

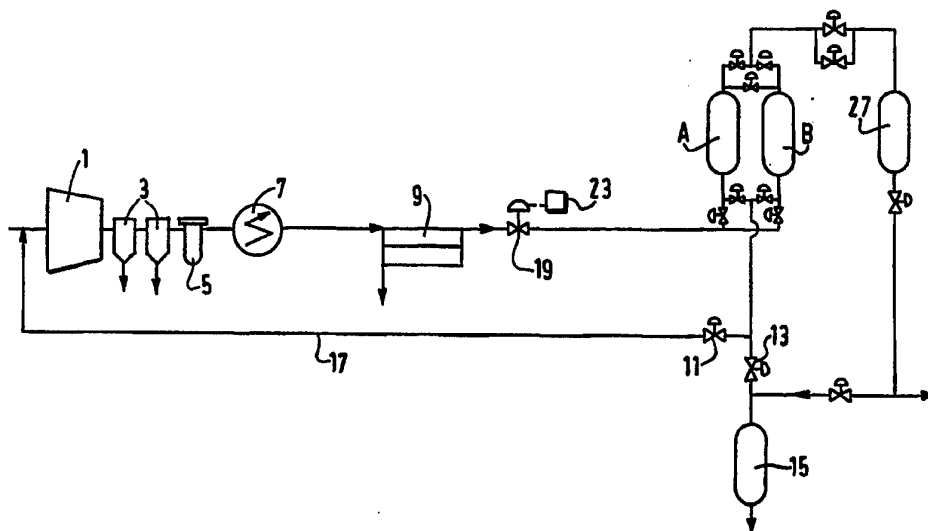


DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<p>(51) Classification internationale des brevets ⁶ : B01D 53/22</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Numéro de publication internationale: WO 96/01679 (43) Date de publication internationale: 25 janvier 1996 (25.01.96)</p>
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR95/00840 (22) Date de dépôt international: 23 juin 1995 (23.06.95) (30) Données relatives à la priorité: 94/08450 8 juillet 1994 (08.07.94) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): 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). (72) Inventeur; et (75) Inventeur/Déposant (US seulement): BARBE, Christian [FR/FR]; 4, rue René-Isidore, F-92260 Fontenay-aux-Roses (FR). (74) Représentant commun: 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).</p>		<p>(81) Etats désignés: CN, JP, KR, 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></p>

(54) Title: METHOD AND APPARATUS FOR PRODUCING NITROGEN BY COMBINED GAS PERMEATION AND ADSORPTION

(54) Titre: PROCÉDE ET INSTALLATION DE PRODUCTION D'AZOTE PAR PERMEATION GAZEUSE ET ADSORPTION COMBINÉES



(57) Abstract

A method for producing high-purity nitrogen by separating a nitrogen- and oxygen-containing gas mixture in a permeation separation apparatus (9) and feeding the resulting nitrogen-enriched gas into an adsorption apparatus (A, B). Part of the residual gas in the adsorption apparatus may be recycled by mixing it with the mixture to be separated or using it as a scavenging gas in the permeation separation apparatus (9).

(57) Abrégé

Dans un procédé de production d'azote à haute pureté, on sépare un mélange gazeux contenant de l'azote et de l'oxygène dans un appareil de séparation par perméation (9) et on envoie le gaz enrichi en azote ainsi produit à un appareil d'adsorption (A, B). On recycle une partie du gaz résiduaire de l'appareil d'adsorption soit en la mélangeant avec le mélange à séparer, soit en l'utilisant comme gaz de balayage pour l'appareil de séparation par perméation (9).

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	GB	Royaume-Uni	MR	Mauritanie
AU	Australie	GE	Géorgie	MW	Malawi
BB	Barbade	GN	Guinée	NE	Niger
BE	Belgique	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	HU	Hongrie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IT	Italie	PL	Pologne
BR	Brésil	JP	Japon	PT	Portugal
BY	Bélarus	KE	Kenya	RO	Roumanie
CA	Canada	KG	Kirghizistan	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	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CN	Chine	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LV	Lettonie	TG	Togo
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DE	Allemagne	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

Procédé et installation de production d'azote par perméation gazeuse et adsorption combinées

La présente invention est relative à un procédé et à une installation de production d'azote et plus particulièrement à un procédé et à une installation de production d'azote à haute pureté par perméation gazeuse et adsorption combinées.

La production d'azote par un générateur installé à proximité immédiate du lieu d'utilisation est requise pour des applications de plus en plus nombreuses. Les technologies actuellement utilisées, dites "technologies non cryogéniques", sont de deux types : la perméation gazeuse sur membrane polymère et l'adsorption, généralement sur charbon actif à effet cinétique.

Ces deux technologies ont pris une place significative sur le marché pour toutes les applications où la teneur maximale tolérée en oxygène est comprise entre 5 et 0,5 %. La technologie utilisant la perméation gazeuse est généralement préférée pour les débits plus faibles, les teneurs en oxygène plus élevées et les applications mobiles, alors que la technologie d'adsorption sera préférée pour les applications fixes à plus fort débit et plus haute pureté.

Il a été proposé des moyens permettant de produire de l'azote plus pauvre en oxygène par ces mêmes technologies. On peut citer par exemple la séparation par cascade de membranes à deux, voire trois étages (US 4.894.068 ; US 4.119.417 ; US 5.240.471 ; US 5.102.432), et la séparation utilisant des PSA (Pressure Swing Adsorption) à cycles longs modifiés décrits dans EP-A- 466.093.

On peut adjoindre à la première étape de séparation réalisée soit par membrane, soit par adsorption, une étape de catalyse par oxydation d'hydrogène (déoxo), tel que décrit par exemple dans EP-A- 0.335.418A.

EP-A-0.537.614 décrit un procédé de production d'azote à partir d'un résiduaire d'un PSA-oxygène, utilisant une étape de perméation.

Tous les procédés décrits ci-dessus n'ont connu qu'un succès médiocre sur le marché car ils sont, en général, peu économiques.

Lors de la conférence ICOM de août 1993 à Heidelberg, on a présenté un schéma intitulé "Membrane PSA hybrid for N₂ production". Ce schéma montre un système de production d'azote à 99,9 % à partir de l'air

comprimé dans lequel l'air est épuré d'abord par une membrane, le non-perméat de la membrane étant envoyé à un PSA qui produit l'azote pur. Quand une bouteille du PSA du schéma devient saturée en oxygène, on la dépressurise en envoyant le gaz résiduaire retenu dans la bouteille à un
5 réservoir-tampon (surge tank) et ensuite on recycle le gaz du réservoir en le mélangeant avec l'air d'alimentation destiné au compresseur.

Le débit instantané de gaz résiduaire émis par la bouteille saturée en oxygène d'un PSA azote est très fortement variable dans le temps.

L'homme de l'art sait que pour qu'un PSA azote sur charbon
10 fonctionne correctement, il faut que le passage de la pression d'équilibrage à la pression atmosphérique se fasse en moins de cinq secondes et, de préférence, en moins de trois secondes. Dans le cas du schéma proposé, cela signifie que le réservoir-tampon de gaz résiduaire devrait être de grande taille pour éviter de freiner la dépressurisation de la bouteille. Sa
15 taille doit également être telle que la pression en fin de régénération soit proche de la pression atmosphérique pour assurer un bon niveau de régénération de l'adsorbant.

En pratique, ces conditions sont impossibles à réaliser économiquement.

20 Dans le domaine de la production d'hydrogène pur, EP-A-0.241.313 divulgue un procédé comprenant une première étape de séparation par perméation, suivie d'une deuxième étape de séparation par adsorption, le perméat de la première étape étant envoyé à un PSA dont le résiduaire est recyclé et mélangé avec le gaz à traiter. Or, ce procédé ne servirait pas à la production d'azote ultra-pur, à partir d'un mélange d'azote
25 et d'oxygène, car l'azote "permée" moins que l'oxygène.

L'invention a pour but de produire de l'azote à pureté élevée d'une façon plus économique que les procédés non cryogéniques.

30 En examinant les caractéristiques respectives des procédés de séparation par perméation et par adsorption, on peut dégager quelques observations générales :

- la perméation gazeuse est particulièrement performante pour les taux de désoxygénation faibles, c'est-à-dire compris entre 2 et 10 ; elle est favorisée par les pressions de marche élevée et elle s'accommode sans

problèmes d'une teneur en humidité substantielle de l'air d'alimentation tout en produisant un gaz très sec ;

- l'adsorption, surtout du type PSA sur charbon actif, est performante pour les taux de désoxygénation moyens, c'est-à-dire compris
5 entre 10 et 200, la performance est optimum pour une pression d'alimentation modérée (8 bar environ) ; l'augmentation de la pression de marche n'apporte pas de gain sensible, une teneur en humidité substantielle de l'air d'alimentation a un effet négatif sur les performances et peut même requérir un pré-traitement de l'air dans les cas extrêmes.

10 La solution de principe proposée consiste en un traitement d'un mélange gazeux d'alimentation en deux étapes.

A cet effet, le procédé selon l'invention est un procédé de production d'azote à partir d'un mélange gazeux à traiter d'oxygène et d'azote comprenant une première étape de séparation du mélange par
15 perméation gazeuse pour produire un gaz enrichi en azote et un gaz enrichi en oxygène suivie d'une deuxième étape de séparation du gaz enrichi en azote par adsorption d'oxygène,

caractérisé en ce que lorsque l'appareil d'adsorption devient saturé, on envoie une première partie du gaz résiduaire retenu dans
20 l'appareil d'adsorption à l'atmosphère et on recycle une deuxième partie de ce gaz résiduaire à la première étape de séparation.

De préférence, on envoie la première partie du gaz à l'atmosphère avant de recycler la deuxième partie du gaz.

Il est préférable que la première partie du gaz résiduaire soit plus
25 riche en oxygène que la deuxième partie de ce gaz. Si possible, la première partie est plus riche en oxygène que le mélange gazeux à traiter et la deuxième partie est aussi riche, ou moins riche en oxygène que ce mélange gazeux.

Afin de recycler cette deuxième partie du gaz résiduaire, on peut
30 la mélanger avec le mélange gazeux à traiter, de préférence avant une étape préliminaire de compression de ce mélange.

On peut également recycler cette deuxième partie du gaz résiduaire en l'utilisant pour balayer au moins une unité de membranes utilisée pour la première étape de séparation.

Dans un procédé plus complexe, on recycle une première fraction de la deuxième partie du gaz résiduaire comme gaz de balayage et on recycle une deuxième fraction de la deuxième partie en le mélangeant avec le gaz à traiter.

5 Dans l'un et l'autre cas de recyclage, le résiduaire de l'étape d'adsorption a une teneur en oxygène qui varie périodiquement au cours du temps, par conséquent le débit d'alimentation de la membrane, qui est formé d'un mélange d'air et de résiduaire, aura une teneur en oxygène qui variera périodiquement au cours du temps. De même, le débit du non-perméat
10 produit par la membrane aura une teneur en oxygène variable périodiquement au cours du temps, si ce débit est maintenu constant. On pourra avantageusement prévoir une étape d'analyse de la pureté du non-perméat, et faire varier le débit de soutirage afin de maintenir cette pureté constante. Plus avantageusement encore, on pourra prévoir une étape de
15 retardement de l'introduction du non-perméat vers le PSA en cherchant à faire coïncider l'instant où la teneur en oxygène de ce gaz est maximale et l'instant où une bouteille d'adsorption fraîchement régénérée est mise en service.

20 Suivant d'autres caractéristiques, le taux de désoxygénation du gaz enrichi en azote est compris entre 2 et 20 et de préférence entre 4 et 10. On peut prévoir une étape de refroidissement du gaz enrichi en azote entre les étapes de perméation gazeuse et d'adsorption, afin d'optimiser les températures de traitement pour les deux étapes de séparation.

25 L'invention a également pour objet une installation de production d'azote à partir d'un mélange gazeux d'oxygène et d'azote à traiter comprenant :

- un premier appareil de séparation par perméation ;
- un deuxième appareil de séparation par adsorption ;
- des moyens pour envoyer le mélange à traiter au premier
30 appareil ;
- des moyens pour envoyer le non-perméat du premier appareil au deuxième appareil ;
- des moyens pour évacuer un gaz résiduaire du deuxième appareil,

caractérisée en ce qu'elle comprend des moyens pour envoyer une première partie du gaz résiduaire à l'atmosphère,

et des moyens pour recycler une deuxième partie du gaz résiduaire au premier appareil.

5 L'installation peut comprendre des moyens pour mélanger la deuxième partie avec le mélange à traiter, des moyens pour envoyer la deuxième partie en contre-courant au côté de perméation d'au moins une unité de membrane du premier appareil pour servir de gaz de balayage, ou les deux.

10 Dans le cas où la deuxième partie du gaz résiduaire sert de gaz de balayage et est aussi mélangé avec le mélange à traiter, il est préférable de prévoir des moyens pour envoyer une première fraction de la deuxième partie pour servir de gaz de balayage et des moyens pour envoyer une deuxième fraction de cette deuxième partie pour être mélangée avec le gaz à traiter, la première fraction étant plus riche en oxygène que la deuxième.

15 Préférentiellement, l'installation comprend un moyen de refroidissement du gaz enrichi en azote entre le premier et le deuxième appareil. L'installation est construite de façon avantageuse pour que le temps de parcours d'une molécule de la deuxième partie du gaz résiduaire entre la sortie de l'appareil d'adsorption et l'entrée dudit appareil soit en moyenne égal à un temps de demi-cycle dudit appareil, diminué d'un temps d'équilibrage et d'un temps de mise à l'atmosphère de la première partie du gaz résiduaire.

20 Plusieurs exemples de mise en oeuvre de l'invention vont maintenant être décrits en regard des dessins annexés, sur lesquels :

- les figures 1 à 7 représentent schématiquement des installations de production d'azote à haute pureté conformes à l'invention.

30 L'installation de production d'azote représentée à la figure 1 permet de produire 50 Nm³ par heure d'azote contenant moins de 0,05 % d'oxygène. L'installation comprend essentiellement un compresseur d'air 1, des filtres à coalescence 3, un filtre à charbon actif 5, un moyen de chauffage 7, une unité de membrane 9 et un PSA A, B, équipé de deux adsorbants garnis de charbon actif à effet cinétique.

35 Après une étape de pré-filtrage (non illustrée), l'air est comprimé par un compresseur du type à vis lubrifiée à une pression de 8 à 13 bar.

L'air est ensuite déshuilé dans une chaîne classique comportant des filtres à coalescence 3 et un filtre à charbon actif ; il est réchauffé à une température optimale pour la perméation gazeuse (de 30 à 70°C selon les cas) par un moyen de chauffage 7. Dans cet exemple, l'air est réchauffé électriquement.
5 Il pourrait également être réchauffé par récupération directe ou indirecte de chaleur de compression ou par vapeur.

L'air est ensuite partiellement désoxygéné dans une unité de membranes 9, avec un taux de désoxygénation entre 4 et 7. Cette unité de membranes 9 comporte un module à fibres creuses, par exemple. Le perméat de l'unité membranaire est envoyé à l'atmosphère, le non-perméat, (le gaz enrichi en azote), étant envoyé à une vanne 19 pilotée par un analyseur 23 de manière à fixer la teneur en oxygène du gaz enrichi en azote à un niveau déterminé (10 % d'oxygène, par exemple). Ce gaz est simultanément séché par l'unité de membrane, et il est donc disponible à
10 une teneur en humidité inférieure à 10 ppm. Sa pression est comprise entre 7 et 12 bar et sa température entre 30 et 60°C. L'air est ramené à une température voisine de l'ambiante ou inférieure avant la deuxième étape.

Dans une deuxième étape de séparation par adsorption, l'air est ramené à une température de 20°C environ puis désoxygéné par adsorption dans un PSA équipé de deux adsorbants (A, B) garnis de charbon actif, tel que décrit en EP-A-554.805, par exemple.
15

Le PSA fonctionne typiquement avec un temps de cycle de 60 secondes, voisin des temps de cycle pour les PSA alimentés par l'air. L'azote est produit à une pureté variable et est donc stocké dans un réservoir-tampon 17 avant d'être envoyé au client.
20

Pendant le cycle, l'adsorbant qui reçoit le gaz enrichi en azote devient de plus en plus chargé en oxygène jusqu'au point où le gaz produit par le PSA commence à s'enrichir en oxygène. A ce moment, on ferme les vannes de sortie du PSA et on commence la phase d'équilibrage, ce qui a pour effet de réduire la pression de l'adsorbant de 8 à 4,5 bar, le gaz résiduaire enrichi en oxygène sort ensuite du PSA et, pendant une première période de dépressurisation d'environ 3 secondes, ce gaz résiduaire passe à travers la vanne ouverte 13 dans un silencieux 15 pour être ensuite envoyé à l'atmosphère. On continue de dépressuriser en envoyant le gaz
25
30
35 résiduaire à l'atmosphère jusqu'à ce que sa pureté en oxygène devienne

inférieure à celle de l'air ambiant et alors, on ferme la vanne 13 contrôlée par une minuterie et on ouvre la vanne 11 pour recycler le résiduaire à l'aspiration du compresseur 1 pour qu'il se mélange avec l'air à séparer. Il est avantageux d'interrompre le recyclage de résiduaire avant la fin de la phase de dépressurisation en fermant la vanne de sortie de l'adsorbent de façon à conserver l'azote relativement pur dans l'adsorbent.

La Demanderesse a constaté lors de l'analyse que la composition du gaz résiduaire mis à l'air au cours de la phase de dépressurisation était initialement riche en oxygène, de l'ordre de 30 % par exemple, et qu'ensuite cette teneur en oxygène baisse pour atteindre des valeurs inférieures à 1 % en fin de dépressurisation. La Demanderesse a donc décidé de diviser ce gaz résiduaire en deux parties en utilisant une minuterie, la première à une pureté en oxygène supérieure à celle de l'air, et donc à rejeter, et la seconde, qui la suit, à une pureté inférieure à celle de l'air, cette deuxième partie étant donc recyclée dans l'installation de séparation.

On constate également que le débit horaire instantané de gaz résiduaire de dépressurisation est très élevé pendant les premières secondes et sensiblement plus faible pendant le reste de la phase.

Ce recyclage de la deuxième partie du gaz résiduaire a évidemment un effet de faire varier la teneur en oxygène du gaz d'alimentation ou du gaz de balayage de l'unité de membrane, puisque la teneur en oxygène de la deuxième partie du résiduaire est cycliquement variable.

Or, de son côté, le PSA azote est plus apte à traiter un gaz d'alimentation impur en début de phase de production quand les bouteilles viennent d'être régénérées qu'en fin de phase de production (quand le front d'oxygène a tendance à sortir). La Demanderesse prévoit donc un moyen pour assurer que le gaz enrichi en azote le plus impur arrive au PSA en début de phase de production du cycle PSA. Ainsi, on choisit le temps de parcours d'une molécule de la deuxième partie du gaz résiduaire entre la sortie et l'entrée de l'appareil d'adsorption pour être en moyenne égal au temps de demi-cycle de l'appareil diminué du temps d'équilibrage et du temps de mise à l'atmosphère de la première partie du gaz résiduaire. Evidemment, la vitesse des molécules varie avec le temps, celles sortant en dernier de l'appareil le faisant plus lentement.

On voit à la figure 2 que la pureté de ce gaz enrichi en azote peut être également contrôlée indirectement par un limiteur de débit 19A qui fixe le débit soutiré.

5 Or, comme on le voit à la figure 3, il n'est pas impératif de contrôler la pureté du gaz enrichi en azote produit par l'unité de membrane 9. Le débit soutiré de la membrane dans ce schéma est fixé en moyenne par une plaque à orifices 19B, de sorte que le débit varie cycliquement entre deux valeurs extrêmes fixées par les variations de pression à l'entrée du PSA (A, B).

10 Les figures 4 à 6 reprennent les figures 1 à 3 avec l'adjonction d'une capacité intermédiaire 21 destinée à introduire le temps de retard nécessaire à la synchronisation entre la teneur en sortie de membrane en oxygène du gaz enrichi en azote en sortie de l'unité de membrane 9 et le cycle PSA (A, B). Cette capacité 21 qui assure le temps de retard calculé au
15 gaz enrichi en azote alimentant le PSA n'assure pas une homogénéisation de ce gaz. La capacité est réalisée par une longueur de tuyauterie, qui assure en même temps un refroidissement du gaz par contact avec l'atmosphère. Or, cette capacité 21 pourrait également être un récipient muni de chicanes internes.

20 Dans la variante de la figure 7, on voit qu'au lieu de recycler la deuxième partie du gaz résiduaire à l'aspiration du compresseur 1, cette deuxième partie a pour fonction de balayer le côté perméat de l'unité de membrane 9. Ce balayage a pour effet de réduire la pression partielle de l'oxygène du côté perméat de l'unité de membrane et donc de faciliter la
25 séparation, étant donné que la deuxième partie du gaz résiduaire contient une faible teneur en oxygène (typiquement inférieure à 10 %).

Les teneurs de cette deuxième partie vont néanmoins varier cycliquement, d'où une légère variation de teneur du gaz enrichi en azote produit par l'unité de membranes 9 pendant la fin de la phase de
30 dépressurisation.

On pourrait concevoir des situations où l'unité de membrane 9 est remplacée par une pluralité d'unités de membranes. Dans ce cas, le gaz résiduaire pourrait être utilisé pour balayer une ou quelques-unes de ces unités.

Il est clair que l'on pourrait diviser la deuxième partie du gaz résiduaire en deux parties afin de mélanger une fraction au gaz à traiter, la fraction restante étant utilisée comme gaz de balayage. Cette disposition est indiquée à la figure 7 en lignes pointillées. Dans ce cas, on choisirait d'envoyer une première fraction plus riche en oxygène et à débit plus élevé par la conduite 17A pour être mélangée avec le gaz à traiter et une deuxième fraction moins riche en oxygène et à débit faible par la conduite 17B, pour servir de gaz de balayage. Comme la teneur en oxygène et le débit de la deuxième partie du gaz résiduaire diminuent avec le temps, de préférence, la première fraction est celle qui sort d'abord de l'adsorbent, suivie de la deuxième fraction, la division étant réglée par une minuterie.

Alors que l'on prévoit ici de diviser la première et la deuxième partie du gaz résiduaire en utilisant une minuterie pour rejeter la partie qui sort d'abord du PSA et pour recycler celle qui sort ensuite, on pourrait diviser les parties d'une autre manière. Dans la variante de la figure 7, on voit que la conduite 17B est partiellement fermée par un orifice calibré 12. De cette façon, la partie majeure du gaz résiduaire (la première partie) passe au silencieux 15 qui présente de faibles pertes de charge. En même temps, une partie mineure (la deuxième partie) traverse l'orifice calibré 12 pour être recyclée.

Bien que l'appareil d'adsorption décrit ici soit un appareil du type PSA, on pourrait envisager l'usage d'un appareil du type TSA (Temperature Swing Adsorption).

Afin de maximiser la quantité d'azote envoyée à l'étape de séparation par adsorption, on pourrait utiliser au moins deux unités de membranes pour effectuer la séparation par perméation du mélange gazeux, le perméat de la première unité étant envoyé à la deuxième unité et le non-perméat de celle-ci étant mélangé avec le non-perméat de la première unité avant d'être introduit dans le système d'adsorption.

REVENDICATIONS

1. Procédé de production d'azote à partir d'un mélange gazeux à traiter d'oxygène et d'azote comprenant une première étape de séparation du mélange par perméation gazeuse, dans au moins une unité de membranes (9) pour produire un gaz enrichi en azote et un gaz enrichi en oxygène, suivie d'une deuxième étape de séparation du gaz enrichi en azote par adsorption d'oxygène dans un appareil d'adsorption (A, B),
- 5 caractérisé en ce que, afin de dépressuriser l'appareil d'adsorption saturé, on envoie une première partie du gaz résiduaire retenu dans l'appareil d'adsorption à l'atmosphère et on recycle une deuxième
- 10 partie de ce gaz résiduaire à la première étape de séparation.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel on envoie ladite première partie du gaz résiduaire à l'atmosphère avant de recycler la deuxième partie à la première étape de séparation.
- 15 3. Procédé selon la revendication 1 dans lequel on envoie ladite première partie du gaz résiduaire à l'atmosphère en même temps que l'on recycle la deuxième partie du gaz résiduaire.
4. Procédé selon la revendication 1, 2 ou 3, dans lequel la première partie du gaz résiduaire est plus riche en oxygène que la deuxième
- 20 partie du gaz résiduaire.
5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel la première partie du gaz résiduaire présente une teneur en oxygène supérieure à celle du mélange à traiter et la deuxième partie du gaz résiduaire présente une teneur en oxygène inférieure à celle du mélange à traiter.
- 25 6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel on recycle au moins une fraction de la deuxième partie du gaz résiduaire en la mélangeant avec le mélange à traiter.
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel on recycle au moins une fraction de la deuxième partie en l'utilisant
- 30 pour balayer au moins une unité de membrane (9).
8. Procédé selon les revendications 6 et 7, dans lequel on recycle une première fraction de la deuxième partie du gaz résiduaire en le mélangeant avec le mélange à traiter et une deuxième fraction de la deuxième partie du gaz résiduaire en l'utilisant pour balayer au moins une
- 35 unité de membranes.

9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel la première fraction est plus riche en oxygène que la deuxième fraction.

5 10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dépendante de la revendication 5, dans lequel le temps de parcours d'une molécule de la deuxième partie du gaz résiduaire entre la sortie de l'appareil d'adsorption (A, B) et l'entrée dudit appareil est en moyenne égal à un temps de demi-cycle dudit appareil, diminué d'un temps d'équilibrage et d'un temps de mise à l'atmosphère de la première partie du gaz résiduaire.

10 11. Procédé selon l'une des revendications précédentes comprenant une étape de refroidissement (19) du gaz enrichi en azote entre les étapes de perméation gazeuse et d'adsorption.

12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le taux de désoxygénation du gaz enrichi en azote est entre 2 et 20.

15 13. Procédé selon la revendication 12, dans lequel le taux de désoxygénation du gaz enrichi en azote est entre 4 et 10.

14. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel on interrompt le recyclage de la deuxième partie du gaz résiduaire avant que l'adsorbent (A, B) soit complètement dépressurisé.

20 15. Installation de production d'azote à partir d'un mélange gazeux d'oxygène et d'azote à traiter comprenant

- un premier appareil de séparation par perméation (9) ;
- un deuxième appareil de séparation par adsorption (A,B) ;
- des moyens pour envoyer le mélange à traiter au premier appareil ;
- 25 - des moyens pour envoyer un gaz enrichi en azote du premier appareil au deuxième appareil ;
- des moyens (11, 13, 15) pour évacuer un gaz résiduaire du deuxième appareil,

30 caractérisée en ce qu'elle comprend des moyens (13, 15) pour envoyer une première partie du gaz résiduaire à l'atmosphère, et des moyens (11, 17) pour recycler une deuxième partie du gaz résiduaire au premier appareil (9).

16. Installation selon la revendication 15, comprenant des moyens (11, 17) pour mélanger la deuxième partie avec le mélange à traiter.

17. Installation selon l'une des revendications 15 et 16 comprenant des moyens (17) pour envoyer la deuxième partie du gaz résiduaire au côté de perméation en contre-courant d'au moins une unité de membrane (9) du premier appareil pour servir de gaz de balayage.

5 18. Installation selon l'une des revendications 15 à 17 comprenant un moyen de refroidissement (21) pour refroidir le gaz enrichi en azote passant du premier au deuxième appareil.

10 19. Installation selon l'une des revendications 15 à 18 dans laquelle le temps de parcours d'une molécule de la deuxième partie du gaz résiduaire entre la sortie de l'appareil d'adsorption et l'entrée dudit appareil soit en moyenne égal à un temps de demi-cycle dudit appareil, diminué d'un temps d'équilibrage et d'un temps de mise à l'atmosphère de la première partie du gaz résiduaire.

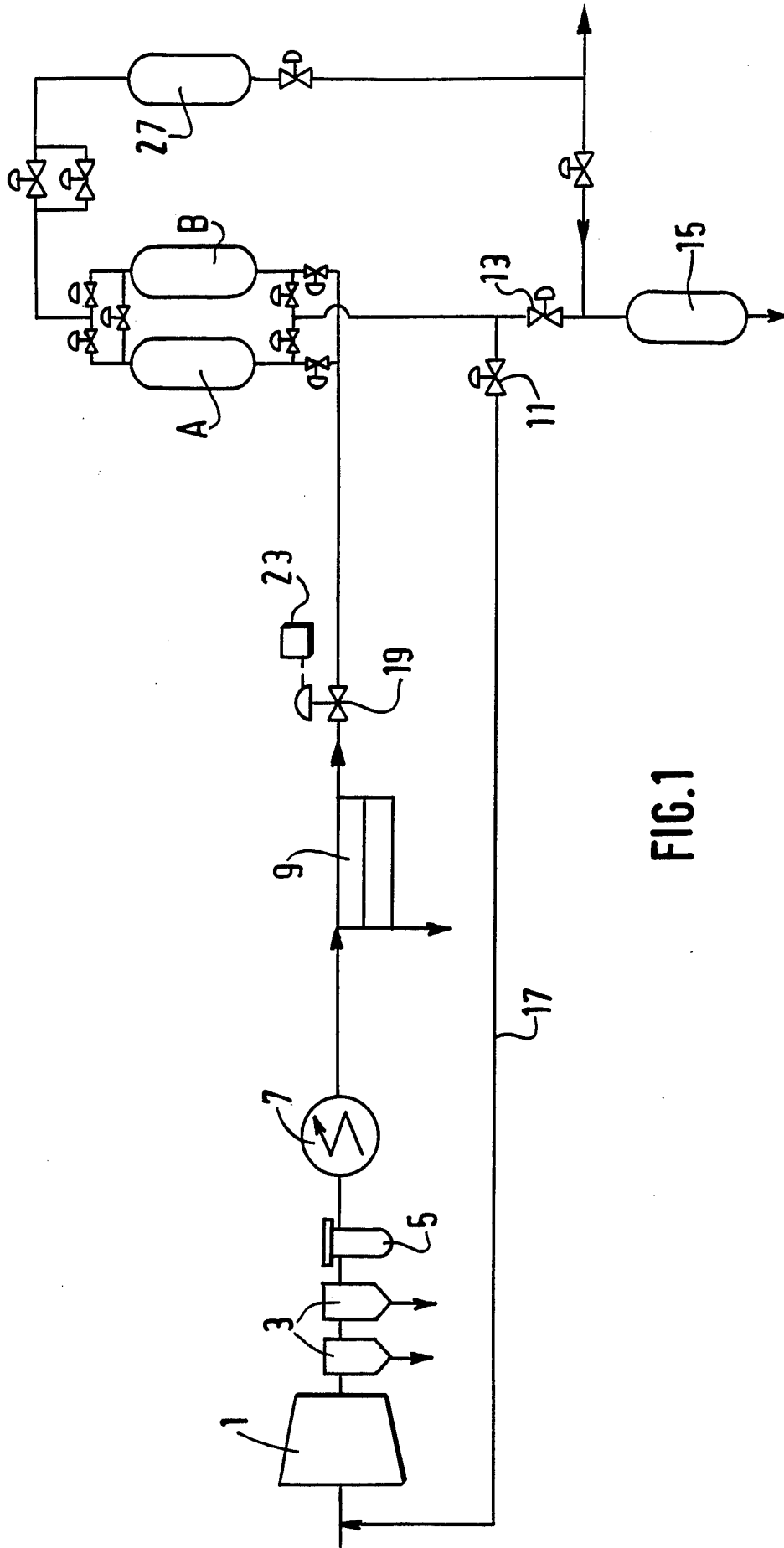


FIG.1

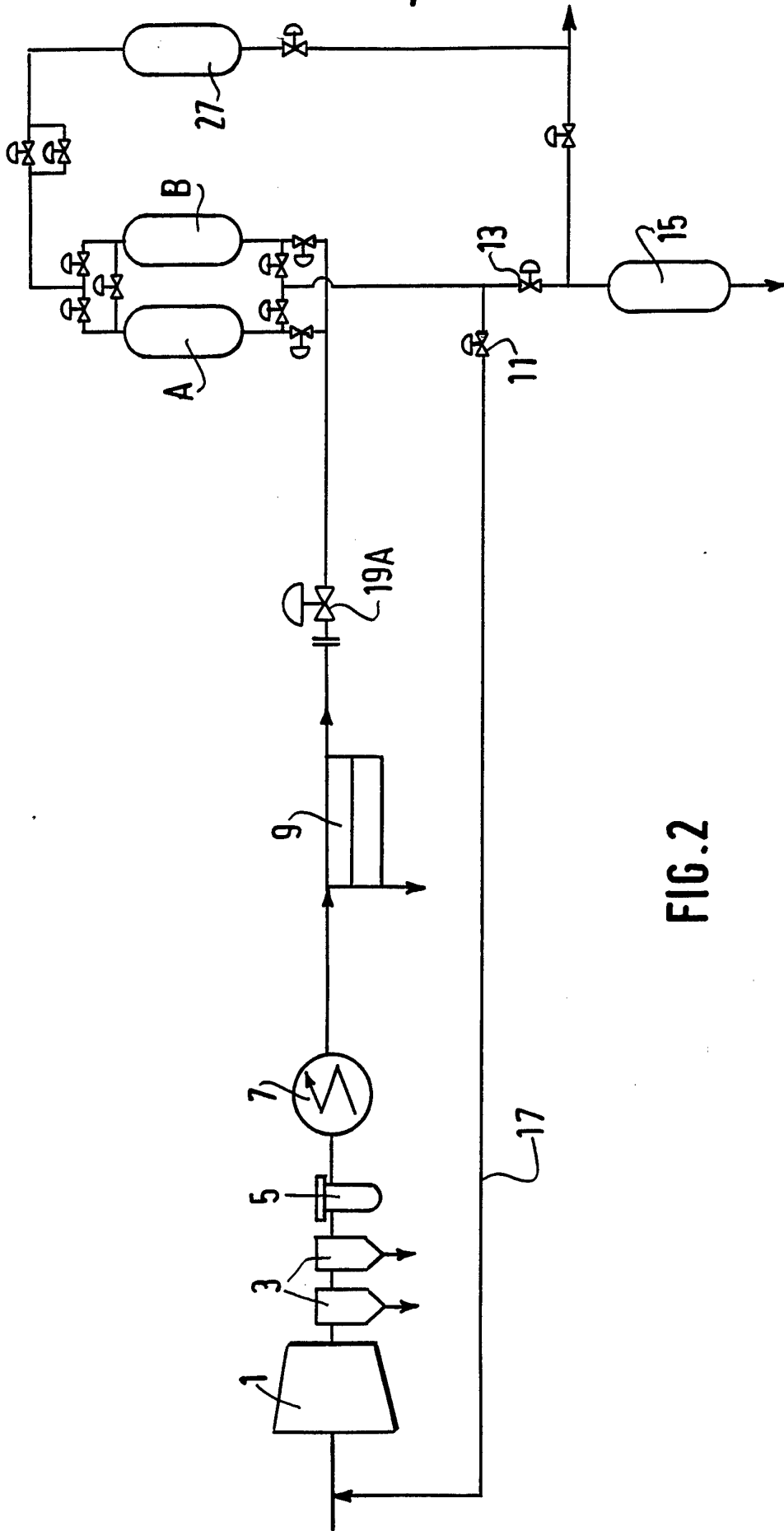


FIG. 2

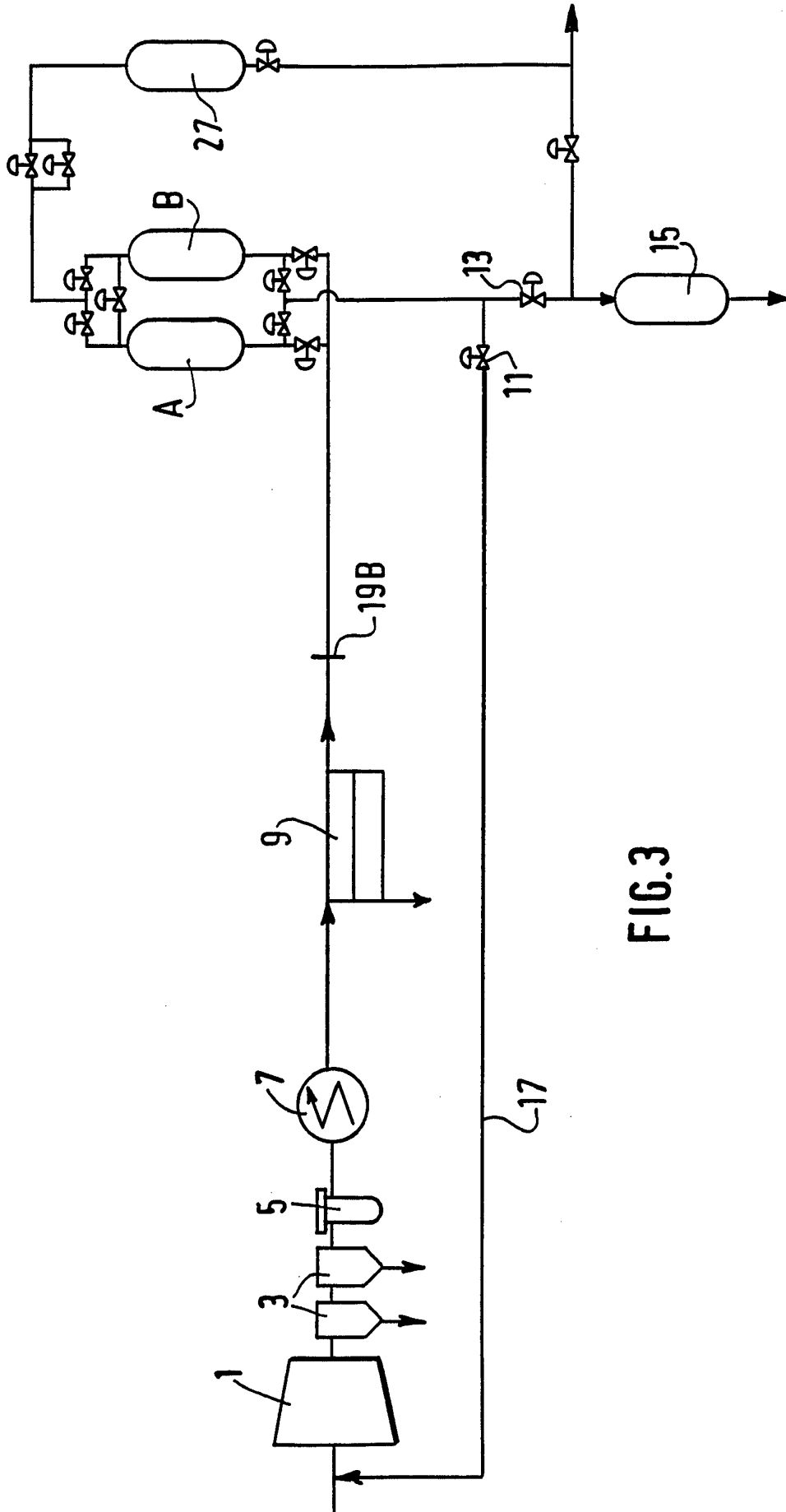


FIG.3

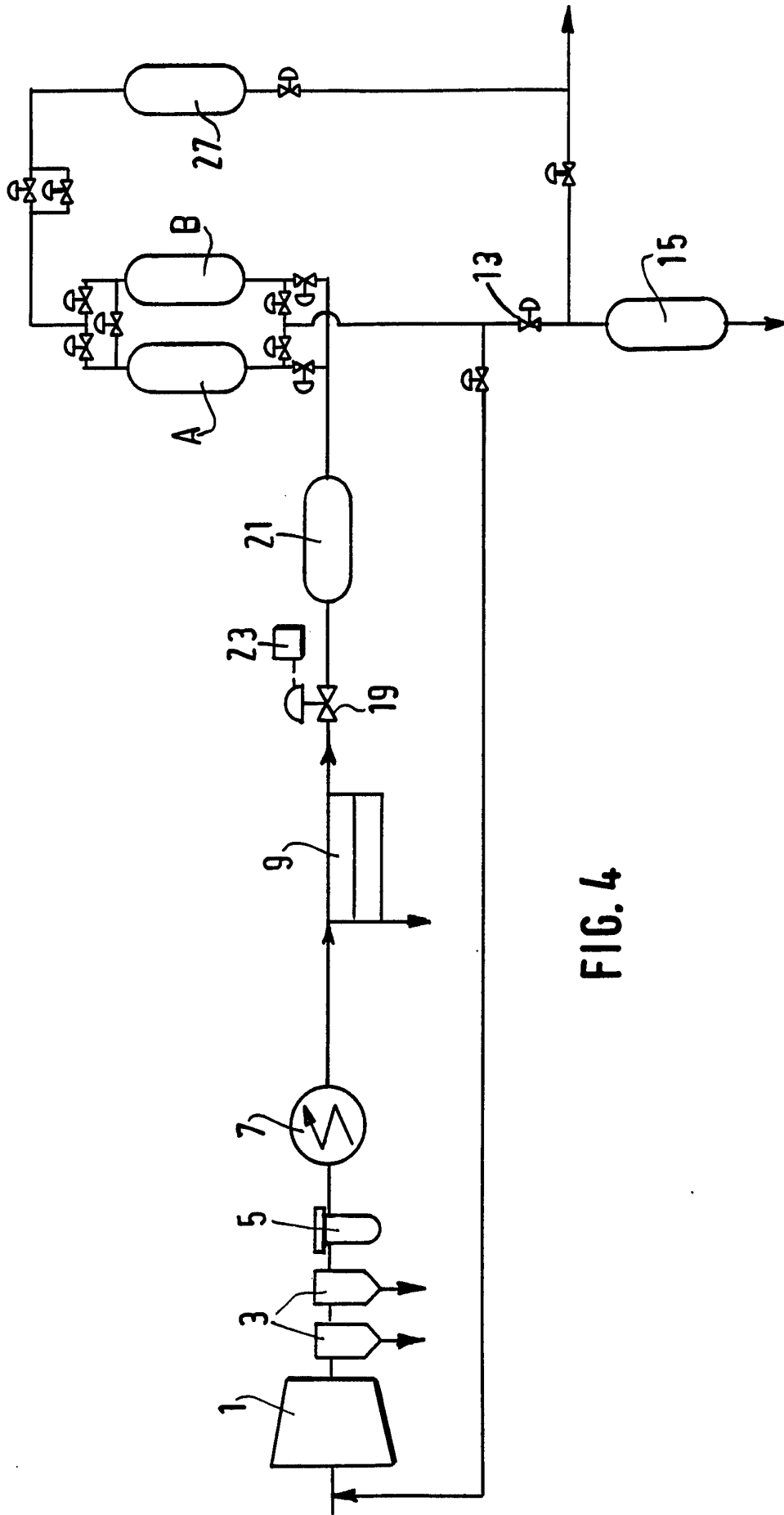


FIG. 4

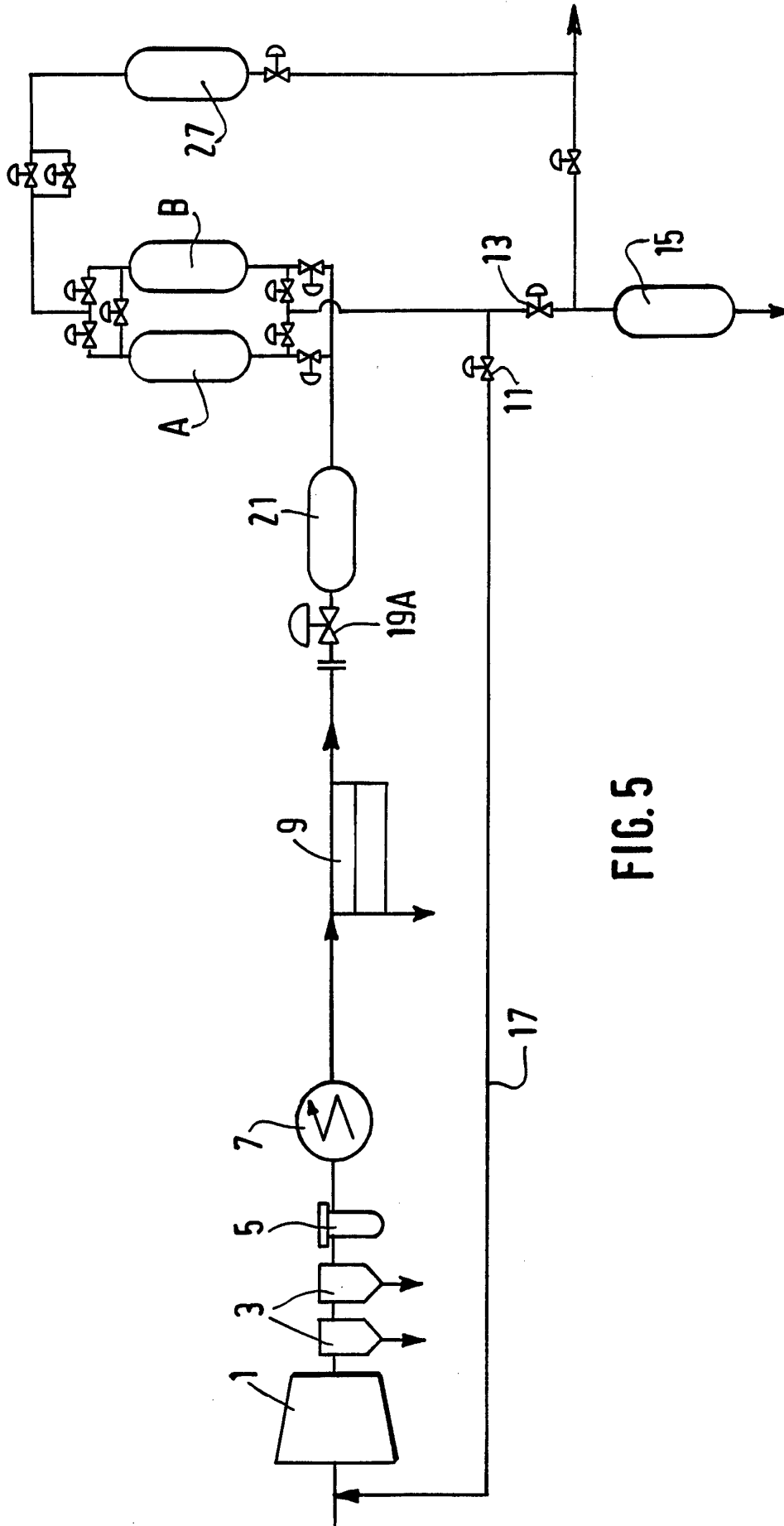


FIG. 5

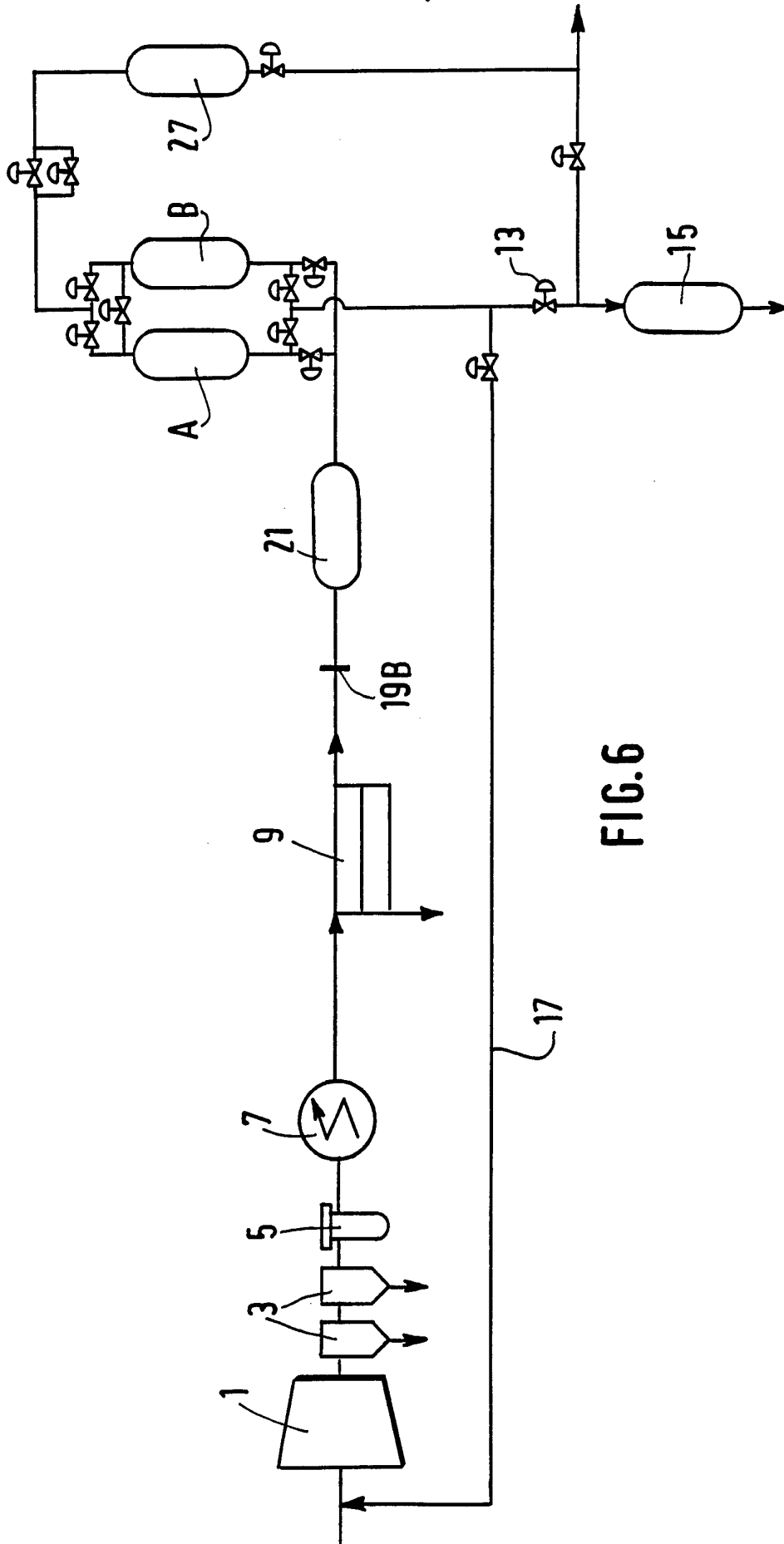


FIG. 6

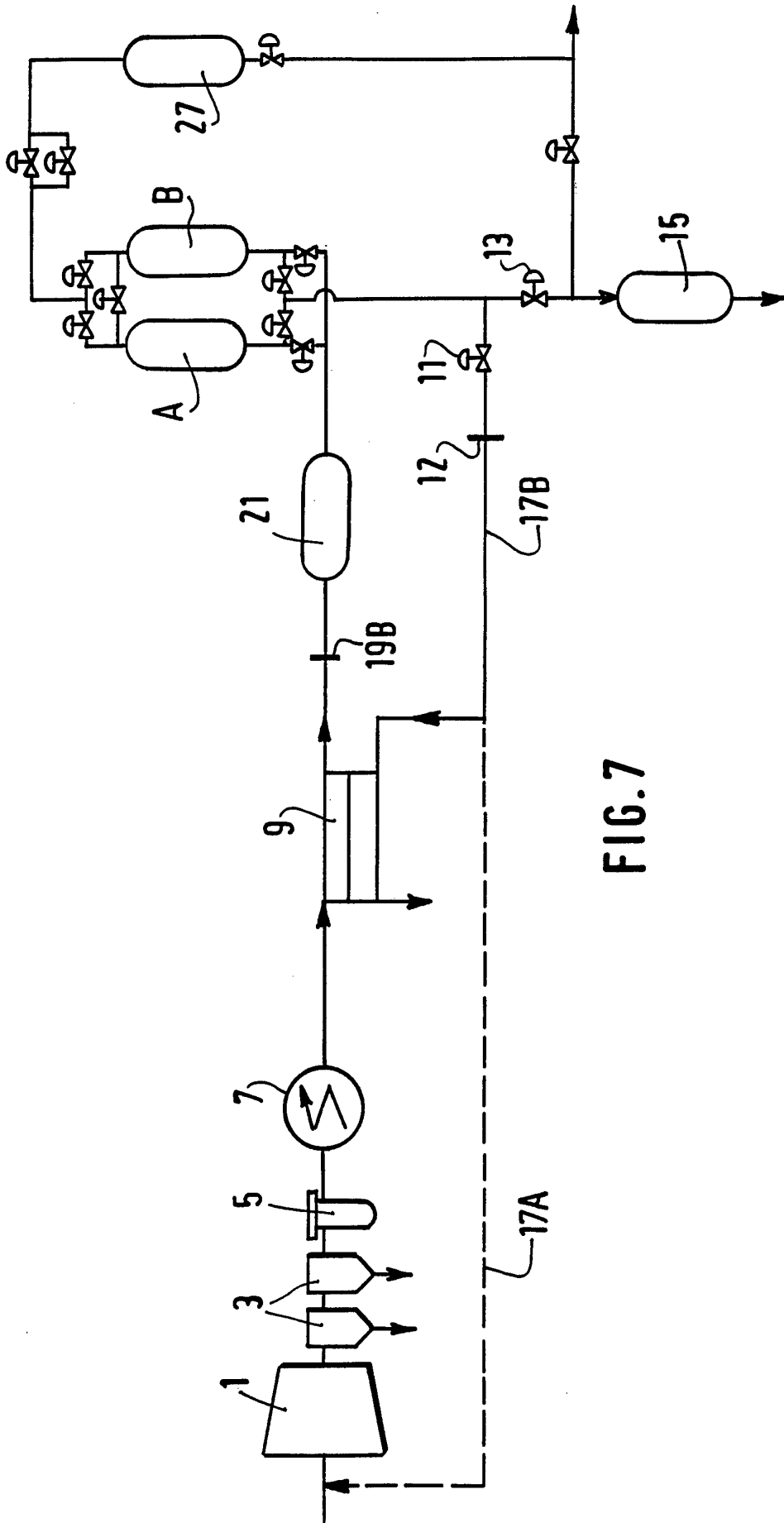


FIG. 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 95/00840

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 B01D53/22

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)
IPC 6 B01D

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 practical, 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.
X	EP,A,0 266 745 (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS INC.) 11 May 1988 see page 4, line 29 - line 54; figure 2; example 5; table 7 ---	1-3,6, 15,16
X	EP,A,0 411 254 (UNION CARBIDE INDUSTRIAL GASES TECHNOLOGY CORP.) 6 February 1991 see column 5, line 44 - column 6, line 20; figure 3 ---	1,7,15, 17
A	EP,A,0 241 313 (UNION CARBIDE CORP.) 14 October 1987 cited in the application see column 5, line 16 - column 9, line 49 see column 12, line 48 - line 57; claims 1-23; figure 1 -----	1-3,6,8, 15,16

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "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)
- "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

- "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
- "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
- "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.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 September 1995

Date of mailing of the international search report

06-10-1995

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Eijkenboom, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/FR 95/00840

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-266745	11-05-88	US-A- 4701187	20-10-87
		AU-B- 575755	04-08-88
		AU-A- 8057487	26-05-88
		JP-A- 63126522	30-05-88

EP-A-411254	06-02-91	US-A- 5004482	02-04-91
		CA-A- 2016565	12-11-90
		CN-A, B 1047266	28-11-90
		DE-D- 69004515	16-12-93
		DE-T- 69004515	03-03-94
		JP-A- 3005308	11-01-91
		JP-B- 6041366	01-06-94
		KR-B- 9506632	21-06-95

EP-A-241313	14-10-87	US-A- 4690695	01-09-87
		AT-T- 107185	15-07-94
		DE-D- 3750051	21-07-94
		IN-A- 173084	05-02-94
		JP-C- 1836005	11-04-94
		JP-A- 62282616	08-12-87

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

1 nde Internationale No
PCT/FR 95/00840

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 B01D53/22

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 B01D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP,A,0 266 745 (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS INC.) 11 Mai 1988 voir page 4, ligne 29 - ligne 54; figure 2; exemple 5; tableau 7 ---	1-3,6, 15,16
X	EP,A,0 411 254 (UNION CARBIDE INDUSTRIAL GASES TECHNOLOGY CORP.) 6 Février 1991 voir colonne 5, ligne 44 - colonne 6, ligne 20; figure 3 ---	1,7,15, 17
A	EP,A,0 241 313 (UNION CARBIDE CORP.) 14 Octobre 1987 cité dans la demande voir colonne 5, ligne 16 - colonne 9, ligne 49 voir colonne 12, ligne 48 - ligne 57; revendications 1-23; figure 1 -----	1-3,6,8, 15,16

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "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)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou 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
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "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
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

29 Septembre 1995

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

06 -10- 1995

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Eijkenboom, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

ande Internationale No
PCT/FR 95/00840

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-266745	11-05-88	US-A- 4701187	20-10-87
		AU-B- 575755	04-08-88
		AU-A- 8057487	26-05-88
		JP-A- 63126522	30-05-88
EP-A-411254	06-02-91	US-A- 5004482	02-04-91
		CA-A- 2016565	12-11-90
		CN-A, B 1047266	28-11-90
		DE-D- 69004515	16-12-93
		DE-T- 69004515	03-03-94
		JP-A- 3005308	11-01-91
		JP-B- 6041366	01-06-94
		KR-B- 9506632	21-06-95
EP-A-241313	14-10-87	US-A- 4690695	01-09-87
		AT-T- 107185	15-07-94
		DE-D- 3750051	21-07-94
		IN-A- 173084	05-02-94
		JP-C- 1836005	11-04-94
		JP-A- 62282616	08-12-87