

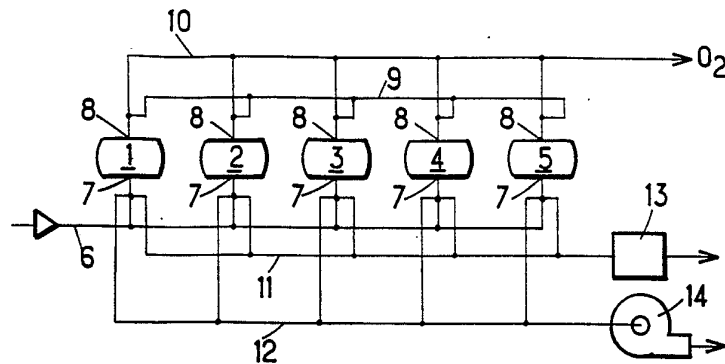


## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<b>(51) Classification internationale des brevets <sup>5</sup> :</b>  <b>B01D 53/04</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Numéro de publication internationale:</b> <b>WO 93/10882</b>  <b>(43) Date de publication internationale:</b> 10 juin 1993 (10.06.93)
<b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> PCT/FR92/01094 <b>(22) Date de dépôt international:</b> 25 novembre 1992 (25.11.92)  <b>(30) Données relatives à la priorité:</b> 91/14545                   26 novembre 1991 (26.11.91)   FR  <b>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US):</b> L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME POUR L'ÉTUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDES GEORGES CLAUDE [FR/FR]; 75, quai d'Orsay, F-75321 Paris Cédex 07 (FR).  <b>(72) Inventeurs; et</b> <b>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement) :</b> ENGLER, Yves [FR/FR]; 56, boulevard de la Libération, F-94300 Vincennes (FR). PETRIE, Wilfrid [FR/FR]; 129, rue du Temple, F-75003 Paris (FR). MONEREAU, Christian [FR/FR]; 159, rue de Charonne, F-75011 Paris (FR).		<b>(74) Représentant commun:</b> L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME POUR L'ÉTUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDES GEORGES CLAUDE; 75, quai d'Orsay, F-75321 Paris Cédex 07 (FR).  <b>(81) Etats désignés:</b> CA, JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>

**(54) Title:** METHOD FOR PRODUCING A GAS HAVING A SUBSTANTIAL OXYGEN CONTENT

**(54) Titre:** PROCÉDE DE PRODUCTION D'UN GAZ A TENEUR SUBSTANTIELLE EN OXYGENE



**(57) Abstract**

In a unit for producing oxygen by air separation by adsorption with regeneration of the adsorbers (1-5) in vacuum conditions, the sub-atmospherical depressurization with venting to atmosphere is carried out by pumping with two successive pumping means: one, for example of the volumetric compressor type (13) operates up to a pressure of approximately  $0.5 \times 10^5$  Pa abs., whereas the other, for example of the centrifugal compressor type (14) operates alone up to a pressure of approximately  $0.2 \times 10^5$  Pa abs.

**(57) Abrégé**

Dans une unité de production d'oxygène par séparation d'air par adsorption avec régénération des adsorbants (1-5) sous vide, on assure la dépressurisation sous-atmosphérique avec rejet à l'atmosphère par pompage avec deux moyens de pompage successifs: l'un, par exemple du type compresseur volumétrique (13), opère jusqu'à une pression de l'ordre de  $0,5 \times 10^5$  Pa abs., alors que l'autre, par exemple du type compresseur centrifuge (14), opère seul jusqu'à une pression de l'ordre de  $0,2 \times 10^5$  Pa abs.

**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	FR	France	MR	Mauritanie
AU	Australie	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbade	GB	Royaume-Uni	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	GN	Guinée	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	PL	Pologne
BJ	Bénin	IE	Irlande	PT	Portugal
BR	Brésil	IT	Italie	RO	Roumanie
CA	Canada	JP	Japon	RU	Fédération de Russie
CF	République Centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SK	République slovaque
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Sénégal
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SU	Union soviétique
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TG	Togo
DE	Allemagne	MG	Madagascar	UA	Ukraine
DK	Danemark	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
ES	Espagne	MN	Mongolie	VN	Viet Nam
FI	Finlande				

Procédé de production d'un gaz à teneur substantielle en oxygène

L'invention concerne un procédé de production d'un gaz à teneur substantielle en oxygène par adsorption d'azote de l'air et plus particulièrement un procédé du genre où, sur une pluralité "n" d'adsorbents, on assure successivement et cycliquement selon une période T, sur chacun desdits adsorbents, avec décalage dans le temps T/n, d'un adsorbent au suivant :

a) une étape de production dudit gaz à teneur substantielle en oxygène par soutirage de gaz selon une direction dite à co-courant à pression haute, avec admission d'air ;

b) une étape de dépressurisation incorporant une phase terminale de pompage à contre-courant sous une pression sous-atmosphérique jusqu'à la pression minimale du cycle, de l'ordre de  $0,2 \times 10^5$  Pa abs ;

c) une étape de repressurisation incorporant une repressurisation finale à contre-courant avec du gaz enrichi en oxygène ;

d) le nombre d'adsorbents et les durées respectives desdites étapes étant tels qu'à tout moment au moins deux adsorbents se situent dans la phase de pompage de l'étape de dépressurisation, à des niveaux de pression différents.

Dans ce procédé, pour assurer le pompage qui s'étend, au cours d'une dépressurisation de la pression atmosphérique, ou légèrement moins si un équilibrage est assuré entre un adsorbent en début de repressurisation, jusqu'à une pression aussi faible qu'environ  $0,2 \times 10^5$  Pa abs., avec rejet d'un résiduaire à l'atmosphère, on utilise généralement des compresseurs volumétriques du type "Roots", qui, s'ils sont appropriés à traiter de forts débits, n'acceptent, à ces niveaux de pressions, que des différences de pression relativement faibles entre entrée et sortie, de l'ordre de  $0,5 \times 10^5$  Pa. Pour des taux de compression plus importants, le rendement du compresseur chute, ce qui fait qu'on doit utiliser des compresseurs volumétriques bi-étagés, le second étage étant opératoire en série avec le premier étage lorsque la pression est descendue à

l'aide du seul premier étage à une valeur de l'ordre de  $0,5 \times 10^5$  Pa abs., et l'on utilise parfois, lorsque le débit pompé est important, un compresseur multi-étagé.

Cette façon de faire est donc onéreuse notamment en consommation d'énergie et présente des difficultés de réalisation pour des unités de production à débits élevés.

La présente invention vise certaines dispositions qui permettent de réaliser une telle dépressurisation sous vide de façon rapide, ce qui est indispensable dans ce genre d'applications, à moindres coûts d'investissements et de consommations d'énergie, et cet objectif de l'invention est atteint, dans un procédé rappelé aux points a) à d) ci-dessus, par la combinaison des mesures suivantes :

e) la phase de pompage est subdivisée en une pluralité de sous-étapes de pompage, toutes de même durée égale à  $T/n$ , ou à un sous-multiple de  $T/n$ , et chaque sous-étape de pompage est associée à un moyen de pompage spécifique aux conditions de débit et de variation de pression de ladite sous-étape ;

f) chaque moyen de pompage est immédiatement permuté d'un adsorbent en fin de la sous-étape associée audit moyen vers un adsorbent en début de ladite sous-étape ;

et plus particulièrement, on prévoit l'une ou l'autre des dispositions suivantes :

1. Un moyen de pompage est du type compresseur volumétrique pour des valeurs de pressions supérieures à une limite inférieure de l'ordre de  $0,5 \times 10^5$  Pa abs., du type compresseur centrifuge pour des valeurs de pression comprises entre ladite limite supérieure et une limite inférieure de l'ordre de  $0,2 \times 10^5$  Pa abs.

Cette disposition permet d'allier la souplesse du compresseur volumétrique en ce qui concerne le niveau de pression d'admission et l'excellent rendement du compresseur centrifuge pour des taux de compression plus élevés.

2. Les différents moyens de pompage sont tous du type compresseur volumétrique, le moyen de pompage correspondant à une sous-étape de pompage quelconque -sauf la sous-étape initiale- comprenant un moyen élémentaire de pompage adjoint en série et en aval (selon le sens de circulation du gaz) au moyen de pompage d'une sous-étape de pompage qui la précède immédiatement, le nombre des moyens

élémentaires de pompage correspondant à une sous-étape de pompage à dépression initiale donnée étant supérieur d'une unité au nombre de moyens élémentaires de pompage associés à la sous-étape de pompage qui la précède immédiatement, et plus particulièrement, dans une forme de réalisation, on prévoit que le nombre de sous-étapes de pompage est de deux, avec deux moyens de pompage principaux et un seul moyen élémentaire de pompage couplé alternativement à chacun desdits moyens de pompage principaux au cours de la sous-étape finale de pompage.

Cette disposition, qui conduit pratiquement à l'utilisation exclusive de compresseurs volumétriques, par exemple du type "Roots", avec un compresseur principal auquel on adjoint de façon momentanée, à des pressions de  $0,5 \times 10^5$  Pa abs. ou plus basses, un ou plusieurs autres compresseurs -ou un compresseur à un ou plusieurs étages- -ou un ou plusieurs étages d'un compresseur principal multi-étagé--, permet de réduire au strict minimum les coûts d'investissements en machines tournantes.

3. Il y a autant de moyens de pompage élémentaires qu'il y a de sous-étapes de pompage, la sous-étape initiale de pompage mettant en oeuvre lesdits moyens de pompage élémentaires tous connectés en parallèle, le cas échéant en série-parallèle, au cours de sous-étapes intermédiaires éventuelles, et en série au cours de la sous-étape finale de pompage, et plus particulièrement, dans une forme de réalisation où le nombre de sous-étapes est de deux, avec deux moyens de pompage élémentaires successivement agencés en parallèle, puis en série.

Grâce à cette disposition, on utilise au mieux les possibilités du matériel mis en oeuvre en ce sens qu'on utilise par exemple deux pompes raccordées en parallèle lorsque le niveau de dépression reste modéré, ce qui permet d'accélérer considérablement le vidage, alors que les deux pompes sont branchées en série lorsque la dépressurisation descend en-dessous de  $0,5 \times 10^5$  Pa abs., ce qui permet d'opérer à taux de compression élevé. La disposition conforme à l'invention permet un important gain de temps pour réaliser l'opération de vidage ou un gain sur la taille de la pompe à vide à installer.

L'invention est maintenant décrite en relation avec les figures 1 à 3 qui représentent, respectivement, un premier et un second modes de réalisation d'une installation selon l'invention et un mode de réalisation d'un groupe de pompage pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention.

Dans le mode de réalisation de la figure 1, une installation de production d'un gaz à teneur substantielle en oxygène par adsorption d'azote met en oeuvre une pluralité  $n = 5$  d'adsorbeurs 1, 2, 3, 4 et 5, alimentés cycliquement en air comprimé via une conduite 6 connectée, par des vannes opérant cycliquement et non représentées, aux entrées 7 des adsorbeurs 1-5, alors que chaque sortie de production 8 est connectée alternativement et cycliquement par un jeu de vannes non représentées soit à une conduite d'équilibrage 9 entre un adsorbeur en fin de production et/ou en cours de dépressurisation initiale et un adsorbeur en début et/ou en cours de repressurisation. Les sorties 8 sont également connectées à une conduite de production d'oxygène 10.

La régénération par dépressurisation -avantageusement terminée par une purge-élution avec de l'oxygène de production- est opérée à pression sous-atmosphérique et à cet effet, on prévoit deux lignes de vidage à partir de chaque "entrée" 7 des adsorbeurs, l'une 11 aboutissant à un compresseur volumétrique 13, l'autre 12 aboutissant à un compresseur centrifuge 14.

En fonctionnement de régénération, chaque adsorbeur 1-5 est d'abord soumis à l'action du compresseur volumétrique 13, via la ligne 11, depuis la pression atmosphérique, ou celle plus basse de fin d'équilibrage, jusqu'à une pression de l'ordre de  $0,5 \times 10^5$  Pa abs. Le compresseur volumétrique 13 est, selon les débits à soutirer, soit à un seul étage, soit à deux ou plusieurs étages.

Dès que la pression de l'ordre de  $0,5 \times 10^5$  Pa est atteinte, l'adsorbeur concerné est commuté sur la conduite 12 à partir de laquelle opère le compresseur centrifuge 14 particulièrement apte à réduire la pression de  $0,5$  à  $0,2 \times 10^5$  Pa abs.

Dans une unité de production de ce type, le cycle à une durée déterminée  $T$ , et l'opération de pompage d'un adsorbeur d'une durée égale à  $T/n$ ,  $n$  étant le nombre total d'adsorbeurs, subdivisée typiquement en deux sous-étapes de durées égales ( $T/2n$ ), de façon que

lorsqu'une pompe 13 (ou 14) termine son opération sur un adsorbent, elle soit amenée à débiter son opération sur un adsorbent suivant, de sorte que les pompes 13 et 14 sont en permanence en charge.

En se référant à la figure 2, une unité de production d'oxygène est similaire à celle décrite à la figure 1, à ces différences près que les conduites 11 et 12 sont raccordées chacune à une pompe principale 21, 22 du type compresseur volumétrique, débitant chacune dans une conduite d'évacuation à l'atmosphère 23, 24 via une vanne 25, 26, respectivement. Entre une pompe 21 (22) et sa vanne associée 25 (26) est prévue une dérivation 27 (28) avec une vanne 29 (30), les dérivation aboutissant toutes deux à l'admission d'un autre compresseur 31, avantageusement également du type volumétrique, qui refoule dans l'atmosphère via une sortie 32, et qui généralement est un second étage d'une machine pluri-étagée, dont le premier étage est constitué par le compresseur 21 ou le compresseur 22. On peut faire en sorte d'ailleurs qu'une seule et même machine tournante incorpore trois étages dont les deux premiers identiques 21, 22, sont aptes à opérer, chacun, seul, une dépressurisation jusqu'à  $0,5 \times 10^5$  Pa abs, alors que le troisième étage 31 est apte à opérer, en série, avec l'un ou l'autre étage 21, 22, une dépressurisation jusqu'à  $0,2 \times 10^5$  Pa abs.

En fonctionnement, on comprend que, dans cette forme de réalisation, une conduite de vidage 11 est affectée à un adsorbent, alors que l'autre conduite de vidage 12 est affectée à un autre adsorbent -avec toujours déphasage de  $T/2n$  entre les opérations de vidage concernées-. La conduite de vidage 11 est d'abord associée à un seul étage de pompage 21, alors que l'autre conduite de vidage 12 est associée aux deux étages de pompage 22 et 31 agencés en série (vannes 25 et 30 ouvertes, vannes 26 et 29 fermées). Après un laps de temps d'une durée égale à  $T/2n$ , au bout duquel la conduite 11 est à une pression de l'ordre de  $0,5 \times 10^5$  Pa abs. et la conduite 12 à une pression de l'ordre de  $0,2 \times 10^5$  Pa abs., on permute les vannes (vannes 26 et 29 ouvertes, vannes 25 et 30 fermées), si bien que les opérations de pompage se poursuivent au niveau de la conduite 11 sur le même adsorbent, alors qu'une opération de début de pompage est initiée sur l'adsorbent suivant.

On a représenté sur la figure 3 une variante de réalisation d'un sous-ensemble de pompage de résiduares provenant d'au moins un adsorbant via une conduite 53, comprenant une pompe bi-étagée (premier étage 54, second étage 55) disposée sur un arbre menant 34 entraîné par un moteur 35. Le premier étage de pompe 54 a son admission 36 directement raccordée à la conduite d'aspiration 53, alors que son refoulement 37 est raccordé, d'une part par une conduite 38 à vanne 39, à un silencieux 40 de décharge à l'air en 41, d'autre part, par une conduite 42 à vanne 43, à l'admission 44 du second étage de pompe 55, dont le refoulement 45 est directement raccordé par une conduite 46 au silencieux 40. La conduite d'alimentation 53 est par ailleurs raccordée, d'une part par une conduite 47 à vanne 48, à l'admission 44 du second étage 55, d'autre part, par une conduite 49 à vanne 50, au silencieux 40. La conduite 42 est elle-même raccordée, entre vanne 43 et admission 44 du second étage 55, à une conduite 51 à vanne 52, communiquant avec le silencieux 40 de mise à l'air.

Le fonctionnement de ce sous-ensemble de pompage est le suivant : au début du pompage, et jusqu'à une pression de l'ordre de  $0,5 \times 10^5$  Pa dans la conduite d'aspiration de résiduares 53, les vannes 39 et 48 sont ouvertes, les vannes 50, 43 et 52 sont fermées, de sorte que les deux étages 54 et 55 débitent en parallèle dans le silencieux 40, l'un (54) via la conduite 38, l'autre (55) étant alimenté par la conduite 47 et refoulant dans la conduite 46. Un débit maximal peut donc être pompé jusqu'à une dépression de l'ordre de  $0,5 \times 10^5$  Pa abs. Lorsqu'une dépression de l'ordre de  $0,5 \times 10^5$  Pa abs. est atteinte, les vannes 39 et 48 se ferment, la vanne 50 restant fermée, tandis que les vannes 43 et 52 s'ouvrent. Les gaz résiduares parviennent alors seulement au premier étage 54 qui les refoule via 38, 43, 42, à l'admission 44 du second étage 55 qui les refoule dans le silencieux de mise à l'air 40. Les premier et second étages 54, 55 fonctionnent alors en série et peuvent alors aisément atteindre la pression finale de  $0,2 \times 10^5$  Pa abs. On note que le passage du branchement parallèle au branchement série des pompes 54 et 55 doit éviter la mise sous vide trop poussé de la conduite 56 directement à l'aspiration de la pompe 55. A cet effet, on peut par exemple retarder de quelques dixièmes de seconde l'ouverture de la vanne 43 par rapport

à la fermeture des vannes 48 et 39 ou, le cas échéant, faire une légère entrée d'air via la conduite 51 et la vanne 52 ouverte pendant un laps de temps très court.

Quoique la présente invention ait été décrite en relation avec des modes de réalisation particuliers, elle ne s'en trouve pas limitée pour autant mais est au contraire susceptible de modifications et de variantes qui apparaîtront à l'homme de l'art.

### REVENDEICATIONS

1. Procédé de production d'un gaz à teneur substantielle en oxygène par adsorption d'azote de l'air, du genre où avec une pluralité "n" d'adsorbeurs (1-5), on assure successivement et cycliquement selon une période T, sur chacun desdits adsorbeurs, avec décalage dans le temps T/n, d'un adsorbeur au suivant :

a) une étape de production dudit gaz à teneur substantielle en oxygène par soutirage (via 10) de gaz selon une direction dite à co-courant à pression haute, avec admission d'air (en 6) ;

b) une étape de dépressurisation incorporant une phase terminale de pompage (13) (21-22-31) (54-55) à contre-courant sous une pression sous-atmosphérique jusqu'à la pression minimale du cycle, de l'ordre de  $0,2 \times 10^5$  Pa abs ;

c) une étape de repressurisation incorporant une repressurisation finale à contre-courant avec du gaz enrichi en oxygène ;

d) le nombre d'adsorbeurs n et les durées respectives desdites étapes étant tels qu'à tout moment au moins deux adsorbeurs (1-2) (2-3) (3-4) (4-5) (5-1) se situent dans la phase de pompage de l'étape de dépressurisation, à des niveaux de pression différents ;

caractérisé en ce que :

e) la phase de pompage est subdivisée en une pluralité de sous-étapes de pompage, toutes de même durée égale à T/n, ou à un sous-multiple de T/n, et chaque sous-étape de pompage est associée à un moyen de pompage (13 ou 14) (21, ou 21 et 31, ou 22 et 31) (54 et 55 en parallèle, ou 54 et 55 en série) spécifique aux conditions de débit et de variation de pression de ladite sous-étape ;

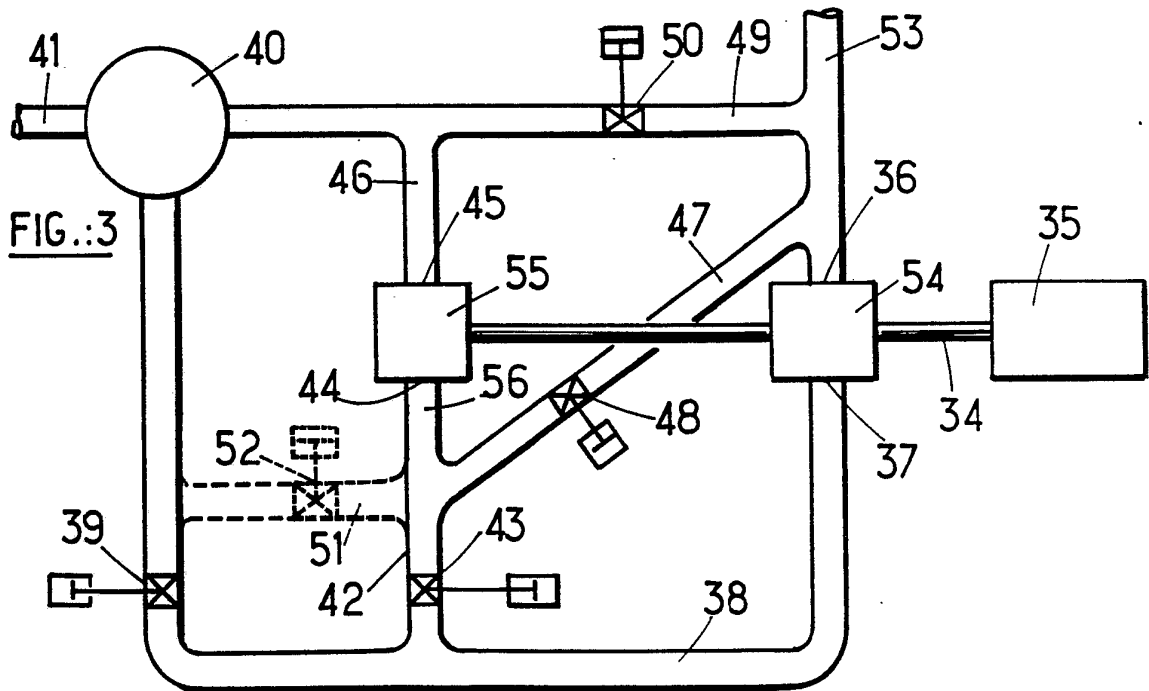
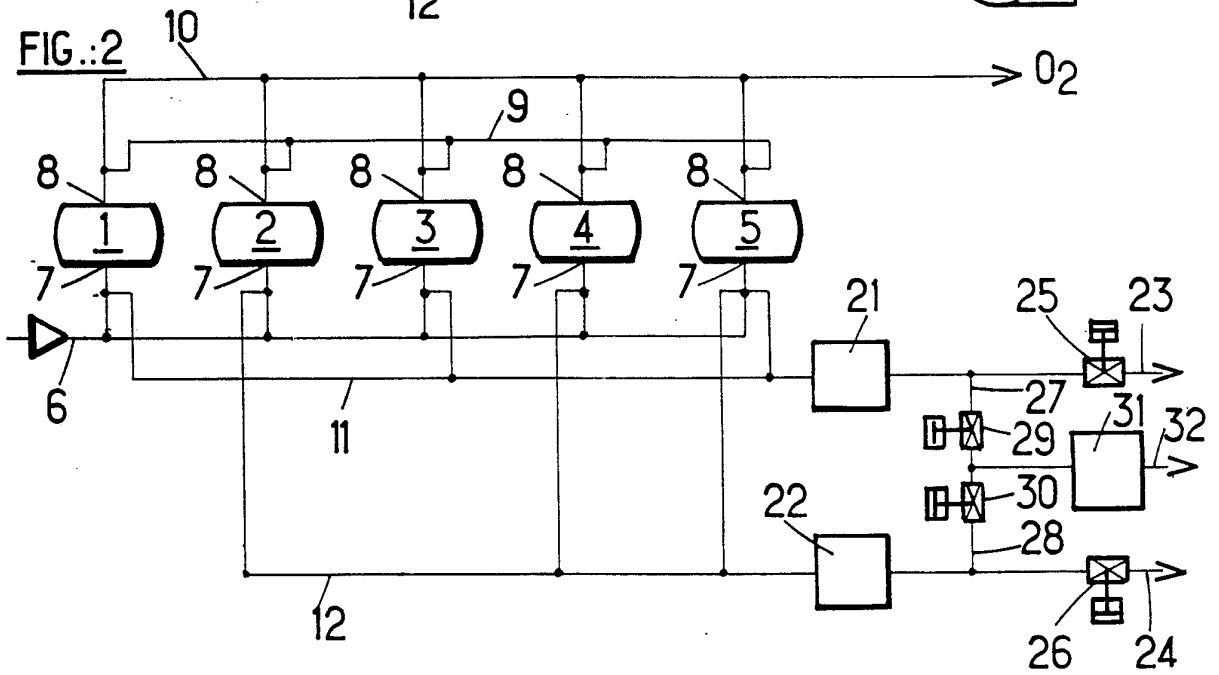
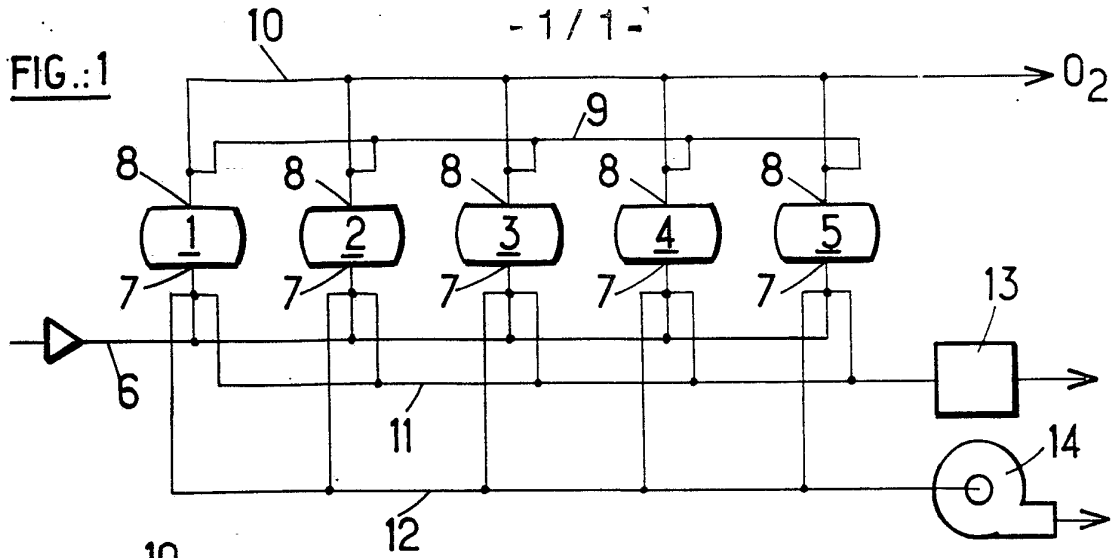
f) chaque moyen de pompage est immédiatement permuté d'un adsorbeur en fin de la sous-étape (1 ou 2 ou 3 ou 4 ou 5) associée audit moyen vers un adsorbeur en début de ladite sous-étape (2 ou 3 ou 4 ou 5 ou 1, respectivement).

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'un moyen de pompage est du type compresseur volumétrique (13) pour des valeurs de pressions supérieures à une limite inférieure de l'ordre de  $0,5 \times 10^5$  Pa abs., et un second moyen de pompage est du type compresseur centrifuge (14) pour des valeurs de pression comprises entre ladite limite supérieure et une limite inférieure de l'ordre de  $0,2 \times 10^5$  Pa abs.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les différents moyens de pompage sont tous du type compresseur volumétrique (21, 22, 31), le moyen de pompage correspondant à une sous-étape de pompage quelconque -sauf la sous-étape initiale- comprenant un moyen élémentaire de pompage (21 ou 22) adjoint en série, et en aval, au moyen de pompage d'une sous-étape de pompage qui la précède immédiatement, le nombre des moyens élémentaires de pompage correspondant à une sous-étape de pompage à dépression initiale donnée étant supérieur d'une unité au nombre de moyens élémentaires de pompage associés à la sous-étape de pompage qui la précède immédiatement (31), le nombre des moyens élémentaires de pompage correspondant à une sous-étape de pompage à dépression initiale données (tel 21 et 31) étant supérieur d'une unité au nombre de moyens élémentaires de pompage (tel 22) associés à la sous-étape de pompage qui la précède immédiatement.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le nombre de sous-étapes de pompage est de deux, avec deux premiers moyens de pompage (21, 22) et un seul moyen de pompage (31) couplé alternativement à chacun des premiers moyens de pompage (21 ou 22) au cours de la sous-étape finale de pompage.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il y a autant de moyens de pompage élémentaires (tels 54-55) qu'il y a de sous-étapes de pompage, en ce que les moyens de pompage élémentaires (tels 54 et 55) sont mis en oeuvre en parallèle au cours de la sous-étape initiale de pompage et en série au cours de la sous-étape finale de pompage.



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/FR 92/01094

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 Int.Cl.<sup>5</sup> B 01 D 53/04  
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**  
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 Int.Cl.<sup>5</sup> B 01 D  
 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP, A, 0 451 677 (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS) 16 October 1991 see page 5, line 55 - page 6, line 16; claims 1,5,12,13; figures 1,2	1,2,5
A	EP,A, 0 327 732 (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS) 16 August 1989 see page 5, line 17 - line 39; figures 1,2	1,2,5
A	EP, A, 0 158 262 (BAYER AG) 16 October 1985 see page 7, line 5 - line 23; claims 1-3; figure 3; examples 5,6	1
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 26 February 1993 (26.02.93)	Date of mailing of the international search report 15 March 1993 (15.03.93)
--	--

Name and mailing address of the ISA European Patent Office Facsimile No.	Authorized office: Telephone No.
--	-------------------------------------

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR 92/01094

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP, A, 0 082 948 (LEYBOLD-HERAEUS GMBH) 6 July 1983 see page 4, line 17 - line 30; claims 1,2,8; figure 1	1-3 ,5
A	EP, A, 0 038 410 (LEYBOLD-HERAEUS GMBH) 28 October 1981 see page 3, line 19 - line 27; claims 1-3; figure 1	1
A	GB, A, 1 307 898 (ALCO STANDARD CORP.) 21 February 1973 see page 4, line 51 - page 5, line 22; claims 1-17; figures 1-3	1,2,5

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

FR 9201094  
SA 68200

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.  
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 26/02/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0451677	16-10-91	US-A- 5084075	28-01-92
		JP-A- 4227812	17-08-92
EP-A-0327732	16-08-89	US-A- 4813977	21-03-89
		US-A- 4892565	09-01-90
		JP-A- 1258721	16-10-89
EP-A-0158262	16-10-85	DE-A- 3413895	17-10-85
		DE-A- 3564378	22-09-88
		JP-C- 1630038	20-12-91
		JP-B- 2044570	04-10-90
		JP-A- 60227813	13-11-85
		US-A- 4614525	30-09-86
EP-A-0082948	06-07-83	DE-A- 3146189	26-05-83
		JP-A- 58088106	26-05-83
EP-A-0038410	28-10-81	None	
GB-A-1307898	21-02-73	None	

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

PCT/FR 92/01094

Demande Internationale No

<b>I. CLASSEMENT DE L'INVENTION</b> (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) <sup>7</sup>		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB <b>CIB 5 B01D53/04</b>		
<b>II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b>		
Documentation minimale consultée <sup>8</sup>		
Système de classification	Symboles de classification	
CIB 5	B01D	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté <sup>9</sup>		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b> <sup>10</sup>		
Catégorie <sup>o</sup>	Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire, <sup>12</sup> des passages pertinents <sup>13</sup>	No. des revendications visées <sup>14</sup>
A	EP,A,0 451 677 (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS) 16 Octobre 1991 voir page 5, ligne 55 - page 6, ligne 16; revendications 1,5,12,13; figures 1,2 ---	1,2,5
A	EP,A,0 327 732 (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS) 16 Août 1989 voir page 5, ligne 17 - ligne 39; figures 1,2 ---	1,2,5
A	EP,A,0 158 262 (BAYER AG) 16 Octobre 1985 voir page 7, ligne 5 - ligne 23; revendications 1-3; figure 3; exemples 5,6 ---	1
	-/--	
<p><sup>o</sup> Catégories spéciales de documents cités:<sup>11</sup></p> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> <p>"T" document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.</p> <p>"&amp;" document qui fait partie de la même famille de brevets</p>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
26 FEVRIER 1993		13. 03. 93
Administration chargée de la recherche internationale		Signature du fonctionnaire autorisé
OFFICE EUROPEEN DES BREVETS		EIJKENBOOM T.

III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS <sup>14</sup>		(SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR LA DEUXIEME FEUILLE)
Catégorie <sup>15</sup>	Identification des documents cités, <sup>16</sup> avec indication, si nécessaire des passages pertinents <sup>17</sup>	No. des revendications visées <sup>18</sup>
A	EP,A,0 082 948 (LEYBOLD-HERAEUS GMBH) 6 Juillet 1983 voir page 4, ligne 17 - ligne 30; revendications 1,2,8; figure 1 ---	1-3,5
A	EP,A,0 038 410 (LEYBOLD-HERAEUS GMBH) 28 Octobre 1981 voir page 3, ligne 19 - ligne 27; revendications 1-3; figure 1 ---	1
A	GB,A,1 307 898 (ALCO STANDARD CORP.) 21 Février 1973 voir page 4, ligne 51 - page 5, ligne 22; revendications 1-17; figures 1-3 -----	1,2,5

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE  
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.**

FR 9201094  
SA 68200

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

26/02/93

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0451677	16-10-91	US-A- 5084075	28-01-92
		JP-A- 4227812	17-08-92
EP-A-0327732	16-08-89	US-A- 4813977	21-03-89
		US-A- 4892565	09-01-90
		JP-A- 1258721	16-10-89
EP-A-0158262	16-10-85	DE-A- 3413895	17-10-85
		DE-A- 3564378	22-09-88
		JP-C- 1630038	20-12-91
		JP-B- 2044570	04-10-90
		JP-A- 60227813	13-11-85
EP-A-0082948	06-07-83	US-A- 4614525	30-09-86
		DE-A- 3146189	26-05-83
EP-A-0038410	28-10-81	JP-A- 58088106	26-05-83
		Aucun	
GB-A-1307898	21-02-73	Aucun	