



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2018/04/18
 (87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2018/11/01
 (45) Date de délivrance/Issue Date: 2023/09/26
 (85) Entrée phase nationale/National Entry: 2019/10/17
 (86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2018/050980
 (87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2018/197783
 (30) Priorité/Priority: 2017/04/25 (FR17/53565)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C10L 3/00* (2006.01)
 (72) Inventeurs/Inventors:
 CAZAUX, JEAN-BENOIT, FR;
 BARBON, LAURENT, FR;
 CHARLES, PATRICK, FR
 (73) Propriétaire/Owner:
 ARKEMA FRANCE, FR
 (74) Agent: NORTON ROSE FULBRIGHT CANADA
 LLP/S.E.N.C.R.L., S.R.L.

(54) Titre : PROCÉDE D'ODORISATION DE FLUIDE CRYOGENIQUE
 (54) Title: PROCESS FOR CRYOGENIC FLUID ODORISATION

(57) **Abrégé/Abstract:**

La présente invention concerne un procédé d'odorisation d'un fluide cryogénique comprenant une étape a) d'alimentation, à une température supérieure à la température du fluide cryogénique et supérieure à la température de cristallisation de l'agent odorisant, en continu, d'un agent odorisant sous forme liquide ou gazeuse, dans une zone d'alimentation, une étape b) d'alimentation dudit agent odorisant sous forme liquide ou gazeuse de l'étape a) dans une zone tampon dans laquelle l'agent odorisant liquide ou gazeux est amené à une température voisine de la température du fluide cryogénique, et une étape c) d'alimentation dudit agent odorisant refroidi à l'étape b), dans la zone de contact, où ledit agent odorisant entre en contact avec ledit fluide cryogénique à odoriser. La présente invention concerne également un dispositif d'odorisation permettant la mise en oeuvre dudit procédé d'odorisation.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
01 novembre 2018 (01.11.2018)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2018/197783 A1(51) Classification internationale des brevets :
C10L 3/00 (2006.01)(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2018/050980(22) Date de dépôt international :
18 avril 2018 (18.04.2018)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1753565 25 avril 2017 (25.04.2017) FR(71) Déposant : ARKEMA FRANCE [FR/FR] ; 420 rue
d'Estienne d'Orves, 92700 COLOMBES (FR).(72) Inventeurs : CAZAUX, Jean-Benoît ; 10, chemin du Mar-
gès, 64300 MONTESTRUCQ (FR). BARBON, Laurent
; 74, chemin Larrieu, 64230 ARTIGUELOUVE (FR).
CHARLES, Patrick ; 77 Chemin des Ecoles, 64230 SAU-
VAGNON (FR).(74) Mandataire : PRAS, Jean-Louis ; 420, rue d'Estienne
d'Orves, 92705 COLOMBES CEDEX (FR).(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR,
KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM),
européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES,
FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title: PROCESS FOR CRYOGENIC FLUID ODORISATION

(54) Titre : PROCÉDÉ D'ODORISATION DE FLUIDE CRYOGÉNIQUE

(57) Abstract: The present invention relates to a process for odorising a cryogenic fluid, comprising a step a) of continuously feeding an odorising agent in liquid or gas form into a feed zone, said feeding being carried out at a temperature above the temperature of the cryogenic fluid and above the crystallisation temperature of the odorising agent, a step b) of feeding said odorising agent in liquid or gas form from step a) into a buffer zone in which the liquid or gas odorising agent is brought to a temperature of about the temperature of the cryogenic fluid, and a step c) of feeding said odorising agent cooled in step b) into the contact zone, wherein said odorising agent comes into contact with said cryogenic fluid to be odorised. The present invention also relates to an odorising device for implementing said odorising process.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé d'odorisation d'un fluide cryogénique comprenant une étape a) d'alimentation, à une température supérieure à la température du fluide cryogénique et supérieure à la température de cristallisation de l'agent odorisant, en continu, d'un agent odorisant sous forme liquide ou gazeuse, dans une zone d'alimentation, une étape b) d'alimentation dudit agent odorisant sous forme liquide ou gazeuse de l'étape a) dans une zone tampon dans laquelle l'agent odorisant liquide ou gazeux est amené à une température voisine de la température du fluide cryogénique, et une étape c) d'alimentation dudit agent odorisant refroidi à l'étape b), dans la zone de contact, où ledit agent odorisant entre en contact avec ledit fluide cryogénique à odoriser. La présente invention concerne également un dispositif d'odorisation permettant la mise en œuvre dudit procédé d'odorisation.



WO 2018/197783 A1

PROCÉDÉ D'ODORISATION DE FLUIDE CRYOGÉNIQUE

5 **[0001]** La présente invention concerne un procédé d'odorisation de fluide cryogénique, notamment afin d'en permettre la détection olfactive et alerter de fuites éventuelles, en particulier lorsque le fluide cryogénique peut représenter un danger par inhalation, un risque d'explosion, et autres.

[0002] La présente invention concerne également un dispositif permettant d'odoriser le
10 fluide cryogénique en appliquant le procédé de l'invention.

[0003] Les techniques permettant d'odoriser des gaz sont maintenant bien connues, et notamment les techniques pour odoriser le gaz naturel, comme décrit par exemple dans EP1758970, EP1934314 et EP2038382. Dans ces documents, une formulation odorisante, liquide à température ambiante, est ajoutée à un combustible à l'état de gaz, par exemple
15 du gaz naturel.

[0004] Cependant, aucun des odorisants classiquement utilisés pour le gaz naturel n'est liquide aux températures des fluides cryogéniques. À ces températures, les odorisants classiques se trouvent à l'état solide, ce qui pose des problèmes de compatibilité des systèmes d'odorisation connus aujourd'hui. Il n'est donc pas possible de transposer les technologies
20 d'odorisation des gaz connues jusqu'à présent pour odoriser les fluides cryogéniques.

[0005] Par « fluide cryogénique » au sens de la présente invention, on entend tout fluide qui peut être stocké à l'état liquide dans des conditions cryogéniques, c'est-à-dire à des températures de l'ordre de -150°C et inférieures à -150°C . Des exemples de fluides cryogéniques sont, à titre d'exemple non limitatifs les alcanes légers (méthane, éthane, propane), les alcènes en $\text{C}_2\text{-C}_5$, les gaz inertes (par exemple azote), les gaz industriels (oxygène, hydrogène), et autres. Il doit être compris que l'invention s'intéresse à l'addition d'un agent odorisant (odorisation) dans des fluides cryogéniques à l'état liquide, et non à l'addition d'agent odorisant dans des fluides à l'état gazeux.
25

[0006] Ainsi, le fait d'introduire un agent odorisant, éventuellement sous forme de formulation odorisante, connu(e) de l'homme du métier et présentant des points de cristallisation bien supérieurs à -150°C , comme indiqué précédemment, dans un fluide cryogénique, aurait pour conséquence une cristallisation dudit agent ou de ladite formulation au sein des systèmes d'injections. L'introduction directe sous forme de spray, telle que décrite par exemple dans le brevet US6862890, aurait pour effet de solidifier
35 instantanément ledit agent ou ladite formulation odorisante sous forme de fines particules, pouvant entraîner des problèmes de colmatage et de bouchage, et éventuellement la nécessité d'augmenter drastiquement les débits et les pressions afin d'éviter ces

problèmes. Il va de soi que de tels problèmes de colmatage, bouchage ou solution drastiques pour éviter ces problèmes sont difficilement compatibles avec un processus industriel performant et sûr.

5 **[0007]** Or une odorisation efficace d'un fluide cryogénique nécessite la dissolution d'une quantité généralement très faible et maîtrisée du principe odorisant dans ledit fluide cryogénique, de sorte que l'odorisant soit présent de manière homogène dans le fluide cryogénique et que lorsque des vapeurs dudit fluide cryogénique (par exemple en cas de fuite, lorsque celui-ci se trouve à température ambiante) une quantité efficace d'odorisant soit présente de manière certaine dans lesdites vapeurs et que le seuil olfactif de détection
10 dans l'air soit atteint pour permettre l'alerte requise.

[0008] Le document DE102004050419 décrit quant à lui un procédé d'odorisation d'un carburant liquide cryogénique, l'opération d'odorisation étant effectuée sur le fluide à l'état gazeux, après évaporation dudit fluide cryogénique.

15 **[0009]** L'odorisation de gaz naturel liquéfié a fait l'objet d'une demande de brevet publiée sous le n° FR2201424. Cette demande de brevet divulgue en effet un procédé d'odorisation comprenant la préparation d'une solution d'un diluant avec un produit odorisant, le refroidissement de cette solution, puis l'introduction de cette solution refroidie dans le gaz naturel liquéfié dans des quantités d'odorisation efficaces pour odoriser le gaz naturel liquéfié. La technique présentée dans cette demande de brevet souffre cependant de
20 nombreux inconvénients, dont celui de nécessiter la préparation d'une solution d'un diluant du principe odorisant qui doit être refroidie avant emploi. En outre, le diluant utilisé doit respecter des conditions impératives en termes de point de cristallisation, par rapport à l'odorisant et par rapport au gaz naturel à odoriser, de sorte que le diluant principalement mentionné, pour ne pas dire uniquement mentionné, est le propane. Ainsi un autre
25 inconvénient liée à la technique précitée est la pollution du fluide à odoriser par le diluant approprié, (du propane), ce qui peut être gênant, selon la nature du fluide cryogénique à odoriser et à l'utilisation qui en est fait ultérieurement.

[0010] La présente invention a pour objectif de proposer un procédé simple à mettre en œuvre, tout particulièrement sur le plan industriel c'est-à-dire pour l'odorisation de très
30 grandes quantités de fluides cryogéniques, sans présenter les inconvénients connus des techniques de l'art antérieur, notamment celles mettant en œuvre un diluant pouvant venir polluer ledit fluide cryogénique à odoriser, et ainsi être potentiellement une gêne pour l'utilisation qui est faite dudit fluide cryogénique.

35 **[0011]** Un autre objectif de l'invention est de proposer un procédé simple à mettre en œuvre, tout particulièrement sur le plan industriel, tout en permettant une addition contrôlée

sans restrictions vis-à-vis des conditions de débits et pression d'un agent odorisant à introduire. D'autres objectifs et avantages apparaîtront encore dans la description qui suit de la présente invention.

[0012] Ainsi, et selon un premier aspect, la présente invention concerne un procédé
5 d'odorisation d'un fluide cryogénique comprenant au moins les étapes suivantes :

a) alimentation, à une température supérieure à la température du fluide cryogénique et supérieure à la température de cristallisation de l'agent odorisant, par exemple à température ambiante, en continu, d'un agent odorisant sous forme liquide ou gazeuse, de préférence sous forme liquide, dans une zone d'alimentation,

10 b) alimentation dudit agent odorisant sous forme liquide ou gazeuse de l'étape a) dans une zone tampon dans laquelle l'agent odorisant liquide ou gazeux est amené à une température voisine de la température du fluide cryogénique, et

c) alimentation dudit agent odorisant refroidi à l'étape b), dans la zone de contact, où ledit agent odorisant entre en contact avec ledit fluide cryogénique à odoriser.

15 **[0013]** Selon un aspect préféré de la présente invention, chacune des étapes a), b) et c) du procédé est réalisée en continu. Selon un autre aspect préféré de la présente invention, le débit d'agent odorisant dans la zone de contact est proportionnel au débit du fluide cryogénique. Selon un aspect tout particulièrement préféré, le débit d'agent odorisant dans la zone de contact est asservi au débit du fluide cryogénique.

20 **[0014]** La quantité d'agent odorisant entrant en contact avec le fluide cryogénique à odoriser est comprise entre la quantité minimale nécessaire pour odoriser ledit fluide cryogénique et le maximum pour arriver à saturation. Une quantité trop importante d'agent odorisant dans le fluide cryogénique peut conduire à des dépôts de solide qui pourraient endommager, voire boucher des canalisations, des vannes, et autres organes présents sur
25 le site industriel d'odorisation dudit fluide cryogénique.

[0015] L'étape b) d'alimentation de la zone tampon permet d'isoler la zone d'alimentation de la zone de contact qui se trouve à la température du fluide cryogénique. En d'autres termes, l'agent odorisant (éventuellement sous forme de formulation odorisante) est, et reste, à l'état liquide dans la zone d'alimentation et est progressivement amené à une température
30 voisine, voire à la température, du fluide cryogénique, au sortir de cette zone tampon.

[0016] Selon un mode de réalisation préféré, dans l'étape b), l'agent odorisant est amené à une température voisine de la température du fluide cryogénique. Par température voisine, on entend une température inférieure à 30°C, de préférence inférieure à 20°C de préférence encore inférieure à 10°C au-dessus de la température du fluide cryogénique à
35 odoriser.

[0017] Dans l'étape c), l'agent odorisant refroidi à l'étape b) est amené au contact dudit fluide cryogénique à odoriser. Lors du contact, l'agent odorisant se trouve le plus souvent sous forme solide, avantageusement sous forme de gouttelettes d'agent odorisant solidifié ou encore sous forme de spray solidifié.

5 **[0018]** Ainsi, dans l'étape c), l'agent odorisant entre en contact avec le fluide cryogénique et est entraîné avec le flux de fluide cryogénique, dans lequel il se dissout, permettant ainsi l'odorisation dudit fluide cryogénique.

[0019] De manière optionnelle, mais préférée, l'agent odorisant est dispersé/mélangé au fluide cryogénique. Cette dispersion ou mélange peut être réalisée selon toute méthode
10 connue de l'homme du métier, par exemple par simple contact de l'agent odorisant avec un flux de fluide cryogénique, ou bien encore au moyen de tout moyen mécanique, tel que mélangeur statique, agitateur, hélice, et autres.

[0020] Parmi les systèmes d'assistance mécanique tout particulièrement adaptés pour véhiculer l'agent odorisant vers le fluide cryogénique, on peut citer, à titre d'exemples non
15 limitatifs, les lames, racles, racleurs, couteaux, vis-sans-fin utilisés seuls ou combinés ou toute autre technologie permettant de convoier des liquides ou des solides.

[0021] De manière préférée, le mélange est réalisé par simple contact de l'agent odorisant avec un flux de fluide cryogénique en régime turbulent. Par régime turbulent, on entend un flux défini par un nombre de Reynolds supérieur au nombre Reynolds critique, c'est-à-dire,
20 pour un écoulement dans une canalisation tubulaire, un nombre de Reynolds supérieur à 2000, voire supérieur à 3000.

[0022] De manière générale, l'alimentation en agent odorisant est telle que la concentration en agent odorisant dans le fluide cryogénique est comprise entre 0,1 mg/m³ (n) et 500 mg/m³ (n), de préférence entre 0,5 mg/m³ (n) et 100 mg/m³ (n), de
25 préférence encore entre 0,5 mg/m³ (n) et 50 mg/m³ (n). La concentration est mesurée par rapport à des m³ (n) correspondant à 1 m³ de gaz à l'état vapeur dans les conditions normales de température et de pression (0°C et 1013,25 hPa).

[0023] Grâce à la présente invention, il est ainsi possible de disposer d'un procédé simple et efficace d'odorisation de fluide cryogénique, pouvant fonctionner en continu ou en
30 discontinu, sans risque de colmatage ou bouchage de canalisations, tubulures, vannes ou autres dispositifs dans lesquels coule ledit fluide cryogénique, ledit procédé comprenant les étapes ci-dessus définies, dans lesquels un agent odorisant est mis au contact dudit fluide cryogénique

[0024] L'agent odorisant mis en œuvre dans la présente invention peut être de toute
35 nature, selon l'effet recherché, le seuil de détection souhaité, l'odeur attendue, et autres.

[0025] L'agent odorisant est avantageusement choisi dans la famille des hydrocarbures, par exemple les terpènes, dans la famille des alcools et des phénols, dans la famille des aldéhydes, dans la famille des éthers, cycliques ou non, dans la famille des esters, par exemple la famille des acrylates et des (alkyl)acrylates, dans la famille des acides gras, dans la famille des cétones, dans la famille des lactones, dans la famille des mercaptans, par exemple les alkylmercaptans, les (alkyl)thio-alkylmercaptans, la famille des sulfures cycliques, la famille des sulfures de dialkyle symétriques ou non, la famille des disulfures de dialkyle symétriques ou non, ou encore dans la famille des dérivés du sélénium, par exemple les séléniures ou diséléniures d'alkyle ou de dialkyle, qu'ils soient symétriques ou non. Des mélanges d'au moins deux des agents odorisants cités ci-dessus, en toutes proportions, peuvent également être envisagés.

[0026] Selon un mode de réalisation préféré, l'agent odorisant est choisi parmi les alcools, et les phénols, tels que, par exemple et de manière non limitative, le nérol, le phényl-3-propan-1-ol, le linalol, la géosmine, le p-crésol, le 3,5-diméthylphénol, le 3-éthylphénol et le 1-naphtol. Selon un autre mode de réalisation préféré, l'agent odorisant est choisi dans la famille des aldéhydes, tels que par exemple et de manière non limitative trans-2,trans-4-décadiénal, le trans-2,trans-4-hexadiénal, le trans-2,trans-4-octadiénal, le trans-2,trans-4-nonadiénal, l'éthylvanilline, le cis-3-hexénal, le trans-4-hexénal, le trans-2,cis-6-nonadiénal, le 4,5-époxy-2-dodécénal et l'iso-valéraldéhyde.

[0027] Selon encore un autre mode de réalisation préféré, l'agent odorisant est choisi dans la famille des éthers, tels que, de manière non limitative, le 1-méthoxynaphtalène, le 2-méthoxynaphtalène, le 1-éthoxynaphtalène, les pyranes, par exemple le cis-rose-oxyde.

[0028] Selon encore un autre mode de réalisation préféré, l'agent odorisant est choisi dans la famille des mercaptans, tels que, de manière non limitative, le méthylmercaptan, l'éthylmercaptan, le *tert*-butylmercaptan, le *sec*-butylmercaptan, l'*iso*-butylmercaptan, le n-propylmercaptan, l'*iso*-propylmercaptan, les pentylmercaptans, le cyclohexylmercaptan, et le n-dodécylmercaptan.

[0029] Selon encore un autre mode de réalisation préféré, l'agent odorisant est choisi dans la famille des sulfures, disulfures voire polysulfures d'alkyle, tels que, de manière non limitative, le sulfure de méthyle et d'éthyle (MES), le sulfure de diméthyle (DMS) et le sulfure de diéthyle (DES) ou le tetrahydrothiophène (THT).

[0030] Dans encore un autre mode de réalisation préféré, l'agent odorisant est choisi dans la famille des esters, tels que, de manière non limitative, les acrylates de méthyle, d'éthyle, d'allyle, de n-propyle, d'*iso*-propyle, de n-butyle, d'*iso*-butyle, de *tert*-butyle, de pentyle, d'hexyle, d'heptyle, d'octyle et de dodécyle, les méthacrylates de méthyle, d'éthyle, d'allyle,

de n-propyle, d'*iso*-propyle, de n-butyle, d'*iso*-butyle, de *tert*-butyle, de pentyle, d'hexyle, d'heptyle, d'octyle et de dodécyle, l'*iso*-valérate de propyle, l'*iso*-valérate d'*iso*-pentyle, le dodécanoate de méthyle, le dodécanoate d'éthyle, l'undécanoate d'éthyle, le carboxylate de méthylheptyne et le carbonate de di-(méthoxy-2-phényle).

5 **[0031]** Selon encore un autre mode de réalisation préféré, l'agent odorisant est choisi dans la famille des acides gras tels que, de manière non limitative, l'acide butyrique, l'acide *iso*-valérique et l'acide méthyl-2-propionique.

[0032] Selon encore un autre mode de réalisation préféré, l'agent odorisant est choisi dans la famille des composés azotés comprenant, à titre d'exemples non limitatifs, les
10 lactones (telles que la caprolactone), les nitriles (tels que le 2-nonènenitrile) et les composés de type pyrazines (tels que la 2-méthylpyrazine, la 2,3-diméthylpyrazine, la 2,6-diméthylpyrazine, la 2,3,5-triméthylpyrazine, la tétraméthylpyrazine, la 2-éthylpyrazine, la 2,3-diéthylpyrazine, la 5,2-méthyléthylpyrazine, la 2,3-méthyléthylpyrazine, la 5,2,3-méthyl-diéthylpyrazine et la 3,5,2- ainsi que la 3,6,2-diméthyléthylpyrazine), la
15 2,3-méthyléthylpyrazine et la tétraméthylpyrazine, et autres, tels que mentionnés dans le document DE19837066.

[0033] La famille des cétones représente également une famille d'agents odorisants préférée, cétones parmi lesquelles on peut citer, à titre d'exemples non limitatifs, la 3-méthylnonan-2,4-dione, la 1-nonén-3-one, la 3-hydroxy-4,5-diméthyl-2(5*H*)-furanone, la
20 3-hydroxy-4,5-diéthyl-2(5*H*)-furanone, la 3-hydroxy-4-méthyl-5-éthyl-2(5*H*)-furanone, la 3-hydroxy-4-éthyl-5-méthyl-2(5*H*)-furanone, la 3-hydroxy-4-méthyl-5-butyl-2(5*H*)-furanone, la 3-hydroxy-4-méthyl-5-*iso*-butyl-2(5*H*)-furanone, la 3-hydroxy-4-méthyl-5-propyl-2(5*H*)-furanone, la 2,5-diméthyl-4-méthoxy-3(2*H*)-furanone, les ionones, les damascénones, la trans-2-nonén-4-one, le furanéol, et la 1-(2,2,6-triméthylcyclohexyl)-2-buténone.

25 **[0034]** Une autre famille d'odorisants préférés est constituée des lactones, telles que par exemple, et de manière non limitative, la 3,6-diméthyl-3a,4,5,7a-tétrahydro-2(3*H*)-benzofuranone, la γ -nonalactone, la γ -undécalactone, la (Z)-6-dodécéno- γ -lactone, et la coumarine.

[0035] Selon encore un autre mode de réalisation préféré, l'agent odorisant est choisi
30 dans la famille des dérivés du sélénium, parmi lesquels on peut citer, à titre d'exemples non limitatifs le sélénure de diméthyle, le disélénure de diméthyle, le sélénure de diéthyle, le sélénure de diphenyle, le disélénure de diphenyle et l'éthylsélénol, et autres, tels que ceux mentionnés dans le document WO2015050509.

[0036] Les seuils de perception des odorisants cités ci-dessus sont tous de l'ordre de l'ordre de grandeur de la dizaine de partie par milliard (ppb), voire inférieurs. Ils sont pour la plupart inférieurs à 1 ppb.

[0037] Selon un mode de réalisation tout particulièrement préféré, l'agent odorisant utilisable dans la présente invention est choisi parmi le sulfure de méthyle et d'éthyle, le sulfure de diméthyle, le sulfure de diéthyle, le disulfure de diméthyle, le disulfure de diéthyle, le méthylmercaptan, l'éthylmercaptan, le *tert*-butylmercaptan, le *sec*-butylmercaptan, l'*iso*-propylmercaptan, le *n*-propylmercaptan le cyclohexylmercaptan, le tétrahydrothiophène, l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, la méthyléthylpyrazine le sélénure de diméthyle, et le disélénure de diméthyle.

[0038] Les agents odorisants utilisables dans le cadre de la présente invention peuvent être utilisés purs, en mélange de deux ou plusieurs d'entre eux en toutes proportions ou encore dilués avec d'autres composés compatibles avec le fluide cryogénique, notamment avec un ou plusieurs solvants connus de l'homme du métier et liquides à température ambiante, tels que ceux choisis parmi les alcanes en C₅-C₆ (par exemple le *n*-pentane, l'*iso*-pentane, le cyclohexane, le méthylpentane, l'éther de pétrole, ainsi que les mélanges de deux ou plusieurs d'entre eux), les alcools, les éthers, les esters, les cétones, les sulfones, les sulfoxydes, et de préférence choisis parmi les alcanes, les alcools et les éthers.

[0039] On préfère cependant utiliser les agents odorisants dans le cadre de la présente invention seuls ou en mélanges de deux ou plusieurs d'entre eux en toutes proportions, éventuellement, mais de manière non préférée, dilués avec un ou plusieurs solvants comme indiqué ci-dessus, dans des proportions de solvant(s) n'excédant toutefois pas 20%, mieux encore n'excédant pas 10% en poids de solvant par rapport au poids total (agent(s) odorisant(s) + solvant(s)).

[0040] Dans un mode de réalisation préféré, le solvant est choisi parmi les alcanes en C₅-C₆ dont les propriétés physiques permettent une manipulation facilitée, et typiquement ceux qui sont liquides à température ambiante.

[0041] Dans un mode de réalisation préférée, le solvant est l'*iso*-pentane qui permet notamment d'abaisser le point de cristallisation de la composition odorisante et de se rapprocher de la température du fluide cryogénique, qui est par exemple de -162°C pour le GNL (« Gaz Naturel Liquéfié »), et donc proche de la température de fusion de l'isopentane (-160°C).

[0042] Outre l'éventuel solvant, l'agent odorisant utilisable dans le cadre de la présente invention peut également comprendre un ou plusieurs additifs choisis parmi les stabilisants thermiques, les colorants, les anti-oxydants, tels que par exemple ceux de type phénolique,

les radicaux nitroxy stable, par exemple de type oxydes de tétraméthylpipéridine (également connus sous le nom de TEMPO) et autres dérivés, notamment décrits dans « *Synthetic Chemistry of Stable Nitroxides* » by L.B. Volodarsky et coll., CRC Press, (1993), ISBN : 0-8493-4590-1.

5 **[0043]** La concentration d'agent odorisant, lorsqu'il est dilué dans un solvant et/ou lorsqu'il est mélangé à un ou plusieurs additifs (on parle alors de « formulation odorisante ») peut être comprise dans de larges proportions, et généralement entre 0,1% et 100% en poids d'agent odorisant par rapport au poids total de la formulation odorisante. Dans un mode de réalisation préféré, l'agent odorisant représente 100% de la formulation odorisante, i.e.
10 l'agent odorisant est utilisé sans solvant.

[0044] Dans une autre solution préférée, l'agent odorisant représentera entre 10 et 50% en poids de la formulation odorisante. Dans un autre mode de réalisation préféré, l'agent odorisant est utilisé en l'absence de solvant et/ou en l'absence de tout autre additif, permettant de minimiser les pollutions du fluide cryogénique.

15 **[0045]** Sans vouloir être lié par la théorie, la présente invention consiste en un procédé qui produit en continu de fines particules d'un agent odorisant solide à partir dudit agent odorisant sous forme liquide, lesdites fines particules dudit agent odorisant solide étant ensuite introduites en continu dans un fluide cryogénique dans lequel elles se dissolvent.

[0046] On préfère réaliser le procédé d'odorisation du fluide cryogénique en continu, ce mode de réalisation étant tout particulièrement adapté pour faciliter le mélange et en particulier assurer l'homogénéité du fluide cryogénique odorisé. Le procédé d'odorisation selon l'invention peut également être réalisé en discontinu, ce mode de réalisation pouvant typiquement être effectué par introduction d'une charge d'agent odorisant (éventuellement sous forme de formulation odorisante) dans au moins une partie du fluide cryogénique à
20 odoriser, par exemple dans une veine de fluide cryogénique statique, dans un by-pass ou dérivation, et autre, puis dilution de cette au moins une partie du fluide cryogénique odorisé dans ledit fluide cryogénique à odoriser.
25

[0047] Selon un autre aspect, la présente invention concerne un dispositif d'introduction d'un agent odorisant dans un fluide cryogénique, ledit dispositif étant adapté pour la mise
30 en œuvre du procédé selon la présente invention. Dans un mode de réalisation préféré le dispositif comprend :

- 1) une zone d'alimentation, laquelle est alimentée en agent odorisant sous forme liquide ou gazeuse, de préférence liquide,
- 2) une zone tampon dans laquelle l'agent odorisant liquide ou gazeux est amené à une
35 température voisine de la température du fluide cryogénique, et

3) une zone de contact, où ledit agent odorisant entre en contact avec ledit fluide cryogénique à odoriser.

[0048] La zone d'alimentation consiste en tout système permettant de transférer l'odorisant depuis son stockage vers la zone tampon. La zone d'alimentation est alimentée, de
5 préférence en continu, avec un agent odorisant qui se présente sous forme liquide ou gazeuse, de préférence sous forme liquide, ladite alimentation étant de préférence réalisée à température ambiante. L'alimentation de l'agent odorisant à l'état solide n'est pas préférée, pour des raisons évidentes de manipulation et de dosage, particulièrement lorsque l'on met en œuvre le procédé d'odorisation selon la présente invention en mode continu.

10 **[0049]** Le transfert de l'agent odorisant dans la zone d'alimentation peut être réalisé, à l'aide d'une pompe ou toute autre technologie de pompage, ou bien par différence de pression entre le stockage et la zone tampon, ou en alternative par différentiel de pression lors de l'injection de doses pré-chargées dans un stockage intermédiaire. On peut en outre contrôler le débit, par exemple à l'aide d'un débitmètre, éventuellement combiné à une
15 vanne de régulation.

[0050] L'agent odorisant peut ainsi être alimenté par tout moyen connu en soi, par exemple au moyen de pompe ou tout autre dispositif permettant d'appliquer un différentiel de pression. Selon un mode de réalisation préféré, la pression d'alimentation est comprise entre 0,1 MPa et 10 MPa, de préférence entre 0,1 MPa et 5 MPa. Les valeurs de pression
20 indiquées ci-dessus sont des valeurs correspondant à des pressions absolues.

[0051] Un des avantages de la présente invention est que l'agent odorisant peut être stocké et utilisé dans une large gamme de de températures, par exemple pouvant aller de -100°C et +100°C, typiquement de -50°C à +60°C. Selon un mode de réalisation tout particulièrement préféré, la température de stockage est la température du site
25 d'odorisation. La pression de stockage est le plus généralement la pression atmosphérique, la pression d'utilisation pouvant être différente de la pression de stockage afin d'assurer le transport de l'agent odorisant vers la zone d'alimentation.

[0052] Ainsi, l'alimentation en agent odorisant peut être réalisée par tout dispositif permettant le transfert de fluide (à l'état liquide ou gazeux), avantageusement de manière
30 contrôlée, et de préférence de manière contrôlée et régulée.

[0053] L'arrivée dans la zone tampon b) de l'agent odorisant, typiquement lorsque celui-ci est liquide peut être réalisée par tout moyen connu en soi, et par exemple au moyen d'au moins un ou plusieurs éléments choisis parmi canule, buse, injecteur ou tout autre moyen permettant l'alimentation par goutte à goutte ou en spray, et autres, lesdits éléments
35 précités pouvant être utilisés seuls ou en combinaison de un ou plusieurs d'entre eux.

[0054] Cette arrivée dans la zone tampon b) peut également être réalisée, typiquement lorsque l'agent odorisant est sous forme gazeuse, par entrainement dudit agent odorisant (tension de vapeur), éventuellement avec un gaz vecteur, comme décrit par exemple dans la demande internationale WO1997019746, ou encore tel que de l'azote, de l'hélium, de l'argon, de l'hydrogène, du gaz naturel, du méthane, ou tout autre alcane léger, ou bien encore une partie du fluide cryogénique à odoriser, celui-ci ayant été préalablement vaporisé, par exemple avec un système de bypass, comme décrit par exemple dans le brevet US2058508.

[0055] Selon un mode de réalisation préféré, l'agent odorisant peut être thermostaté dans la zone d'alimentation a) et/ou éventuellement en amont de ladite zone d'alimentation, afin de réguler/contrôler la concentration d'agent odorisant dans le gaz vecteur.

[0056] Dans un mode d'alimentation préféré, l'agent odorisant est injecté sous forme de spray, ledit spray pouvant être obtenu par toute technique connue de l'homme du métier.

[0057] Dans un autre mode de réalisation préférée, la zone d'alimentation, ainsi que de préférence la zone tampon, est(sont) équipée(s) de moyens permettant de maintenir à une température supérieure à la température de cristallisation de l'agent odorisant, de sorte que ledit agent odorisant est maintenu à l'état fluide (état liquide ou gazeux), ces moyens étant typiquement un ou plusieurs systèmes d'isolation thermique bien connus de l'homme du métier, et par exemple une isolation par le vide, ou une circulation d'un gaz dont la température d'ébullition est inférieure ou égale à la température du fluide cryogénique. On entend par cela le fait qu'un tel gaz ne se condensera pas en se refroidissant à la température du fluide cryogénique, permettant ainsi le maintien d'une zone libre de fluide cryogénique (zone tampon).

[0058] Dans un autre mode de réalisation préféré, l'isolation thermique pourra être réalisée par réchauffage de la zone d'alimentation avec un fluide caloporteur, éventuellement thermostaté, par réchauffage au moyen d'une résistance chauffante, par induction, conduction, ou autre.

[0059] La zone tampon b) permet notamment d'amener l'agent odorisant, liquide ou gazeux, à une température voisine de la température du fluide cryogénique. Cette zone tampon a pour effet d'isoler la zone d'alimentation de la zone de contact qui se trouve à la température du fluide cryogénique. En d'autres termes, l'agent odorisant est, et reste, à l'état fluide (liquide ou gazeux) dans la zone d'alimentation et est progressivement amené à une température voisine, voire à la température, du fluide cryogénique, au sortir de la zone tampon b).

[0060] Dans un mode de réalisation préféré, la température de la zone tampon est maintenue, au moins en partie, à une température supérieure au point de fusion de l'agent odorisant, afin d'éviter le refroidissement dudit agent odorisant en dessous de son point de cristallisation, en raison de la proximité de la zone de contact dont la température, typiquement égale à celle du fluide cryogénique. Le maintien de cette température peut être réalisé par tous moyens connus de l'homme du métier, par exemple au moyen d'un ciel de gaz dans au moins une partie de la zone d'alimentation et/ou de la zone tampon, par préchauffage de l'agent odorisant éventuellement formulé, chauffage de la zone d'alimentation et/ou de la zone tampon, utilisation de matériaux thermiquement isolants, et autres, ou combinaison de deux ou plusieurs des techniques précitées.

[0061] Le ciel de gaz est généralement créé par alimentation d'un gaz dont le point de liquéfaction est inférieur ou égal à la température d'ébullition du fluide cryogénique. Des exemples typiques de gaz sont l'azote, l'argon, l'hélium, l'hydrogène, le méthane, le gaz naturel, et autres, ainsi que leurs mélanges.

[0062] Ce gaz peut être introduit dans au moins une partie de la zone d'alimentation et/ou au moins une partie de la zone tampon. Le débit d'introduction de ce gaz est généralement compris entre 0,1 L.min⁻¹ et 500 L.min⁻¹, de préférence entre 0,2 L.min⁻¹ et 10 L.min⁻¹. Dans un mode de réalisation plus particulier, le débit de gaz peut également permettre d'appliquer un différentiel de pression permettant une alimentation contrôlée et régulée de l'agent odorisant dans la zone d'alimentation. Dans une solution préférée, le débit de gaz est asservi à une mesure de température réalisée au sein de la zone d'alimentation.

[0063] Le chauffage de la zone d'alimentation et/ou le préchauffage de l'agent odorisant permet(tent) de maintenir la température de la zone d'alimentation et/ou au moins une partie de la zone tampon à une température supérieure au point de fusion de l'agent odorisant.

[0064] La zone tampon b) représente l'espace entre la zone d'alimentation dans laquelle l'agent odorisant est sous forme liquide ou vapeur, et la zone de contact (ou surface du fluide cryogénique) dans laquelle l'agent odorisant vient au contact du fluide cryogénique.

[0065] Cette zone tampon présente un gradient de température entre la température de la zone d'alimentation et la température de la zone de contact. Dans un mode de réalisation préférée, le gradient de température (typiquement refroidissement) est obtenu par le fluide cryogénique considéré.

[0066] Dans un mode de réalisation de l'invention, la zone tampon b) peut être équipée d'une assistance mécanique permettant un transport amélioré dudit agent odorisant vers le fluide cryogénique, comme décrit plus loin dans la description.

[0067] L'introduction de l'agent odorisant dans le fluide cryogénique est réalisée dans la zone de contact c). Ladite zone de contact c) est préférentiellement agitée afin de faciliter la dispersion de l'agent odorisant pour faciliter une dissolution rapide dans le milieu. Cette agitation peut être générée par tout moyen connu de l'homme du métier, par exemple

5 agitation mécanique, convection, circulation ou recirculation au moyens de pompes ou tout autre dispositif permettant la génération d'un flux à débit plus ou moins important.

[0068] Dans un mode de réalisation préféré, le contact de l'agent odorisant avec la surface du fluide cryogénique sera réalisé dans un flux de fluide cryogénique permettant ainsi de favoriser la dispersion de l'agent odorisant, et ceci de façon homogène, au sein du

10 fluide cryogénique qui devient ainsi un fluide cryogénique odorisé.

[0069] Comme indiqué précédemment, le passage de la zone d'alimentation vers la zone de contact, au travers de la zone tampon, peut être réalisé de manière gravitaire et/ ou avec une assistance mécanique, permettant de véhiculer l'agent odorisant, éventuellement sous

15 forme de formulation odorisante, vers le fluide cryogénique afin d'assurer la mise en contact.

[0070] Le procédé de la présente invention présente ainsi plusieurs avantages et tout particulièrement celui de ne pas faire appel à la préparation d'un pré-mélange contenant l'agent odorisant dans une matrice comme par exemple décrit dans la demande de brevet FR2201424. Le procédé de la présente invention est donc plus facile à mettre en œuvre en

20 ce qu'il ne nécessite pas d'utilisation de solvant additionnel ou bien en faibles quantités, donc pas de stockage, et donc peu ou pas de polluant dans le fluide cryogénique odorisé.

[0071] En effet, grâce au procédé de l'invention utilisant le dispositif décrit ci-dessus, l'addition de l'agent odorisant dans le fluide cryogénique est simplifiée, sans nécessité d'une préparation préalable d'un concentré odorisant, par exemple dans un hydrocarbure tel que le propane, comme décrit par exemple dans FR2201424.

[0072] Le dispositif d'odorisation d'un fluide cryogénique décrit plus haut peut se présenter sous diverses formes et aspects. Les figures 1 et 2 annexées présentent deux formes de réalisation possibles mais non limitatives.

[0073] La Figure 1 représente un exemple de dispositif permettant de mettre en œuvre le procédé d'odorisation de fluide cryogénique, selon la présente invention. Ce dispositif

30 comprend une zone d'alimentation (A), une zone tampon (B), et une zone de contact (C).

[0074] L'agent odorisant, éventuellement sous forme de formulation odorisante, est introduit avec un gaz vecteur via la canalisation (2) dans la partie supérieure de la vis sans fin (4) qui est soumise à un mouvement de rotation, via le moteur (3), de sorte que l'agent odorisant (ou la formulation odorisante) atteigne, sous forme de particules dispersées (5),

35 le flux de fluide cryogénique (1) qui s'écoule dans le sens indiqué.

[0075] La Figure 2 représente un autre exemple de dispositif permettant de mettre en œuvre le procédé d'odorisation de fluide cryogénique, selon la présente invention, le dispositif comprenant également une zone d'alimentation (A), une zone tampon (B), et une zone de contact (C).

5 **[0076]** L'agent odorisant (éventuellement sous forme de formulation odorisante) est introduit via la canalisation (2), avec un gaz vecteur via la canalisation (3), dans la zone d'alimentation (A) comprenant une résistance chauffante (4) destinée à maintenir une température supérieure à la température de solidification de l'agent odorisant (ou de la formulation odorisante) qui transite par gravité, via la zone tampon (B), dans la zone de contact (C) où il(elle) est dispersé(e) (5) dans le fluide cryogénique (1) qui s'écoule dans le sens indiqué.

[0077] Le dispositif d'odorisation présenté dans cette invention présente de nombreux avantages, parmi lesquels on peut citer la grande facilité d'utilisation. En effet, en raison de son encombrement réduit et de son installation aisée, le dispositif peut être facilement
15 installé aux endroits où l'on souhaite pratiquer l'odorisation d'un fluide cryogénique. Le procédé de l'invention trouve par conséquent une application tout particulièrement intéressante lorsqu'il est mis en œuvre au moyen du dispositif selon la présente invention

[0078] Ainsi, de tels procédés d'odorisation, en continu ou en discontinu, de fluides cryogéniques peuvent être mis en œuvre dans de nombreuses situations, telles que , à titre
20 d'exemples non limitatifs, lors de chargement/remplissage de camions-citernes, de réservoirs, de bateaux, de barges, de bouteilles de gaz, et autres, à partir de réservoirs, bateaux, barges ou lors du procédé même de liquéfaction du fluide cryogénique lors du transfert vers / ou au sein du stockage, et autres.

[0079] Plus spécifiquement, le procédé d'odorisation selon l'invention trouve une
25 application tout particulièrement intéressante pour l'odorisation du Gaz Naturel Liquéfié (GNL), notamment lors du chargement de camions-citernes ou de stockages statiques ou mobiles à partir de méthaniers, par l'intermédiaire ou non d'un ou plusieurs réservoirs.

[0080] Dans un mode de réalisation tout particulièrement préféré, l'agent odorisant appartient à la famille des odorisants classiquement utilisés pour odoriser le gaz naturel et
30 est typiquement choisi parmi les mercaptans et les sulfures. Ce mode de réalisation est tout particulièrement adapté à l'odorisation du GNL, qui présente alors une odeur caractéristique de gaz, ce qui permet la détection et l'identification de fuites lors du transport, du stockage et l'utilisation dudit GNL, afin d'avertir tout danger lié à l'accumulation de gaz naturel dans l'air.

[0081] Grâce au procédé de la présente invention en particulier lorsqu'il est mis en œuvre pour l'odorisation du GNL, il est désormais possible de s'affranchir des stations d'odorisation du gaz lors de l'étape de regazéification du GNL. En effet le procédé d'odorisation de la présente invention peut être réalisé en un seul point centralisé.

- 5 **[0082]** Cette centralisation permet ainsi de limiter le nombre de lieux concernés par le stockage et la manipulation des agents odorisants et des formulations odorisantes et ainsi les risques de pollutions olfactives, les frais liés à la maintenance des stations d'injections, et autres.

REVENDEICATIONS

- 1.** Procédé d'odorisation d'un fluide cryogénique à l'état liquide comprenant au moins les étapes suivantes :
 - a) alimentation, à une température supérieure à la température du fluide cryogénique et supérieure à la température de cristallisation de l'agent odorisant, en continu, d'un agent odorisant sous forme liquide ou gazeuse, dans une zone d'alimentation,
 - b) alimentation dudit agent odorisant sous forme liquide ou gazeuse de l'étape a) dans une zone tampon dans laquelle l'agent odorisant est amené à une température inférieure à 30°C au-dessus de la température du fluide cryogénique, et
 - c) alimentation dudit agent odorisant refroidi à l'étape b), dans une zone de contact, où ledit agent odorisant sous forme solide entre en contact avec ledit fluide cryogénique à odoriser.

- 2.** Procédé selon la revendication 1, dans lequel le débit d'agent odorisant dans la zone de contact est proportionnel au débit du fluide cryogénique.

- 3.** Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le débit d'agent odorisant dans la zone de contact est asservi au débit du fluide cryogénique.

- 4.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel l'agent odorisant est amené dans l'étape b) à une température inférieure à 20°C au-dessus de la température du fluide cryogénique à odoriser.

- 5.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel l'agent odorisant est amené dans l'étape b) à une température inférieure à 10°C au-dessus de la température du fluide cryogénique à odoriser.

- 6.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel la concentration en agent odorisant dans le fluide cryogénique est comprise entre 0,1 mg/m³ (n) et 500 mg/m³ (n).

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel la concentration en agent odorisant dans le fluide cryogénique est comprise entre 0,5 mg/m³ (n) et 100 mg/m³ (n).
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel la concentration en agent odorisant dans le fluide cryogénique est comprise entre 0,5 mg/m³ (n) et 50 mg/m³ (n).
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel l'agent odorisant est choisi parmi les terpènes, les alcools, les phénols, les aldéhydes, les éthers, les esters, les acides gras, les cétones, les lactones, les nitriles, les pyrazines, les mercaptans, les sulfures cycliques, les sulfures de dialkyle, les disulfures de dialkyle, ou encore parmi les dérivés du sélénium, seuls ou en mélanges de deux ou plusieurs.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel l'agent odorisant est choisi parmi le sulfure de méthyle et d'éthyle, le sulfure de diméthyle, le sulfure de diéthyle, le disulfure de diméthyle, le disulfure de diéthyle, le méthylmercaptan, l'éthylmercaptan, le *tert*-butylmercaptan, le *sec*-butylmercaptan, l'*iso*-propylmercaptan, le *n*-propylmercaptan, le cyclohexylmercaptan, le tétrahydrothiophène, l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, la méthyléthylpyrazine, le séléniure de diméthyle, et le diséléniure de diméthyle.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel l'agent odorisant est utilisé pur, en mélange ou dilué avec d'autres composés compatibles avec le fluide cryogénique choisis parmi les alcanes en C₅-C₆, les alcools, les éthers, les esters, les cétones, les sulfones, les sulfoxydes.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel l'agent odorisant comprend également un ou plusieurs additifs choisis parmi les stabilisants thermiques, les colorants, les anti-oxydants.
13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel le fluide cryogénique est du Gaz Naturel Liquéfié.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans lequel l'agent odorisant est injecté sous forme de spray dans la zone d'alimentation.

15. Dispositif d'introduction d'un agent odorisant dans un fluide cryogénique à l'état liquide, ledit dispositif comprenant :

1) une zone d'alimentation, laquelle est alimentée en agent odorisant sous forme liquide ou gazeuse,

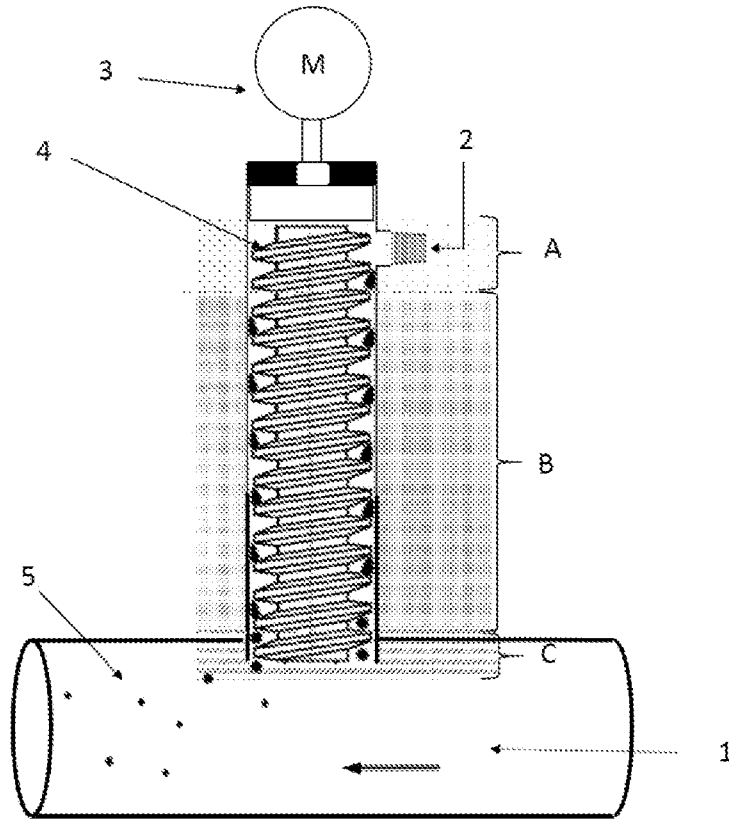
2) une zone tampon dans laquelle l'agent odorisant liquide ou gazeux est amené à une température inférieure à 30°C au-dessus de la température du fluide cryogénique, et

3) une zone de contact, où ledit agent odorisant sous forme solide entre en contact avec ledit fluide cryogénique à odoriser.

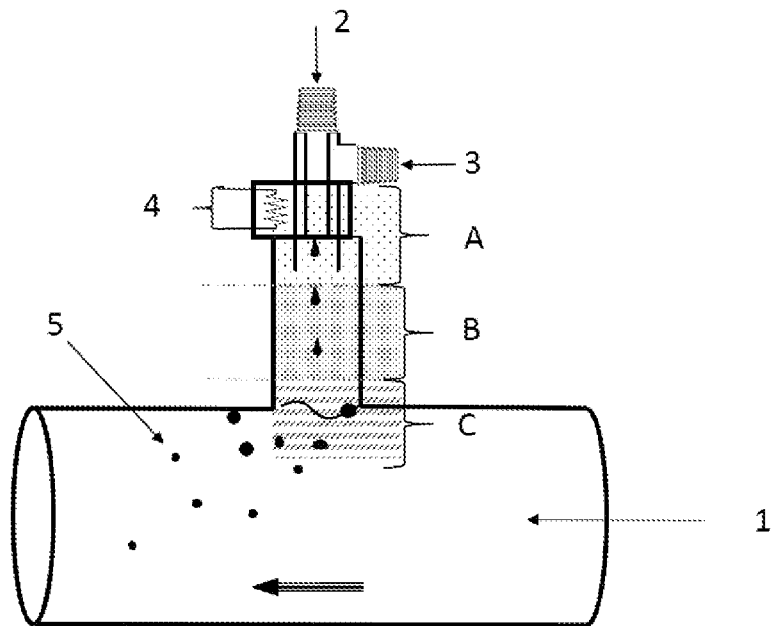
16. Dispositif selon la revendication 15, dans lequel dans la zone de contact ledit agent odorisant sous forme solide est sous forme de gouttelettes d'agent odorisant solidifié ou encore sous forme de spray solidifié.

17. Dispositif selon la revendication 15, dans lequel la zone tampon b) est équipée d'une assistance mécanique.

1/1



-- Figure 1 --



-- Figure 2 --