

12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22) Date de dépôt : 06.02.01.

30) Priorité :

43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 09.08.02 Bulletin 02/32.

56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

71) Demandeur(s) : L'AIR LIQUIDE SOCIETE ANONYME
POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCE-
DES GEORGES CLAUDE — FR.

72) Inventeur(s) : BRYSELBOUT FRANCIS.

73) Titulaire(s) :

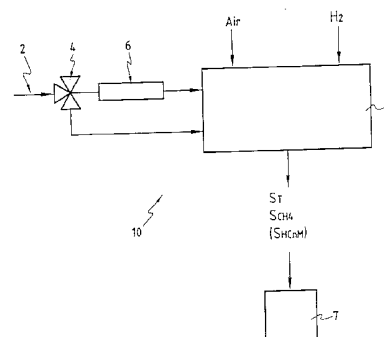
74) Mandataire(s) :

54) PROCÉDE ET DISPOSITIF DE DETECTION D'HYDROCARBURES DANS UN GAZ.

57) L'invention concerne un procédé de détection d'hydrocarbures autres que le méthane dans un gaz comportant majoritairement ou essentiellement de l'oxygène, ainsi que du méthane et lesdits hydrocarbures autres que le méthane, ledit procédé comportant:

- une étape de détection de l'ensemble des hydrocarbures dans ledit gaz, fournissant une première valeur d'ensemble d'hydrocarbures,
- une étape de combustion des hydrocarbures autres que le méthane,
- une étape de détection du méthane dans ledit gaz, fournissant une deuxième valeur,
- une étape de calcul de la quantité d'hydrocarbures autres que le méthane par différence entre la première valeur et la deuxième valeur.

L'invention concerne également un dispositif pour mettre en oeuvre ce procédé.



Procédé et dispositif de détection d'hydrocarbures dans un gaz.

DOMAINE TECHNIQUE ET ART ANTERIEUR

- 5** autres que le méthane dans un gaz comportant ou comprenant essentiellement de l'oxygène, et notamment dans un gaz comportant au moins 99% ou 99,5% d'oxygène avec des impuretés, notamment des impuretés hydrocarbures, lesdites impuretés hydrocarbures étant par exemple présentes à moins de 200 ppm.
- 10** L'invention concerne également les unités de production des gaz de l'air. En effet, la présence d'hydrocarbures non méthanés dans le bain d'oxygène liquide des vaporisateurs de ces unités de production entraîne un risque d'explosion lors du dépassement de certaines limites de concentrations. Ces limites sont définies dans les consignes d'exploitation
- 15** des unités de production.
- Les techniques actuellement utilisées pour identifier et détecter ces hydrocarbures sont d'une part la chromatographie, et d'autre part la spectrométrie infrarouge (FTIR).
- 20** La chromatographie est une technique qui est utilisée depuis très longtemps. Elle est séquentielle et ne permet de détecter et de mesurer que quelques hydrocarbures présélectionnés. L'investissement et le coût de la maintenance du chromatographe sont importants.
- 25** La spectrométrie infrarouge (FTIR) est une technique qui, bien que plus performante que la chromatographie, n'est pas totalement globale, car elle nécessite un examen du spectre pour rechercher une impureté qui n'aurait pas été sélectionnée. L'appareillage nécessite en outre un investissement important.
- 30** Il se pose donc le problème de trouver une nouvelle méthode et un nouveau dispositif qui permettent une mesure et une détection continues d'hydrocarbures autres que le méthane, dans un gaz comportant essentiellement de l'oxygène.
- 35** Il se pose également le problème de trouver une méthode et un dispositif qui soient plus simples à mettre en oeuvre, et moins coûteux, que les techniques et les dispositifs antérieurs.
- Il se pose également le problème de trouver une méthode et un dispositif qui permettent une mesure et une détection continues

d'hydrocarbures autres que le méthane, dans un gaz comportant essentiellement de l'oxygène, lesdits hydrocarbures autres que le méthane étant présent, par rapport au méthane, dans une proportion de l'ordre de quelques pour cent.

- 5** Il se pose également le problème d'assurer la sécurité d'unités de production des gaz de l'air, comportant un vaporisateur, par la détection globale continue des hydrocarbures gazeux non méthanés à une concentration de quelques ppm (par exemple : moins de 5 ppm) dans l'oxygène du vaporisateur, qui peut lui-même contenir de méthane, par
- 10** exemple à environ 50 ppm.

EXPOSE DE L'INVENTION

- 15** L'invention a tout d'abord pour objet un procédé de détection d'hydrocarbures autres que le méthane dans de l'oxygène ou dans un gaz comportant ou comportant essentiellement de l'oxygène (l'oxygène étant en outre mélangé avec du méthane et lesdits hydrocarbures autres que le méthane), ledit procédé comportant:
- une étape de détection de l'ensemble des hydrocarbures dans
- 20** ledit oxygène ou dans ledit gaz, fournissant une première valeur d'ensemble d'hydrocarbures,
- une étape de combustion des hydrocarbures autres que le méthane,
 - une étape de détection du méthane dans ledit oxygène ou dans
- 25** ledit gaz, fournissant une deuxième valeur, suivie de préférence par,
- une étape de calcul de la quantité d'hydrocarbures autres que le méthane par différence entre la première valeur et la deuxième valeur.

Un tel procédé permet de réaliser une mesure en continu des hydrocarbures autres que le méthane.

- 30** Les étapes de détection peuvent être réalisées par un détecteur à ionisation de flamme. On réalise ainsi un système de détection qui est simple d'utilisation, qui fonctionne en continu, qui est précis, moins coûteux, et qui nécessite moins de maintenance que les systèmes connus.

- 35** Selon un mode de réalisation, les hydrocarbures autres que le méthane sont brûlés dans un catalyseur.

De l'hydrogène peut être en outre mélangé au gaz à analyser, de sorte que le mélange présente un rapport H₂ :O₂ proche ou du même ordre que le rapport H₂ :O₂ dans l'air.

La température du catalyseur est de préférence telle que moins de 5% du méthane contenu dans le gaz est brûlé.

L'invention concerne également un procédé de détection d'hydrocarbures autres que le méthane dans un bain d'oxygène liquide d'un vaporisateur d'une unité de production de gaz de l'air, comportant :

- un prélèvement d'oxygène liquide dans ledit bain,
- une vaporisation dudit oxygène liquide, produisant un gaz vaporisé,
- un procédé de détection d'hydrocarbures autres que le méthane dans ledit gaz vaporisé, tel que décrit ci-dessus.

De préférence, le prélèvement est réalisé à l'aide d'une tuyauterie d'une pompe de remontée de liquide ou sur une prise de type ascenseur, ce qui permet d'échantillonner le gaz de manière rapide, et donc d'analyser à chaque instant un échantillon assez représentatif du mélange à analyser au même instant.

L'invention concerne également un dispositif de détection d'hydrocarbures autres que le méthane dans un gaz comportant majoritairement ou essentiellement de l'oxygène, ainsi que du méthane et lesdits hydrocarbures autres que le méthane, spécialement adapté pour mettre en oeuvre un procédé tel que décrit ci-dessus, ledit dispositif comportant :

- des moyens de détection de l'ensemble des hydrocarbures dans ledit gaz, fournissant une première valeur d'ensemble d'hydrocarbures,
- des moyens de combustion des hydrocarbures autres que le méthane,
- des moyens de détection du méthane, et de préférence,
- des moyens pour, ou spécialement programmés pour, calculer la quantité d'hydrocarbures autres que le méthane, par différence entre la première et deuxième valeur.

L'invention concerne également un dispositif de détection d'hydrocarbures autres que le méthane dans un bain d'oxygène liquide d'un vaporisateur d'une unité de fabrication de gaz de l'air, comportant :

- des moyens de prélèvement d'oxygène liquide dans ledit bain,

- des moyens pour vaporiser ledit oxygène liquide, produisant un gaz vaporisé,

- un dispositif de détection tel que décrit ci-dessus.

- 5 Des moyens peuvent en outre être prévus pour déclencher une alarme lorsque la concentration ou le taux d'hydrocarbures autres que le méthane, dans ledit gaz vaporisé, dépasse une certaine valeur limite.

BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

10 Les caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lumière de la description qui va suivre. Cette description porte sur les exemples de réalisation, donnés à titre explicatif et non limitatif, en se référant à des dessins annexés sur lesquels:

- 15 - la figure 1 représente un exemple de réalisation de l'invention,
- la figure 2 représente la structure d'un détecteur pouvant être utilisé dans le cadre de la présente invention,
- la figure 3 représente un test de réponse d'hydrocarbures non méthane dans de l'oxygène,
- les figures 4A à 6B représentent différents essais réalisés sur des
20 mélanges d'oxygène et d'hydrocarbure,
- les figures 7 et 8 représentent un dispositif de prélèvement et d'analyse à partir d'un bain d'oxygène liquide.

25 DESCRIPTION DETAILLEE DE MODES DE REALISATION DE L'INVENTION

Un exemple de réalisation de l'invention est donné sur la figure 1.

30 Sur cette figure, la référence 2 désigne une arrivée d'un gaz à mesurer, comportant ou comprenant de l'oxygène ou essentiellement de l'oxygène, et contenant des impuretés hydrocarbures, par exemple à moins de environ 200 ppm, par exemple 100 ppm ou 50ppm ou à un taux de l'ordre de quelques dizaines de ppm.

35 Parmi les impuretés hydrocarbures, il peut y avoir d'une part du méthane et d'autre part des hydrocarbures gazeux non méthane. Selon un exemple, le méthane est présent à un taux de environ 50 ppm, et les hydrocarbures non gazeux le sont à un taux de l'ordre de 5 ppm.

D'autres impuretés peuvent en outre être présentes, notamment de l'azote ou de l'argon, mais le gaz comporte essentiellement de l'oxygène à au moins 99% ou 99,5%.

Dans le cas où seuls des hydrocarbures sont présents, à un taux de 200 ppm, le gaz comporte 99,98% d'oxygène.

La référence 10 désigne un système d'analyse selon l'invention.

Le gaz à mesurer peut, par une vanne 4, être soit envoyé sur un catalyseur 6, qui permet de brûler les hydrocarbures gazeux non méthane (HCnM, ou mesure en mode CH₄), puis sur un détecteur 8, soit être envoyé directement sur le détecteur 8. Dans le deuxième cas, tous les hydrocarbures sont détectés (hydrocarbures totaux, ou HCT, ou mesure en mode HCT), et le détecteur émet un signal ST représentatif de la quantité totale d'hydrocarbures. Dans le premier cas, seul le méthane parvient au détecteur et celui-ci émet un signal S4 représentatif de la quantité totale de méthane. Un traitement des signaux, par exemple à l'aide de moyens numériques de traitement de signaux et de calcul 7, permet ensuite, par soustraction $ST - S4$, de déduire une mesure de l'ensemble des hydrocarbures gazeux non méthane.

Un catalyseur pouvant être utilisé pour la combustion des hydrocarbures gazeux non méthane peut être :

- un oxyde métallique ou un mélange d'oxydes métalliques déposés sur un absorbant de type zéolithe (alumine ou autre...). L'oxyde métallique peut être : du MnO₂(oxyde de manganèse), du CuO et Cu₂O,(oxyde de cuivre), du ZrO₂ (oxyde de zirconium)...
- un métal précieux ou un mélange de métaux précieux déposés sur un adsorbant de type zéolithe (alumine ou autre...). Le métal peut être par exemple : Pt (platine), ou Ni (nickel), ou Rh (rhodium).

On peut utiliser aussi de la toile, de la mousse ou du fil de Pt, de Ni. Un autre exemple de catalyseur est la Carulite, de composition : 60% à 75% de MnO₂, de 11% à 14% de CuO, de 15% à 16% de Al₂O₃. Encore un autre exemple de catalyseur est l'hopcalite, de composition 33 - 44 % MnO₂, 22 - 36 % CuO (le reste étant un liant).

Le détecteur 8 est par exemple un détecteur à ionisation de flamme. Dans ce cas, de l'hydrogène est en outre mélangé au gaz à analyser à l'entrée du détecteur 8. De l'air est injecté au-dessus de la flamme

d'hydrogène et de gaz à analyser, cet air servant à évacuer la vapeur d'eau formée par la combustion.

Un exemple d'un tel détecteur est celui vendu par la société Environnement S.A. (111, Bd Robespierre, 78300 POISSY, FRANCE) sous

5 la référence HC51M.

10 Le débit d'hydrogène est de préférence tel que la composition du mélange hydrogène-gaz à analyser (oxygène) est compris entre 10 % et 40 % ou est proche ou est de l'ordre du rapport O₂ – H₂ dans l'air (environ 30%). Ceci permet au détecteur de pouvoir fonctionner avec un débit d'échantillon d'oxygène tout en obtenant la même sensibilité de détection que pour des tests effectués sur l'air.

15 Une augmentation du débit d'hydrogène a sans doute aussi pour effet de modifier la forme de la flamme où est collecté le courant ionique produit par la combustion des HC_nM. L'électrode collectrice de ce courant est positionnée au-dessus de la flamme et la proportion d'ions collectés peut être différente en fonction de la forme de la flamme.

20 A titre d'exemple, le débit d'hydrogène est d'environ 130 ml/min (contre 40 ml/min pour une utilisation dans de l'air), les débits d'échantillon (oxygène) et d'air (purge ou évacuation de la vapeur d'eau) étant respectivement de 80 ml/min et de 400 ml/min.

25 La température du catalyseur δ est de préférence choisie telle que le moins possible de CH₄ soit brûlé. En effet, dans le cas de la carulite, pour une température d'environ 210°C, on a pu constater qu'une proportion non négligeable de CH₄ était brûlée. Or, le calcul de la concentration des HC_nM consiste à faire la différence entre la mesure en mode HCT (lorsque l'échantillon passe directement dans le détecteur) et la mesure en mode CH₄ (lorsque l'échantillon passe dans le catalyseur avant d'aller dans le détecteur). La concentration en HC_nM est alors majorée d'une façon

30 importante.

Afin de réduire la combustion du méthane dans le catalyseur, la température a été ajustée en deux étapes (cas de la carulite):

35 1. Réglage de la température à 163°C . L'analyse d'un mélange à 10 ppm de CH₄ + 1 ppm de C₂H₆ dans de l'oxygène fonctionne bien, mais l'analyse d'un mélange à 52.2 ppm de C₂H₆ + 52.5 ppm de CH₄ dans l'oxygène montre qu'environ 10 % de C₂H₆ n'est pas brûlé,

proportion qu'on ne peut pas évaluer avec précision sur une teneur en C₂H₆ de 1 ppm.

2. Réglage de la température à 182 °C . Les résultats sont satisfaisants sur les 2 mélanges précédents et sur un mélange qui ne contient pas de CH₄, mais uniquement 8 ppm de C₂H₆ dans de l'oxygène pour lequel tout le C₂H₆ est brûlé.

- Le réglage de la température de fonctionnement du convertisseur d'hydrocarbures non méthanes, par exemple entre 160°C et 190°C, permet donc de ne pas perdre de méthane (ou d'en perdre au maximum quelques %, par exemple au maximum 3% ou 5%) tout en convertissant les hydrocarbures non méthanes (HC_nM) de l'échantillon d'oxygène à analyser.

- La figure 2 représente un exemple détaillé du système de détection 10 avec un détecteur, de type HC51M déjà mentionné ci-dessus, tel qu'utilisé dans le cadre de la présente invention. Ce système met en œuvre un détecteur 8 à ionisation de flamme.

Comme déjà expliqué ci-dessus, de l'hydrogène et de l'air sont introduits dans ce détecteur, respectivement par les voies 12 et 14.

De l'oxygène, à pression d'environ un bar, est introduit par la voie 16, afin d'établir le zéro de l'appareil.

- L'oxygène à analyser est introduit par la voie 18, la voie 21 permettant d'introduire un gaz étalon à pression atmosphérique.

La voie 25 permet de purger un excès d'échantillons introduit dans le circuit.

- De manière plus détaillée, la voie 12 comporte successivement un régulateur 37, aux bornes duquel une boucle d'allumage 32 est disposée.

La voie 14 comporte successivement un épurateur (non représenté) et un régulateur 41.

La voie 16 comporte un épurateur (non représenté), un régulateur 31, et se raccorde à une électrovanne 24 à trois voies.

- Par cette électrovanne 24 arrive également l'échantillon de gaz à analyser, une vanne 20 et une pompe 22. Un excès d'échantillon est purgé par l'intermédiaire d'un régulateur 23.

- Une vanne à trois voies 26 permet d'envoyer un gaz à analyser, soit directement vers l'analyseur 30 (la référence 28 désigne un capillaire d'équilibrage de charge), soit à un catalyseur 6 afin de brûler les hydrocarbures non méthane. La référence 33 désigne un capillaire variable,

permettant de régler le débit en entrée du détecteur 30. Ce dernier délivre des signaux ST et S4, à partir desquels un calculateur peut calculer, par soustraction, un signal représentatif de la quantité d'hydrocarbures non méthane.

5 La figure 3 représente un test de réponse des hydrocarbures non méthanés (HC_nM) en C_n (n = 2, 3, 4) dans de l'oxygène en présence de 10 ppm de CH₄. Les essais concernent :

- 10 ppm CH₄ dans O₂
- 10 ppm CH₄ + 1 ppm de C₂H₆ dans O₂
- 10** - 10 ppm CH₄ + 1,1 ppm de C₂H₄ dans O₂
- 10 ppm CH₄ + 1,2 ppm de C₂H₂ dans O₂
- 10 ppm CH₄ + 1,1 ppm de C₃H₆ dans O₂
- 10 ppm CH₄ + 1,1 ppm de C₃H₈ dans O₂
- 10 ppm CH₄ + 1 ppm de C₄H₁₀ dans O₂

15 L'appareil utilisé est du type vendu par la société Environnement S.A. (111, Bd Robespierre, 78300 POISSY, FRANCE) sous la référence HC51M, avec les conditions suivantes de fonctionnement :

- température de catalyseur : 182°C,
- débit d'hydrogène : environ 130 ml/min,
- 20** - débit d'échantillon : 80 ml/min
- débit d'air comburant : 400 ml/min
- catalyseur : carulite (composition indiquée ci-dessus).

La courbe I donne la quantité de HC_nM, la courbe II la quantité de CH₄, la courbe III la quantité totale d'hydrocarbures.

25 Ces essais indiquent que la réponse du détecteur à ionisation de flamme est bien proportionnelle au nombre d'atomes de carbone du C_nH_m à mesurer sauf pour le C₂H₂ (le C₂H₂ a une meilleure réponse). L'appareil est capable de détecter moins de 1 ppm de C_nH_m en équivalent CH₄ dans de l'oxygène contenant 10 ppm de CH₄. Soit moins de 0.5 ppm de C₂, de **30** 0.3 ppm de C₃ et 0.25 ppm de C₄.

Ce test donne des résultats similaires ou identiques en sensibilité à un test effectué pour des mesures de C_nH_m dans l'air (mais avec des conditions différentes : température de catalyseur de 210°C, débit d'hydrogène de 40 ml/min, débit d'échantillon de 80 ml/min, débit d'air **35** comburant de 400 ml/min).

Sur les figures 4A à 6B, la courbe I représente l'évolution de la concentration en HCnM, en équivalent CH₄, et la courbe II l'évolution de la concentration en HCT, également mesurée en équivalent CH₄.

5 Les figures 4A et 4B représentent la réponse de la dilution d'un mélange de HCnM à 10.7 ppm de C₂H₄ dans de l'oxygène contenant 52.9 ppm de CH₄ avec de l'oxygène contenant 52.7 ppm de CH₄ (ceci permet de diluer progressivement le mélange de HCnM, donc de faire varier la concentration de C₂H₄, tout en gardant une concentration constante de CH₄). Cet essai, et notamment la courbe I, montre qu'il est possible
10 d'estimer un seuil de détection de HCnM en dessous de 5 ppm en équivalent CH₄, soit environ moins de 2 à 3 ppm de C₂H₄.

Les figures 5A et 5B représentent la réponse de la dilution d'un mélange de HCnM à 5.3 ppm de C₃H₈ dans de l'oxygène contenant 49.7 ppm de CH₄ avec de l'oxygène contenant 52.7 ppm de CH₄. Cet essai
15 montre comme précédemment une détection de HCnM à moins de 5 ppm en équivalent CH₄, soit, en C₃H₈, moins de 2 ppm.

Les figures 6A et 6B représentent la réponse de la dilution d'un mélange de HCnM à 52.2 ppm de C₂H₆ dans de l'oxygène contenant 52.5 ppm de CH₄ avec un mélange O₂ contenant 52.7 ppm de CH₄. Cet essai
20 confirme les résultats précédents et permet de vérifier la linéarité de la réponse de l'appareil de 0 à 160 ppm en équivalent CH₄.

Dans les 3 exemples donnés ci-dessus, la courbe I montre qu'il est possible, selon l'invention, de détecter moins de 5 ppm d'hydrocarbures non méthane (en équivalent CH₄), et ceci dans environ 50 ppm de méthane.
25

Suite à ces essais, la dérive de l'appareil sur la mesure faite sur de l'oxygène du circuit de zéro (oxygène circulant par la voie 16 du schéma de la figure 2) a été mesurée. Sur une vingtaine d'heures, la dérive en HCnM est inférieure à 0.1 ppm.

On notera que des impuretés peuvent empoisonner le catalyseur lorsqu'il est utilisé directement sur de l'air ambiant comme gaz à analyser.
30 Au contraire, de telles impuretés n'existent pas lorsque de l'oxygène est utilisé comme gaz à analyser, comme dans le cadre de la présente invention (et notamment de l'oxygène issu d'une unité de production de gaz de l'air). L'utilisation selon la présente invention permet donc d'augmenter la durée
35 d'utilisation des catalyseurs.

Selon un exemple de résultat l'invention permet de détecter moins de 5 ppm d'hydrocarbures en équivalent méthane, dans de l'oxygène contenant environ 50 ppm de Méthane (voir figures 4A à 6B commentées ci-dessus), soit moins de 2 à 3 ppm d'HydroCarbures non Méthanes en C2, moins de 2 ppm en C3 et moins de 1 ppm en C4.

5
10 Selon un autre exemple de résultat, l'invention permet de détecter moins de 1 ppm en équivalent CH₄ de HC_nM (de type C2, et/ou C3, et/ou C4), notamment dans de l'oxygène contenant 10 ppm de CH₄ (voir figure 3 et commentaire correspondant ci-dessus), soit moins de 0,5 ppm de C₂H₆, 0,3 ppm de C₃H₈ et 0,25 ppm de C₄H₁₀.

15 Selon encore un autre exemple de résultat, l'invention permet de détecter moins de 5 ppm en équivalent CH₄ de HC_nM (C2, et/ou C3), notamment dans de l'oxygène contenant 50 ppm de CH₄ (voir figures 4A – 6B commentées ci-dessus) , soit moins de 2 à 3 ppm de C2 et moins de 2 ppm de C3.

Un dispositif et un procédé tels que décrits ci-dessus peuvent être utilisés dans une unité de production de gaz de l'air. Un exemple d'une telle utilisation est illustrée en figures 7 et 8.

20 Sur ces figures la référence 60 désigne un réservoir d'oxygène liquide contenant un bain d'oxygène liquide 63. Un prélèvement d'oxygène liquide dans ce bain est réalisé par une tuyauterie d'une pompe 70 de remontée de liquide (figure 8) ou sur une prise 61 de type ascenseur (figure 7). Cette deuxième solution comprend une circulation de liquide vers un petit réservoir 62 situé près de la paroi du réservoir 60. Il y a ensuite 25 vaporisation intégrale du liquide dans un vaporisateur constitué par un capillaire et un échangeur atmosphérique 64, 72. Les constituants du mélange gazeux à analyser sont ensuite homogénéisés à l'aide d'un mélangeur 66, 74. Le débit de l'échantillon gazeux est par exemple d'environ 0.5 à 1 Nm³/h. Ces deux dispositifs permettent d'échantillonner et d'acheminer 30 rapidement, vers l'analyseur 10 d'hydrocarbures, un échantillon gazeux représentatif du liquide du bain 63 de l'unité de production. Ils permettent également de prélever un liquide souvent renouvelé : en effet, la composition du liquide contenu dans le réservoir 60, et notamment les impuretés qui sont à mesurer avec le dispositif selon l'invention, peut varier dans le temps. Il est 35 donc préférable d'avoir à tout instant, dans le circuit de prélèvement, un échantillon qui représente, de manière aussi exacte que possible, la

composition, au même instant, du liquide dans le réservoir 60. Ceci est rendu ici possible par l'utilisation de moyens tels que la pompe 70 de remontée de liquide ou la prise 61 de type ascenseur.

5 Un système et un procédé selon l'invention, tels que par exemple décrits ci-dessus en liaison avec les figures 1 ou 2 ou 7 ou 8, permettent de contrôler le taux d'hydrocarbures non méthanés dans de l'oxygène, et notamment dans un bain d'oxygène liquide, tel que le bain des vaporisateurs des unités de production de gaz de l'air. Lorsque le taux ou la concentration d'hydrocarbures non méthane dépasse une certaine valeur limite (qui, on le comprend d'après les figures 3 à 6C, peut être de l'ordre de quelques ppm en équivalent méthane, par exemple 5 ppm équivalent méthane ou moins, par exemple encore 1 ppm équivalent méthane) une alarme peut être déclenchée, et un risque d'explosion est ainsi évité ou réduit. Les valeurs limites peuvent par exemple être définies dans les consignes d'exploitation des unités de production ou être stockées en mémoire dans l'unité de traitement 7 (voir figure 1) qui procède à la comparaison valeurs mesurées – valeurs limites.

15 Dans le cas d'une unité de production des gaz de l'air, les mesures continues de l'ensemble des hydrocarbures, du méthane et des hydrocarbures non méthane, permettent, en cas de dépassement de concentrations consignées en hydrocarbures non méthane, de procéder au déclenchement de procédures de mise en sécurité de l'unité de production. Par exemple, en fonction des niveaux des alarmes, il peut y avoir action sur le fonctionnement de l'épuration de l'air entrant, et/ou action sur le fonctionnement de la production et/ou arrêt de la production.

REVENDEICATIONS

- 5** 1. Procédé de détection d'hydrocarbures autres que le méthane dans un gaz comportant majoritairement ou essentiellement de l'oxygène, ainsi que du méthane et lesdits hydrocarbures autres que le méthane, ledit procédé comportant :
- une étape de détection de l'ensemble des hydrocarbures dans ledit gaz, fournissant une première valeur d'ensemble d'hydrocarbures,
 - 10** - une étape de combustion des hydrocarbures autres que le méthane,
 - une étape de détection du méthane dans ledit gaz, fournissant une deuxième valeur,
 - 15** - une étape de calcul de la quantité d'hydrocarbures autres que le méthane par différence entre la première valeur et la deuxième valeur.
2. Procédé selon la revendication 1, ledit gaz comportant au moins 99% ou 99,5% d'oxygène.
- 20** 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, ledit gaz comportant majoritairement ou essentiellement de l'oxygène, du méthane et des hydrocarbures autres que le méthane, lesdits hydrocarbures autres que le méthane étant présents, par rapport au méthane, dans une proportion de l'ordre de quelques pour cent.
- 25** 4. Procédé selon la revendication 3, lesdits hydrocarbures autres que le méthane étant présents, par rapport au méthane, dans une proportion inférieure à 6% ou à 5 % ou à 4% ou à 3%.
- 30** 5. Procédé selon la revendication 3 ou 4, ledit gaz comportant moins de 50 ppm de méthane.
- 35** 6. Procédé selon l'une des revendications 3 à 5, lesdits hydrocarbures autres que le méthane étant présents à une concentration de moins de 5 ppm dans l'oxygène.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, les hydrocarbures autres que le méthane étant brûlés par un catalyseur (6).

5 8. Procédé selon la revendication 7, la détection étant réalisée par un détecteur à ionisation de flamme (8).

9. Procédé selon la revendication 7 ou 8, de l'hydrogène étant mélangé au gaz à analyser, de sorte que le rapport hydrogène/oxygène soit compris entre 10% et 40 %.

10

10. Procédé selon l'une des revendications 7 à 9, dans lequel la température du catalyseur est telle que moins de 5% du méthane contenu dans le gaz est brûlé.

15

11. Procédé selon la revendication 10, la température du catalyseur étant comprise entre 160° C et 190° C.

20

12. Procédé de détection d'hydrocarbures autres que le méthane dans un bain (63) d'oxygène liquide d'un vaporisateur d'une unité de production de gaz de l'air, comportant :

- un prélèvement d'oxygène liquide dans ledit bain (63),
- une vaporisation dudit oxygène liquide, produisant un gaz vaporisé,

25

- un procédé de détection d'hydrocarbures autres que le méthane, dans ledit gaz vaporisé, selon l'une des revendications 1 à 11.

30

13. Procédé selon la revendication 12, le prélèvement étant réalisé à l'aide d'une tuyauterie d'une pompe (70) de remontée de liquide ou sur une prise (61) ascenseur.

35

14. Procédé selon l'une des revendications 12 ou 13, comportant en outre une étape de déclenchement d'une alarme lorsque la concentration ou le taux d'hydrocarbures autres que le méthane, dans ledit gaz vaporisé, dépasse une certaine valeur limite.

15. Dispositif de détection d'hydrocarbures autres que le méthane dans un gaz comportant majoritairement ou essentiellement de l'oxygène, ainsi que du méthane et lesdits hydrocarbures autres que le méthane, ledit dispositif comportant :

- 5** - des moyens (8) de détection de l'ensemble des hydrocarbures dans ledit gaz, fournissant une première valeur d'ensemble d'hydrocarbures,
- des moyens (6) de combustion des hydrocarbures autres que le méthane,
10 - des moyens (8) de détection du méthane, fournissant une deuxième valeur,
- des moyens (7) pour calculer la quantité d'hydrocarbures autres que le méthane, par différence entre la première valeur et la deuxième valeur.

- 15** 16. Dispositif selon la revendication 15, les moyens de combustion des hydrocarbures autres que le méthane comportant un catalyseur (6).

- 20** 17. Dispositif selon la revendication 15 ou 16, les moyens de détection de l'ensemble des hydrocarbures et les moyens de détection du méthane comportant un détecteur (8) à ionisation de flamme.

- 25** 18. Dispositif de détection d'hydrocarbures autres que le méthane dans un bain d'oxygène liquide d'un vaporisateur d'une unité de fabrication de gaz de l'air, comportant :

- des moyens (61,62,70) de prélèvement d'oxygène liquide dans ledit bain,
- des moyens (64,72) pour vaporiser ledit oxygène liquide, produisant un gaz vaporisé,
30 - un dispositif (10) de détection selon l'une des revendications 15 à 17.

- 35** 19. Dispositif de détection selon la revendication 18, comportant en outre des moyens pour déclencher une alarme lorsque la concentration ou le taux d'hydrocarbures autres que le méthane, dans ledit gaz vaporisé, dépasse une certaine valeur limite.

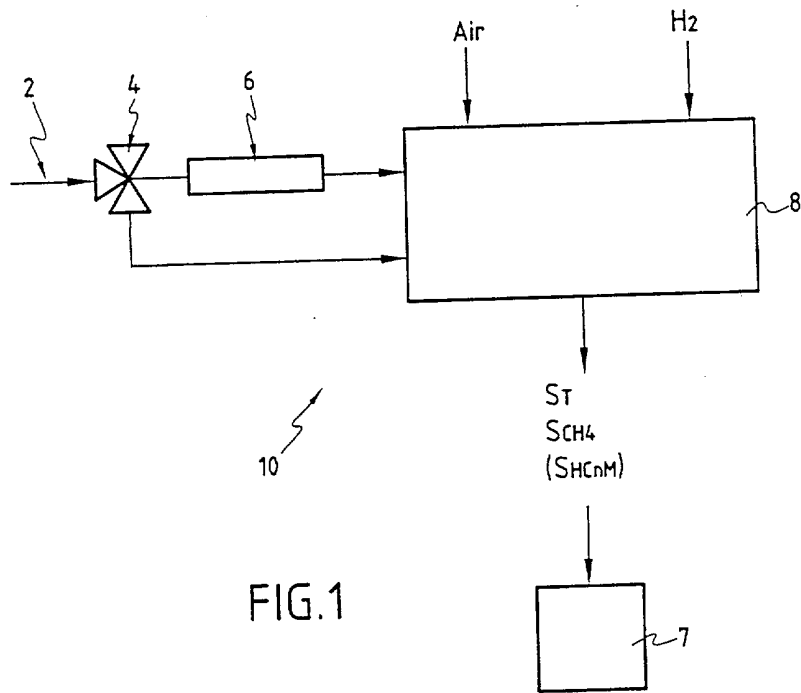


FIG.1

2/7

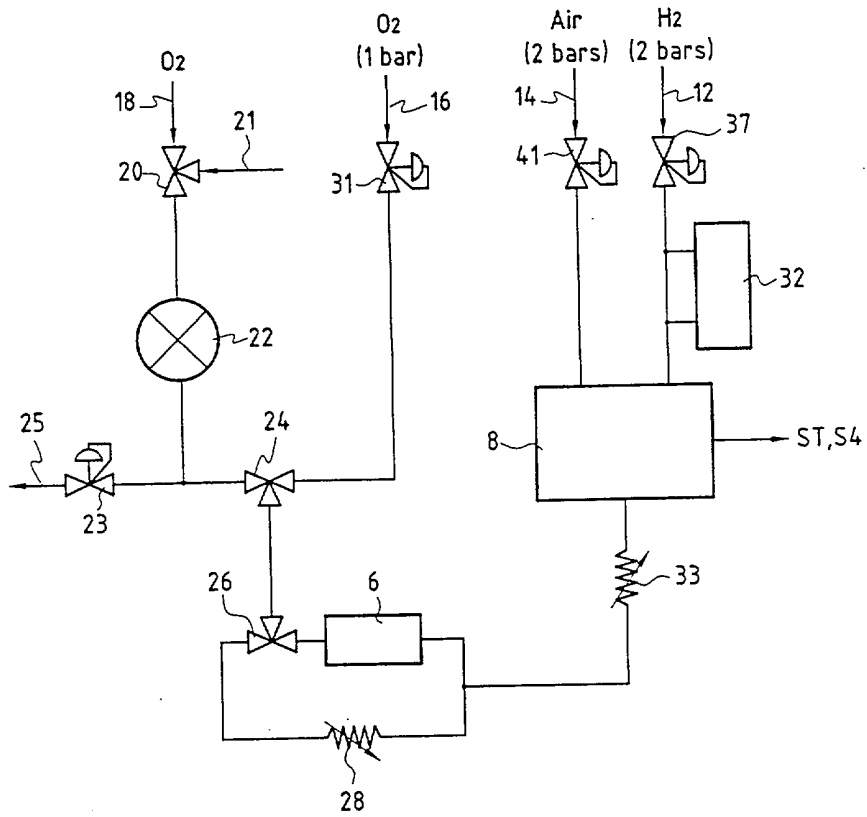


FIG. 2

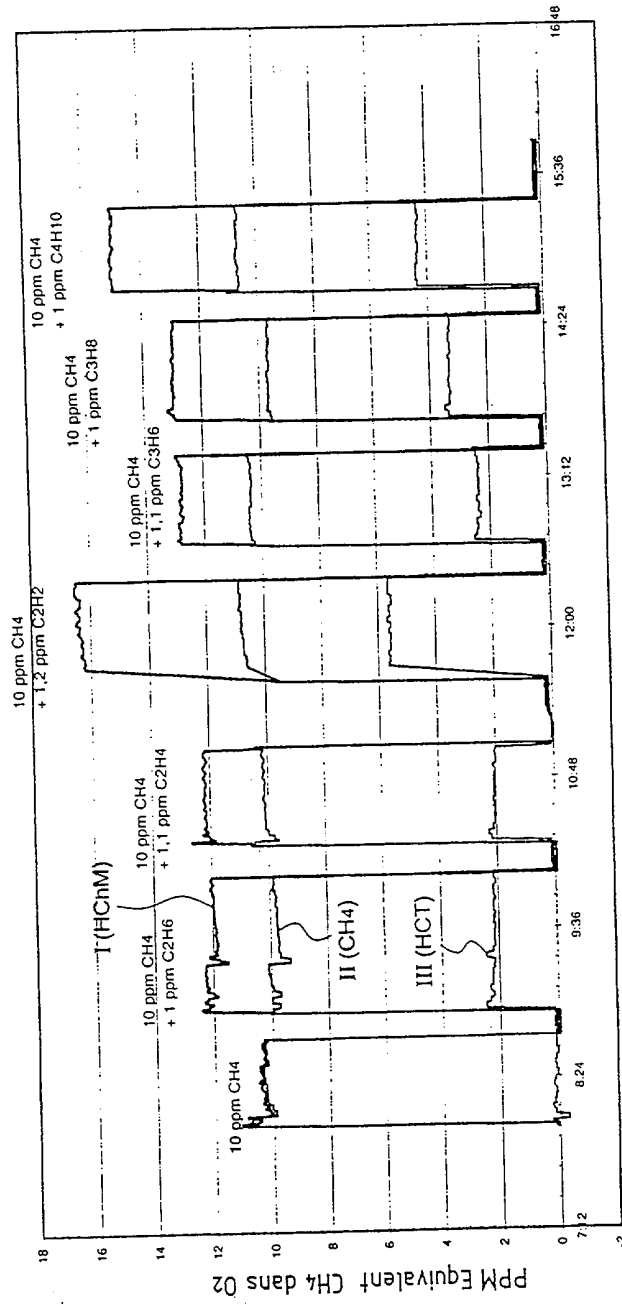


FIG.3

4/7

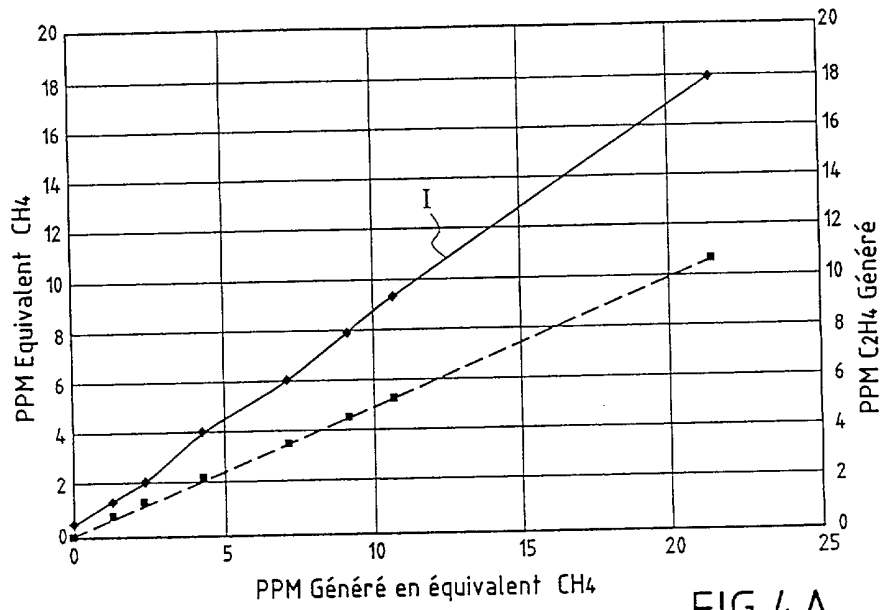


FIG.4A

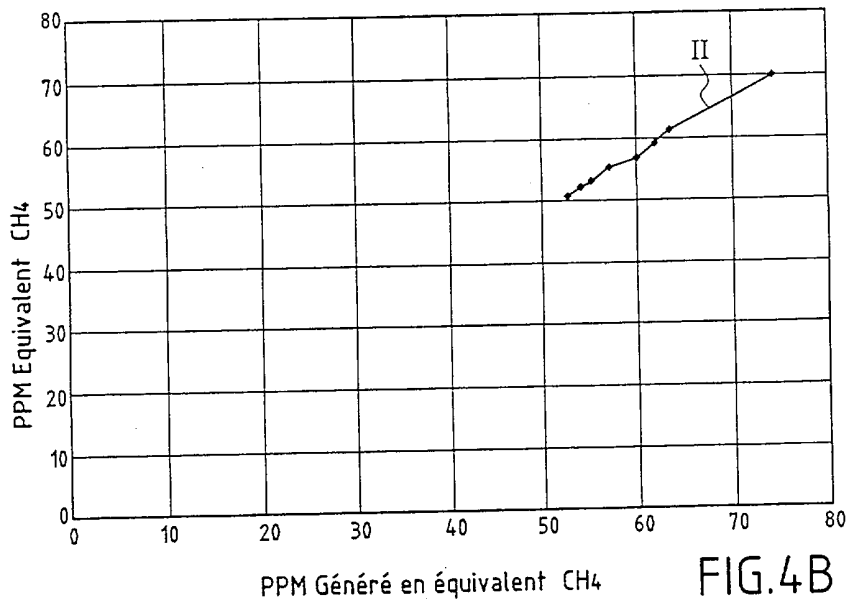


FIG.4B

5/7

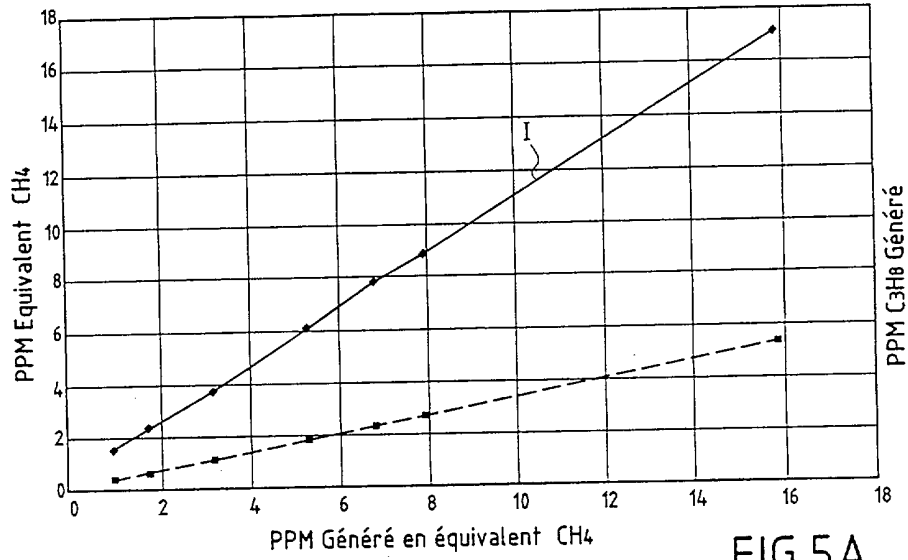


FIG.5A

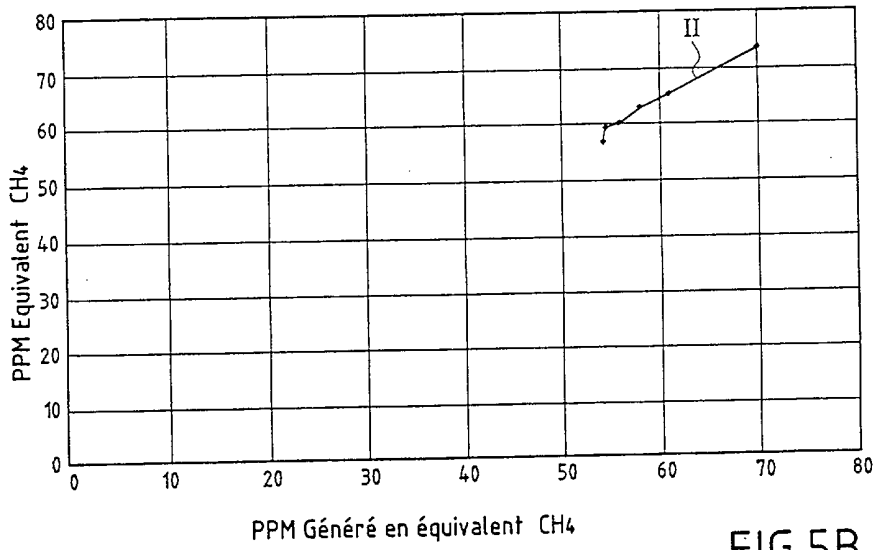


FIG.5B

6/7

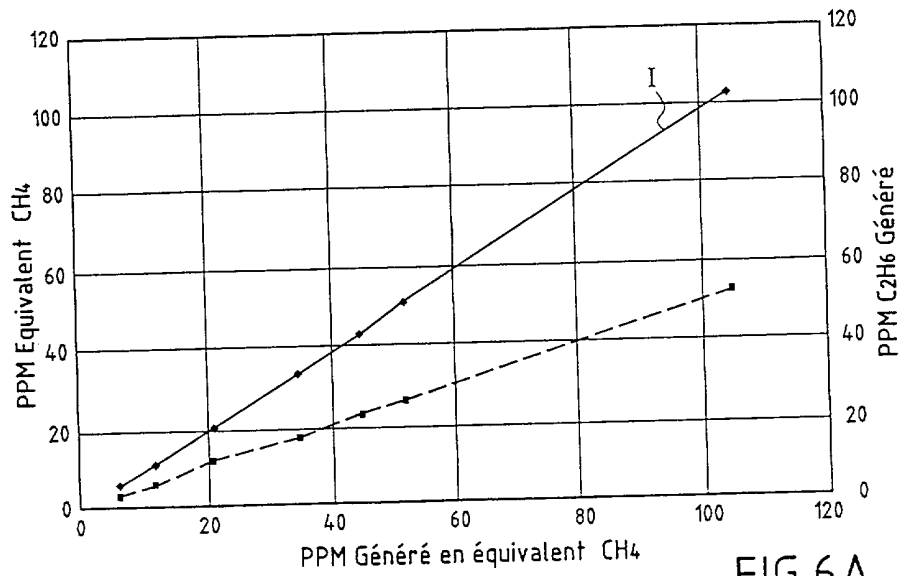


FIG.6A

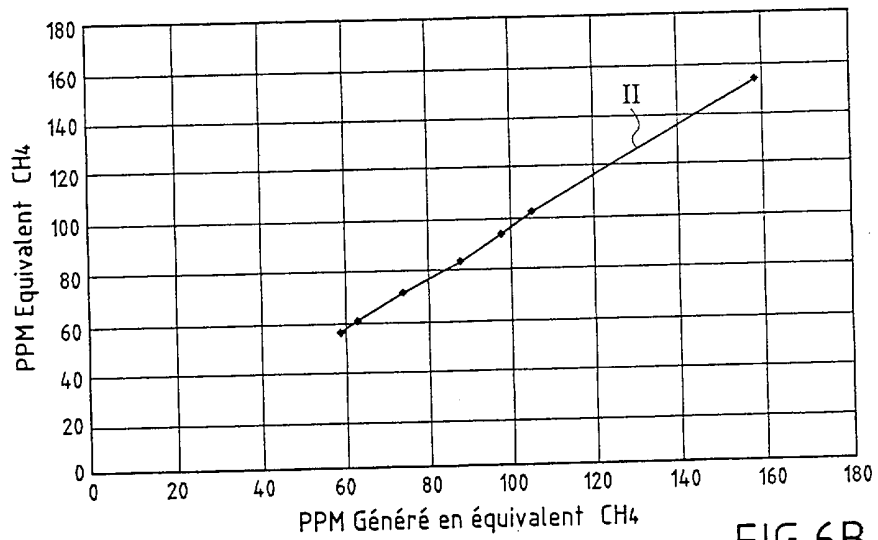
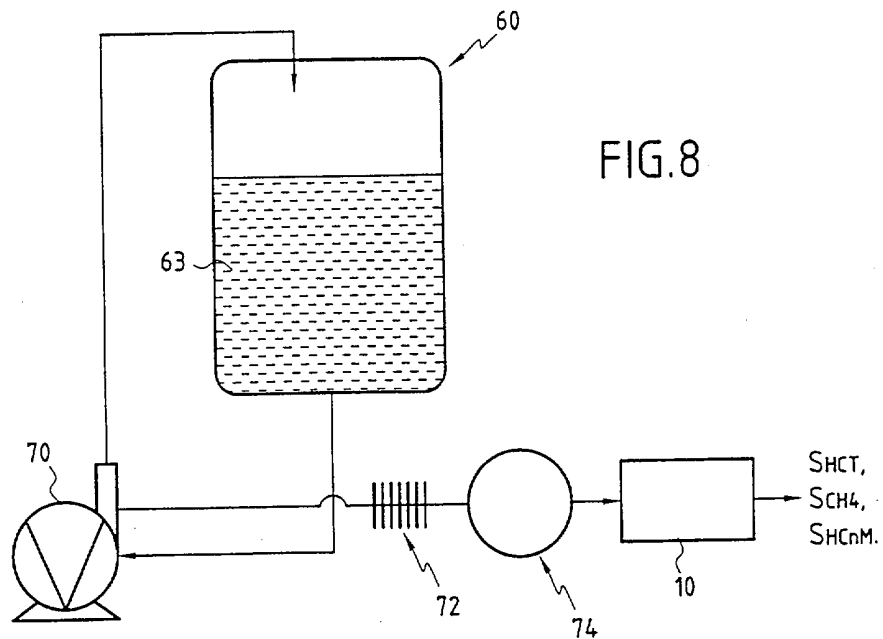
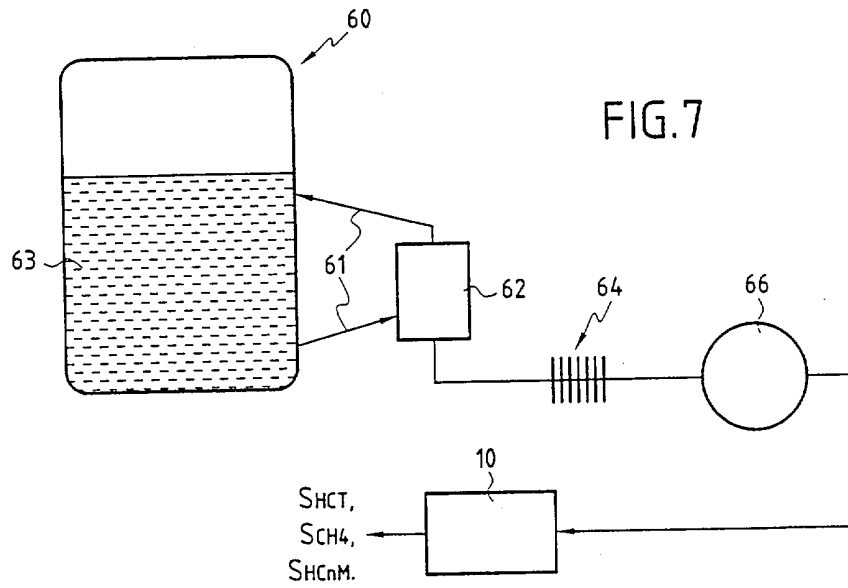


FIG.6B

7/7





**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 598958
FR 0101596

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	DE 198 49 105 C (ABB PATENT GMBH) 21 septembre 2000 (2000-09-21)	1, 7, 8, 15-17 9-11	G01N33/00
Y	* le document en entier *		
Y	US 3 762 878 A (VILLALOBOS R) 2 octobre 1973 (1973-10-02) * colonne 1 - colonne 6 *	9	
Y	US 4 042 332 A (SAITOH OSAMU ET AL) 16 août 1977 (1977-08-16) * le document en entier *	10, 11	
A	FR 2 237 193 A (BRITISH PETROLEUM CO) 7 février 1975 (1975-02-07) * page 2, ligne 15 - ligne 17 *	12, 18	
A	EP 0 848 250 A (NGK INSULATORS LTD) 17 juin 1998 (1998-06-17) * page 2 - page 5 *	14, 19	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 005, no. 064 (P-059), 30 avril 1981 (1981-04-30) & JP 56 016870 A (OSAKA GAS CO LTD), 18 février 1981 (1981-02-18) * abrégé *	1, 15	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 14, 31 décembre 1998 (1998-12-31) & JP 10 253594 A (FARM TEC:KK; TOYOTA MOTOR CORP; KOYO SEIKO CO LTD), 25 septembre 1998 (1998-09-25) * abrégé *	1, 15	G01N
---		-/--	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
8 novembre 2001		Joyce, D	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

1
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0101596 FA 598958**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 08-11-2001
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 19849105	C	21-09-2000	DE 19849105 C1	21-09-2000
			JP 2000146913 A	26-05-2000
US 3762878	A	02-10-1973	AU 445628 B	11-02-1974
			AU 3925372 A	30-08-1973
			CA 929596 A1	03-07-1973
			DE 2218776 A1	16-11-1972
			FR 2135966 A5	22-12-1972
			GB 1326520 A	15-08-1973
			JP 50002119 B	23-01-1975
			NL 7203960 A	23-10-1972
US 4042332	A	16-08-1977	AUCUN	
FR 2237193	A	07-02-1975	FR 2237193 A1	07-02-1975
EP 0848250	A	17-06-1998	JP 10170477 A	26-06-1998
			EP 0848250 A2	17-06-1998
			US 5948966 A	07-09-1999
JP 56016870	A	18-02-1981	JP 1605060 C	13-05-1991
			JP 2025148 B	31-05-1990
JP 10253594	A	25-09-1998	AUCUN	
JP 56004052	A	16-01-1981	JP 1415190 C	10-12-1987
			JP 62022425 B	18-05-1987