in a reservoir (2) in the desired proportions, whilst controlling the pressure prevailing in this reservoir, characterized in that sub-cooling is carried out by indirect heat exchange, with the most volatile liquid, of the other or each of the other liquids, then the mixing of the liquids is effected in the reservoir (2).

2. Process according to claim 1, characterized in that first of all the whole of the most volatile liquid, which is intended to be mixed, is introduced into the

reservoir (2), then the other or each of the other liquids is circulated in an indirect heat exchanger (6) immersed in the liquid contained in the reservoir, then the mixing is effected.

3. Process according to claim 2, characterized in that, for effecting the mixing, the said other or each of the said other liquids is caused to fall in the form of a spray in the reservoir (2).

4. Process according to one of claims 2 and 3, characterized in that during the introduction of the most volatile liquid, the interior pressure of the reservoir (2) is limited by circulating a current of this liquid, after expansion, in a condenser (12) provided in the upper part of the reservoir.

5. Apparatus for producing a mixture of substances with low boiling points having differing volatilities, of the type comprising: means (6) for the sub-cooling of at least one substance by indirect heat exchange to bring all the substances to the same mixing temperature; and a mixture reservoir (2) provided on the one hand with means (4A) for supplying the most volatile liquid, and on the other hand with a conduit (4B) for supplying less volatile liquid, and also with means (12) to control its internal pressure, and with a conduit (14) for the drawing off of liquid leading from the bottom of the reservoir; characterized in that the said supply conduit (4B) is connected, inside the reservoir (2), to the inlet of an indirect heat exchanger (6), arranged in the lower part of this reservoir, another conduit (7) leading from the outlet of this exchanger and opening out in the reservoir.

6. Apparatus according to claim 5, characterized in that the said other conduit (7) terminates in the upper part of the reservoir (2) in at least one spraying orifice (8).

7. Apparatus according to one of claims 5 or 6, characterized in that the reservoir (2) comprises a third conduit (12) which extends across the upper part of the reservoir (2) in the form of an indirect heat exchanger (12) and is adapted to be supplied with a refrigerating agent.

8. Apparatus according to any one of claims 5 to 7, characterized in that the said supply means are connected to the bottom of a first container (1A) adapted to contain the most volatile liquid, and the said supply conduit to the bottom of a second container (1B) adapted to contain a less volatile liquid.

9. Apparatus according to claim 7, characterized in that the said third conduit (12) is connected to the bottom of the said first container (1A) through an expansion valve (10).

55

60

65

4

