

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(21) Numéro de dépôt: 85400353.0

(51) Int. Cl.⁴: **B 01 F 3/04**

(22) Date de dépôt: 26.02.85

(30) Priorité: 29.02.84 FR 8403130

(43) Date de publication de la demande:
25.09.85 Bulletin 85/39

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

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

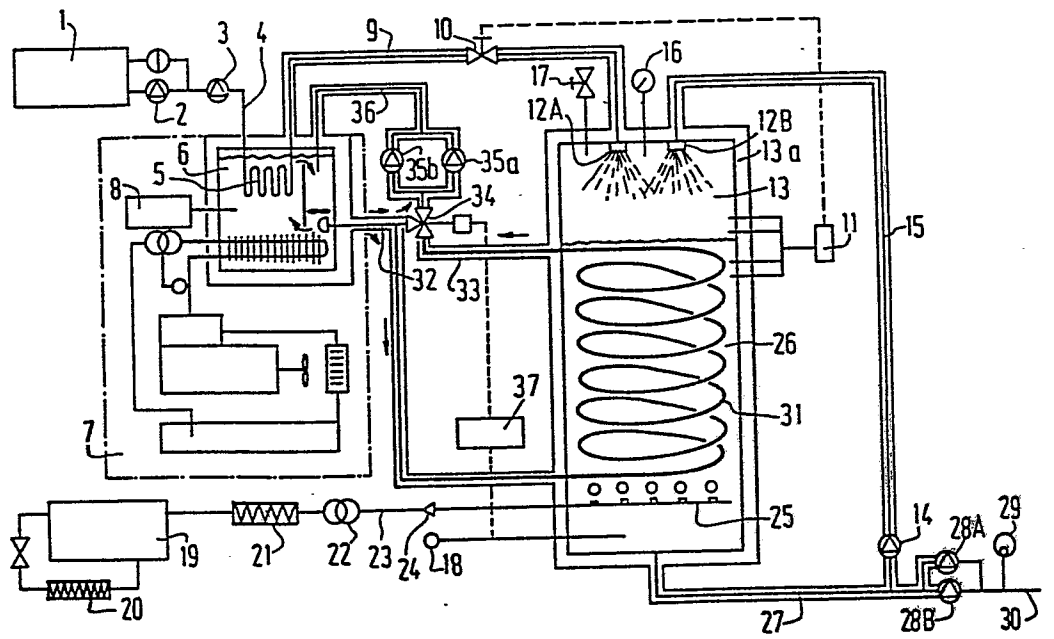
(72) Inventeur: Pean, Jean-Louis
4, Allée des Maraichers
F-91310 Montlhery(FR)

(74) Mandataire: Bouton Neuvy, Liliane et al,
L'Air liquide, Société Anonyme pour L'Etude et
L'Exploitation des Procédés Georges Claude 75, Quai
d'Orsay
F-75321 Paris Cedex 07(FR)

(54) **Procédé et installation d'obtention de solutions à forte teneur en gaz dissous; solutions obtenues.**

(57) L'invention concerne un procédé d'obtention de solutions à forte teneur en gaz dissous. On réalise la dissolution-saturation (13, 26) à contre-courant, sous basse pression du gaz (19) dans un hydrocarbure chlorofluoré (1) pulvérisé (12 A, 12 B) préalablement comprimé (3) et sous-refroidi (5) à une température voisine ou inférieure à celle choisie pour le mélange gaz dissous hydrocarbure chlorofluoré en sortie (18), le premier contact gaz-hydrocarbure liquide étant réalisé par débullage (25) sous pression du gaz dans l'hydrocarbure chlorofluoré (26), dans des conditions de température et pression inférieures aux conditions critiques, avec régulation thermique rigoureuse (31) pendant toute la phase de dissolution de manière à l'effectuer en dessous des conditions critiques; ensuite on comprime (28 A, 28 B) sous haute pression le mélange hydrocarbure chlorofluoré à forte teneur en gaz dissous.

Application aux solutions d'hydrocarbure chlorofluoré, en particulier dichlorodifluorométhane à forte teneur en anhydride carbonique.



La présente invention concerne un procédé d'obtention de solutions à forte teneur en gaz dissous, les solutions obtenues par ce procédé et une installation de mise en oeuvre.

Depuis très longtemps on a tenté de mettre au point une technique sûre et efficace permettant l'emmagasinage de la quantité maximale d'un gaz dans un liquide ; en vue d'une production régulière du mélange solvant-gaz à forte concentration de celui-ci, à une température voisine de l'ambiante et à une pression inférieure à la tension de vapeur du gaz à cette même température.

Parmi les produits caractérisés par une forte solubilité et une forte réaction exothermique, ou ceux répondant à la deuxième caractéristique, on peut citer l'anhydride carbonique et le protoxyde d'azote.

En vue de la dissolution de l'anhydride carbonique à forte concentration, on a proposé la compression de ce gaz sous haute température, c'est-à-dire sous 150 bars entre 150 à 200°C, dans un solvant du type hydrocarburechlorofluoré, désigné commercialement sous la marque "Fréon". Le mélange anhydride carbonique dans le Fréon est réglé par débitmètre piloté, cependant dans ces conditions dites en supercritique, la densité de l'anhydride carbonique évolue très rapidement en fonction de la pression et les contrôles par pression en sont d'autant plus imprécis.

Aussi, on a recherché la réalisation du mélange solvant/anhydride carbonique, tel "Fréon/anhydride carbonique en conservant toujours de l'anhydride carbonique gaz détendu à partir de sa tension de vapeur saturante, donc inférieure aux conditions critiques.

Selon la technique antérieure, la concentration des solutions en CO_2 ne dépasse pas en général une quinzaine de pourcents.

Il a été trouvé un procédé permettant d'obtenir une production régulière d'un mélange solvant/anhydride carbonique pouvant atteindre de fortes concentrations de 25 à 30 % en poids, à une température voisine de 20°C et à une pression inférieure à la tension de vapeur de l'anhydride carbonique à cette même température.

Selon ce procédé, on réalise la saturation sous pression subcritique de l'anhydride carbonique dans un hydrocarburechlorofluoré par pulvérisation de l'hydrocarburechlorofluoré comprimé, sous-refroidi à une température voisine ou inférieure à celle choisie pour le mélange CO_2 /hydrocarburechlorofluoré en sortie, à contre-courant de l'anhydride carbonique, le premier contact gaz-liquide étant réalisé

par débullage sous pression subcritique de l'anhydride carbonique dans l'hydrocarburechlorofluoré, dans des conditions de température et pression inférieures aux conditions critiques, avec régulation thermique rigoureuse pendant toute la phase de dissolution, de manière à l'effectuer en dessous des conditions critiques.

Ensuite le mélange hydrocarburechlorofluoré à forte concentration en anhydride carbonique est comprimé sous haute-pression en vue de leur utilisation ultérieure.

La pulvérisation donne une très grande surface liquide-gaz pour le contact liquide/gaz.

L'hydrocarburechlorofluoré comprimé est sous-refroidi par rapport à la pression environnante, bien en dessous de la température d'équilibre. Il apparaît avantageux de comprimer le dit hydrocarbure pour le pulvériser sous une pression supérieure d'environ 10 bars à celle régnant dans la zone haute de dissolution-saturation, et en le sous-refroidissant à une température inférieure de 10 à 20°C par rapport à la température de la solution saturée en sortie de la dite zone de dissolution-saturation.

Les hydrocarburechlorofluorés convenant à la mise en oeuvre du procédé, sont les produits connus sous la marque commerciale "Fréon", en particulier le "dichlorodifluorométhane CCl_2F_2 ", désigné sous la marque "Fréon 12".

Afin d'accroître le taux de saturation du "Fréon" en anhydride carbonique, il est apparu avantageux de recycler une fraction de "Fréon" contenant de l'anhydride carbonique dissous vers la pulvérisation, après compression et maintien en température dans des conditions identiques à celles de la pulvérisation de l'hydrocarbure-chlorofluoré pur.

Le débullage ascendant de l'anhydride carbonique, réalisé dans la partie inférieure de la phase de saturation, est effectué sous une pression subcritique de préférence proche de la pression critique.

Au cours de la phase de saturation, la température est fixée entre -10 +20°C de préférence inférieure à la température ambiante, et maintenue par l'intermédiaire d'une régulation thermique contrôlée. La qualité de la saturation de l'hydrocarburechlorofluoré en anhydride carbonique est fonction de la régulation précise de la température pendant la phase de dissolution; cette régulation devant être au moins de l'ordre du degré, et avantageusement sous forme d'une régulation interne par l'intermédiaire d'un fluide caloporteur, circulant en

circuit-fermé, le débit de circulation du fluide caloporteur à l'intérieur de la zone de dissolution-saturation étant régulé par la température de la dite zone.

La réaction exothermique de dissolution étant très importante et la température du vrac dichlorodifluorométhane pouvant atteindre + 50°C, on comprend la nécessité du refroidissement de l'hydrocarbure, de manière à l'introduire dans la zone de saturation à température voisine ou inférieure à celle fixée pour le mélange à sa sortie de la zone de dissolution-saturation.

Les solutions à très forte concentration en anhydride carbonique, de 25 à 30 % en poids, sont particulièrement appréciées dans de nombreux domaines d'application, notamment dans celui dit du foisonnement des mousses plastiques, de la fabrication des plastiques expansés et du caoutchouc mousse où elles conduisent à d'excellents résultats ; également dans le domaine technique des aérosols, dans la surpressurisation d'un liquide à faible tension de vapeur, et dans le domaine des mélanges liquide-gaz : carbonatation, flottation etc..

Le procédé de l'invention est avantageusement mis en oeuvre dans une installation du type représenté sur la figure du dessin annexé, les températures et pressions indiquées sont représentatives du "Fréon 12".

L'installation comprend essentiellement deux échangeurs froids ; un échangeur refroidisseur en amont du saturateur et un échangeur-régulateur interne au saturateur.

Le "Fréon" est stocké, en vrac à température ambiante, dans le réservoir de stockage (1), il traverse une pompe (2) avec clapet à décharge sous 15 bars, il est ensuite repris par la pompe de surpression (3) double effet à piston. Cette pompe peut fonctionner en débitant 500 kg/heure, soit 375 litres/heure de "Fréon 12" (densité F 12 = 1,32 à 20°C), avec une pression de refoulement de 40 bars.

Le "Fréon" comprimé est sous-refroidi dans l'échangeur froid dit échangeur refroidisseur (5) sur la canalisation d'arrivée du "Fréon" (4). La température d'entrée varie entre - 10°C et + 50°C, et la température de sortie minimale est de - 10°C ; le débit instantané étant de 500 kg/heure. L'échangeur froid sur canalisation baigne dans un bain thermostaté (6) d'un groupe frigorifique (7) pouvant abaisser la température jusqu'à - 10°C. La température du bain thermostaté est contrôlée et régulée par l'intermédiaire du régulateur de température (8).

Le "Fréon" sous-refroidi circule à l'intérieur de la canalisation calorifugée (9), traverse la vanne (10) commandée par le régulateur de niveau (11), de l'hydrocarbure liquide dans la zone de dissolution, puis toujours sous canalisation calorifugée est acheminé vers la buse de pulvérisation (12 A), située à la partie supérieure du saturateur (13). Cette buse de pulvérisation peut être de tout type convenable, tel du type tourbillonnaire à cône plein et à impact de diamètre de 15 à 50 cm, d'un débit élevé de 500 kg/heure sous une pression différentielle de 10 bars.

Le "Fréon" recyclé est recomprimé dans la pompe de recyclage (14) donnant une pression différentielle de 10 bars et un débit de 500 kg/heure, puis il est remonté dans la canalisation calorifugée (15) vers la buse de pulvérisation (12B) du même type que la buse de pulvérisation (12 A) et également située à la partie supérieure du corps du saturateur (13).

Le corps du saturateur (13) dont le volume est fonction du débit désiré, peut être de forme cylindrique, par exemple de hauteur 2 mètres et diamètre 200 millimètres, résistant à une pression d'épreuve de 50 bars. Le saturateur est muni des moyens de contrôle de pression par l'intermédiaire du manomètre de visualisation et pressostat d'alarme basse et haute pression (16) et de la vanne de purge et soupape de sécurité (17), tarée à 35 bars, situés l'un et l'autre à la partie supérieure du saturateur (13). Il est également muni des moyens de contrôle de la température du liquide du saturateur, par l'intermédiaire de la sonde de température (18) ; ainsi que des moyens de contrôle et régulation du niveau du "Fréon", dans le saturateur, par l'intermédiaire du régulateur de niveau (11). Le saturateur est entouré par le calorifugeage (13a).

L'anhydride carbonique est stocké en vrac dans le réservoir de stockage haute pression (19), maintenu sous 40 bars au minimum. A 0°C la pression est de 40 bars, à -5°C elle se situe à 30 bars, il est donc prévu un réchauffage par température négative en hiver, par l'intermédiaire de l'épingle chauffante (20). L'anhydride carbonique délivré sous une pression d'au moins 40 bars passe à travers le réchauffeur anti-givrage (21) du détendeur CO₂ (22). La pression de l'anhydride carbonique en amont du détendeur est au moins de 40 bars et en aval de 30 bars \pm 0,5 bar, le détendeur (22) fonctionne à débit instantané de 120 kg/heure (60 m³/heure). L'anhydride carbonique circule dans la canalisation (23), munie d'un clapet anti-retour ou

d'un point haut anti-siphon, figuré en (24), les deux moyens pouvant être associés. Cette canalisation (24) pénètre à la partie inférieure du corps du saturateur (13) où elle se prolonge par une rampe perforée (25) destinée au débullage sous pression de l'anhydride carbonique dans le "Fréon" liquide (26). La température de la solution de "Fréon" contenant du CO_2 est de + 10°C. Cette solution à forte concentration en CO_2 dissous est soutirée par la canalisation calorifugée (27), à la partie inférieure du saturateur (13). Une fraction de cette solution saturée en CO_2 est prélevée vers le recyclage via la pompe (14), et l'autre fraction destinée à l'utilisation est comprimée par les deux pompes de reprise en parallèle (28A) et (28B), ayant chacune un débit minimum de 150 kg/heure, sous une pression élevée de refoulement, ajustée selon la demande de l'utilisateur par exemple de 150 bars, et sur la conduite d'utilisation (30), véhiculant le mélange vers l'utilisation maintenant le CO_2 en phase dissoute, on a intercalé un accumulateur anti-coup de bélier (29).

Le saturateur est en outre équipé d'un échangeur interne dit échangeur-régulateur (31) en vue de compenser la réaction exothermique de dissolution du CO_2 dans le "Fréon" ; Cet échangeur interne étant situé pour sa partie inférieure au-dessus de la rampe de débullage du CO_2 (25) et pour sa partie supérieure en dessous du niveau liquide maintenu par le régulateur (11).

L'échange calorifique se fait par l'intermédiaire du fluide caloporteur constituant le bain thermostaté (6), maintenu à - 10°C par le groupe frigorifique (7). Le courant de fluide caloporteur circulant en circuit fermé calorifugé entre le groupe frigorifique et le saturateur, quitte le bain thermostaté par la canalisation (32) calorifugée jusqu'à son raccordement à la partie inférieure de l'échangeur interne (31) situé au-dessus de la rampe de débullage du CO_2 (25). Après un échange calorifique dans le sens ascendant, le fluide caloporteur après circulation dans la conduite (33), passage dans le système vanne-triple (34) est relancé par les pompes de circulation (35A) et (35B) en vue de son recyclage par la canalisation calorifugée (36) au bain thermostaté (6). Le débit de circulation du fluide caloporteur à l'intérieur de l'échangeur interne (31) est régulé par la température du milieu liquide dans le saturateur, indiquée par la sonde de température (18) et au moyen du régulateur (37).

REVENDEICATIONS

1. Procédé d'obtention de solutions du type hydrocarbure-chlorofluoré à forte teneur en gaz dissous, caractérisé en ce qu'on réalise la dissolution-saturation à contre-courant, sous pression subcritique du gaz dans un hydrocarburechlorofluoré, préalablement comprimé sous pression, et sous-refroidi à une température voisine ou inférieure à celle choisie pour le mélange gaz dissous-hydrocarbure chlorofluoré en sortie, l'hydrocarburechlorofluoré étant pulvérisé dans la zone de dissolution maintenue sous pression du gaz, le premier contact du gaz avec l'hydrocarbure liquide étant réalisé par débulla-
5 ge sous pression subcritique du gaz dans l'hydrocarburechlorofluoré, dans des conditions de température et pression inférieures aux conditions critiques, avec régulation thermique rigoureuse pendant toute la phase dissolution-saturation, de manière à ce qu'elle soit effectuée en dessous des conditions critiques.
10
15

2. Procédé d'obtention de solutions à forte teneur en gaz dissous, selon la revendication 1, caractérisé en ce que le gaz soluble est l'anhydride carbonique et l'hydrocarburechlorofluoré le dichlorodifluorométhane.

3. Procédé d'obtention de solutions à forte teneur en gaz dissous selon la revendication 2, caractérisé en ce que le dichlorodifluorométhane est préalablement comprimé pour le pulvériser sous une pression supérieure d'environ 10 bars à celle régnant dans la zone haute de dissolution-saturation, et en le sous-refroidissant à une température inférieure de 10 à 20°C par rapport à la température de la solution saturée en sortie de la dite zone de dissolution-saturation, l'anhydride carbonique étant débullé dans la zone inférieure de dissolution-saturation sous une pression subcritique, de préférence proche de la pression critique, la température étant maintenue, au cours de la phase de dissolution de l'anhydride carbonique dans le dichlorodifluorométhane, en subcritique de préférence inférieure à la température ambiante par l'intermédiaire d'une régulation thermique interne au moins de l'ordre du degré, au moyen d'un fluide caloporteur.
20
25
30

4. Procédé d'obtention de solutions à forte teneur en gaz dissous selon une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'une fraction du mélange solvant-hydrocarburechlorofluoré contenant du gaz dissous est recyclé, après compression et renvoyé à la pulvérisation dans des conditions identiques à la pulvérisation de l'hydrocarburechlorofluoré.
35

5. Procédé d'obtention de solutions à forte teneur en gaz dissous selon une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le sous-refroidissement de l'hydrocarburechlorofluoré et la régulation de la température au cours de la phase de dissolution du gaz sont assurés par l'intermédiaire d'un même fluide caloporteur, circulant en circuit fermé, le débit de circulation du fluide caloporteur à l'intérieur de la zone de dissolution-saturation étant régulé par la température dans la dite zone.

6. Procédé d'obtention de solutions à forte teneur en gaz dissous selon une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les solutions mélange hydrocarburechlorofluoré à forte teneur en gaz dissous sont comprimées sous haute pression.

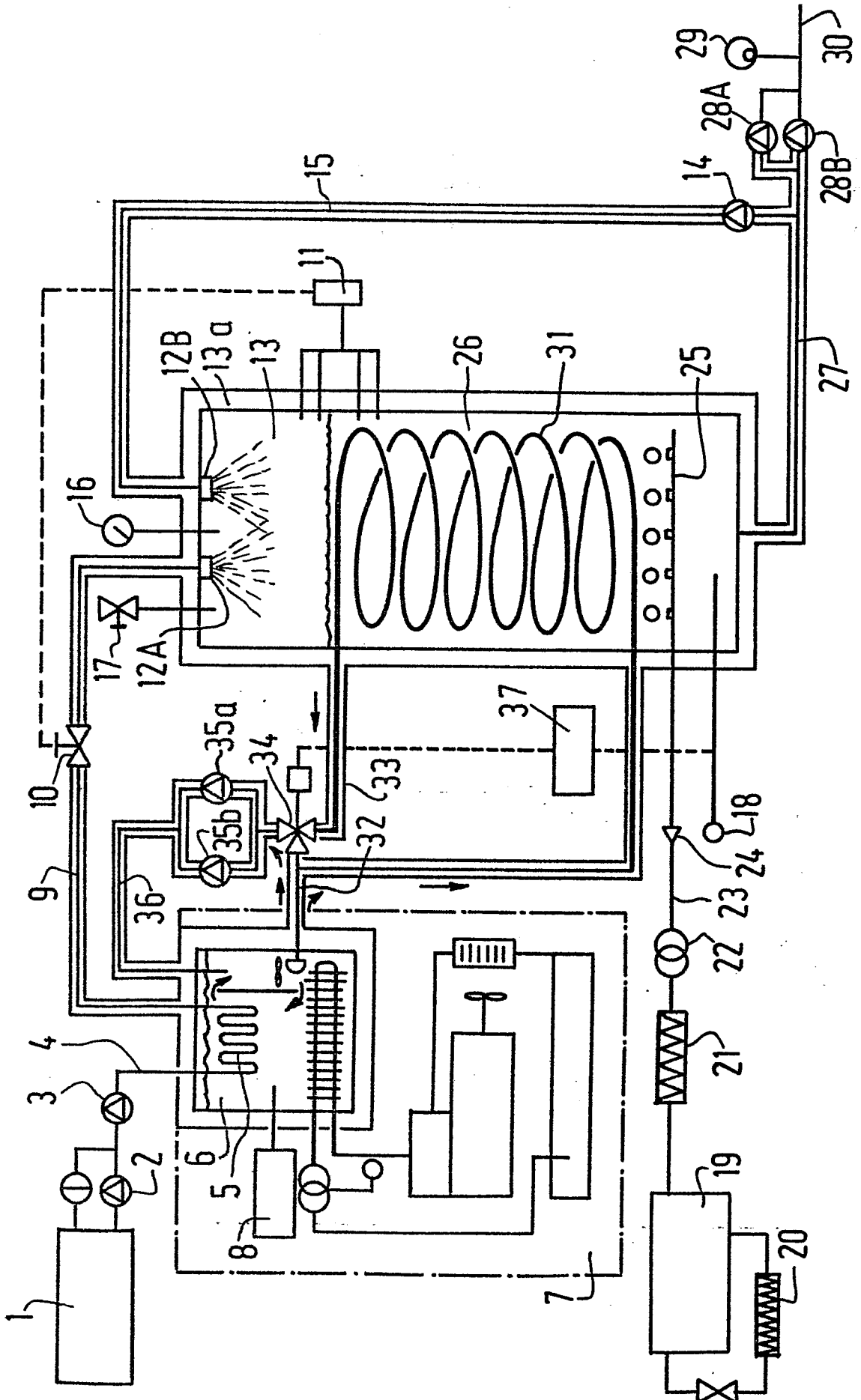
7. Procédé d'obtention de solutions à forte teneur en gaz dissous selon une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le procédé est continu.

8. Installation de mise en oeuvre du procédé selon une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée par deux échangeurs froids, un échangeur-refroidisseur (5) en amont du saturateur (13) et un échangeur-régulateur (31), avec les moyens de régulation thermique interne (18) au saturateur (13).

9. Installation de mise en oeuvre du procédé selon la revendication 8, caractérisée en ce qu'elle comprend une pompe de surpression de l'hydrocarburechlorofluoré (3), un échangeur froid (5) sur la canalisation d'arrivée de l'hydrocarbure (4), d'un saturateur calorifugé (13), muni à sa partie supérieure de buses de pulvérisation de l'hydrocarbure (12A) (12B), des moyens de contrôle de pression (16) et de sécurité (17), des moyens de contrôle de la température de la phase liquide de dissolution (18) et de niveau de celle-ci (11), d'un échangeur-régulateur interne (31), puis à sa partie inférieure d'une rampe de débullage du gaz (25), et de la canalisation de soutirage (27) avec les pompes de reprise haute-pression (28A) (28B) vers l'utilisation et la pompe de recyclage (14) vers la buse de pulvérisation (12B), en outre, elle comprend le circuit fermé de circulation du fluide caloporteur entre le bain thermostaté (6) muni d'un régulateur de température (8), inclus dans le groupe frigorifique (7) et l'échangeur-régulateur interne (31), ce circuit étant muni des moyens de circulation (34) (35a) (35b) et de régulation de débit (37).

10. Solutions obtenues par un procédé selon une quelconque des revendications 1 à 7, utilisables dans le domaine des mousses

plastiques, des plastiques expansés et du caoutchouc mousse, dans le domaine technique des aérosols : surpressurisation d'un liquide à faible tension de vapeur, et dans le domaine des mélanges liquide-gaz : carbonatation, flottation.





DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
X	US-A-2 514 463 (G.W. BAYERS) * En entier, en particulier colonne 2, ligne 53 - colonne 3, ligne 14; figure *	1,5,7-9	B 01 F 3/04
A		3	
A	--- US-A-3 342 672 (R.C. WEBSTER et al.) * En entier, en particulier figure; colonne 6, ligne 53 - colonne 7, ligne 19 *	1,2,6,10	
A	--- US-A-3 387 425 (ALLIED CHEMICAL CORP.)		
A	--- FR-A-2 227 896 (SOC. INDUSTRIELLE DE L'ANHYDRIDE CARBONIQUE)		
A	--- FR-A-2 154 959 (L'AIR LIQUIDE) -----		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4) B 01 F C 09 K
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 08-05-1985	Examinateur ASH R.A.
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>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</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons</p> <p>& : membre de la même famille, document correspondant</p>			