

(19)



(11)

EP 2 532 941 B2

(12)

NOUVEAU FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

Après la procédure d'opposition

(45) Date de publication et mention de la décision concernant l'opposition:
28.02.2018 Bulletin 2018/09

(51) Int Cl.:
F17C 5/00 (2006.01)

(45) Mention de la délivrance du brevet:
02.07.2014 Bulletin 2014/27

(21) Numéro de dépôt: **12166496.5**

(22) Date de dépôt: **03.05.2012**

(54) **Procédé de conditionnement de mélanges NO/N2 avec étapes de purge et rinçage gazeux préalable**

Verfahren zur Aufbereitung von Stickstoffmonoxid-/Stickstoffdioxid (NO/N2)-Mischungen mit Belüftungsetappen und vorausgehender Gasspülung

Method for packaging NO/N2 mixtures with draining stages and prior rinsing with gas

(84) Etats contractants désignés:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

(30) Priorité: **09.06.2011 FR 1155038**

(43) Date de publication de la demande:
12.12.2012 Bulletin 2012/50

(73) Titulaires:
• **L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE**
75007 Paris (FR)
• **Air Liquide Santé (International)**
75007 Paris (FR)
• **Air Liquide Santé France**
75007 Paris (FR)
Etats contractants désignés:
FR

(72) Inventeurs:
• **de Villemeur, Pierre**
78430 Louveciennes (FR)
• **Samirant, Joël**
93110 Rosny sous Bois (FR)
• **Zerbinatti, Celso**
78530 Buc (FR)

(74) Mandataire: **Pittis, Olivier**
L'Air Liquide, S.A.
Direction de la Propriété Intellectuelle
75, Quai d'Orsay
75321 Paris Cedex 07 (FR)

(56) Documents cités:
FR-A1- 2 914 393 US-A- 5 485 827
US-A- 6 152 192 US-A1- 2003 012 709
US-A1- 2003 070 724 US-A1- 2010 330 207

• **BRANSON R.D. ET AL: 'Inhaled nitric oxide: delivery systems and monitoring' RESPIRATORY CARE vol. 44, no. 3, Mars 1999, pages 281 - 307**

EP 2 532 941 B2

Description

[0001] L'invention concerne un procédé de conditionnement d'un mélange gazeux NO/N₂ dans un récipient, en particulier une ou plusieurs bouteilles de gaz, comprenant plusieurs étapes de purge et de rinçage gazeux successives.

[0002] Les mélanges gazeux NO/N₂ sont couramment utilisés pour traiter les vasoconstrictions pulmonaires chez l'adulte ou l'enfant, en particulier chez les nouveaux nés souffrant d'hypertension pulmonaire primitive ou chez les patients subissant une opération de chirurgie cardiaque.

[0003] Ces mélanges NO/N₂ sont classiquement conditionnés dans des bouteilles de gaz en acier. Typiquement, ces bouteilles contiennent de 100 à 1000 ppm en volume de NO et de l'azote (N₂) pour le reste. Ces bouteilles ont habituellement une contenance en eau de 2 à 50 litres, ce qui permet d'y introduire une charge totale pouvant aller jusqu'à 15 m³ de mélange NO/N₂.

[0004] Le conditionnement, c'est-à-dire la mise en bouteille de ces mélanges, se fait dans des centres de conditionnement de gaz, comme par exemple dans les documents FR 2914393 et US 20030012709.

[0005] Toutefois, compte-tenu de la faible teneur en NO dans le mélange, à savoir typiquement de l'ordre de quelques centaines de ppm en volume, le conditionnement de ces mélanges n'est pas toujours aisé à réaliser au plan industriel. En particulier, le mélange gazeux NO/N₂ est sensible à la présence d'impuretés résiduelles de type oxygène susceptibles d'être présentes dans les bouteilles lors de leur remplissage.

[0006] En effet, il est primordial de pouvoir s'assurer que les bouteilles ont été, avant leur remplissage, correctement débarrassées de toutes les impuretés gazeuses qu'elles sont susceptibles de contenir, en particulier de l'oxygène qui peut réagir avec le NO pour former du NO₂ toxique.

[0007] Dit autrement, si la purge et le nettoyage du volume interne des bouteilles n'est pas correctement opéré, les mélanges NO/N₂ produits ne seront pas conformes aux spécifications et devront être mis au rebut.

[0008] Par ailleurs, on connaît le document US 6152192 qui enseigne un procédé de remplissage d'un récipient de gaz avec un gaz ou mélange gazeux, notamment O₂, N₂, He, Ar, CO₂, ou d'autres gaz, dans lequel le récipient, préalablement au remplissage, est soumis à des étapes de purge avec mise en communication fluidique avec l'atmosphère ambiante, de mise sous vide avec une pompe à vide et de rinçage gazeux durant laquelle un gaz y est introduit. Ce cycle de purge peut être répété plusieurs fois.

[0009] Un enseignement similaire est donné par le document US 20030070724.

[0010] Le problème est dès lors de proposer un procédé de conditionnement amélioré permettant d'éliminer la totalité ou quasi totalité des impuretés, en particulier de l'oxygène, susceptibles de se trouver dans une ou

plusieurs bouteilles de gaz devant recevoir un mélange gazeux de type NO/N₂.

[0011] La solution de l'invention est alors un procédé de conditionnement d'un mélange gazeux NO/N₂ dans au moins un récipient, en particulier une ou plusieurs bouteilles de gaz, selon la revendication 1.

[0012] Selon le cas, le procédé de l'invention peut comprendre l'une ou plusieurs des caractéristiques techniques suivantes :

- l'étape b) de mise sous vide est opérée par soutirage de gaz au moyen d'une pompe à vide.
- séquence d'étapes a), b) et c) est immédiatement suivie d'une séquence d'étapes a) et c) ou d'une séquence d'étapes a), c) et a).
- lors des étapes c), le gaz inerte servant à opérer le rinçage gazeux est de l'azote.
- plusieurs récipients de gaz sont soumis simultanément aux étapes a) à c).
- subséquemment à la mise en oeuvre d'au moins deux séquences d'étapes a) et c), on introduit dans le ou les récipients successivement :

i) un prémélange gazeux formé de NO et de N₂ contenant une teneur en NO inférieure à 10% en volume jusqu'à atteindre une première pression P1 avec P1 > 1 bar absolu;

ii) de l'azote gazeux jusqu'à obtenir, par mélange de l'azote avec ledit prémélange NO/N₂, un mélange gazeux final NO/N₂ contenant une teneur en NO inférieure ou égale à 1200 ppm en volume et une deuxième pression P2 comprise entre P1 et 800 bar.

- l'étape c) de rinçage gazeux comprend l'introduction d'azote gazeux dans le ou les récipients jusqu'à obtenir une pression de rinçage comprise entre 2 et 20 bar au sein du ou desdits récipients, de préférence entre 2 et 12 bar.
- durant l'étape a) de purge, le volume interne du récipient est maintenu en communication fluidique avec l'atmosphère tant que la pression interne du récipient est supérieure à une pression minimale de purge (Pmin) telle que : 3,5 bar > Pmin > 1 bar, de préférence entre 1,1 et 3 bar environ.
- durant au moins une étape b) de mise sous vide, le volume interne du récipient est mis en dépression jusqu'à atteindre un niveau de pression inférieur à 0,5 bar, de préférence inférieur à 0,2 bar.
- il comprend, préalablement à l'étape a), une étape d) de mise sous vide et une étape e) de purge d'au moins un flexible reliant la rampe de remplissage à un récipient de gaz.
- durant l'étape c) de rinçage gazeux, on stoppe l'introduction de gaz inerte dans ledit au moins un récipient lorsque la pression dans ledit au moins un récipient atteint une valeur comprise entre 2 et 20 bar, de préférence entre 3 et 10 bar.

- on stoppe la mise en communication fluidique avec l'atmosphère ambiante lors de l'étape a) de purge lorsque la pression dans le volume interne du récipient atteint une valeur comprise entre 1 et 1,5 bar.
- la première pression P1 est comprise entre 2 et 10 bar, de préférence inférieure ou égale à 5 bar.
- la deuxième pression est comprise entre 100 et 700 bar, de préférence d'au moins 200 bar.
- le prémélange gazeux formé de NO et de N₂ contient une teneur en NO inférieure ou égale à 8% en volume, de préférence une teneur en NO inférieure ou égale à 5% en volume.
- le prémélange gazeux formé de NO et de N₂ contient une teneur en NO de l'ordre de 4% en volume et la première pression P1 est de l'ordre de 2 à 10 bar abs, par exemple de l'ordre de 2 à 5 bar abs.
- le mélange gazeux final NO/N₂ contient une teneur en NO inférieure ou égale à 1000 ppm en volume, de préférence le mélange gazeux final NO/N₂ contient une teneur en NO comprise entre 200 et 1000 ppm en volume, de préférence encore entre 200 et 800 ppm en volume.
- il est mis en oeuvre par le biais d'une rampe de conditionnement de récipients de gaz comprenant des moyens de raccordement permettant de remplir plusieurs récipients à la fois.
- le récipient est une bouteille de gaz, de préférence une bouteille de gaz à corps en acier, en aluminium ou un alliage d'aluminium.

[0013] Dans le cadre de la présente invention, les pressions données sont des pressions absolues.

[0014] L'invention va maintenant être mieux comprise grâce à la description donnée ci-après en référence aux Figures annexées parmi lesquelles :

- la Figure 1 schématise un mode de réalisation d'un cycle de conditionnement selon la présente invention et
- la Figure 2 représente le schéma d'une installation de mise en oeuvre du procédé de l'invention.

[0015] La Figure 1 schématise un mode de réalisation d'un cycle de conditionnement applicable dans le cadre du procédé de conditionnement de mélange gazeux NO/N₂ de la présente invention.

[0016] Comme on le voit, ce cycle de conditionnement comporte plusieurs étapes successives, s'échelonnant au fil du temps de T0 à T13, qui sont appliquées à chaque bouteille et qui sont détaillées ci-après. Les étapes a) à c) successives du procédé de l'invention ont été indiquées sur la Figure 1.

[0017] Entre T0 et T1, les flexibles de l'installation sont vidés à l'air libre, c'est-à-dire que le volume interne des flexibles de remplissage est mis en communication fluidique avec l'atmosphère ambiante pour évacuer toute surpression résiduelle éventuelle. Durant cette phase, le ou les robinets de récipients de gaz connectés aux flexi-

bles sont fermés, donc aucun échange de gaz n'a lieu avec le ou les récipients. Ceci correspond à l'étape d) du procédé.

[0018] Entre T1 et T2, on utilise une pompe à vide pour mettre l'intérieur des flexibles en dépression de branchement, c'est-à-dire à une pression inférieure à la pression atmosphérique, par exemple de l'ordre de 0,15 bar, ce qui permet d'évacuer le gaz résiduel et/ou l'air qui s'y trouvent. Cette phase est donc aussi réalisée robinet fermée. La mise sous vide des flexibles est une sécurité qui permet de vérifier le bon raccordement de tous les flexibles et l'absence de fuite. En effet, en cas de fuite ou de raccordement incorrect d'un flexible le vide ne sera pas établi de manière stable. Ceci correspond à l'étape e) du procédé schématisé en Figure 1.

[0019] Entre T2 et T3, l'opérateur ouvre le robinet de chaque bouteilles et la pression résiduelle présente dans chaque bouteille remonte alors jusqu'au capteur de pression, lequel détecte ladite remontée de pression. Typiquement, la pression résiduelle de la bouteille est de l'ordre d'environ 3 à 4 bar absolus. Après T2, aucun rinçage gazeux du récipient avec de l'azote n'a encore eu lieu. Ceci correspond à l'étape f) du procédé schématisé en Figure 1.

[0020] Entre T3 et T4, commence le traitement proprement dit de chaque bouteille. Plus précisément, chaque bouteille est à mise à l'atmosphère, c'est-à-dire qu'on laisse s'échapper le gaz contenu dans la bouteille vers l'atmosphère extérieur sous le simple effet de la différence de pression entre intérieur et extérieur de la bouteille de manière à porter la pression interne de la bouteille à la pression atmosphérique. Ceci correspond à l'étape a) du procédé de l'invention. A T4, la pression interne de la bouteille de gaz est donc sensiblement égale à la pression atmosphérique (1 atm = environ 1 bar absolu), c'est-à-dire de l'ordre de 1 à 1,5 bar abs.

[0021] Entre T4 et T5, la bouteille subit un rinçage avec de l'azote pendant lequel sa pression interne est portée à environ 10 bar. L'adjonction d'azote se fait via une canalisation de gaz et/ou un stockage d'azote sous pression de manière à porter la pression interne de la bouteille à la pression désirée. Ceci correspond à l'étape c) du procédé de l'invention.

[0022] Entre T5 et T6, l'azote contenu dans la bouteille est à nouveau échappé à l'atmosphère, ce qui permet d'éliminer les impuretés éventuellement présentes dans la bouteille. Ceci correspond à une nouvelle étape a) du procédé de l'invention.

[0023] Entre T6 et T7, la bouteille est purgée par mise en dépression de son volume interne par soutirage du gaz résiduel qui s'y trouve au moyen d'une pompe à vide jusqu'à obtenir une dépression interne inférieure à 0,2 bar abs, de préférence inférieure à 0,1 bar, par exemple de l'ordre de 0,05 bar. Ceci correspond à une nouvelle étape b) du procédé de l'invention.

[0024] Entre T7 et T8, la bouteille subit un nouveau rinçage à l'azote jusqu'à porter sa pression interne à 10 bar environ, comme entre T4 et T5. Ceci correspond à

une nouvelle étape c) du procédé de l'invention.

[0025] Entre T8 et T9, la bouteille subit un nouvel échappement vers l'atmosphère ambiante comme pendant les temps T5 et T6. La pression résiduelle gazeuse est alors maintenue à environ 1,35 bar pour éviter une entrée intempestive de contaminants atmosphériques. Ceci correspond à une nouvelle étape a) du procédé de l'invention.

[0026] Entre T9 et T10, la bouteille subit encore un rinçage supplémentaire à l'azote jusqu'à porter sa pression interne à 10 bar environ, comme précédemment. Ceci correspond à une nouvelle étape c) du procédé de l'invention.

[0027] Entre T10 et T11, l'azote est échappé à l'atmosphère, comme entre T8 et T9 et entre T5 et T6, mais en maintenant cette fois une pression résiduelle interne de l'ordre de 3 bar. Ceci correspond à une nouvelle étape a) du procédé de l'invention.

[0028] Entre T11 et T12, on introduit dans la bouteille, un prémélange gazeux formé de NO et de N₂ contenant une teneur en NO inférieure à 10% en volume jusqu'à atteindre une première pression de remplissage P1 avec P1 > 1 bar, typiquement une pression P1 de l'ordre de 2 à 10 bar abs, préférentiellement de 3 à 5 bar abs environ. Avantagusement, le prémélange gazeux formé de NO et de N₂ contient une teneur en NO de l'ordre de 4 % en volume.

[0029] Entre T12 et T13, on introduit ensuite dans le récipient contenant le prémélange NO/N₂ à la première pression P1, de l'azote gazeux jusqu'à obtenir un mélange gazeux final NO/N₂ contenant une teneur en NO inférieure ou égale à 1200 ppm en volume, par exemple une teneur finale de NO de 200 à 800 ppm, et une deuxième pression P2 comprise entre P1 et 800 bar, par exemple ici une pression de 180 à 200 bar.

[0030] Ce procédé peut être mis en oeuvre par le biais d'une installation de conditionnement comme celle schématisée en Figure 2 équipée d'une rampe 14 de conditionnement de récipients de gaz, c'est-à-dire de bouteilles de gaz, comprenant des moyens de raccordement 15 permettant de remplir plusieurs récipients 11 à 13 à la fois, typiquement de 2 à 20 bouteilles concomitamment.

[0031] L'azote est stocké dans le réservoir 1 sous forme liquide puis soutiré sous forme liquide par une pompe cryogénique 2 qui le comprime à une pression de l'ordre de 100 à 300 bar, avant de l'envoyer vers un réchauffeur atmosphérique 3 où il est vaporisé de manière à obtenir de l'azote gazeux. Comme on le voit, elle comprend une canalisation ou ligne principale 20 permettant de véhiculer de l'azote depuis un réservoir 1 jusqu'à la rampe 14 de conditionnement. En fait, la pression dans la ligne varie entre environ 100 bar immédiatement en aval de l'écroulement de la capacité tampon dans les bouteilles et environ 260 bar qui correspond au seuil d'arrêt de la pompe.

[0032] L'azote gaz est ensuite véhiculé par la ligne 20 vers un dispositif de purification 6 permettant d'éliminer

les traces de O₂ et H₂O, par exemple un tamis moléculaire adapté, par exemple de type zéolite, gel de silice, alumine ou analogue, ou leurs mélanges.

[0033] Il est à noter que la ligne 20 est aussi reliée fluidiquement à une capacité tampon 4 permettant de stocker une partie de l'azote gazeux, ainsi qu'à des cadres de secours 5 comprenant chacun plusieurs bouteilles d'azote.

[0034] Par ailleurs, l'installation comprend également une armoire 16 comprenant plusieurs bouteilles 9 d'un prémélange de NO/N₂ contenant ici 4% en volume de NO, lesquels bouteilles 9 sont reliées fluidiquement à la ligne 20 par une ligne d'alimentation 22 en prémélange NO/N₂. En fait, les lignes de NO/N₂ 22 et d'azote 20 ne sont pas reliées directement l'une à l'autre mais elles sont reliées au bloc à vannes 8 qui est lui relié par la ligne 21 à la ou aux rampes 14. Les vannes du bloc à vannes 8 permettent de choisir le fluide avec lequel on remplit les bouteilles 11 à 13 de la rampe 14. Les lignes d'azote 20 et de prémélange NO/N₂ 22 sont donc reliées fluidiquement d'abord par le bloc à vannes 8, puis un tronçon commun 21 à la rampe de remplissage 14. Le bloc à vannes 8 comprend des vannes, des éléments de pilotage commandés par le dispositif de pilotage 10...

[0035] Des débitmètres 7 permettent de mesurer la quantité de N₂ et de NO circulant dans les lignes 20 et 22, et de transmettre les informations mesurées à un dispositif de pilotage 10, tel un ordinateur ou analogue.

[0036] L'installation comprend également une ligne de mise à l'atmosphère 17 permettant d'évacuer les gaz vers l'atmosphère ambiante, notamment pendant la ou les étapes de purge durant laquelle le volume interne du récipient est mis en communication fluidique avec l'atmosphère ambiante.

[0037] Une pompe à vide (non montrée) permet d'opérer la ou les mises sous vide des récipients, c'est-à-dire de faire diminuer leur pression interne jusqu'à obtenir une pression inférieure à la pression atmosphérique, i.e. < 1 bar absolu.

Revendications

1. Procédé de conditionnement d'un mélange gazeux NO/N₂ dans au moins un récipient, **caractérisé en ce que** :

- préalablement à l'introduction dudit mélange NO/N₂, on soumet ledit au moins un récipient à au moins :

- a) une étape de purge durant laquelle le volume interne du récipient est mis en communication fluidique avec l'atmosphère ambiante,
- b) une étape de mise sous vide durant laquelle le volume interne du récipient est mis en dépression,

- c) une étape de rinçage gazeux durant laquelle un gaz inerte est introduit dans ledit au moins un récipient, et
- l'on soumet ledit au moins un récipient, plusieurs fois de suite aux étapes a) et c), préalablement à l'introduction dudit mélange NO/N₂ dans ledit au moins un récipient, deux séquences d'étapes a) et c) successives étant séparées par une séquence d'étapes a), b) et c), et
 - subséquemment à la mise en oeuvre d'au moins deux séquences d'étapes a) et c), on introduit dans le ou les récipients un mélange gazeux formé de NO et de N₂.
2. Procédé selon la revendication précédente, **caractérisé en ce qu'**une séquence d'étapes a), b) et c) est immédiatement suivie d'une séquence d'étapes a) et c) ou d'une séquence d'étapes a), c) et a).
 3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que**, lors des étapes c), le gaz inerte servant à opérer le rinçage gazeux est de l'azote.
 4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** plusieurs récipients de gaz sont soumis simultanément aux étapes a) à c).
 5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que**, subséquemment à la mise en oeuvre d'au moins deux séquences d'étapes a) et c), on introduit dans le ou les récipients successivement :
 - i) un pré-mélange gazeux formé de NO et de N₂ contenant une teneur en NO inférieure à 10% en volume jusqu'à atteindre une première pression P1 avec P1 > 1 bar absolu;
 - ii) de l'azote gazeux jusqu'à obtenir, par mélange de l'azote avec ledit prémélange NO/N₂, un mélange gazeux final NO/N₂ contenant une teneur en NO inférieure ou égale à 1200 ppm en volume et une deuxième pression P2 comprise entre P1 et 800 bar.
 6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'étape c) de rinçage gazeux comprend l'introduction d'azote gazeux dans le ou les récipients jusqu'à obtenir une pression de rinçage comprise entre 2 et 20 bar au sein du ou desdits récipients, de préférence entre 2 et 12 bar.
 7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que**, durant l'étape a) de purge, le volume interne du récipient est maintenu en communication fluïdique avec l'atmosphère tant que la pression interne du récipient est supérieure à une

pression minimale de purge (P_{min}) telle que : 3,5 bar > P_{min} > 1 bar, de préférence entre 1,1 et 3 bar environ.

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** durant au moins une étape b) de mise sous vide, le volume interne du récipient est mis en dépression jusqu'à atteindre un niveau de pression inférieur à 0,5 bar, de préférence inférieur à 0,2 bar.
9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'**il comprend, préalablement à l'étape a), une étape d) de mise sous vide et une étape e) de purge d'au moins un flexible reliant la rampe de remplissage à un récipient de gaz.
10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le mélange gazeux final NO/N₂ contient une teneur en NO inférieure ou égale à 1000 ppm en volume, de préférence le mélange gazeux final NO/N₂ contient une teneur en NO comprise entre 200 et 1000 ppm en volume, de préférence encore entre 200 et 800 ppm en volume.
11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** durant l'étape c) de rinçage gazeux, on stoppe l'introduction de gaz inerte dans ledit au moins un récipient lorsque la pression dans ledit au moins un récipient atteint une valeur comprise entre 2 et 20 bar, de préférence entre 3 et 10 bar.
12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'**on stoppe la mise en communication fluïdique avec l'atmosphère ambiante lors de l'étape a) de purge lorsque la pression dans le volume interne du récipient atteint une valeur comprise entre 1 et 1,5 bar.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Konditionieren eines NO/N₂-Gasgemischs in wenigstens einem Behälter, **dadurch gekennzeichnet, dass:**
 - der wenigstens eine Behälter vor dem Einleiten des NO/N₂-Gemischs wenigstens einem der folgenden Schritte unterzogen wird:
 - a) einem Reinigungsschritt, bei dem das Innenvolumen des Behälters in Fluidverbindung mit der Umgebungsatmosphäre gebracht wird,
 - b) einem Evakuierungsschritt, bei dem das Innenvolumen des Behälters auf Unterdruck gebracht wird,

- c) einem Gasspülschritt, bei dem ein Inertgas in den wenigstens einen Behälter geleitet wird, und
- der wenigstens eine Behälter vor dem Einleiten des NO/N₂-Gemischs in den wenigstens einen Behälter mehrere Male nacheinander den Schritten a) und c) unterzogen wird, wobei zwei aufeinander folgende Schrittfolgen a) und c) durch eine Schrittfolge a), b) und c) getrennt werden, und
 - nach dem Ausführen von wenigstens zwei Schrittfolgen a) und c) ein aus NO und N₂ gebildetes Gasgemisch in den oder die Behälter geleitet wird.
2. Verfahren nach dem vorherigen Anspruch, **dadurch gekennzeichnet, dass** auf eine Schrittfolge a), b) und c) sofort eine Schrittfolge a) und c) oder eine Schrittfolge a), c) und a) folgt.
 3. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** in den Schritten c) das Inertgas zum Durchführen des Gasspülens Stickstoff ist.
 4. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** gleichzeitig mehrere Gasbehälter den Schritten a) bis c) unterzogen werden.
 5. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** nach dem Ausführen von wenigstens zwei Schrittfolgen a) und c) Folgendes nacheinander in den oder die Behälter geleitet wird:
 - i) eine Gasvormischung, gebildet aus NO und N₂, mit einem NO-Gehalt, der kleiner als 10 Vol.-% ist, bis zum Erreichen eines ersten Drucks P₁, wobei P₁ > 1 bar absolut ist;
 - ii) gasförmiger Stickstoff bis zum Erhalten, durch Mischen des Stickstoffs mit dem NO/N₂-Vorgemisch, eines NO/N₂-Endgasgemischs mit einem NO-Gehalt, der gleich oder kleiner als 1200 ppm nach Volumen ist, und einem zweiten Druck P₂ zwischen P₁ und 800 bar.
 6. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gasspülschritt c) das Einleiten von gasförmigem Stickstoff in den oder die Behälter beinhaltet, bis ein Spüldruck zwischen 2 und 20 bar, vorzugsweise zwischen 2 und 12 bar, im Innern des oder der Behälter(s) erreicht ist.
 7. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** während des Reinigungsschritts a) das Innenvolumen des Behälters in Fluidverbindung mit der Atmosphäre gehalten wird, solange der Innendruck des Behälters höher ist als ein Mindestreinigungsdruck (P_{min}) wie: 3,5 bar > P_{min} > 1 bar, vorzugsweise zwischen etwa 1,1 und 3 bar.
 8. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** wenigstens während eines Evakuierungsschritts b) das Innenvolumen des Behälters auf Unterdruck gehalten wird, bis ein Druckpegel von weniger als 0,5 bar, vorzugsweise weniger als 0,2 bar erreicht ist.
 9. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es vor Schritt a) einen Evakuierungsschritt d) und einen Reinigungsschritt e) von wenigstens einem Schlauch beinhaltet, der den Füllstand mit einem Gasbehälter verbindet.
 10. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das NO/N₂-Endgasgemisch einen NO-Gehalt von gleich oder kleiner als 1000 ppm nach Volumen, vorzugsweise ein NO/N₂-Endgasgemisch mit einem NO-Gehalt zwischen 200 und 1000 ppm nach Volumen, vorzugsweise zwischen 200 und 800 ppm nach Volumen enthält.
 11. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** während des Gasspülschritts c) die Einleitung von Inertgas in den wenigstens einen Behälter gestoppt wird, wenn der Druck in dem wenigstens einen Behälter einen Wert zwischen 2 und 20 bar, vorzugsweise zwischen 3 und 10 bar erreicht.
 12. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Fluidverbindung mit der Umgebungsatmosphäre während des Reinigungsschritts a) gestoppt wird, wenn der Druck im Innenvolumen des Behälters einen Wert zwischen 1 und 1,5 bar erreicht.
- ### Claims
1. Method for packaging an NO/N₂ gas mixture in at least one container, **characterised in that:**
 - prior to the introduction of said NO/N₂ mixture, said at least one container is subjected to at least:
 - a) one purging step during which the internal volume of the container is brought into fluidic communication with the ambient atmosphere,
 - b) a step of applying a vacuum during which

the internal volume of the container is subjected to negative pressure,

c) a gas flushing step during which an inert gas is introduced into said at least one container, and

- said at least one container is subjected to steps a) and c) several times in succession prior to the introduction of said NO/N₂ mixture into said at least one container, two successive sequences of steps a) and c) being separated by a sequence of steps a), b) and c), and

- subsequently to the implementation of at least two sequences of steps a) and c), a gas mixture formed from NO and N₂ is introduced into the container or containers.

2. Method according to the preceding claim, **characterised in that** a sequence of steps a), b) and c) is immediately followed by a sequence of steps a) and c) or a sequence of steps a), c) and a). 20
3. Method according to one of the preceding claims, **characterised in that** during steps c) the inert gas used to carry out the gas flushing is nitrogen. 25
4. Method according to one of the preceding claims, **characterised in that** a plurality of gas containers are simultaneously subjected to steps a) to c). 30
5. Method according to one of the preceding claims, **characterised in that**, subsequently to the implementation of at least two sequences of steps a) and c), the following are successively introduced into the container or containers: 35
 - i) a gas premix formed from NO and N₂ having an NO content of less than 10% by volume, until a first pressure P₁ is obtained where P₁ > 1 bar absolute; 40
 - ii) nitrogen gas until, by mixing nitrogen with said NO/N₂ premix, a final NO/N₂ gas mixture is obtained having an NO content that is less than or equal to 1200 ppm by volume and a second pressure P₂ of between P₁ and 800 bar. 45
6. Method according to one of the preceding claims, **characterised in that** the gas flushing step c) comprises the introduction of nitrogen gas into the container or containers until a flushing pressure of between 2 and 20 bar is obtained within said container or containers, preferably between 2 and 12 bar. 50
7. Method according to one of the preceding claims, **characterised in that**, during the purging step a), the internal volume of the container is kept in fluidic communication with the atmosphere as long as the internal pressure of the container is greater than a 55

minimum purge pressure (P_{min}) such that: 3.5 bar > P_{min} > 1 bar, preferably between about 1.1 and 3 bar.

8. Method according to one of the preceding claims, **characterised in that**, during at least one step b) of applying a vacuum, the internal volume of the container is subjected to negative pressure until a pressure level of less than 0.5 bar, preferably less than 0.2 bar, is achieved. 5
9. Method according to one of the preceding claims, **characterised in that** it comprises, prior to step a), a step d) of applying a vacuum and a step e) of purging at least one hose connecting the filling pipe to a gas container. 10
10. Method according to one of the preceding claims, **characterised in that** the final NO/N₂ gas mixture has an NO content of less than or equal to 1000 ppm by volume, preferably the final NO/N₂ gas mixture has an NO content of between 200 and 1000 ppm by volume, more preferably between 200 and 800 ppm by volume. 15
11. Method according to one of the preceding claims, **characterised in that**, during the step c) of gas flushing, the introduction of inert gas into said at least one container is stopped when the pressure in said at least one container reaches a level between 2 and 20 bar, preferably between 3 and 10 bar. 25
12. Method according to one of the preceding claims, **characterised in that** the provision of fluidic communication with the ambient atmosphere during purging step a) is stopped when the pressure in the internal volume of the container reaches a level between 1 and 1.5 bar. 30

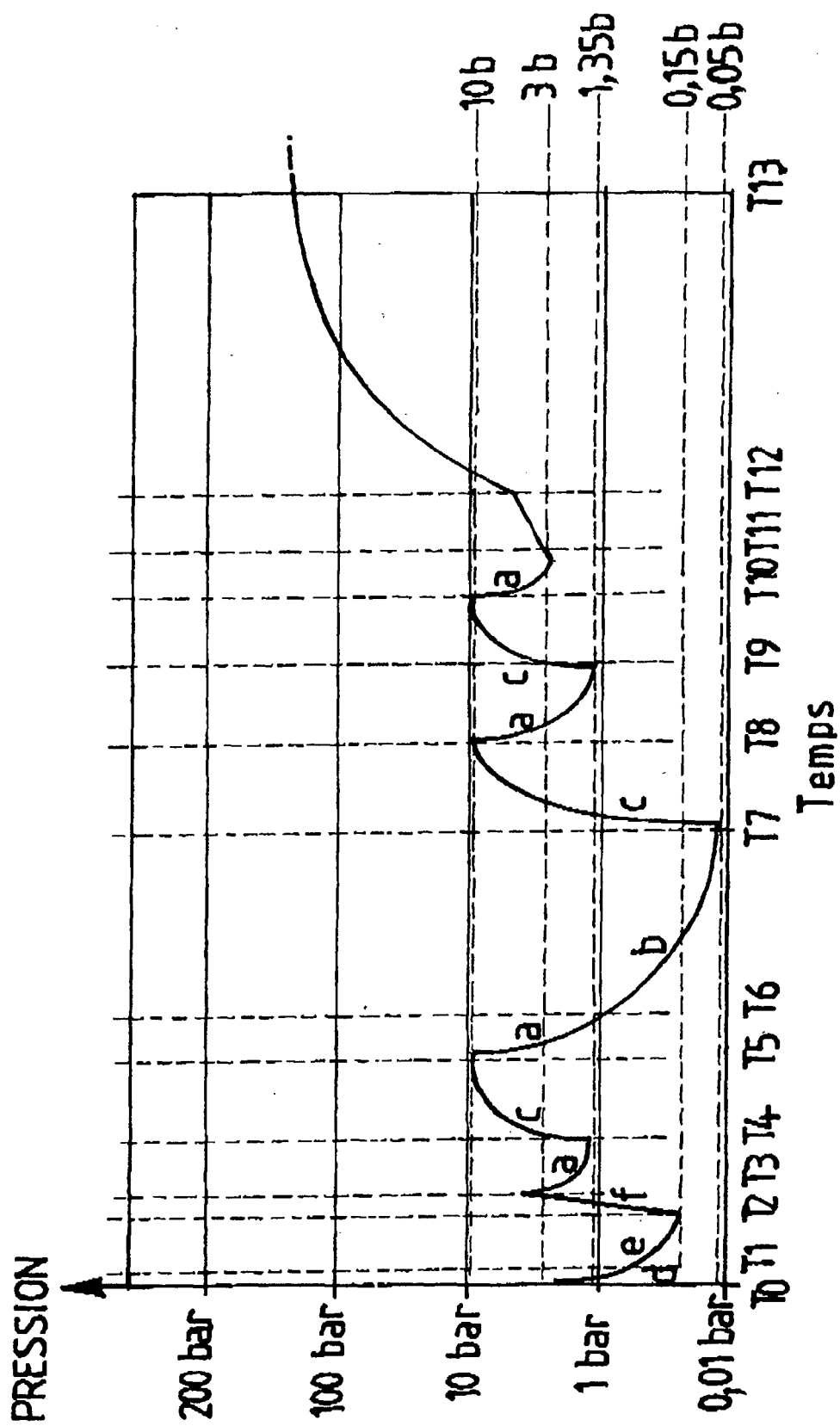


FIG. 1

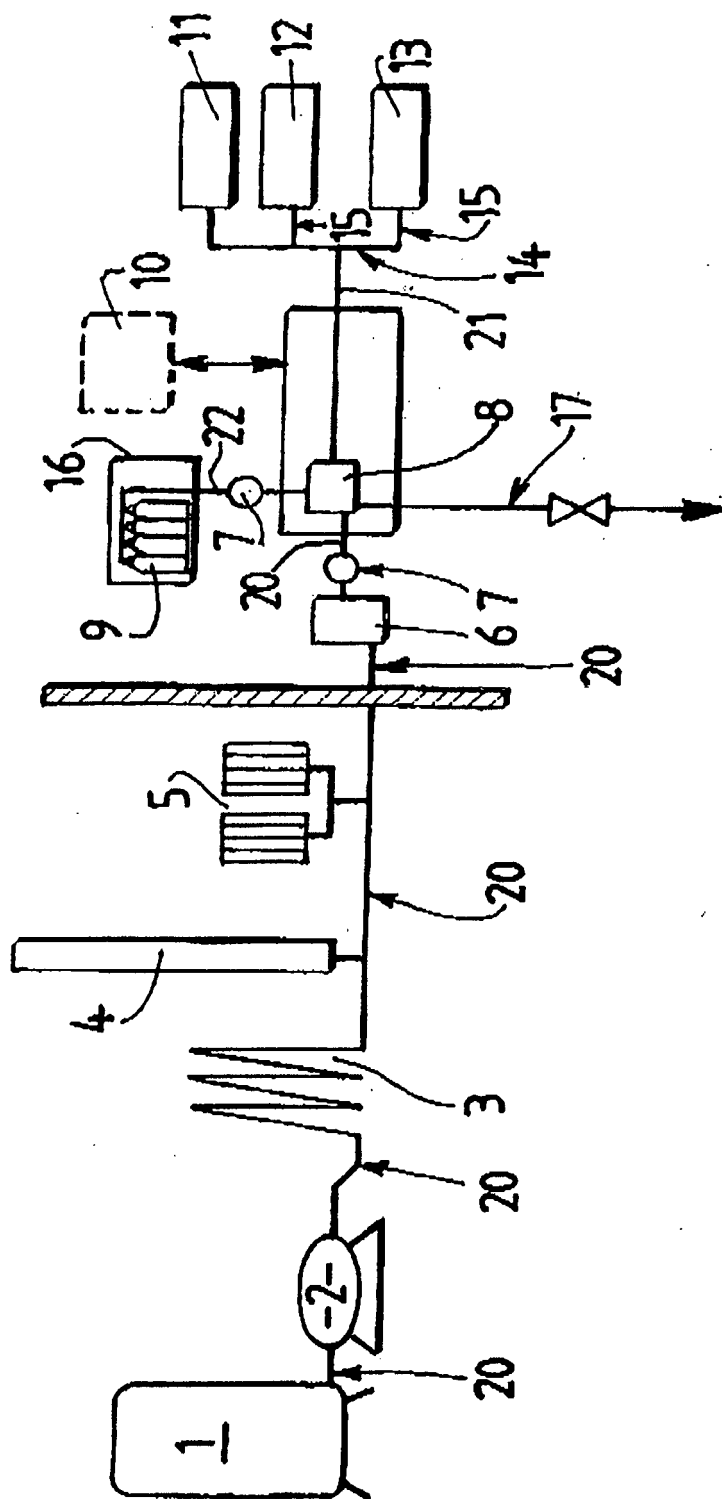


FIG. 2

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- FR 2914393 [0004]
- US 20030012709 A [0004]
- US 6152192 A [0008]
- US 20030070724 A [0009]