(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) **N° de publication :** **2 996 221**

(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **12 59280**

(51) Int Cl[8] : ***C 01 C 1/00*** *(2013.01), B 01 D 53/94*

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 01.10.12.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 04.04.14 Bulletin 14/14.

(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) :** *FAURECIA SYSTEMES D'ECHAPPEMENT Société par actions simplifiée* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** PIGEON ALICE et PANOZZO REGIS.

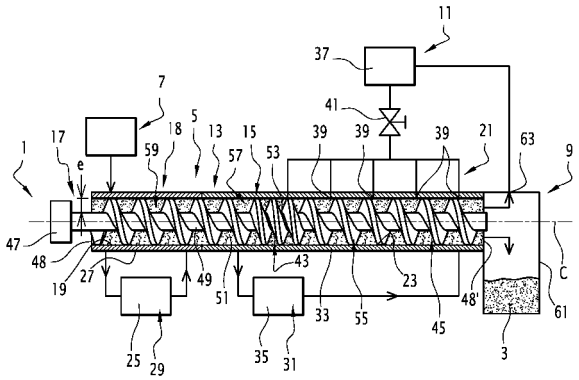
(73) **Titulaire(s) :** FAURECIA SYSTEMES D'ECHAPPEMENT Société par actions simplifiée.

(74) **Mandataire(s) :** CABINET LAVOIX.

(54) PROCEDE DE SATURATION EN AMMONIAC DE MATERIAUX SOLIDES, ET ENSEMBLE CORRESPONDANT.

(57) Le procédé comporte les étapes suivantes:

- placement du matériau solide (3) au contact d'une surface refroidie (23), le matériau solide (3) étant disposé contre la surface refroidie (23) en une couche mince d'épaisseur inférieure à 100 mm;
- injection d'un flux d'ammoniac gazeux au contact du matériau solide (3), pendant que le matériau solide (3) est au contact de la surface refroidie (23).



FR 2 996 221 - A1

Procédé de saturation en ammoniac de matériaux solides, et ensemble correspondant

L'invention concerne en général les procédés de saturation en ammoniac des matériaux solides tels que les sels métalliques.

Plus précisément, l'invention concerne selon un premier aspect un procédé de saturation en ammoniac d'un matériau solide susceptible d'absorber et de désorber l'ammoniac, le matériau étant constitué de particules solides.

WO 2010/118 853 décrit un procédé dans lequel on place le matériau solide dans un bain d'ammoniac liquide, ce bain étant agité et maintenu sous une pression de gaz comprise entre 4 et 10 bars. L'absorption d'ammoniac par le matériau solide est une réaction exothermique. Par ailleurs, il est connu que l'augmentation de la température du matériau de stockage contribue à limiter la réaction d'absorption de l'ammoniac par le matériau de stockage. Pour limiter ou empêcher l'augmentation de température, on alimente le bain avec un excès d'ammoniac liquide, qui s'évapore sous l'effet de la chaleur dégagée par la réaction d'absorption. L'ammoniac gazeux est évacué et recyclé. En variante, l'excès d'ammoniac liquide est remplacé par un autre réfrigérant connu.

Un tel procédé est efficace, mais il met en œuvre des équipements techniquement complexes. Sa capacité de production est limitée.

Dans ce contexte, l'invention vise à proposer un procédé de saturation qui mette en œuvre des équipements plus simples et qui permette de produire en continu et ainsi d'atteindre des capacités de production plus élevées.

A cette fin, l'invention porte sur un procédé de saturation en ammoniac d'un matériau susceptible d'absorber et de désorber l'ammoniac, le matériau solide étant constitué de particules solides, le procédé comprenant les étapes suivantes :

- placement du matériau solide au contact d'une surface refroidie, le matériau étant disposé contre la surface refroidie en une couche mince d'épaisseur inférieur à 100mm ;
- injection d'un flux d'ammoniac gazeux au contact du matériau solide, pendant que le matériau solide est au contact de la surface refroidie.

Le fait de placer une couche d'épaisseur limitée du matériau solide contre la surface refroidie permet d'assurer un refroidissement efficace de l'ensemble du matériau solide. Le froid se diffuse sans difficulté au sein de la couche du fait de sa faible épaisseur. Ainsi, l'ensemble du matériau est maintenu à une température adéquate pour l'absorption de l'ammoniac gazeux. De ce fait, il n'est pas nécessaire de refroidir le matériau solide par évaporation d'une quantité d'ammoniac liquide.

Ceci permet de simplifier considérablement le procédé. En effet, l'excès d'ammoniac gazeux résultant de l'évaporation doit être capté et recomprimé ou refroidi pour être transformé en ammoniac liquide, et recyclé. Ceci n'est pas nécessaire dans le procédé de l'invention.

Par ailleurs, le bain d'ammoniac liquide de WO 2010/118853 doit être maintenu sous une pression significative d'ammoniac gazeux, ce qui nécessite des équipements conçus pour résister à la pression et des moyens pour contrôler la pression de gaz à l'intérieur de ces équipements. Ceci est inutile dans le procédé de l'invention. On conçoit donc bien que le procédé de l'invention peut être mis en œuvre dans des équipements plus simples et moins coûteux.

De plus, dans le procédé de WO 2010/118853, il est nécessaire de prévoir après saturation une étape spécifique au cours de laquelle on casse la pression d'ammoniac gazeux et on sépare l'ammoniac résiduel du matériau solide. Dans l'invention, il n'est pas nécessaire de prévoir une telle étape spécifique, la faible quantité d'ammoniac gazeux restant après saturation s'échappant très facilement au moment où le matériau solide saturé est déchargé du procédé. Ceci permet d'accélérer le procédé et contribue à obtenir une capacité de production plus élevée.

Le matériau solide peut se présenter sous toutes sortes de formes. Il peut se présenter sous la forme de tablettes, de blocs, de boulets, de pastilles, de graviers, de granules, d'une poudre etc. Ces éléments peuvent avoir toutes sortes de tailles et de formes.

Le matériau de stockage d'ammoniac est par exemple un matériau du type décrit dans la demande de brevet WO 2008/077 652. Le matériau est par exemple choisi dans le groupe connu sous le nom de complexe d'amine métallique, et ayant la formule générale $M_a(NH_3)_nX_z$ où M est un ou plusieurs cations sélectionnés dans le groupe des métaux alcalins tels que Li, La, K ou Cs, des métaux alcalinoterreux tels que Mg, Ca ou Sr, et/ou des matériaux de transmission tels que V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, ou des combinaisons de ces métaux tels que NaAl, KAl, K_2Zn, CsCu, ou K_2Fe, X étant un ou plusieurs anions sélectionnés dans le groupe comprenant les fluorures, les chlorures, les bromures, les iodures, les nitrates, les thiocyanates, les sulfates, les molybdates, les ions phosphates, a étant le nombre de cations par molécule de sel, z étant le nombre d'anions par molécule de sel, n étant un nombre de coordination compris entre 2 et 12. Par exemple, le matériau de stockage d'ammoniac est du $MgCl_2$, ou du $SrCl_2$, ou encore du $CaCl_2$, ou un mélange de ces éléments.

On entend ici par absorption tous les phénomènes connus sous le nom d'adsorption, d'absorption, ou de complexation. Les réactions d'absorption de l'ammoniac

par le matériau de stockage se produisent à des températures modérées, ces températures étant spécifiques pour chaque matériau de stockage solide. Ces réactions sont réversibles, l'ammoniac désorbant du matériau solide à haute température.

On entend ici par surface refroidie, une surface qui est maintenue à une température adéquate pour la réaction d'absorption d'ammoniac par le matériau solide. La surface est maintenue dans une fourchette de température généralement par une action positive, typiquement par l'intermédiaire d'un dispositif de refroidissement. Ce dispositif de refroidissement refroidit la surface typiquement par circulation d'un fluide tel que de l'eau ou de l'air, ou tout autre fluide adapté.

La surface est maintenue à une température typiquement comprise entre -33°C et 40°C; par exemple comprise entre -15°C et 30°C, et de préférence comprise entre -10°C et 10°C.

La couche formée par le matériau solide est d'épaisseur inférieure à 100 mm, de préférence inférieure à 50 mm, et encore de préférence inférieure à 10mm. La taille des particules solides est choisie de manière à permettre une bonne répartition du matériau solide sur une telle épaisseur.

L'ammoniac gazeux est injecté de manière à pouvoir se diffuser dans toute la couche de matériaux solides. Le flux d'ammoniac est typiquement injecté à travers la surface refroidie. En variante, le flux d'ammoniac gazeux balaye la couche de matériaux solides par un côté opposé à la surface refroidie, et se diffuse dans la couche par ce côté.

Le matériau solide est maintenu contre la surface refroidie, avec injection d'ammoniac gazeux, pendant une durée suffisante pour réaliser une saturation quasi-totale du matériau solide en ammoniac. Typiquement, la saturation est considérée comme terminée quand le matériau solide contient une quantité d'ammoniac comprise entre 90% et 100% de la quantité maximum théorique que celui-ci est susceptible d'absorber. La quantité maximale est donc fonction de la masse de matériaux solides et du nombre d'atomes ammoniacs susceptibles d'être absorbé par chaque molécule du matériau solide. Dans le cas $SrCl_2$, huit molécules d'ammoniac peuvent être absorbées par chaque molécule $SrCl_2$.

En pratique, la saturation est atteinte après quelques minutes, par exemple après 5 min de balayage par un flux d'ammoniac gazeux, et généralement entre 1 et 2 min.

Le procédé de saturation peut également présenter une ou plusieurs des caractéristiques ci-dessous, considérées individuellement ou selon toutes les combinaisons techniquement possibles.

Selon un premier mode de réalisation de l'invention, le matériau solide se déplace le long de la surface refroidie. En d'autres termes, la surface refroidie est fixe, et le

matériau solide est entraîné de manière à se déplacer le long de la surface refroidie. Le matériau solide non saturé est déposé à une première extrémité de la surface refroidie. La longueur de la surface refroidie et la vitesse de déplacement sont choisies pour que le matériau solide soit saturé en ammoniac quant il atteint l'extrémité opposée de la surface refroidie.

Un tel fonctionnement est bien adapté à un procédé de saturation continu, et contribue à permettre l'obtention d'une capacité de production élevée.

Le matériau solide est entraîné par rapport à la surface refroidie par toute sorte de dispositif : une vis, des organes mobiles racleurs, ou tout autre type d'organe susceptible de déplacer un matériau constitué de particules solides. Le terme vis comprend, dans la présente invention, aussi bien une mono-vis, une bi-vis comprenant deux vis parallèles l'une à l'autre, ou tout ensemble comprenant plusieurs vis parallèles les unes aux autres. La ou les vis sont engagées dans une enceinte délimitant la surface refroidie. Dans le cas d'ensembles comprenant deux ou plusieurs vis parallèles les unes aux autres, ces vis sont entraînées autour de leurs axes respectifs de rotation suivant le même sens de rotation. Ceci permet d'obtenir un bon brassage du matériau solide, celui-ci circulant de manière circonférentielle à la périphérie des vis, autour de la surface refroidie, en plus du déplacement parallèlement à l'axe(s) de la ou des vis. Le temps de séjour est augmenté.

Alternativement, selon un second mode de réalisation de l'invention, le matériau solide se déplace avec la surface refroidie. En d'autres termes, la surface refroidie est mobile. Elle se déplace d'un point auquel le matériau solide non saturé est chargé sur la surface refroidie, jusqu'à un autre point auquel le matériau solide saturé est déchargé de la surface refroidie. Comme précédemment, l'écartement entre le point de chargement et le point de déchargement, et la vitesse de déplacement du matériau solide, sont prévus pour permettre une saturation complète du matériau solide en ammoniac. Comme précédemment, un tel mode de fonctionnement est bien adapté pour un procédé continu, et contribue à augmenter la capacité de production.

La surface refroidie mobile est par exemple la bande d'un convoyeur à bandes ou correspond à une pluralité de godets mobiles refroidis, ou encore à tout autre type de surface mobile.

Selon un autre aspect de l'invention, le matériau solide se déplace à l'intérieur d'une enceinte dans laquelle est injecté l'ammoniac gazeux, le matériau solide se déplaçant de manière continue par rapport à l'enceinte. Ainsi, le procédé est un procédé continu. On entend par là que le matériau solide non saturé est déposé continuellement à une entrée de l'enceinte, et que le matériau solide saturé est évacué continuellement à une sortie de l'enceinte. Un tel procédé permet d'obtenir des capacités de production plus

importantes que les procédés de traitement discontinus, dans lesquels le matériau solide est traité par lots (procédé connu sous le nom de batch).

Selon un autre aspect de l'invention, le procédé peut aussi inclure une étape de séchage du matériau solide par chauffage et une étape de refroidissement du matériau solide, précédant dans cet ordre l'injection d'un flux d'ammoniac gazeux au contact du matériau solide.

Ainsi, on intègre dans le même procédé des opérations qui, dans l'état de la technique, sont effectuées de manière entièrement séparées. On peut ainsi simplifier le procédé de production.

Dans ce cas, le matériau solide se déplace de manière continue de l'étape de chauffage à l'étape de refroidissement puis à l'étape d'injection d'un flux d'ammoniac gazeux au contact du matériau solide. L'intégration de ces différentes étapes dans un procédé continu contribue à augmenter la capacité de production.

Selon un autre aspect de l'invention, l'ammoniac gazeux est injecté à une pression comprise entre 1 et 3 bars absolus.

En d'autres termes, on travaille avec une pression d'ammoniac gazeux limitée. Il n'est pas nécessaire que les équipements dans lequel le procédé est mis en œuvre soient des équipements résistants à une forte pression de gaz. Les équipements sont donc plus simples et plus économiques. Par ailleurs, il n'est pas nécessaire de prévoir dans le procédé une étape de décompression à la suite de l'étape de saturation par l'ammoniac, de manière à ramener le matériau solide à une pression proche de la pression atmosphérique. Le matériau solide peut être directement extrait de l'équipement dans lequel la saturation en ammoniac est réalisée, sans décompression préalable. Ceci contribue à accélérer le procédé et à simplifier les équipements de mise en œuvre de ce procédé. Par ailleurs, l'ammoniac peut être facilement recyclé dans le procédé, puisque la pression d'utilisation est sensiblement constante dans tout le procédé.

Selon un second aspect, l'invention porte sur un ensemble de saturation en ammoniac d'un matériau solide susceptible d'absorber et de désorber l'ammoniac, le matériau solide étant constitué de particules solides, l'ensemble comportant :

- une surface refroidie ;

- un dispositif de placement du matériau solide au contact de la surface refroidie, le matériau solide étant disposé contre la surface refroidie en une couche d'épaisseur inférieure à 100 mm;

- un dispositif d'injection d'un flux d'ammoniac gazeux au contact du matériau solide, pendant que le matériau solide est au contact de la surface refroidie ;

- de préférence, un dispositif d'agitation du matériau solide au contact de la surface refroidie.

L'ensemble comporte en outre de préférence un dispositif de collecte du matériau solide saturé, et un dispositif de captage et d'évacuation de l'ammoniac gazeux résiduel restant après la fin de l'opération de saturation.

Cet ensemble est prévu pour mettre en œuvre le procédé qui a été décrit ci-dessus.

Le matériau solide est du type décrit plus haut.

Selon un aspect de l'invention, l'ensemble de saturation comprend un dispositif de chauffage du matériau solide, un dispositif d'alimentation du dispositif de chauffage en matériau solide, et un dispositif d'entraînement déplaçant le matériau solide depuis le dispositif de chauffage jusqu'à la surface refroidie.

Comme indiqué plus haut, le séchage du matériau solide et la saturation de ce matériau solide peuvent être réalisés dans le même ensemble, ce qui contribue à augmenter la capacité de production.

Selon un premier mode de réalisation de l'invention, l'ensemble comprend une enceinte délimitant intérieurement un volume tubulaire ayant un axe central, un second tronçon axial du volume tubulaire définissant la surface refroidie, l'enceinte comportant en outre une vis axiale assurant le transfert du matériau solide axialement d'amont en aval le long du second tronçon.

La vis est de préférence une mono-vis, ou une bi-vis à axes parallèles.

La vis s'étend selon l'axe central du volume tubulaire. Celui-ci présente typiquement une forme générale cylindrique.

La vis comporte un filet hélicoïdal s'enroulant autour de l'axe central, les spires de la vis délimitant entre elles une rainure hélicoïdale. Le bord libre du filet s'étend à proximité immédiate de la surface interne du volume tubulaire de telle sorte que, quand la vis est entraînée en rotation par rapport à cette surface, le matériau solide est entraîné axialement le long de la surface interne.

La rainure présente une profondeur correspondant sensiblement à l'épaisseur recherchée pour la couche de matériau solide. Ainsi, la vis permet de maintenir contre la surface refroidie une couche de matériau solide d'épaisseur appropriée.

En variante, le matériau solide pourrait être entraîné à travers le volume tubulaire par des lames racleuses, ou tout autre dispositif adapté.

Selon un aspect de l'invention, le volume tubulaire comprend un premier tronçon axial ayant une surface chauffée, le second tronçon comprenant une première zone axiale vers le premier tronçon et une seconde zone axiale a l'opposé du premier tronçon, le

dispositif d'injection injectant l'ammoniac dans la seconde zone axiale et pas dans la première zone axiale.

Ainsi, le dispositif de chauffage du matériau solide correspond au premier tronçon axial de l'enceinte, et le second tronçon axial définit la surface refroidie.

Une telle enceinte est particulièrement commode d'utilisation, puisqu'elle permet d'intégrer dans un même équipement à la fois le dispositif de chauffage et le dispositif de refroidissement. Elle est très compacte.

La surface chauffée du premier tronçon axial est chauffée par tous moyens adaptés. Elle est par exemple chauffée par circulation d'un fluide caloporteur dans une double enveloppe, par exemple de l'eau, ou un gaz ou tout autre type de fluide adapté. En variante, elle est chauffée électriquement.

La vis axiale assure le transfert du matériau solide axialement d'abord le long du premier tronçon, puis le long du second tronçon. Ainsi, en quittant le premier tronçon, dans lequel est réalisé le séchage, le matériau solide subit d'abord un refroidissement dans la première zone axiale, avant que démarre la saturation en ammoniac dans la seconde zone axiale. Ceci permet d'abaisser la température du matériau solide jusqu'à une température adaptée pour la réaction de saturation.

Dans tous les cas, la vis est agencée pour créer un bouchon de matériau solide en amont du second tronçon, afin de limiter les pertes d'ammoniac.

Ce bouchon est adapté pour limiter le passage de l'ammoniac injecté dans le second tronçon de s'écouler vers l'amont, par exemple vers la première zone axiale et vers le premier tronçon où est réalisé le chauffage. Ce bouchon de matériau solide correspond à une quantité de matériau solide comprimée de manière suffisante pour limiter le passage de l'ammoniac gazeux. Une telle compression est obtenue en raccourcissant localement le pas du filet de la vis. Ce bouchon existe même si l'enceinte ne comporte pas de premier tronçon chauffant, et comporte seulement un tronçon refroidissant .

Selon un deuxième mode de réalisation de l'invention, l'ensemble de saturation comprend une enceinte définissant intérieurement un tunnel dans lequel est injecté l'ammoniac gazeux, et un convoyeur ayant une surface mobile de transport du matériau solide à travers le tunnel, la surface mobile constituant la surface refroidie.

Comme indiqué précédemment, la surface mobile de transport peut être une bande d'un convoyeur à bande, ou des godets d'un convoyeur à godets etc.

Selon un aspect du second mode de réalisation, l'ensemble comprend de préférence un dispositif d'agitation du matériau solide, disposé à l'intérieur de l'enceinte.

Ce dispositif permet de faciliter l'absorption de l'ammoniac par le matériau solide.

Le dispositif d'agitation comprend par exemple un râteau pourvu de dents plongeant dans le matériau solide, un dispositif vibrateur, des formes ménagées sur la bande transporteuse, etc.

Comme dans le premier mode réalisation, l'ensemble peut comporter un dispositif de chauffage du matériau solide placé dans le tunnel ou placé en amont du tunnel relativement au sens de déplacement du matériau solide.

En variante, que ce soit pour le premier ou le second mode de réalisation de l'invention, le dispositif de chauffage de matériau solide peut ne pas être intégré dans l'enceinte où est réalisée la saturation du matériau solide. Le matériau solide, après chauffage, est transféré de manière continue vers l'enceinte où est réalisée la saturation. Alternativement, le chauffage est réalisé par batch, selon un procédé discontinu, ou en continu sur un autre équipement. Le matériau solide sec, après chauffage, est transféré dans un stockage tampon. Le matériau solide sec est ensuite alimenté de manière continue à partir du stockage tampon vers l'enceinte où est réalisée la saturation.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront de la description détaillée qui est donnée ci-dessous, à titre indicatif et nullement limitatif, en référence aux figures annexées parmi lesquelles :

- la figure 1 est une représentation schématique simplifiée d'un ensemble de saturation en ammoniac d'un matériau solide conforme à un premier mode de réalisation de l'invention, comportant un dispositif de chauffage et un dispositif de refroidissement;
- la figure 2 est une représentation schématique simplifiée d'un ensemble de saturation en ammoniac d'un matériau solide conforme à un second mode de réalisation de l'invention ; et
- la figure 3 est une vue en élévation, schématique, de l'ensemble de la figure 2.

L'ensemble 1 représenté sur la figure 1 est destiné à saturer en ammoniac un matériau solide susceptible d'absorber et de désorber l'ammoniac. Le matériau solide 3 se présente sous la forme de particules solides de petites tailles, par exemple de diamètre externe maximum inférieur à 1 mm. L'ensemble 1 comprend :

- une extrudeuse 5 ;
- un dispositif 7 d'alimentation de l'extrudeuse en matériau solide non saturé en ammoniac ou faiblement saturé en ammoniac ;
- un dispositif 9 pour collecter le matériau solide saturé en ammoniac sortant de l'extrudeuse ;
- un dispositif 11 d'injection d'un flux d'ammoniac gazeux dans l'extrudeuse.

L'extrudeuse 5 comporte une enceinte 13 délimitant intérieurement un volume interne tubulaire 15, cylindrique, et une vis tournante 17. Le volume tubulaire 15 présente un axe central C. La vis 17 s'étend selon l'axe central.

Le volume interne 13 comprend un premier tronçon axial 18 délimité par une surface chauffée 19, et un second tronçon axial 21 délimité par une surface refroidie 23.

Par ailleurs, l'ensemble comporte un dispositif 25 de chauffage de la surface 19. Le dispositif de chauffage 25 comprend typiquement une double enveloppe 27 ménagée dans le tronçon 18 de l'enceinte, et des moyens 29 pour faire circuler un premier fluide caloporteur dans la double enveloppe 27. Le fluide circulant dans la double enveloppe 27 est en contact thermique avec la surface 19.

L'ensemble 1 comporte encore un dispositif de refroidissement 31 de la surface refroidie 23. Le dispositif de refroidissement 31 comprend une double enveloppe 33 logé dans le second tronçon axial 21, et des moyens 35 pour faire circuler un second fluide caloporteur dans la double enveloppe 33. Le fluide caloporteur circulant dans la double enveloppe 33 est en contact thermique avec la surface refroidie 23.

Le dispositif 11 d'injection d'un flux ammoniac gazeux comporte une réserve d'ammoniac gazeux 37, une pluralité de points d'injection 39 débouchant dans le volume interne 15 de l'enceinte, un organe doseur 41, et un ensemble de tuyauteries raccordant une sortie de la réserve 37 à l'organe doseur et raccordant l'organe doseur aux points d'injection 39. L'organe doseur 41 est par exemple un ensemble de vannes proportionnelles, chaque vanne étant placée immédiatement en amont d'un point d'injection 39. Chaque vanne est ainsi dédiée à un point d'injection 39. En variante, l'organe doseur 41 est une vanne proportionnelle unique, desservant tous les points d'injection 39. En variante, l'organe doseur 41 est une pompe doseuse. La réserve 37 est par exemple un réservoir. Les points d'injection 39 sont répartis sur la surface refroidie 23.

Plus précisément, le second tronçon axial 21 comprend une première zone axiale 43 située vers le premier tronçon 18, et une seconde zone axiale 45 à l'opposé du premier tronçon 18. La première zone axiale 43 jouxte le premier tronçon axial 18. Ensemble, le premier tronçon axial et les première et seconde zones axiales, couvrent la totalité de la longueur axiale de l'enceinte. Les points d'injection 39 sont répartis seulement sur la seconde zone axiale 45. Ils sont répartis de manière sensiblement uniforme, circonférentiellement autour de l'axe C, et axialement le long de la seconde zone axiale 45. Ils se terminent par des orifices situés au niveau de la surface refroidie 23.

Aucun point d'injection ne débouche dans la première zone axiale 43.

Le volume interne 15 s'étend axialement depuis une extrémité amont 48 jusqu'à une extrémité aval 48'. Les extrémités amont et aval 48 et 48' sont ouvertes. Le premier

tronçon 18 débouche à l'extérieur de l'enceinte 13 par l'extrémité amont 48 et le second tronçon 21 par l'extrémité aval 48'.

La vis 17 est engagée dans le volume interne 15 et s'étend axialement sur toute la longueur de celui-ci. L'ensemble comporte par ailleurs un moteur 47 accouplé à la vis 17, et entraînant sélectivement cette vis 17 en rotation autour de l'axe C.

La vis 17 dans l'exemple représenté est une mono-vis, comportant une âme 49 sensiblement cylindrique et un filet 51. Le filet peut présenter toutes sortes de profils, être continu ou discontinu. Le terme filet correspond par exemple à un ensemble de filets avec des profils variés. La forme des filets peut varier le long de l'axe C. L'âme 49 s'étend selon l'axe C. Sa surface périphérique externe 53 présente radialement un écartement e (figure 1) par rapport à la surface refroidie 23. Cet écartement e définit l'épaisseur de la couche de matériau solide disposé contre la surface refroidie 23. La surface externe 53 présente sensiblement le même écartement e vis-à-vis de la surface chauffée 19. Le filet 51 est porté par la surface 53. Il s'enroule hélicoïdalement autour de l'axe C.

Le filet 51 forme une pluralité de spires autour de l'axe C. Dans l'exemple représenté, il forme des premier, second et troisième groupes de spires 55, 57, 59. Les spires 55 sont situées sur la partie de la vis engagée dans la seconde zone axiale 45. Les spires 59 sont situées sur la partie de la vis engagée dans le premier tronçon axial 18, et dans la première zone axiale 43. Les spires 57 sont situées à la limite entre la première zone axiale 43 et la seconde zone axiale 45. Les spires du premier groupe sont séparées les unes des autres par un premier pas P1. Les spires du seconde groupe sont séparées les unes des autres par un seconde pas P2. Les spires du troisième groupe sont séparées les unes des autres par un troisième pas P3. On entend ici par pas la distance axiale séparant deux spires. Le pas P2 est très inférieur aux pas P1 et P3. Ainsi, on créé au niveau du second groupe de spires 57 un bouchon en matériau solide. En effet, du fait que le pas est réduit, le matériau solide est plus tassé entre les spires 57 qu'entre les spires 55 ou entre les spires 59. Ainsi, il ne laisse pratiquement pas passer l'ammoniac gazeux de telle sorte que l'ammoniac gazeux injecté par les points d'injection 39 ne s'écoule pratiquement pas depuis la seconde zone axiale vers la première zone axiale.

Dans l'exemple représenté, le dispositif de collecte du matériau solide saturé comporte un conteneur 61 disposé à une extrémité de l'enceinte 13. Le réservoir 61 est placé immédiatement à côté de la seconde zone axiale. Le volume interne 15 débouche par son extrémité axiale 48' à l'intérieur du conteneur 61. Le conteneur 61 présente en partie supérieure un orifice 63 prévu pour l'échappement de l'ammoniac gazeux non absorbé par le matériau solide. Cet orifice est raccordé par un conduit à la réserve d'ammoniac gazeux 37, ou à tout autre système de captage et de traitement des effluents

gazeux. Le matériau solide saturé en ammoniac propulsé hors du volume interne 15 par la vis 17 tombe au fond du conteneur 61.

L'ensemble peut comporter un organe permettant de reprendre la matériau solide 3 au fond du conteneur 61, de manière continue, sans avoir à démonter le conteneur 61. Cet organe n'est pas représenté ici.

L'ensemble peut comporter un organe permettant de mettre en forme le solide saturé en ammoniac, de manière continue ; par exemple au travers d'une filière. Cet organe n'est pas représenté ici.

Le dispositif 7 d'alimentation de l'extrudeuse en matériau solide non saturé est agencé pour déposer le matériau solide dans le volume interne 15 de l'enceinte, à proximité de l'extrémité amont 48.

Le fonctionnement de l'ensemble va maintenant être détaillé.

En fonctionnement, la vis 17 est entraînée en rotation autour de l'axe C par le moteur 47. Le dispositif de chauffage 25 maintien le premier fluide caloporteur en circulation à travers la double enveloppe 27, de manière à réchauffer la surface chauffée 19. Parallèlement, le dispositif de refroidissement 31 maintient le second fluide caloporteur en circulation à travers la double enveloppe 33, de manière à refroidir la surface refroidie 23. Le dispositif d'injection d'ammoniac injecte l'ammoniac gazeux à travers les points d'injection 39, dans la seconde zone axiale 45. Le matériau solide non saturé en ammoniac est introduit dans le premier tronçon 18 de l'enceinte, à l'extrémité amont 48 du volume interne. Le filet 51 de la vis fait progresser le matériau solide axialement. Le matériau solide est plaqué contre la surface chauffée 19 par la vis, l'épaisseur de la couche de matériau solide correspondant à l'écartement radial entre la surface externe 53 et la surface chauffée 19. Du fait du chauffage, le matériau solide est séché, toute l'eau résiduelle se trouvant dans le matériau solide étant vaporisée et évacuée. Quand le matériau solide atteint le premier tronçon axial 43, il quitte la surface chauffée et vient au contact de la surface refroidie 23. Il se refroidit progressivement d'une température de 100-300 °C à une température de 40°C maxi. Il atteint ensuite la seconde zone axiale 45. Dans cette seconde zone axiale il est toujours plaqué contre la surface refroidie 23. Le matériau solide absorbe alors l'ammoniac gazeux injecté à travers les points d'injection 39. Le matériau solide tend à s'échauffer du fait de la chaleur dégagée par la réaction d'absorption mais est refroidi du fait du contact avec la surface refroidie 23. Le matériau solide est entraîné par la vis 17 jusqu'à l'extrémité aval 48' du volume interne débouchant dans le conteneur 61, éventuellement en passant au travers d'une filière. Il tombe dans ce conteneur 61 tandis que l'ammoniac gazeux non absorbé par le matériau solide s'échappe par l'orifice 63.

Un seconde mode de réalisation de l'invention va maintenant être décrit, en référence aux figures 2 et 3.

Seuls les points par lesquels le second mode de réalisation diffère du premier seront détaillés ci-dessous. Les éléments identiques ou assurant la même fonction dans les deux modes de réalisation seront désignés par les mêmes références.

Dans l'exemple représenté sur les figures 2 et 3, l'ensemble ne comporte pas de dispositif de chauffage du matériau solide.

L'ensemble 1 ne comporte pas non plus une extrudeuse 5. Celle-ci est remplacée par un convoyeur à bande 65 prévu pour déplacer le matériau solide 3 le long d'un tunnel 67 dans lequel est réalisé l'injection d'ammoniac gazeux.

Le convoyeur 65 comporte une bande 69 enroulée autour de deux rouleaux amont et aval 71 et 73. La bande 69 présente un brin de transport du matériau solide 75 situé au-dessus des rouleaux 71 et 73, et un brin de retour 75 situé en dessous des rouleaux. L'un au moins des rouleaux 71 et 73 est motorisé, et entraîne le brin de transport 75 suivant une direction longitudinale matérialisée par la flèche F de la figure 2. Le dispositif de refroidissement 31 est prévu pour refroidir la bande 69.

L'ensemble comporte encore une feuille d'aluminium 79 pliée en U (figure 3). La feuille 79 forme ainsi un canal ouvert vers le haut, et prévu pour la réception du matériau solide. La feuille 79 repose sur le brin de transport 75 par l'intermédiaire d'un fond 81. Elle comporte également deux flancs 83, sensiblement verticaux et longitudinaux, se dressant à partir du fond 81. La feuille 79 définie intérieurement un canal 85, d'orientation longitudinale, dans lequel est déposé le matériau solide 3.

Le tunnel 67 est placé au dessus du brin de transport 75, et s'étend longitudinalement depuis une entrée 87 jusqu'à une sortie 89. L'entrée 87 et la sortie 89 ont la même forme en U (figure 3). Elles comportent chacune une zone principale 91 située au ras du brin de transport 75, prolongée verticalement par deux fentes verticales 93. La zone principale 91 laisse passer le matériau solide déposé sur le fond 81 de la feuille d'aluminium, et les fentes verticales 93 laissent passer les deux flancs 83 de la feuille d'aluminium 79.

Comme visible sur la figure 2, le dispositif 11 d'injection d'ammoniac comporte plusieurs points d'injection 39 situés sur le toit du tunnel 67. Par ailleurs, comme visible sur la figure 3, le tunnel 67 est équipé d'un ou plusieurs râteaux 95 en vue de mélanger le matériau solide. Chaque râteau 95 comporte plusieurs tiges rigides verticales 97, dont les extrémités libres plongent verticalement dans le matériau solide 3. Les dents 97 sont rigidement fixées à la structure du tunnel.

L'ensemble 1 comporte encore un convoyeur d'évacuation 99 du matériau solide saturé. Ce convoyeur n'est pas refroidi. Il est placé longitudinalement dans le prolongement du convoyeur 65, en aval de celui-ci si l'on considère le sens de déplacement du matériau solide.

Le fonctionnement l'ensemble 1 va maintenant être détaillé.

En fonctionnement, la bande 69 est entraînée en rotation autour des rouleaux 71 et 73 de manière à ce que le brin de transport 75 soit entraîné suivant la direction longitudinale F (de la gauche vers la droite sur la figure 2). La bande 101 du convoyeur 99 est entraînée dans le même sens. La feuille d'aluminium en U 79 repose sur les bandes 69 et 101 et est entraînée longitudinalement par ces bandes. La bande 69 est maintenue, par le dispositif de refroidissement 25, à une température sensiblement constante, comprise entre -33°C et 40°C, par exemple comprise entre -15°C et 30°C, et de préférence comprise entre -10°C et 10°C. Le dispositif 7 de chargement du matériau solide non saturé dépose sur le fond 81 de la feuille d'aluminium une couche de matériau solide non saturé. Il dépose le matériau solide en amont du tunnel 67, dans une zone du brin de transport 75 située à proximité du rouleau amont 71. Le dispositif 7 est agencé pour répartir le matériau solide sur le fond 81 en une couche d'épaisseur inférieure à 20 mm, sensiblement constante.

Le dispositif d'injection d'ammoniac 11 injecte l'ammoniac à l'intérieur du tunnel 67. Le matériau solide est entraîné par la bande 69 longitudinalement et pénètre dans le tunnel 67 par l'entrée 87. A l'intérieur du tunnel 67, l'ammoniac gazeux est au contact du matériau solide de telle sorte que ce matériau solide va absorber l'ammoniac gazeux. Du fait qu'il est placé au contact du fond 81 de la feuille d'aluminium, reposant elle-même sur la surface de la bande refroidie, le matériau solide n'est pas excessivement échauffé par la chaleur dégagée par la réaction d'absorption de l'ammoniac et reste à une température modérée. Le matériau solide, après absorption de l'ammoniac, sort du tunnel 67 par la sortie 89 et est entraîné par le convoyeur 99.

Le peigne 95 disposé à l'intérieur du tunnel 67 permet de brasser le matériau solide et facilite l'absorption d'ammoniac.

REVENDICATIONS

1.- Procédé de saturation en ammoniac d'un matériau solide (3) susceptible d'absorber et de désorber l'ammoniac, le matériau solide (3) étant constitué de particules solides, le procédé comportant les étapes suivantes :

- placement du matériau solide (3) au contact d'une surface refroidie (23, 75), le matériau solide (3) étant disposé contre la surface refroidie (23, 75) en une couche mince d'épaisseur inférieure à 100 mm;

- injection d'un flux d'ammoniac gazeux au contact du matériau solide (3), pendant que le matériau solide (3) est au contact de la surface refroidie (23, 75).

2.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le matériau solide (3) se déplace le long de la surface refroidie (23).

3.- .Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le matériau solide (3) se déplace avec la surface refroidie (23).

4.- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le matériau solide (3) se déplace à l'intérieur d'une enceinte (13, 67) dans laquelle est injecté l'ammoniac gazeux, le matériau solide (3) se déplaçant de manière continue par rapport à l'enceinte (13, 67).

5.- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'ammoniac gazeux est injecté à une pression comprise entre 1 et 3 bars absolus.

6.- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de séchage du matériau solide (3) par chauffage et une étape de refroidissement du matériau solide (3), précédant dans cet ordre l'injection d'un flux d'ammoniac gazeux au contact du matériau solide (3).

7.- Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le matériau solide (3) se déplace de manière continue de l'étape de chauffage à l'étape de refroidissement puis à l'étape d'injection d'un flux d'ammoniac gazeux au contact du matériau solide (3).

8.- Ensemble de saturation en ammoniac d'un matériau solide (3) susceptible d'absorber et de désorber l'ammoniac, le matériau solide (3) étant constitué de particules solides, l'ensemble comportant :

- une surface refroidie (23, 75) ;

- un dispositif (7, 17) de placement du matériau solide (3) au contact de la surface refroidie (23, 75), le matériau étant disposé contre la surface refroidie (23, 75) en une couche d'épaisseur mince inférieure à 100 mm ;

- un dispositif (11) d'injection d'un flux d'ammoniac gazeux au contact du matériau solide (3) pendant que le matériau solide (3) est au contact de la surface refroidie (23, 75).

9. - Ensemble selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'il comprend un dispositif (19) de chauffage du matériau solide (3), un dispositif d'alimentation (7) du dispositif de chauffage (19) en matériau solide (3) et un dispositif d'entraînement (17) déplaçant le matériau solide (3) depuis le dispositif de chauffage (19) jusqu'à la surface refroidie (23).

10.- Ensemble selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce qu'il comprend une enceinte (13) délimitant intérieurement un volume tubulaire (15) ayant un axe central (6), un second tronçon axial (21) du volume tubulaire (15) définissant la surface refroidie (23), l'enceinte (13) comportant en outre une vis axiale (17) assurant le transfert du matériau solide (3) axialement d'amont en aval le long du second tronçon (21).

11.- Ensemble selon la revendication 10, caractérisé en ce que la vis (17) est une mono-vis, ou une bi-vis à axes parallèles.

12.- Ensemble selon la revendication 10 ou 11, caractérisé en ce que le volume tubulaire (15) comprend un premier tronçon axial (18) ayant une surface chauffée (19), le second tronçon (21) comprenant une première zone axiale (43) vers le premier tronçon (18) et une seconde zone axiale (45) à l'opposé du premier tronçon (18), le dispositif d'injection (11) injectant l'ammoniac dans la seconde zone axiale (45) et pas dans la première zone axiale (43).

13.- Ensemble selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisé en ce que la vis (17) est agencée pour créer un bouchon de matériau solide en amont du second tronçon (21), afin de limiter les pertes d'ammoniac.

14.- Ensemble selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce qu'il comprend une enceinte (67) définissant intérieurement un tunnel dans lequel est injecté l'ammoniac gazeux, et un convoyeur (65) ayant une surface mobile de transport du matériau solide (3) à travers le tunnel (67), la surface mobile constituant la surface refroidie.

15.- Ensemble selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'il comprend un dispositif (95) d'agitation du matériau solide, disposé à l'intérieur de l'enceinte (67).

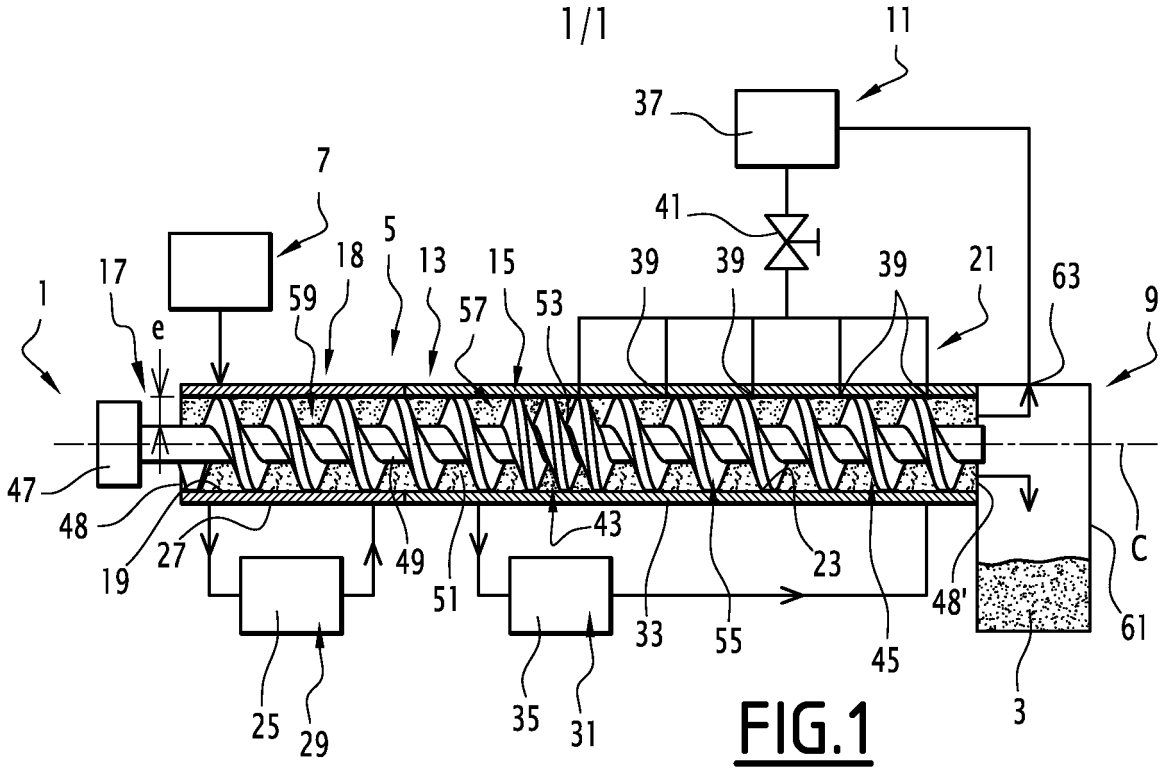


FIG.1

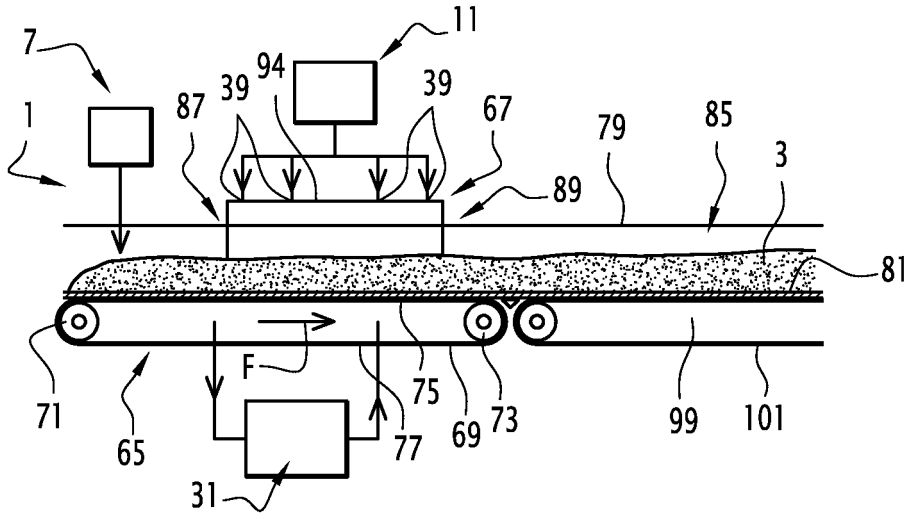


FIG.2

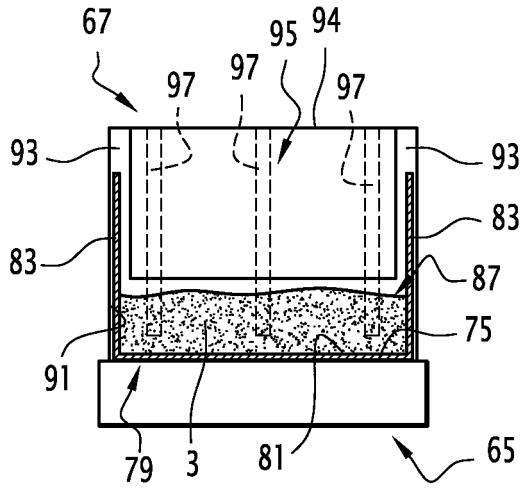


FIG.3

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement national

FA 772160
FR 1259280

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	WO 2006/130113 A1 (CYCLECT ELECTRICAL ENGINEERING [SG]; YANAGI HIDEHARU [SG]) 7 décembre 2006 (2006-12-07)	1,8	C01C1/00 B01D53/94
A	* pages 2-5,9,10; figures 3-4b; tableau 2 *	2-7,9-14	

A	US 2010/266475 A1 (JOHANSEN JOHNNY [DK] ET AL) 21 octobre 2010 (2010-10-21)	1-14	

A	WO 2010/025947 A1 (AMMINEX AS [DK]; SVAGIN JAKOB [DK]; QUAADE ULRICH [DK]; BRADLEY RYAN [) 11 mars 2010 (2010-03-11)	1-14	

A	WO 2012/056131 A1 (PEUGEOT CITROEN AUTOMOBILES SA [FR]; BARRE PAIN MIREILLE [FR]; BRENUGA) 3 mai 2012 (2012-05-03)	1-14	

			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C01C B65G

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
26 juillet 2013	Gumann, Sina

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

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1259280 FA 772160

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 26-07-2013
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
WO 2006130113 A1	07-12-2006	AUCUN	
US 2010266475 A1	21-10-2010	AUCUN	
WO 2010025947 A1	11-03-2010	EP 2342001 A1	13-07-2011
		US 2011236294 A1	29-09-2011
		WO 2010025947 A1	11-03-2010
WO 2012056131 A1	03-05-2012	FR 2966817 A1	04-05-2012
		WO 2012056131 A1	03-05-2012

EPO FORM P0465