

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-505740

(P2005-505740A)

(43) 公表日 平成17年2月24日(2005.2.24)

(51) Int.Cl.⁷
F25J 3/04F I
F25J 3/04 102テーマコード (参考)
4D047

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2003-536669 (P2003-536669)
 (86) (22) 出願日 平成14年10月8日 (2002.10.8)
 (85) 翻訳文提出日 平成16年4月16日 (2004.4.16)
 (86) 国際出願番号 PCT/FR2002/003420
 (87) 国際公開番号 W02003/033978
 (87) 国際公開日 平成15年4月24日 (2003.4.24)
 (31) 優先権主張番号 01/13362
 (32) 優先日 平成13年10月17日 (2001.10.17)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)
 (81) 指定国 EP (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), JP, US

(71) 出願人 591036572
 レール・リキード・ソシエテ・アノニム・
 ア・ディレクトワール・エ・コンセイユ・
 ドゥ・スールベイランス・プール・レテュ
 ード・エ・レクスプロワタシオン・デ・プ
 ロセデ・ジョルジュ・クロード
 フランス国、75321 パリ・セデクス
 07、カイ・ドルセイ 75
 (74) 代理人 100058479
 弁理士 鈴江 武彦
 (74) 代理人 100091351
 弁理士 河野 哲
 (74) 代理人 100088683
 弁理士 中村 誠

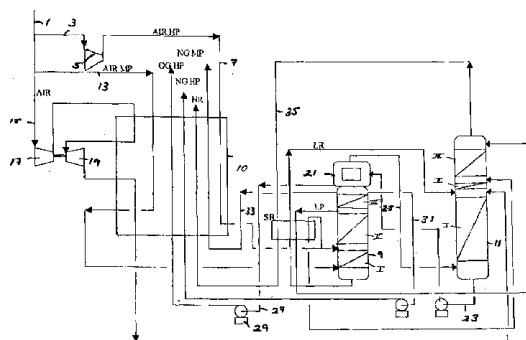
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 極低温蒸留による空気の分離方法及びそのための装置

(57) 【要約】

【解決手段】 熱的に関連した中圧カラム (9) 及び低圧カラム (11) を含む装置を用い、極低温蒸留により空気を分離する方法において、圧縮され、精製された空気の量 V は交換ライン (10) 内で極低温まで冷却されて、少なくとも部分的に中圧カラムに送られ、酸素豊富及び窒素豊富フロー (RL, LL) は中圧カラムから低圧カラムに送られ、窒素豊富及び酸素豊富フロー (35, 23) は低圧カラムから回収される。中圧カラムは 6 ないし 9 バールの絶対圧で動作し、交換ラインの全容量に対する交換ラインに入る全空気量 V の比は、3000 ないし 6000 Nm³/時間 / m³である極低温蒸留により空気を分離する方法。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

熱的に関連した中圧カラム (9) 及び低圧カラム (1 1) を含む装置を用い、極低温蒸留により空気を分離する方法において、
 圧縮され、精製された空気の量 V は交換ライン (1 0) 内で極低温まで冷却されて、少なくとも部分的に中圧カラムに送られ、酸素豊富及び窒素豊富ストリーム ($R L$, $L L$) は中圧カラムから低圧カラムに送られ、窒素豊富及び酸素豊富ストリーム (3 5 , 2 3) を低圧カラムから回収されるものであって、前記中圧カラムは 6 ないし 9 バールの絶対圧で動作し、交換ラインの全容量に対する交換ラインに入る全空気量 V の比は、3 0 0 0 ないし 6 0 0 0 $S m^3 / 時間 / m^3$ であることを特徴とする極低温蒸留により空気を分離する方法。 10

【請求項 2】

酸素豊富な液体 (2 3) が、前記低圧カラム (1 1) から排液再煮沸器 (2 1) に送られ、ここで、前記中圧カラム (9) から来る窒素豊富ガスを用いて熱交換することにより部分的に気化し、再煮沸器は少なくとも 2 . 5 k の T を有する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

圧縮され、精製された空気の一部は、- 5 0 ないし - 9 0 の入口温度を有するブロータービン (1 9) に送られる請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記ブロータービン (1 9) に送られる空気の容量に対する空気の量 V の比は約 2 0 ないし 4 0 である請求項 3 に記載の方法。 20

【請求項 5】

前記中圧カラム (9) は、2 または 3 のセクションの構成された充填物 (I , $I I$, $I I I$) を含み、及び / または 3 つのセクションの低圧カラムは構成された充填物 (I , $I I$, $I I I$) を含む請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

少なくとも 1 つの液体ストリーム (2 7 , 3 1) は、カラム (9 , 1 1) から回収され、任意に、加圧され、気化される請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

中圧カラム (9) は 6 . 5 ないし 8 . 5 バールの絶対圧で作動しする請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の方法。 30

【請求項 8】

低圧カラムから来る廃棄窒素ストリーム (3 5) の、交換ライン (1 0) におけるヘッド損失は、2 0 0 ミリバール以上である請求項 1 ないし 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

低圧空気ストリーム (1 3) の交換ラインにおけるヘッド損失は、2 5 0 ミリバール以上である請求項 1 ないし 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 0】

空気の容量 D (1) に対する空気の量 V の比は 2 0 / 1 ないし 4 0 / 1 である請求項 1 ないし 9 のいずれか 1 項に記載の方法。 40

【請求項 1 1】

i) 液体空気膨張タービンは、交換ライン (1 0) により産出された液体空気ストリームの全てあるいは部分によって補充され；

i i) 冷却セットまたは (精製ユニットの入口で空気の冷却に使用されるような同様の水循環であり得る) 冷却セットにより製造された冷却された水は、空気過給器 (5 , 7) により産出された空気及び / または低圧で空気を冷却し；及び / または

i i i) 増加された比の空気は、ブロータービンに送られる空気の量 D に対する交換ラインに送られる空気の量 V の比は 2 0 / 1 以下であるようにして、ブロータービン (1 9) に送られる請求項 1 ないし 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 2】

酸素純度は、85ないし100%、好ましくは95ないし100%である請求項1ないし11のいずれか1項に記載の方法。

【請求項13】

酸素抽出効率は、85ないし100%である請求項1ないし12のいずれか1項に記載の方法。

【請求項14】

2つまたは3つのセクションの構成された充填物をもつ中圧カラム及び/または3つのセクションの構成された充填物をもつ低圧カラムを含む、上述のプロセスを用いる空気ガスを製造するための空気分離装置

【請求項15】

前記低圧カラムから供給されるアルゴンカラムを含む請求項14に記載の空気分離装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、極低温蒸留による空気の分離方法及びこのプロセスを行うための装置に関する。

【発明の開示】

【0002】

一般に、空気分離プロセスを作成する技術者の目的は、エネルギー消費を最低限にすることにある。

【0003】

低エネルギーで酸素を生成するために、ダブル空気分離カラムを使用することが良く知られており、このカラムは、特に、一方では、交換ラインにおけるヘッド損失を低減し、主蒸発器での温度差を低減することによりエアコンプレッサの送出圧を最小限にし得、他方では、交換ラインにおける温度差を低減し、多数の理論蒸留トレイを選択し、及び十分な数の構成された充填物セクションまたはトレイセクションを設置することによって酸素抽出効率を最大限にし得る。

【0004】

このように、低圧カラムは4つの構成された充填物部分またはトレイ部分を有し、低圧カラムと豊富な液体の取り入れ口との間に2つのセクションを含み、この豊富な液体は酸素が豊富な液体であり、中圧カラムから得られる。この2つのセクションは、低圧カラム中で、高性能の蒸留を提供するために必要である。このため、中圧カラムは、液体空気取り込み口と希薄な液体の回収点との間に2つのセクションを含む構成された充填物またはトレイの4つのセクションを有する。

【0005】

カラムに送られた、精製され、圧縮された空気は交換ライン中で冷却し、この交換ラインは、通常、 200 m^3 以上の容量を有し、これにより、交換ラインの容量に対する交換ラインに送られる全空気量の比は、下記に述べられる例の場合、約 $2000\text{ Sm}^3/\text{h}/\text{m}^3$ であることを含む。

【0006】

蒸留に要求される冷却は、しばしば、低圧カラム及び/またはクロードタービンに送られる空気ストリームを供給するブロタービンに送られる空気ストリームにより提供される。ブロタービンに送られる容量に対する交換ラインに送られる空気の量の比は、下記に述べる例の場合、通常、 $5/1$ と $15/1$ の間である。

【0007】

エネルギーが高価ではない場合、あるいは無料である場合でさえ、エネルギーの要求が増加する一方で、装置に関する支出を低減し、有益である。

【0008】

本発明の目的は、空気分離蒸留の投資コストを低減すること、及び交換器の大きさを小さくし、蒸留カラムの大きさを小さくし、(理論トレイの数及び充填物またはトレイのセク

10

20

30

40

50

ションの数を低減し、)及び冷却タービンの大きさを小さくする(その出口を低減するためにその取り込み温度を増加することによって、そのエネルギーを増加すること(及びこれにより主蒸発器におけるヘッド損失及び交換ラインにおける温度差を増加すること)にある。

【0009】

交換ラインに送られる空気の量 V は、蒸留ユニットに送られる全ての空気、及び膨張した後、雰囲気放出される空気の可能なストリームを含む。

【0010】

構成された充填物のセクションは、流体の入口または出口間の構成された充填物のセクションである。

【0011】

構成された充填物は、直交波形タイプの典型的なものであるが、他の形状を有し得る。

【0012】

本発明の課題は、熱的に関連した中圧カラム及び低圧カラムを含む装置を用い、極低温蒸留により空気を分離する方法において、圧縮され、精製された空気の量 V は交換ライン内で極低温まで冷却されて、少なくとも部分的に中圧カラムに送られ、酸素豊富及び窒素豊富ストリームは中圧カラムから低圧カラムに送られ、窒素豊富及び酸素豊富ストリームは低圧カラムから回収されるもので合って、中圧カラムは6ないし9バールの絶対圧で動作し、交換ラインの全容量に対する交換ラインに入る全空気量 V の比は、3000ないし6000 $\text{S m}^3 / \text{時間} / \text{m}^3$ であることを特徴とする方法にある。

【0013】

他の任意の観点によれば、

- 交換ラインの冷却端における最大温度差は10 であり；
- 交換ラインの加温端における最大温度差は3 であり；
- 交換ラインにおける液体酸素の気化開始における最大温度差は3 であり；
- 交換ラインにおける液体酸素の気化終了における最大温度差は10 であり；
- 酸素豊富な液体は、低圧カラムから排液再煮沸器に送られ、ここで、中圧カラムから来る窒素豊富ガスを用いて熱交換することにより部分的に気化し、再煮沸器は少なくとも2 . 5 k の T を有し；
- 圧縮され、精製された空気の一部は、- 50 ないし - 90 の入口温度を有するブロータービンに送られ；
- ブロータービンに送られる空気の容量に対する空気の量 V の比は約20 ないし40 であり；
- 中圧カラムは、構成された充填物の2 または3 のセクションを含み、及び/または低圧カラムは構成された充填物の3 つのセクションを含み；
- 少なくとも1 つの液体ストリームは、カラムから回収され、任意に、交換ライン中で加圧され、気化され；
- 中圧カラムは6 . 5 ないし8 . 5 バールの絶対圧で作動し；
- 低圧カラムから来る廃棄窒素ストリームの、交換ラインにおけるヘッド損失は、200 ミリバール以上であり；
- 低圧空気ストリームの交換ラインにおけるヘッド損失は、250 ミリバール以上であり；
- 空気の容量 D に対する空気の量 V の比は20 / 1 ないし40 / 1 であり；
- i) 液体空気膨張タービンは、交換ラインにより産出された液体空気ストリームの全てあるいは部分によって補充され；
- i i) 冷却セットまたは(精製ユニットの入口で空気の冷却に使用されるような同様の水循環であり得る)冷却セットにより製造された冷却された水は、空気過給器により産出された空気及び/または低圧で空気を冷却し；及び/または
- i i i) 増加された比の空気は、ブロータービンに送られる空気の量 D に対する交換ラインに送られる空気の量 V の比は20 / 1 以下であるようにして、ブロータービンに送られ

10

20

30

40

50

;

- 酸素純度は、85ないし100%、好ましくは95ないし100%であり、
- 酸素抽出効率は、85ないし100%である。

【0014】

本発明の課題はまた、構成された充填物の2つまたは3つのセクションを含む中圧カラム及び/または構成された充填物の3つのセクションを含む低圧カラムを含む、上述のプロセスを用いる空気ガスを製造するための空気分離装置にある。

【0015】

任意に、この装置は、低圧カラムから供給されるアルゴンカラムを含み得る。

【0016】

ブローターピンは、空気を膨張させ、その少なくとも1部をダブルカラムの低圧カラムに送る。

【0017】

以下、本発明に係るプロセスを実行する装置を図解する図面を参照し、本発明を具体的に説明する。

【0018】

精製ユニットから来る7バールの絶対圧の475000 S m^3 /時間のストリーム1を(図示せず)、3つに分割する。第1のストリーム3を要求される圧力まで過給器5から過給し、例えば液体酸素を気化する。高圧空気HPエア7を交換ライン10に送るが、冷却端に到達せずに-160 まで冷却され、膨張され、精製されて2つのカラム9及び11 20すなわち各々空気分離ダブルカラムの中圧カラム及び低圧カラムへ送られる。

【0019】

第2の過給されないストリームMPエア13はまた、交換ライン10に送られ、ここを通過して、中圧カラムの底部に送られる前に、-140 になるまで部分的に流れる。

【0020】

20000 S m^3 /時間の第3のストリーム15は、低圧カラム11に送られる前に、過給器17へ送られ、交換ライン中で部分的に冷却され、及び-80 の入口温度を有するブローターピン19内で膨張される。交換ラインに送られる空気の量に対するブローターピン19を通過して送られる空気の量の比は24/1である。

【0021】

交換ライン10のヘッド損失は、低圧での空気ストリーム13の場合は約300ミリバール、廃棄窒素35の場合は約250ミリバールである。

【0022】

交換ライン10は、125 m^3 の容量を有し、このため、交換ライン10の容量(=ボディの数×全幅×全スタック×全長)に対する交換ライン10に送られる空気の量(ストリーム1または容量V)の比は、3800 S m^3 /時間/ m^3 である。

【0023】

ダブルカラムは、その寸法及びカラムの理論トレイの数以外は汎用の装置であり、なぜなら、中圧カラムは40の理論トレイ及び低圧カラムは45の理論トレイを含み、再沸器21の場合、その温度差は2.5以上である。

【0024】

通常、酸素豊富な液体(豊富液体RL)及び窒素豊富な液体(希薄液体LL)を、交換器SC内で予備冷却し、バルブ内で膨張させた後、中圧カラムから低圧カラムへ送る。

【0025】

低圧カラム11は、カラムの底部と(ブローされた空気の取り入れ口と連結した)豊富液体取り入れ口との間の排液セクションIと、豊富液体取り入れ口塗液対空器取り入れ口との間のセクションIIと、液体空気取り入れ口及び希薄液体取り入れ口との間のセクションIIIとを含む構成された充填物の3つのセクションを有する。

【0026】

中圧カラム9は、3つの構成された充填物を含み、カラムの底部と液状空気取り入れ口と 50

10

20

30

40

10

20

30

40

50

50

50

50

50

50

50

50

50

50

50

液体酸素のストリーム及び/または液体窒素及び/または液体アルゴンを生成するために

、及び／または圧力レベル特にＨＰエア７の圧力を低減するために、要求される冷却は、
 i) 交換器（１０）により産出された液体空気ストリームＨＰ７で完全にまたは部分的に
 供給される液体－空気膨張タービン；及び／または
 ii) 過給器５によって産出された空気及び／または過給器１７によって産出された空気
 及び／またはＭＰ１３を冷却するための、冷却セットまたは（精製ユニットの入口で空気を
 冷却するために使用されるような水循環と同様に使用され得る）この冷却セットによっ
 て冷却された水；及び／または
 iii) ブロータービン１９に増加された比の空気を送ることにより、 $20/1$ 以下であ
 るようなブロータービンに送られた空気の量Ｄに対する交換器に送られる空気の量Ｖの比
 を使用することによって得られる。

10

【００４１】

液体が生成されない場合に、冷却を生ずるこれらの手段を使用し得る。

【００４２】

過給器５，１７及び／または主コンプレッサ（図示せず）は、電子技術により及び／または
 は蒸気タービンにより及び／またはガスタービンにより運転され得る。

【００４３】

タービン１９は、専用の過給器またはガス発生装置を有し得る。

【００４４】

この装置はまた、例えばクロードタービン、油圧タービン、中圧または低圧窒素タービン
 、１以上のアルゴン生成カラム、低圧カラムから空気及び酸素が供給された混合カラム、
 中圧で運転するカラム例えば豊富液体及び／または空気が供給されるもの、ダブル再煮沸
 器またはトリプル再煮沸器低圧カラム等の市販の部材を有し得る。

20

【図面の簡単な説明】

【００４５】

【図１】本発明に係るプロセスを実行する装置

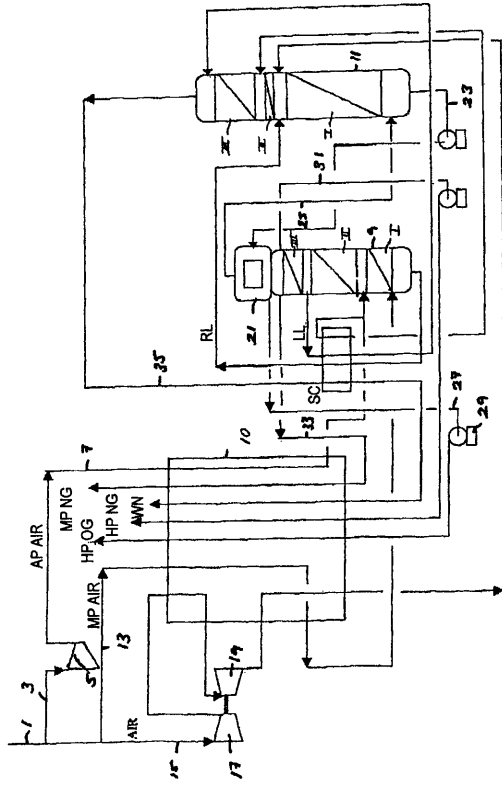
【符号の説明】

【００４６】

１…ストリーム、３…第１のストリーム、５，１７…過給器、７…ＨＰエア、９…中圧カ
 ラム、１０…交換ライン、１１…低圧カラム、１３…第２のストリーム、１５…第３の
 ストリーム、１９…ブロータービン、２１…再煮沸器、２３…、２５…、２７…液体ストリ
 ーム、２９…ポンプ、３１…液体窒素ストリーム、３３，３５…窒素ガス

30

【 図 1 】



【国際公開パンフレット】

(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
24 avril 2003 (24.04.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/033978 A2(51) Classification internationale des brevets⁷ : F25J 3/04CLAUDE [FR/FR]; 75, quai d'Orsay, F-75321 Paris
Codex 07 (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR02/03420

(72) Inventeurs: et

(22) Date de dépôt international : 8 octobre 2002 (08.10.2002)

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : GARNIER,
Emmanuel [FR/FR]; 100, rue de Vaugirard, F-75006 Paris
(FR). JUDAS, Frédéric [FR/FR]; 2, rue des Vallées,
F-92290 Châtenay Malabry (FR). STAINE, Frédéric
[FR/FR]; 26, rue du 8 Mai 1945, F-94510 La Queue en
Brie (FR).

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

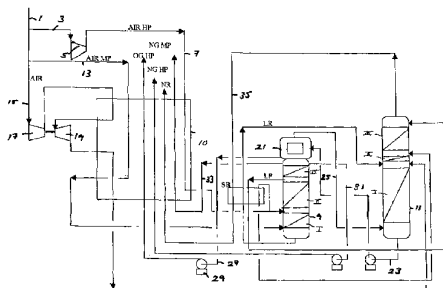
(30) Données relatives à la priorité :
01/13362 17 octobre 2001 (17.10.2001) FR(74) Mandataires : MERCEY, Fiona etc.; L'Air Liquide S.A.,
75, quai d'Orsay, F-75321 Paris Codex 01 (FR).(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : L'AIR
LIQUIDE SOCIÉTÉ ANONYME À DIRECTOIRE
ET CONSEIL DE SURVEILLANCE POUR L'ÉTUDE
ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDES GEORGES

(81) États désignés (national) : JP, US.

(84) États désignés (régional) : brevet européen (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE, SK, TR).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR SEPARATING AIR BY CRYOGENIC DISTILLATION AND INSTALLATION THEREFOR

(54) Titre : PROCÉDÉ DE SÉPARATION D'AIR PAR DISTILLATION CRYOGENIQUE ET UNE INSTALLATION POUR LA
MISE EN ŒUVRE DE CE PROCÉDÉ(57) Abstract: The invention concerns a method for separating air by cryogenic distillation using an apparatus comprising a medium pressure column (9) and a low pressure column (11) thermally communicating, which consists in cooling an amount of compressed and purified air V in an exchange line (10) to a cryogenic temperature and conveying at least part of it to the medium pressure column, conveying oxygen- and nitrogen-enriched flows (L,R, L,P) from the medium pressure column to the low pressure column and drawing nitrogen- and oxygen-enriched flows (35, 23) from the low pressure column. The invention is characterized in that the medium pressure column operates between 6 and 9 bar abs and the ratio between the total amount of air V entering the exchange line and the total volume of the exchange line ranges between 3000 and 6000 Nm³/h/m³.

[Suite sur la page suivante]

WO 03/033978 A2

WO 03/033978 A2

**Déclaration en vertu de la règle 4.17 :**

— relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de la demande antérieure (règle 4.17.iii)) pour toutes les désignations

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

Publiée :

sans rapport de recherche internationale, sera republiée des réception de ce rapport

(57) Abrégé : Dans un procédé de séparation d'air par distillation cryogénique utilisant un appareil comprenant une colonne moyenne pression (9) et une colonne basse pression (11) reliées thermiquement entre elles, une quantité d'air comprimé et épuré V est refroidi dans une ligne d'échange (10) jusqu'à une température cryogénique et est envoyé au moins en partie à la colonne moyenne pression, des débits enrichis en oxygène et en azote (LR, LP) sont envoyés de la colonne moyenne pression à la colonne basse pression et des débits (35, 23) enrichis en azote et en oxygène sont soutirés de la colonne basse pression caractérisé en ce que la colonne moyenne pression opère entre 6 et 9 bar abs et le rapport entre la quantité d'air total V entrant dans la ligne d'échange et le volume total de la ligne d'échange est compris entre 3000 et 6000 Nm³/h/m³.

PROCEDE DE SEPARATION D'AIR PAR DISTILLATION CRYOGENIQUE ET
UNE INSTALLATION POUR LA MISE EN ŒUVRE DE CE PROCEDE.

5

La présente invention est relative à un procédé de séparation d'air par distillation cryogénique et une installation pour la mise en œuvre de ce procédé.

De manière générale, le but d'un ingénieur qui crée un procédé de séparation d'air est de minimiser les dépenses d'énergie.

10

Il est bien connu d'utiliser pour produire de l'oxygène à basse énergie une double colonne de séparation d'air en s'appliquant notamment d'une part à minimiser la pression au refoulement du compresseur d'air en réduisant les pertes de charge dans la ligne d'échange, en réduisant l'écart de température au vaporiseur principal, et d'autre part à maximiser le rendement d'extraction de l'oxygène en réduisant l'écart de température dans la ligne d'échange, en choisissant un nombre de plateaux théoriques de distillation important et en installant un nombre de tronçons de garnissages structurés ou de plateaux suffisant.

15

C'est ainsi que les colonnes basse pression ont quatre tronçons de garnissages structurés ou de plateaux, dont deux tronçons entre le bas de la colonne basse pression et une arrivée de liquide riche, qui est un liquide enrichi en oxygène pris en cuve de la colonne moyenne pression. Ces deux tronçons sont nécessaires pour assurer une distillation très performante en cuve de la colonne basse pression. C'est ainsi que les colonnes moyenne pression ont quatre tronçons de garnissages structurés ou de plateaux, dont deux tronçons entre l'arrivée d'air liquide et le soutirage de liquide pauvre.

20

L'air épuré et comprimé envoyé aux colonnes se refroidit dans une ligne d'échange comportant qui aurait normalement un volume de plus que 200m³, donc avec un rapport entre le débit d'air total envoyé à la ligne d'échange et le volume de la ligne d'échange qui serait d'environ 2000 Nm³/h/m³ dans le cas de l'exemple décrit ci-dessous.

25

Les frigories requises pour la distillation sont fréquemment fournies par un débit d'air envoyé à une turbine d'insufflation alimentant la colonne basse pres-

30

WO 03/033978

PCT/FR02/03420

2

sion et/ou un débit d'air envoyé à une turbine Claude. Le rapport entre la quantité d'air envoyé à la ligne d'échange et le débit envoyé à la turbine d'insufflation serait normalement compris entre 5:1 et 15:1 dans le cas de l'exemple décrit ci-dessous.

5 Dans certains cas quand l'énergie n'est pas chère voire gratuite, il est profitable de réduire les dépenses de matériel tout en augmentant les besoins énergétiques.

Un but de la présente invention est de réduire le coût d'investissement de l'installation de séparation d'air et d'augmenter son énergie en réduisant la taille
10 des échangeurs (donc en augmentant les pertes de charge et les écarts de température dans la ligne d'échange et en augmentant l'écart de température au vaporisateur principal), en réduisant la taille des colonnes de distillations (en minimisant le nombre de plateaux théoriques et le nombre de tronçons de garnissages ou de plateaux) et en réduisant la taille de la turbine frigorifique (en augmentant
15 sa température d'admission pour diminuer son débit).

La quantité d'air V envoyée à la ligne d'échange comprend tout l'air envoyé à la distillation ainsi des débits d'air éventuels qui sont détendus et ensuite envoyés à l'atmosphère.

20 Une section de garnissages structurés est un tronçon de garnissages structurés entre une entrée ou sortie de fluide.

Les garnissages structurés sont typiquement du type ondulé-croisé mais peuvent avoir d'autres géométries.

Selon un objet de la présente invention, il est prévu un procédé de séparation d'air par distillation cryogénique utilisant un appareil comprenant une
25 colonne moyenne pression et une colonne basse pression reliées thermiquement entre elles dans lequel une quantité d'air comprimé et épuré V est refroidi dans une ligne d'échange jusqu'à une température cryogénique et est envoyé au moins en partie à la colonne moyenne pression, des débits enrichis en oxygène et en azote sont envoyés de la colonne moyenne pression à la colonne basse pression
30 et des débits enrichis en azote et en oxygène sont soutirés de la colonne basse pression caractérisé en ce que la colonne moyenne pression opère entre 6 et 9 bar abs et le rapport entre la quantité d'air total V entrant dans la ligne d'échange

WO 03/033978

PCT/FR02/03420

3

et le volume total de la ligne d'échange est compris entre 3000 et 6000 $\text{Nm}^3/\text{h}/\text{m}^3$.

Selon d'autres aspects facultatifs :

- l'écart de température maximal au bout froid de la ligne d'échange est de 5 10°C ;
- l'écart de température maximal au bout chaud de la ligne d'échange est de 3°C ;
- l'écart de température maximal au début de la vaporisation de l'oxygène liquide dans la ligne d'échange est de 3°C ;
- 10 - l'écart de température maximal à la fin de la vaporisation de l'oxygène liquide dans la ligne d'échange est de 10° ;
- un liquide enrichi en oxygène est envoyé de la colonne basse pression à un rebouilleur de cuve où il se vaporise partiellement par échange de chaleur avec un gaz enrichi en azote provenant de la colonne moyenne pression, le re-
- 15 bouilleur ayant d'un ΔT d'au moins 2,5K ;
- une partie de l'air comprimé et épuré est envoyée dans une turbine d'insufflation, ayant une température d'entrée d'entre -50 et -90°C ;
- le rapport entre la quantité d'air V et le débit d'air envoyé à la turbine d'insufflation est entre 20 et 40 ;
- 20 - la colonne moyenne pression contient deux ou trois sections de garnissages structurés et/ou la colonne basse pression contient trois sections de garnissages structurés ;
- au moins un débit de liquide est soutiré d'une colonne, éventuellement pressurisé, et vaporisé dans la ligne d'échange ;
- 25 - la colonne moyenne pression opère à entre 6,5 et 8,5 bar abs.
- les pertes de charge dans la ligne d'échange sont supérieures à 200 mbar pour un débit d'azote résiduaire provenant de la colonne basse pression.
- les pertes de charge dans la ligne d'échange sont supérieures à 250 mbar pour le débit d'air à plus basse pression. ;
- 30 - le rapport entre la quantité d'air V et le débit d'air D est entre 20 :1 et 40 :1

WO 03/033978

PCT/FR02/03420

4

- i) une turbine de détente d'air liquide est alimentée par la totalité ou une partie d'un débit d'air liquide en sortie de la ligne d'échange et/ou
- ii) un groupe frigorifique ou de l'eau glacée produite par un groupe frigorifique (qui peut être le même circuit d'eau que celui utilisé pour refroidir l'air à l'entrée de l'épuration) refroidit de l'air en sortie d'un surpresseur d'air et/ou l'air à la plus basse pression et/ou
- iii) un rapport augmenté d'air est envoyé à la turbine d'insufflation de sorte que le rapport entre la quantité d'air V envoyée à la ligne d'échange et le débit d'air D envoyé à la turbine d'insufflation est inférieur à 20 :1.
- la pureté de l'oxygène est entre 85 et 100%, de préférence entre 95 et 100%.
- le rendement d'extraction de l'oxygène est entre 85 et 100%.
- Selon un autre objet de l'invention, il est prévu une installation de séparation d'air pour produire des gaz de l'air selon un procédé décrit ci-dessus comprenant la colonne moyenne pression contenant deux ou trois sections de garnissages structurés et/ou la colonne basse pression contenant trois sections de garnissages structurés.
- Eventuellement l'installation peut comprendre une colonne argon alimentée à partir de la colonne basse pression.
- Une turbine d'insufflation détend de l'air et envoie au moins une partie à la colonne basse pression d'une double colonne.
- L'invention sera maintenant décrite en se référant à la Figure qui est un schéma d'une installation pour mettre en œuvre le procédé selon l'invention.
- Un débit d'air 1 de 475000 Nm³/h à 7 bar abs. provenant d'une unité d'épuration (non-illustrée) est divisé en trois. Un premier débit 3 est surpressé dans le surpresseur 5 jusqu'à la pression requise pour vaporiser l'oxygène liquide, par exemple. L'air haute pression AIR HP 7 est envoyé à la ligne d'échange 10 mais ne parvient pas au bout froid, étant refroidi jusqu'à -160°C, détendu, liquéfié et envoyé aux deux colonnes 9 et 11, respectivement moyenne pression et basse pression d'une double colonne de séparation d'air.

WO 03/033978

PCT/FR02/03420

5

Un deuxième débit non-surpressé AIR MP 13 est également envoyé à la ligne d'échange 10 qu'il traverse partiellement jusqu'à -140°C avant d'être envoyé en cuve de la colonne moyenne pression 9.

Un troisième débit 15 de $20000\text{ Nm}^3/\text{h}$ est envoyé à un surpresseur 17, refroidi dans la ligne d'échange partiellement est détendu dans une turbine d'insufflation 19, avec une température d'entrée de -80°C , avant d'être envoyé à la colonne basse pression 11. Le rapport entre le débit d'air envoyé à la turbine d'insufflation 19 et la quantité d'air envoyée à la ligne d'échange est de 24 : 1.

Les pertes de charge dans la ligne d'échange 10 sont d'environ 300 mbar pour le débit d'air 13 à la plus basse pression et d'environ 250 mbar pour l'azote résiduaire 35.

La ligne d'échange 10 a un volume de 125 m^3 , ainsi le rapport entre la quantité d'air envoyé à la ligne d'échange 10 (débit 1 ou débit V) et le volume de cette ligne d'échange 10 (= nombre de corps x largeur totale x empilage total x longueur totale) est de $3800\text{ Nm}^3/\text{h}/\text{m}^3$.

La double colonnè est un appareil classique sauf en ce qui concerne ses dimensions et le nombre de plateaux théoriques des colonnes car la colonne moyenne pression en contient 40 et la colonne basse pression 45 et en ce qui concerne la différence de température pour le rebouilleur 21 qui est supérieur à $2,5^{\circ}\text{C}$.

De manière classique, des liquides enrichis en oxygène (liquide riche LR) et en azote (liquide pauvre LP) sont envoyés de la colonne moyenne pression à la colonne basse pression après sous refroidissement dans l'échangeur SR et détente dans une vanne.

La colonne basse pression 11 contient trois tronçons de garnissages structurés, dont un tronçon I en cuve entre le bas de la colonne et l'arrivée de liquide riche (qui est conjointe avec l'arrivée d'air insufflé), un tronçon II entre l'arrivée de liquide riche et l'arrivée d'air liquide et un tronçon III entre l'arrivée d'air liquide et l'arrivée de liquide pauvre.

La colonne moyenne pression 9 contient trois tronçons de garnissages structurés, dont un tronçon I en cuve entre le bas de la colonne et l'arrivée d'air liquide, un tronçon II entre l'arrivée d'air liquide et la sortie de liquide pauvre LP

WO 03/033978

PCT/FR02/03420

6

et un tronçon III entre la sortie de liquide pauvre LP et la sortie d'azote moyenne pression 31. Evidemment s'il n'y a pas de soutirage d'azote liquide ou d'azote gazeux, la colonne moyenne pression ne contient que deux tronçons, le tronçon III étant supprimé.

- 5 Le rebouilleur de cuve 21 de la colonne basse pression 11 est en fait intégré avec la colonne moyenne pression 9 et est chauffé par un débit d'azote moyenne pression de cette colonne 9. Un débit d'oxygène liquide 23 provenant de la cuve de la colonne basse pression 11 est pompé pour surmonter la hauteur hydrostatique et arrive au rebouilleur 21 où il se vaporise partiellement, un débit gazeux 25 étant renvoyé à la colonne basse pression en dessous des moyens d'échange I et un débit liquide 27 étant envoyé à la pompe 29 où il est pressurisé jusqu'à sa pression d'utilisation.

Le débit pompé 27 se vaporise dans la ligne d'échange 10.

- 15 Un débit d'azote liquide 31 est soutiré en tête de la colonne moyenne pression 9 au-dessus du tronçon III, pompé et se vaporise également dans la ligne d'échange 10.

Les valeurs des pressions de l'azote liquide et l'oxygène liquide peuvent avoir n'importe laquelle valeur, du moment que la ligne d'échange 10 est conçue en fonction de la pression maximale de l'air requise pour la vaporisation.

- 20 Il sera compris que l'invention s'applique également au cas dans lequel un seul débit de liquide se vaporise dans la ligne d'échange 10, ou aucun liquide soutiré d'une colonne ne vaporise dans l'installation.

Au lieu de se vaporiser contre de l'air, le ou les débits de liquide peuvent se vaporiser contre un débit d'azote de cycle.

- 25 Le ou les débits liquides peuvent alternativement se vaporiser dans un échangeur dédié ne servant qu'à vaporiser le ou les débits liquide contre un débit d'air ou un débit d'azote de cycle.

Le procédé peut également produire de l'oxygène liquide et/ou de l'azote liquide et/ou de l'argon liquide comme produit(s) final (finaux).

- 30 De l'azote gazeux 33, 35 peut être soutiré de la colonne moyenne pression 9 et/ou de la colonne basse pression 11.

L'azote gazeux 35 se réchauffe dans le sous-refroidisseur SR.

WO 03/033978

PCT/FR02/03420

7

Alternativement ou en addition un débit d'oxygène gazeux peut être soutiré comme produit final de la colonne basse pression 11 (non-illustré). Ce débit peut éventuellement être pressurisé dans un compresseur.

Un débit d'azote gazeux moyenne pression NG MP 33 et un débit d'azote
5 résiduaire basse pression 35 se réchauffent dans la ligne d'échange 10. Le débit NR 35 peut servir à régénérer le système d'épuration de l'air de manière connue et/ou peut être envoyé à une turbine à gaz.

Un procédé tel que décrit permet de produire de l'oxygène OG HP à 99,5% avec un rendement de plus que 97%. Cet oxygène sert typiquement dans un ga-
10 zéifieur alimenté par un carburant, tel que le gaz naturel.

Dans l'installation la colonne basse pression 11 peut être à coté de la co-
lonne moyenne pression 9, comme dans l'exemple ou bien au-dessus de celle-ci.

Afin de produire un débit d'oxygène liquide et/ou d'azote liquide et/ou
d'argon liquide, et/ou de réduire les niveaux de pression, notamment la pression
15 de l'AIRHP 7, les frigorifiques requises peuvent être fournies en utilisant

- i) une turbine de détente d'air liquide alimentée par la totalité ou une
partie du débit d'air liquide HP 7 en sortie de l'échangeur 10 et/ou
- ii) un groupe frigorifique ou de l'eau glacée produite par un groupe frigo-
20 rifique (qui peut être le même circuit d'eau que celui utilisé pour re-
froidir l'air à l'entrée de l'épuration) pour refroidir de l'air en sortie du
surpresseur d'air 5 et/ou l'air en sortie du surpresseur 17 et/ou l'air
MP 13 et/ou
- iii) en envoyant un rapport augmenté d'air à la turbine d'insufflation 19
de sorte que le rapport entre la quantité d'air V envoyée à la ligne
25 d'échange et le débit d'air D envoyé à la turbine d'insufflation est infé-
rieur à 20 :1.

Ces moyens de production de frigorifiques peuvent également être employés
dans le cas où l'on ne produirait pas de liquide.

Les surpresseurs 5,17 et/ou le compresseur principal (non-illustré) peut
30 (peuvent) être entraîné(s) par électricité, par turbine à vapeur et/ou par turbine à
gaz.

La turbine 19 peut avoir un surpresseur dédié ou une génératrice.

WO 03/033978

PCT/FR02/03420

8

L'installation peut également comprendre des éléments classiques, tels qu'une turbine Claude, une turbine hydraulique, une turbine d'azote moyenne ou basse pression, une ou des colonnes de production d'argon, une colonne de mélange alimentée par l'air et l'oxygène de la colonne basse pression, une colonne
5 opérant à pression intermédiaire, par exemple alimentée par le liquide riche et/ou de l'air, une colonne basse pression à double ou triple rebouilleur etc.

REVENDICATIONS

1. Procédé de séparation d'air par distillation cryogénique utilisant un ap-
5 pareil comprenant une colonne moyenne pression (9) et une colonne basse pres-
sion (11) reliées thermiquement entre elles dans lequel une quantité d'air com-
primé et épuré V est refroidi dans une ligne d'échange (10) jusqu'à une tempéra-
ture cryogénique et est envoyé au moins en partie à la colonne moyenne pres-
sion, des débits enrichis en oxygène et en azote (LR, LP) sont envoyés de la co-
10 lonne moyenne pression à la colonne basse pression et des débits (35, 23) enri-
chis en azote et en oxygène sont soutirés de la colonne basse pression caractéri-
sé en ce que la colonne moyenne pression opère entre 6 et 9 bar abs et le rap-
port entre la quantité d'air total V entrant dans la ligne d'échange et le volume to-
tal de la ligne d'échange est compris entre 3000 et 6000 Nm³/h/m³.
- 15 2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel un liquide enrichi en oxy-
gène (23) est envoyé de la colonne basse pression (11) à un rebouilleur de cuve
(21) où il se vaporise partiellement par échange de chaleur avec un gaz enrichi
en azote provenant de la colonne moyenne pression (9), le rebouilleur ayant d'un
ΔT d'au moins 2,5°C.
- 20 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 dans lequel une partie de l'air
comprimé et épuré est envoyée dans une turbine d'insufflation (19), ayant une
température d'entrée d'entre -50 et -90°C.
4. Procédé selon la revendication 3 dans lequel le rapport entre la quanti-
té d'air V et le débit d'air envoyé à la turbine d'insufflation (19) est entre 20 et 40.
- 25 5. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la co-
lonne moyenne pression (9) contient deux ou trois sections de garnissages struc-
turés (I,II,III) et/ou la colonne basse pression (11) contient trois sections de gar-
nissages structurés (I,II,III).
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel au
30 moins un débit de liquide (27,31) est soutiré d'une colonne (9,11), éventuellement
pressurisé, et vaporisé.
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la co-
lonne moyenne pression (9) opère à entre 6,5 et 8,5 bar abs.

WO 03/033978

PCT/FR02/03420

10

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel les pertes de charge dans la ligne d'échange (10) sont supérieures à 200 mbar pour un débit d'azote résiduaire (35) provenant de la colonne basse pression.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel les pertes de charge dans la ligne d'échange (10) sont supérieures à 250 mbar pour le débit d'air (13) à plus basse pression.

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le rapport entre la quantité d'air V et le débit d'air D (1) est entre 20 :1 et 40 :1.

11. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel

10 i) une turbine de détente d'air liquide est alimentée par la totalité ou une partie d'un débit d'air liquide en sortie de la ligne d'échange (10) et/ou

ii) un groupe frigorifique ou de l'eau glacée produite par un groupe frigorifique (qui peut être le même circuit d'eau que celui utilisé pour refroidir l'air à l'entrée de l'épuration) refroidit de l'air en sortie d'un compresseur d'air (5, 7) et/ou l'air à la plus basse pression et/ou

15 iii) un rapport augmenté d'air est envoyé à la turbine d'insufflation (19) de sorte que le rapport entre la quantité d'air V envoyée à la ligne d'échange et le débit d'air D envoyé à la turbine d'insufflation est inférieur à 20 :1.

12. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la pureté de l'oxygène est entre 85 et 100%, de préférence entre 95 et 100%.

13. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le rendement d'extraction de l'oxygène est entre 85 et 100%.

14. Installation de séparation d'air pour produire des gaz de l'air selon un procédé selon une des revendications ci-dessus comprenant la colonne moyenne pression (9) contenant deux ou trois sections de garnissages structurés et/ou la

25 colonne basse pression (11) contenant trois sections de garnissages structurés.

15. Installation selon la revendication 14 comprenant une colonne argon alimentée à partir de la colonne basse pression.

30

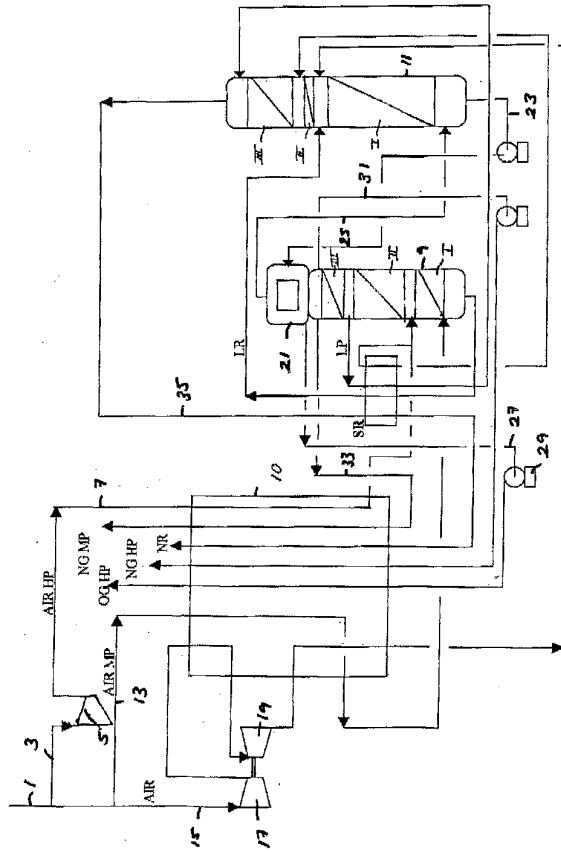


FIG. 1

【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(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
24 avril 2003 (24.04.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/033978 A3

(51) Classification internationale des brevets : F25J 3/04

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR02/03420

(22) Date de dépôt international : 8 octobre 2002 (08.10.2002)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

01/13362

17 octobre 2001 (17.10.2001) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf l'US) : L'AIR
LIQUIDE SOCIÉTÉ ANONYME À DIRECTOIRE
ET CONSEIL DE SURVEILLANCE POUR L'ÉTUDE
ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDES GEORGES
CLAUDE [FR/R]; 75, quai d'Orsay, F-75321 Paris
Cedex 07 (FR).

(72) Inventeurs; et

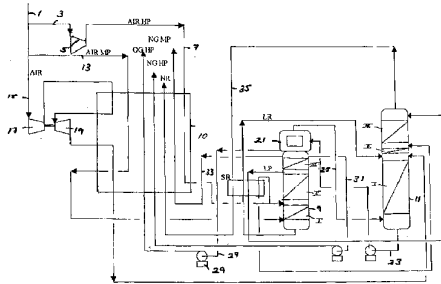
(75) Inventeurs/Déposants (pour l'US seulement) : GARNIER,
Emmanuel [FR/FR]; 100, rue de Vaugirard, F-75006 Paris
(FR). JUDAS, Frédéric [FR/FR]; 2, rue des Vallées,
F-92290 Châtenay Malabry (FR). STAINE, Frédéric
[FR/FR]; 26, rue du 8 Mai 1945, F-94510 La Queue en
Brie (FR).(74) Mandataires : MERCEY, Fiona etc.; L'Air Liquide S.A.,
75, quai d'Orsay, F-75321 Paris Cedex 01 (FR).

(81) États désignés (national) : JP, US.

(84) États désignés (régional) : brevet européen (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IT, LI,
MC, NL, PT, SE, SK, TR).Déclaration en vertu de la règle 4.17 :
relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de
la demande antérieure (règle 4.17.iii) pour toutes les désignations

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR SEPARATING AIR BY CRYOGENIC DISTILLATION AND INSTALLATION THEREFOR

(54) Titre : PROCÉDE DE SEPARATION D'AIR PAR DISTILLATION CRYOGENIQUE ET UNE INSTALLATION POUR LA
MISE EN ŒUVRE DE CE PROCÉDE(57) Abstract: The invention concerns a method for separating air by cryogenic distillation using an apparatus comprising a medium pressure column (9) and a low pressure column (11) thermally communicating, which consists in cooling an amount of compressed and purified air V in an exchange line (10) to a cryogenic temperature and conveying at least part of it to the medium pressure column, conveying oxygen- and nitrogen-enriched flows (1, R, 1, P) from the medium pressure column to the low pressure column and drawing nitrogen- and oxygen-enriched flows (35, 23) from the low pressure column. The invention is characterized in that the medium pressure column operates between 6 and 9 bar abs and the ratio between the total amount of air V entering the exchange line and the total volume of the exchange line ranges between 3000 and 6000 Nm³/h/m³.

[Suite sur la page suivante]

WO 03/033978 A3

WO 03/033978 A3 

Publiée :
— avec rapport de recherche internationale

(88) Date de publication du rapport de recherche
internationale: 2 octobre 2003

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(57) **Abrégé :** Dans un procédé de séparation d'air par distillation cryogénique utilisant un appareil comprenant une colonne moyenne pression (9) et une colonne basse pression (11) reliées thermiquement entre elles, une quantité d'air comprimé et épuré V est refroidi dans une ligne d'échange (10) jusqu'à une température cryogénique et est envoyé au moins en partie à la colonne moyenne pression, des débits enrichis en oxygène et en azote (LR, LP) sont envoyés de la colonne moyenne pression à la colonne basse pression et des débits (35, 23) enrichis en azote et en oxygène sont soutirés de la colonne basse pression caractérisés en ce que la colonne moyenne pression opère entre 6 et 9 bar abs et le rapport entre la quantité d'air total V entrant dans la ligne d'échange et le volume total de la ligne d'échange est compris entre 3000 et 6000 Nm³/h/m³.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Int. Application No. PCT/FR 02/03420
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 F25J3/04		
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) IPC 7 F25J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data bases consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EP0-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 580 345 A (AIR PROD & CHEM) 26 January 1994 (1994-01-26) page 5, line 13-15; figures 2,3; examples; tables 2,3 page 9, line 1-4	14,15
X	EP 1 099 922 A (AIR PROD & CHEM) 16 May 2001 (2001-05-16) column 4, paragraph 19; claims; figures column 6, paragraphs 29,30 column 9, paragraph 43 -/-	14
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 claims or which is cited to establish the publication date of another claim 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. "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 8 April 2003		Date of mailing of the international search report 15/04/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 540-2040, Tx: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 540-2016		Authorized officer Lapeyrere, J

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1999)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Info Application No PCT/FR 02/03420
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 146 756 A (LAVIN JOHN T) 15 September 1992 (1992-09-15) column 2, line 30-36 column 3, line 6-20 column 4, line 52-66 column 5, line 64 -column 6, line 20 column 6, line 31-46 column 6 -----	1-13
A	US 4 375 367 A (PRENTICE ALAN L) 1 March 1983 (1983-03-01) column 2, line 59-62; figures column 3, line 10-14 column 4, line 32-50 column 6, line 35-43 -----	10
A	US 5 839 296 A (BONAQUIST DANTE PATRICK ET AL) 24 November 1998 (1998-11-24) column 1, line 30-33; figures column 3, line 45-57 column 4, line 14-22 column 5, line 15-22 -----	1,14
A	EP 1 074 805 A (LINDE AG) 7 February 2001 (2001-02-07) column 2, paragraph 7; figures -----	1,5,14
A	EP 0 921 367 A (BOC GROUP PLC) 9 June 1999 (1999-06-09) column 3, line 5-12; figures -----	1,14

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter-1st Application No
PCT/FR 02/03420

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0580345	A	26-01-1994	CA 2100402 A1 DE 69301555 D1 DE 69301555 T2 EP 0580345 A1 ES 2085116 T3 JP 6159929 A	21-01-1994 28-03-1996 01-08-1996 26-01-1994 16-05-1996 07-06-1994
EP 1099922	A	16-05-2001	US 6253576 B1 EP 1099922 A2	03-07-2001 16-05-2001
US 5146756	A	15-09-1992	CN 1058266 A , B GB 2245961 A , B KR 192874 B1 ZA 9105030 A	29-01-1992 15-01-1992 15-06-1999 30-09-1992
US 4375367	A	01-03-1983	AT 11820 T AU 534408 B2 AU 8228582 A BR 8202249 A CA 1161745 A1 DE 3262281 D1 EP 0063318 A1 JP 1315918 C JP 57182069 A JP 59039671 B MX 159068 A	15-02-1985 26-01-1984 13-01-1983 05-04-1983 07-02-1984 28-03-1985 27-10-1982 15-05-1986 09-11-1982 25-09-1984 14-04-1989
US 5839296	A	24-11-1998	BR 9803394 A CA 2246871 A1 CN 1210964 A EP 0902245 A1	09-11-1999 09-03-1999 17-03-1999 17-03-1999
EP 1074805	A	07-02-2001	DE 19936816 A1 EP 1074805 A1 US 6332337 B1	08-02-2001 07-02-2001 25-12-2001
EP 0921367	A	09-06-1999	EP 0921367 A2 US 6257019 B1	09-06-1999 10-07-2001

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE		Der Internationale No PCT/FR 02/03420
A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 F25J3/04		
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 7 F25J		
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 réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal		
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 0 580 345 A (AIR PROD & CHEM) 26 janvier 1994 (1994-01-26) page 5, ligne 13-15; figures 2,3; exemples; tableaux 2,3 page 9, ligne 1-4	14,15
X	EP 1 099 922 A (AIR PROD & CHEM) 16 mai 2001 (2001-05-16) colonne 4, alinéa 19; revendications; figures colonne 6, alinéas 29,30 colonne 9, alinéa 43 --- -/-	14
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: *A* document d'intérêt 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 (elle 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 *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée: 8 avril 2003		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 15/04/2003
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale: Office Européen des Brevets, P.B. 5016 Patentkan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3010		Fonctionnaire autorisé Lapeyriere, J

Formulaire PCT/ISA(21) (deuxième feuille) (juillet 1992)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

 Doc. Internationale No
 PCT/FR 02/03420

C. (suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 146 756 A (LAVIN JOHN T) 15 septembre 1992 (1992-09-15) colonne 2, ligne 30-36 colonne 3, ligne 6-20 colonne 4, ligne 52-66 colonne 5, ligne 64 -colonne 6, ligne 20 colonne 6, ligne 31-46 colonne 6 -----	1-13
A	US 4 375 367 A (PRENTICE ALAN L) 1 mars 1983 (1983-03-01) colonne 2, ligne 59-62; figures colonne 3, ligne 10-14 colonne 4, ligne 32-50 colonne 6, ligne 35-43 -----	10
A	US 5 839 296 A (BONAQUIST DANTE PATRICK ET AL) 24 novembre 1998 (1998-11-24) colonne 1, ligne 30-33; figures colonne 3, ligne 45-57 colonne 4, ligne 14-22 colonne 5, ligne 15-22 -----	1, 14
A	EP 1 074 805 A (LINDE AG) 7 février 2001 (2001-02-07) colonne 2, alinéa 7; figures -----	1, 5, 14
A	EP 0 921 367 A (BOC GROUP PLC) 9 juin 1999 (1999-06-09) colonne 3, ligne 5-12; figures -----	1, 14

Formulaire PCT/BA2/10 (suite de la deuxième feuille) (juillet 1996)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE				Date Internationale No PCT/FR 02/03420	
Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP 0580345	A	26-01-1994	CA	2100402 A1	21-01-1994
			DE	69301555 D1	28-03-1996
			DE	69301555 T2	01-08-1996
			EP	0580345 A1	26-01-1994
			ES	2085116 T3	16-05-1996
			JP	6159929 A	07-06-1994
EP 1099922	A	16-05-2001	US	6253576 B1	03-07-2001
			EP	1099922 A2	16-05-2001
US 5146756	A	15-09-1992	CN	1058266 A ,B	29-01-1992
			GB	2245961 A ,B	15-01-1992
			KR	192874 B1	15-06-1999
			ZA	9105030 A	30-09-1992
US 4375367	A	01-03-1983	AT	11820 T	15-02-1985
			AU	534408 B2	26-01-1984
			AU	8228582 A	13-01-1983
			BR	8202249 A	05-04-1983
			CA	1161745 A1	07-02-1984
			DE	3262281 D1	28-03-1985
			EP	0063318 A1	27-10-1982
			JP	1315918 C	15-05-1986
			JP	57182069 A	09-11-1982
			JP	59039671 B	25-09-1984
			MX	159068 A	14-04-1989
US 5839296	A	24-11-1998	BR	9803394 A	09-11-1999
			CA	2246871 A1	09-03-1999
			CN	1210964 A	17-03-1999
			EP	0902245 A1	17-03-1999
EP 1074805	A	07-02-2001	DE	19936816 A1	08-02-2001
			EP	1074805 A1	07-02-2001
			US	6332337 B1	25-12-2001
EP 0921367	A	09-06-1999	EP	0921367 A2	09-06-1999
			US	6257019 B1	10-07-2001

フロントページの続き

(74)代理人 100084618

弁理士 村松 貞男

(74)代理人 100092196

弁理士 橋本 良郎

(72)発明者 ガルニエ、エマニュエル

フランス国、7 5 0 0 6 パリ、リュ・ドゥ・ボージラル 1 0 0

(72)発明者 ジュダ、フレデリク

フランス国、9 2 2 9 0 シャトナイ・マラブリー、リュ・デ・バレー 2

(72)発明者 スタイネ、フレデリク

フランス国、9 4 4 2 0 ル・ブレッシ・トレビス、ピス・アブニュ・サン - ピエール 1 5

Fターム(参考) 4D047 AA08 AB01 CA15 CA17 DA03 DA11