



(43) Date de la publication internationale  
25 août 2016 (25.08.2016)

(51) Classification internationale des brevets :  
F25J 3/04 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2016/050385

(22) Date de dépôt international :  
19 février 2016 (19.02.2016)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
1551477 20 février 2015 (20.02.2015) FR

(71) Déposant : L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME  
POUR L'ÉTUDE ET L'EXPLOITATION DES PRO-  
CÉDES GEORGES CLAUDE [FR/FR]; 75, Quai d'Or-  
say, 75007 Paris (FR).

(72) Inventeur : DAVIDIAN, Benoît; 2 rue Jean Bart, 94100  
Saint Maur des Fosses (FR).

(74) Mandataire : MERCEY, Fiona; L'Air Liquide S.A., Di-  
rection de la Propriété Intellectuelle, 75, Quai d'Orsay,  
75321 Paris Cedex 07 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,

AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,  
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,  
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,  
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR,  
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,  
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,  
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,  
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,  
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ,  
TZ, UG, ZM, ZW), eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,  
TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,  
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,  
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)

**Publiée :**

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

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : METHOD AND APPARATUS FOR SEPARATION AT SUB-AMBIENT TEMPERATURE

(54) Titre : PROCÉDE ET APPAREIL DE SEPARATION A TEMPERATURE SUBAMBIANTE

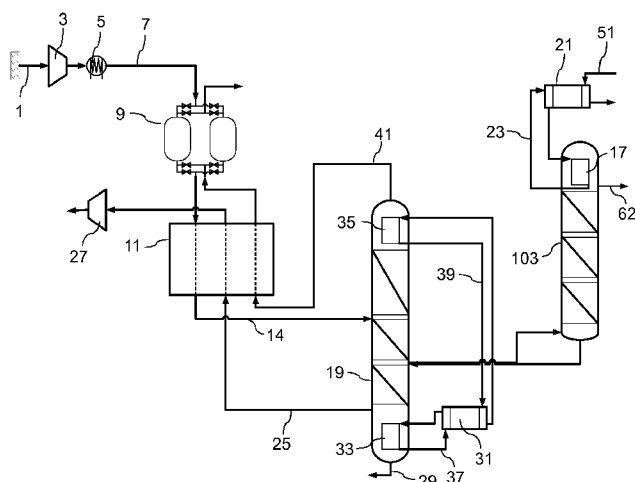


FIGURE 3

(57) Abstract : The invention relates to a method for se-  
parating a mixture by separation at sub-ambient tempera-  
ture, in which a first heat pump (31) making use of the mag-  
netocaloric effect exchanges heat between a cold source  
at sub-ambient temperature and a heat source at sub-  
ambient temperature, thus providing at least a portion  
of the separation energy, and a second heat pump (21)  
making use of the magnetocaloric effect exchanges heat  
between a cold source (15) at sub-ambient temperature  
and a heat source at ambient temperature, thus provid-  
ing at least a portion of the cold necessary to maintain  
the heat balance of the method, the separation being  
carried out in a set of columns comprising at least a  
main column (19) supplied by the mixture to be sepa-  
rated and a column reduced to a rectifying section (103),  
the first cold source and the first heat source being di-  
rectly or indirectly thermally connected to the main  
column (19), and the second heat pump (21) directly  
or indirectly condensing a fluid originating from the  
column reduced to a rectifying section (103).

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]



- *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h)*

---

Dans un procédé de séparation d'un mélange par séparation à température subambiante, une première pompe à chaleur (31), utilisant l'effet magnéto-calorique échange de la chaleur entre une source froide à température subambiante et une source chaude à température subambiante, apportant ainsi au moins en partie l'énergie de séparation et une deuxième pompe à chaleur (21), utilisant l'effet magnéto-calorique échange de la chaleur entre une source froide (15) à température subambiante et une source chaude à température ambiante apportant ainsi au moins une partie du froid nécessaire au maintien du bilan frigorifique du procédé, la séparation s'effectuant dans un ensemble de colonnes comprenant au moins une colonne principale (19) alimentée par le mélange à séparer et une colonne réduite à une section de rectification (103), la première source froide et la première source chaude étant reliées thermiquement, directement ou indirectement, à la colonne principale (19), la deuxième pompe à chaleur (21) condensant directement ou indirectement un fluide issu de la colonne réduite à une section de rectification (103).

## PROCEDE ET APPAREIL DE SEPARATION A TEMPERATURE SUBAMBIANTE

La présente invention est relative à un procédé et à un appareil de séparation à  
5 température subambiante, voire cryogénique. La séparation peut être une séparation  
par distillation et/ou par déflegmation et/ou par absorption. L'équipement utilisé pour  
cette séparation sera appelé « colonne ». Ainsi une colonne peut par exemple être une  
colonne de distillation ou d'absorption. Réduite à sa plus simple expression, elle peut  
être un séparateur de phases. Sinon une colonne peut également être un appareil où  
10 s'effectue une déflegmation. Une colonne réduite à une section de rectification comporte  
au moins une alimentation en cuve et au moins un condenseur au moins en tête de  
colonne.

La réfrigération magnétique repose sur l'utilisation de matériaux magnétiques  
présentant un effet magnétocalorique. Réversible, cet effet se traduit par une variation  
15 de leur température lorsqu'ils sont soumis à l'application d'un champ magnétique  
externe. Les plages optimales d'utilisation de ces matériaux se situent au voisinage de  
leur température de Curie ( $T_c$ ). En effet, plus les variations d'aimantation, et par  
conséquent les changements d'entropie magnétique, sont élevés, plus les changements  
de leur température sont élevés. L'effet magnétocalorique est dit direct lorsque la  
20 température du matériau augmente quand il est mis dans un champ magnétique,  
indirect lorsqu'il se refroidit quand il est mis dans un champ magnétique. La suite de la  
description sera faite pour le cas direct, mais la transposition au cas indirect est évidente  
pour l'homme de l'art. Il existe plusieurs cycles thermodynamiques basés sur ce  
principe. Un cycle classique de réfrigération magnétique consiste :

- 25 i) à magnétiser le matériau pour en augmenter la température,
- ii) à refroidir le matériau à champ magnétique constant pour rejeter de la  
chaleur,
- iii) à démagnétiser le matériau pour le refroidir, et
- iv) à chauffer le matériau à champ magnétique constant (en général, nul) pour  
30 capter la chaleur.

Un dispositif de réfrigération magnétique met en œuvre des éléments en matériau magnétocalorique, qui génèrent de la chaleur lorsqu'ils sont magnétisés et absorbent de la chaleur lorsqu'ils sont démagnétisés. Il peut mettre en œuvre un régénérateur à matériau magnétocalorique pour amplifier la différence de température entre la «source chaude» et la «source froide»: on parle alors de réfrigération magnétique à régénération active.

Il est connu d'utiliser l'effet magnétocalorique pour fournir du froid à un procédé de séparation à température subambiante dans EP-A-2551005.

US-A- 6502404 décrit l'usage de l'effet magnétocalorique (à la place de l'utilisation classique d'une turbine de détente) pour fournir du froid (nécessaire pour assurer le bilan frigorifique du procédé) à un procédé cryogénique de séparation de gaz de l'air, l'énergie de séparation étant classiquement apportée par l'air sous pression qui permet de faire fonctionner le vaporiseur-condenseur de la double colonne (la colonne basse pression pouvant être réduite à un simple vaporiseur dans le cas d'un générateur d'azote). La séparation (distillation) se fait en partie sous pression, typiquement entre 5 et 6 bara dans la colonne moyenne pression.

Il est connu depuis longtemps d'utiliser un même circuit pour fournir à la fois de la chaleur au rebouilleur d'une colonne de distillation et des frigories au condenseur de cette même colonne. US-A-2916888 montre un exemple pour une distillation d'hydrocarbures.

« Heat Pumps for Thermally Linked Distillation Columns : An Exercise for Argon Production from Air » de Agrawal et al, Ind. Eng. Chem. Res. 1994,33,p 2717-2730 montre aux Figure 3c,3d et 3e, un procédé utilisant une simple colonne avec rebouilleur et condenseur de tête qui alimente une colonne ayant uniquement un condenseur de tête. Deux pompes à chaleur utilisent la cuve de la simple colonne comme source chaude. Puisque les sources chaudes sont toutes deux liées à la distillation, les compresseurs froides des pompes à chaleur introduisent de la chaleur dans le système qui n'est pas évacuée.

US-A-2608070 décrit à la Figure 3 un procédé utilisant une première simple colonne avec rebouilleur de cuve qui alimente une deuxième colonne ayant rebouilleur de cuve tête. Deux pompes à chaleur utilisent la cuve de la première colonne et de la

deuxième colonne respectivement comme source chaude. Ici encore les sources chaudes sont toutes deux liées à la distillation et les compresseurs froids des pompes à chaleur introduisent de la chaleur dans le système qui n'est pas évacuée.

La figure 6 de FR-A-3010509 décrit une séparation oxygène / argon / azote  
5 entièrement à très basse pression, le fluide à séparer ne véhiculant pas l'énergie (sous forme de pression) utilisée pour la séparation et pour la tenue en froid du procédé. L'énergie pour la séparation et l'énergie pour la tenue en froid sont apportées par des pompes à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique, indépendamment du fluide à  
10 séparer et de sa pression. Contrairement à un cas classique d'une double colonne moyenne pression – basse pression avec une colonne argon où l'on dispose « naturellement » de liquide riche en cuve de colonne moyenne pression pour alimenter le condenseur de la colonne d'argon, on est contraint de soutirer un pseudo liquide riche dans le cas d'une colonne principale unique : d'une part, cela complique l'architecture de la colonne principale unique; d'autre part, la fluctuation naturelle de la teneur du  
15 pseudo liquide riche va jouer sur la performance du condenseur de la colonne, et donc la séparation dans cette colonne, notamment pour éviter des bouffées d'azote qui risquent de la faire décrocher.

La présente invention adresse le problème de simplifier la mise en œuvre d'une colonne principale associée à une colonne réduite à une section de rectification, la  
20 deuxième pompe à chaleur, dite de bilan frigorifique, condensant au moins partiellement, directement ou indirectement un fluide issu de la colonne réduite à une section de rectification. Ceci permet d'avoir un schéma procédé extrêmement simple, avec une interaction avec la colonne principale réduite au minimum.

De plus, dans le cas d'une séparation de gaz de l'air, pour produire au moins de  
25 l'oxygène et de l'argon, le condenseur de la colonne argon fonctionnant avec la deuxième pompe à chaleur, il est plus facile de gérer des bouffées d'azote accidentelles provenant du piquage argon sur la colonne principale, en utilisant la flexibilité de la deuxième pompe à chaleur.

Une pompe à chaleur est un dispositif thermodynamique permettant de transférer  
30 une quantité de chaleur d'un milieu considéré comme « émetteur » dit « source froide » d'où l'on extrait la chaleur vers un milieu considéré comme « récepteur » dit « source

chaude » où l'on fournit la chaleur, la source froide étant à une température plus froide que la source chaude.

Une température ambiante est la température de l'air ambiant dans lequel se situe le procédé, ou encore une température d'un circuit d'eau de refroidissement en  
5 lien avec la température d'air.

Une température subambiante est au moins 10°C inférieure à la température ambiante, par exemple une température inférieure à 0°C.

Une température cryogénique est inférieure à -50°C.

Selon un objet de l'invention, il est prévu un procédé de séparation d'un mélange,  
10 par exemple de gaz de l'air, par séparation à température subambiante, voire cryogénique dans lequel :

a. au moins une première pompe à chaleur, dite pompe à chaleur de séparation, échange de la chaleur directement ou indirectement entre une première source froide à température subambiante, voire cryogénique et une première source  
15 chaude à température subambiante, voire cryogénique apportant ainsi au moins en partie l'énergie de séparation, et

b. au moins une deuxième pompe à chaleur, dite pompe à chaleur de bilan frigorifique, échange de la chaleur directement ou indirectement entre une deuxième source froide à une première température subambiante, voire cryogénique et une  
20 deuxième source chaude à une température supérieure à la première température, par exemple à la température ambiante, apportant ainsi au moins une partie du froid nécessaire au maintien du bilan frigorifique du procédé,

la séparation s'effectuant dans un ensemble de colonnes comprenant au moins une colonne principale alimentée par le mélange à séparer et une colonne réduite  
25 à une section de rectification, la première source froide et la première source chaude étant reliées thermiquement, directement ou indirectement, à la colonne principale, la deuxième pompe à chaleur, dite de bilan frigorifique, condensant au moins partiellement, directement ou indirectement un fluide issu de la colonne réduite à une section de rectification caractérisé en ce que la première et la deuxième pompes à  
30 chaleur utilisent l'effet magnéto-calorique et en ce que la deuxième source chaude est indépendante de l'ensemble de colonnes.

Selon d'autres caractéristiques facultatives :

- la première pompe à chaleur dite de séparation transfère de la chaleur directement ou indirectement de la tête de colonne principale, préférentiellement par condensation de gaz de la colonne principale, vers la cuve de colonne principale, 5 préférentiellement par vaporisation de liquide de la colonne principale.
- la seconde pompe à chaleur, dite de bilan frigorifique, transfère de la chaleur directement ou indirectement de la tête de la colonne réduite à une section de rectification, préférentiellement par condensation de gaz de la colonne réduite à une section de rectification.
- 10 - un échange thermique est au moins en partie réalisé entre un fluide issu de la séparation de la colonne réduite à une section de rectification, et un fluide caloporteur ayant été en contact avec un matériau magnétocalorique de la deuxième pompe à chaleur, à travers un échangeur de chaleur intégré à la colonne réduite à une section de rectification.
- 15 - l'échangeur de chaleur est intégré dans un distributeur liquide et/ou gaz de la colonne réduite à une section de rectification.
- l'échangeur de chaleur occupe toute la section de la colonne réduite à une section de rectification.
- l'échangeur de chaleur est de type tubulaire.
- 20 - l'échangeur de chaleur est de type échangeur à plaques et ailettes brasés en aluminium.
- l'échangeur de chaleur fonctionne en mode déflegmateur du côté du fluide issu de la colonne réduite à une section de rectification.
- la séparation s'effectue dans un ensemble de colonnes, la pression des 25 colonnes de l'ensemble étant inférieure à 2 bara, préférentiellement inférieure à 1,5 bara, préférentiellement à au moins une pression qui ne diffère de la pression atmosphérique que par les pertes de charges des éléments reliant les colonnes avec l'atmosphère.
- le mélange est de l'air.
- 30 - la colonne réduite à une section de rectification permet la séparation de l'argon.

- le procédé produit comme produit final au moins un gaz enrichi en un composant du mélange.

- le procédé produit comme produit final au moins un liquide enrichi en un composant du mélange.

5 - un gaz et/ou un liquide est prélevé en tête de la colonne réduite à une section de rectification avec une teneur en argon inférieure à 95%, voire inférieure à 85%, et de façon préférentielle, est renvoyé soit en tête de la colonne principale, soit mélangé avec le gaz issu de la tête de la colonne principale.

10 - un gaz et/ou un liquide est prélevé comme produit final en tête de la colonne réduite à une section de rectification avec une teneur en oxygène inférieure à 10 ppm, voire inférieure à 1 ppm et/ou une teneur en azote inférieure à 10 ppm, voire inférieure à 1 ppm.

-la deuxième source chaude se trouve à l'extérieur de l'enceinte contenant l'ensemble de colonnes

15 -la deuxième source chaude est de l'air ambiant ou de l'eau.

-la deuxième source chaude est à la température ambiante.

-toutes les frigories du procédé proviennent des pompes à chaleur.

Toutes les puretés sont des puretés molaires.

20 Selon un autre objet de l'invention, il est prévu un appareil de séparation d'un mélange, par exemple de gaz de l'air, par un procédé de séparation à température subambiante, voire cryogénique comprenant au moins une colonne principale alimentée par le mélange à séparer et une colonne réduite à une section de rectification où s'effectue la séparation subambiante, voire cryogénique, des moyens pour envoyer un mélange de gaz de l'air vers la colonne principale, des moyens pour soutirer au moins  
25 un fluide enrichi en un composant du mélange de la colonne principale, des moyens pour soutirer au moins un autre fluide enrichi en un composant du mélange de la colonne principale pour alimenter la colonne réduite à une section de rectification, au moins une première pompe à chaleur, dite pompe à chaleur de séparation, pour échanger de la chaleur directement ou indirectement entre une source froide à  
30 température subambiante, voire cryogénique et une source chaude à température subambiante, voire cryogénique apportant ainsi au moins en partie l'énergie de

séparation et au moins une deuxième pompe à chaleur, dite pompe à chaleur de bilan frigorifique, pour échanger de la chaleur directement ou indirectement entre une source froide à une première température subambiante, voire cryogénique et une source chaude à température supérieure à la première température, par exemple à la température ambiante, apportant ainsi au moins une partie du froid nécessaire au maintien du bilan frigorifique du procédé, la première source froide et la première source chaude étant reliées thermiquement, directement ou indirectement, à la colonne principale, la deuxième pompe à chaleur, dite de bilan frigorifique, condensant directement ou indirectement un fluide issu de la colonne réduite à une section de rectification caractérisé en ce que la première et la deuxième pompes à chaleur utilisent l'effet magnéto-calorique et en ce que la deuxième source chaude est indépendante de l'ensemble de colonnes.

Selon d'autres objets facultatifs :

- la colonne réduite à une section de rectification est intégrée à la colonne principale.
- la pression des colonnes de l'ensemble est inférieure à 2 bara, préférentiellement inférieure à 1.5 bara, de sorte que les colonnes sont reliées à l'atmosphère par au moins un conduit ne comprenant pas de moyens de détente.
- l'appareil comprend des moyens pour soutirer un produit liquide en tête ou cuve de la colonne principale.
- l'appareil comprend des moyens pour soutirer un produit gazeux en tête ou en cuve de la colonne principale.
- l'appareil comprend des moyens pour soutirer un produit liquide en tête la colonne réduite à une section de rectification.
- l'appareil comprend des moyens pour soutirer un produit gazeux en tête la colonne réduite à une section de rectification.
- l'appareil comprend des moyens pour intégrer l'échangeur de chaleur dans un distributeur liquide et/ou gaz de la colonne réduite à une section de rectification.
- l'appareil comprend des moyens pour contenir et supporter l'échangeur de chaleur sur toute la section de la colonne réduite à une section de rectification.

- l'appareil comprend des moyens pour faire fonctionner l'échangeur de chaleur en mode déflegmateur du côté du fluide provenant de la colonne réduite à une section de rectification.

5 - dans une phase du cycle de vie de l'appareil, la colonne réduite à une section de rectification n'est pas installée ou utilisée et l'échangeur de chaleur et/ou la deuxième pompe à chaleur est (sont) utilisé(s) pour assurer le bilan frigorifique de l'appareil, préférentiellement en condensant au moins partiellement un gaz à séparer ou issu de la colonne principale.

10 - cette phase de vie précède une autre phase de vie de l'appareil tel que décrit en objet dans laquelle la colonne réduite à une section de rectification est installée ou utilisée.

- l'appareil ne comprend pas de turbine de détente.

- l'appareil ne comprend pas de compresseur opérant à une température subambiante.

15 - la deuxième source chaude est disposée de sorte qu'elle puisse opérer à la température ambiante

La figure 1 décrit l'état de l'art tel que décrit dans FR-A-3010509 (figure 6).

La figure 2 décrit une autre mise en œuvre selon l'état de l'art.

20 L'invention sera décrite de manière plus détaillée en se référant à la figure 3.

Dans la Figure 1, deux colonnes de séparation sont disposées dans une enceinte isolée. Un débit d'air gazeux 1 est comprimé dans un compresseur 3 et refroidi dans un refroidisseur 5 pour former de l'air comprimé et refroidi 7. Cet air refroidi 7 est épuré dans une unité d'épuration 9 pour enlever de l'eau et du dioxyde de carbone et d'autres impuretés. L'air épuré est ensuite refroidi dans un échangeur de chaleur 11 à plaques et à ailettes. L'air refroidi 14 dans l'échangeur 11 est divisé en deux parties 13,15. La partie 13 est envoyée au milieu d'une colonne principale de distillation 19 où elle se sépare pour former du gaz enrichi en azote 41 en haut de la colonne principale 19 et un liquide enrichi en oxygène 29 en cuve de la colonne principale 19.

30 La partie 15 de l'air (source froide indirecte de la deuxième pompe à chaleur) est condensé au moins partiellement dans un échangeur de chaleur 17 par échange de

chaleur avec un débit de fluide 23 qui se refroidit au moyen d'une deuxième pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique 21. Un fluide 51 de refroidissement (source chaude de la deuxième pompe à chaleur), typiquement de l'air ambiant ou de l'eau de refroidissement est envoyé à la deuxième pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique 21. La colonne principale 19 comprend un rebouilleur de cuve 33 et un condenseur de tête 35. Le rebouilleur de cuve 33 (le liquide rebouilli dans le rebouilleur est la source chaude indirecte de la première pompe à chaleur) est chauffé au moyen d'un circuit de fluide 37 en lien avec une première pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique 31. Cette première pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique 31 sert également à refroidir un fluide 39 qui refroidit le condenseur de tête 35 (le gaz condensé dans le condenseur est la source froide indirecte de la première pompe à chaleur). Les fluides 37 et 39 peuvent être identiques ou différents. Un liquide 29 enrichi en oxygène est soutiré en cuve de la colonne principale 19 et un gaz 41 enrichi en azote se réchauffe dans l'échangeur 11 et sert, au moins en partie, ensuite à régénérer l'unité d'épuration 9. Un gaz 25 enrichi en oxygène est soutiré en cuve de la colonne principale 19, se réchauffe dans l'échangeur 11 et est comprimé par un compresseur 27. Une colonne réduite à une section de rectification 103 est alimentée à partir de la colonne principale 19. Cette colonne réduite à une section de rectification 103 permet de produire un fluide enrichi en argon 62 ou sinon d'envoyer un fluide enrichi en argon dans un débit résiduaire ou vers la tête de la colonne principale 19. Le condenseur de la colonne réduite à une section de rectification 103 est alimenté par un liquide issu la colonne principale 19, soutiré sur des « plateaux équivalent distillation » autour de l'introduction d'air liquide, au dessus de l'introduction d'air 13. Ledit liquide est vaporisé (au moins partiellement) dans le condenseur 60 de la colonne réduite à une section de rectification 103 pour assurer la réfrigération de la colonne réduite à une section de rectification 103, puis est réintroduit dans la colonne principale 19 sous l'alimentation d'air 13.

La colonne réduite à une section de rectification 103 est connectée à la colonne principale 19 sous la réintroduction dudit liquide vaporisé. Dans ce cas, l'oxygène 29 soutiré en cuve de la colonne principale 19 peut avoir une pureté de plus que 97% mol.

Dans la Figure 2, un débit d'air gazeux 1 est comprimé dans un compresseur 3 et refroidi dans un refroidisseur 5 pour former de l'air comprimé et refroidi 7. Cet air refroidi 7 est épuré dans une unité d'épuration 9 pour enlever de l'eau et du dioxyde de carbone et d'autres impuretés. L'air épuré est ensuite refroidi dans un échangeur de chaleur 11 à plaques et à ailettes. L'air refroidi 14 dans l'échangeur 11 est divisé en deux parties 13,15. La partie 13 est envoyée au milieu d'une colonne principale de distillation 19 où elle se sépare pour former du gaz enrichi en azote 41 en haut de la colonne principale 19 et un liquide enrichi en oxygène 29 en cuve de la colonne principale 19.

La partie 15 de l'air (source froide indirecte de la deuxième pompe à chaleur) est condensé au moins partiellement dans un échangeur de chaleur 17 par échange de chaleur avec un débit de fluide 23 qui se refroidit au moyen d'une deuxième pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique 21. Un fluide 51 de refroidissement (source chaude de la deuxième pompe à chaleur), typiquement de l'air ambiant ou de l'eau de refroidissement est envoyé à la deuxième pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique 21. La colonne principale 19 comprend un rebouilleur de cuve 33 et un condenseur de tête 35. Le rebouilleur de cuve 33 (le liquide rebouilli dans le rebouilleur est la source chaude indirecte de la première pompe à chaleur) est chauffé au moyen d'un circuit de fluide 37 en lien avec une première pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique 31. Cette première pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique 31 sert également à refroidir un fluide 39 qui refroidit le condenseur de tête 35 (le gaz condensé dans le condenseur est la source froide indirecte de la première pompe à chaleur). Les fluides 37 et 39 peuvent être identiques ou différents. Un liquide 29 enrichi en oxygène est soutiré en cuve de la colonne principale 19 et un gaz 41 enrichi en azote se réchauffe dans l'échangeur 11 et sert, au moins en partie, ensuite à régénérer l'unité d'épuration 9.

Un gaz 115 enrichi en oxygène est soutiré en cuve de la colonne principale 19, est condensé au moins partiellement dans un échangeur de chaleur 117 par échange de chaleur avec un débit de fluide 123 qui se refroidit au moyen d'une quatrième pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique 121, puis envoyé dans une colonne secondaire 119 où il se sépare pour former du fluide enrichi en argon 62 en tête de la colonne secondaire 119 et un liquide enrichi en oxygène 129 en cuve de la colonne

secondaire 119. La colonne secondaire 119 comprend un rebouilleur de cuve 133 et un condenseur de tête 135. Le rebouilleur de cuve 133 est chauffé au moyen d'un circuit de fluide 137 en lien avec une troisième pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique 131. Cette troisième pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique 131 sert également à refroidir un fluide 139 qui refroidit le condenseur de tête 135. Les fluides 137 et 139 peuvent être identiques ou différents. Un gaz 25 enrichi en oxygène est soutiré en cuve de la colonne secondaire 119, se réchauffe dans l'échangeur 11 et est comprimé par un compresseur 27.

Dans la Figure 3 à la différence de la Figure 1, tout l'air refroidi 14 dans l'échangeur 11 est envoyé directement au milieu de la colonne principale 19 et l'échangeur de chaleur 17 est intégré à la tête de la colonne réduite à une section de rectification 103. La colonne 103 a un condenseur de tête mais n'a pas de rebouilleur de cuve. L'échangeur de chaleur 17 permet de condenser au moins en partie du gaz montant dans la colonne réduite à une section de rectification 103 par échange de chaleur avec un débit de fluide 23 qui se refroidit au moyen d'une deuxième pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique 21, assurant à la fois, au moins en partie, le bilan frigorifique de l'appareil et, au moins en partie, le reflux de la colonne réduite à une section de rectification 103. Un gaz intermédiaire de la colonne 19 est envoyé en cuve de la colonne 103 où il se sépare pour former un gaz enrichi en un composant volatil 62 et un liquide appauvri en ce composant volatil qui est renvoyé à la colonne 19. Un fluide 51 de refroidissement (source chaude de la deuxième pompe à chaleur), typiquement de l'air ambiant ou de l'eau de refroidissement est envoyé à la deuxième pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique 21. Le fluide 51 est indépendant de l'ensemble de colonnes. De préférence il se trouve à l'extérieur de l'enceinte contenant l'ensemble de colonnes. Il n'est pas un fluide destiné à ou provenant d'une des colonnes 103 et ainsi la source chaude de la deuxième pompe à chaleur est indépendante de l'ensemble de colonnes. Ceci présente l'avantage de la deuxième source chaude permet le bilan thermique de la première pompe à chaleur.

L'invention est décrite ici dans l'application de séparation de l'air à température cryogénique. Il est évident que l'invention s'applique également à d'autres séparations à

températures subambiante par exemple à la séparation d'un mélange contenant du monoxyde de carbone et/ou d'hydrogène et/ou de l'azote et/ou du méthane.

Dans une première phase de la vie de l'appareil, la colonne réduite à une section de rectification peut ne pas être installée ou utilisée. Dans ce cas, l'échangeur de  
5 chaleur et/ou la deuxième pompe à chaleur est (sont) utilisé(s) pour assurer le bilan frigorifique de l'appareil, préférentiellement en condensant au moins partiellement un gaz à séparer ou issu de la colonne principale.

On note que l'usage de l'effet magnétocalorique permet d'utiliser des pompes à chaleur sans compression du fluide du cycle de la pompe à chaleur. Comme la  
10 deuxième pompe à chaleur assure l'appoint de froid pour la première pompe à chaleur, le procédé de la Figure 3 n'utilise pas de turbine pour apporter du froid. Ainsi aucun fluide destiné à ou provenant de l'ensemble de colonnes 19,103 n'est détendu dans une turbine.

### Revendications

- 5           1. Procédé de séparation d'un mélange, par exemple de gaz de l'air, par séparation à température subambiante, voire cryogénique dans lequel :
- a) au moins une première pompe à chaleur (31), dite pompe à chaleur de séparation, échange de la chaleur directement ou indirectement entre une première source froide (39) à température subambiante, voire cryogénique et une première
- 10       source chaude (37) à température subambiante, voire cryogénique apportant ainsi au moins en partie l'énergie de séparation, et
- b) au moins une deuxième pompe à chaleur (21), dite pompe à chaleur de bilan frigorifique, échange de la chaleur directement ou indirectement entre une deuxième source froide (23) à une première température subambiante, voire cryogénique et une
- 15       deuxième source chaude (51) à une température supérieure à la première température, par exemple à la température ambiante, apportant ainsi au moins une partie du froid nécessaire au maintien du bilan frigorifique du procédé, la séparation s'effectue dans un ensemble de colonnes comprenant au moins une colonne principale (19) alimentée par le mélange à séparer et une colonne réduite à une section de rectification (103), la
- 20       première source froide et la première source chaude étant reliées thermiquement, directement ou indirectement, à la colonne principale (19), la deuxième pompe à chaleur (21), dite de bilan frigorifique, condensant au moins partiellement, directement ou indirectement un fluide issu de la colonne réduite à une section de rectification (103)
- caractérisé en ce que la première et la deuxième pompes à chaleur utilisent l'effet
- 25       magnétocalorique et en ce que la deuxième source chaude est indépendante de l'ensemble de colonnes.
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel la première pompe à chaleur (31), dite de séparation transfère de la chaleur directement ou indirectement de la tête
- 30       de la colonne principale (19), préférentiellement par condensation de gaz de la colonne

principale (19), vers la cuve de la colonne principale (19), préférentiellement par vaporisation de liquide de la colonne principale (19).

3. Procédé selon les revendications 1 ou 2 dans lequel la seconde pompe à chaleur (21), dite de bilan frigorifique, transfère de la chaleur directement ou indirectement de la tête de la colonne réduite à une section de rectification (103), préférentiellement par condensation de gaz de la colonne réduite à une section de rectification (103).

4. Procédé selon les revendications précédentes dans lequel un échange thermique est, au moins en partie, réalisé entre un fluide issu de la séparation de la colonne réduite à une section de rectification (103), et un fluide caloporteur ayant été en contact avec un matériau magnétocalorique de la deuxième pompe à chaleur (21), à travers un échangeur de chaleur (17), intégré à la colonne réduite à une section de rectification (103).

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la pression des colonnes de l'ensemble est inférieure à 2 bara, préférentiellement inférieure à 1,5 bara, préférentiellement à au moins une pression qui ne diffère de la pression atmosphérique que par les pertes de charges des éléments reliant les colonnes avec l'atmosphère.

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le mélange est de l'air.

25

7. Procédé selon la revendication 6 dans lequel la colonne réduite à une section de rectification (103) permet la séparation de l'argon.

8. Procédé selon la revendication 7 dans lequel un gaz et/ou un liquide est prélevé en tête de la colonne réduite à une section de rectification (103) avec une teneur en argon inférieure à 95%, voire inférieure à 85% et, de façon préférentielle, est

30

renvoyé soit en tête de la colonne principale (19), soit mélangé avec le gaz issu de la tête de la colonne principale (19).

5 9. Procédé selon la revendication 7 dans lequel un gaz et/ou un liquide est prélevé en tête de la colonne réduite à une section de rectification (103) avec une teneur en oxygène inférieure à 10 ppm, voire inférieure à 1 ppm et/ou une teneur en azote inférieure à 10 ppm, voire inférieure à 1 ppm.

10 10. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la deuxième source chaude est de l'air ambiant ou de l'eau.

11. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la source chaude est à la température ambiante.

15 12. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel toutes les frigories du procédé proviennent des pompes à chaleur.

20 13. Appareil de séparation d'un mélange de gaz de l'air par un procédé de séparation à température subambiante, voire cryogénique comprenant au moins une colonne principale (19) alimentée par le mélange à séparer et une colonne réduite à une section de rectification (103) où s'effectue la séparation subambiante, voire cryogénique, des moyens pour envoyer un mélange de gaz de l'air vers la colonne principale (19), des moyens pour soutirer au moins un fluide enrichi en un composant du mélange de la colonne principale (19), des moyens pour soutirer au moins un autre  
25 fluide enrichi en un composant du mélange de la colonne principale (19) pour alimenter la colonne réduite à une section de rectification (103), au moins une première pompe à chaleur (31), dite pompe à chaleur de séparation, pour échanger de la chaleur directement ou indirectement entre une source froide à température subambiante, voire cryogénique et une source chaude à température subambiante, voire cryogénique  
30 apportant ainsi au moins en partie l'énergie de séparation et au moins une deuxième pompe à chaleur (21), dite pompe à chaleur de bilan frigorifique, pour échanger de la chaleur directement ou indirectement entre une source froide à une première

température subambiante, voire cryogénique et une source chaude à température supérieure à la première température, par exemple à la température ambiante, apportant ainsi au moins une partie du froid nécessaire au maintien du bilan frigorifique du procédé, la première source froide et la première source chaude étant reliées thermiquement, directement ou indirectement, à la colonne principale (19), la deuxième pompe à chaleur (21), dite de bilan frigorifique, condensant directement ou indirectement un fluide issu de la colonne réduite à une section de rectification (103) caractérisé en ce que la première et la deuxième pompes à chaleur utilisent l'effet magnétocalorique et en ce que la deuxième source chaude est indépendante de l'ensemble de colonnes.

14. Appareil selon la revendication 13 dans lequel la colonne réduite à une section de rectification (103) est intégrée à la colonne principale (19).

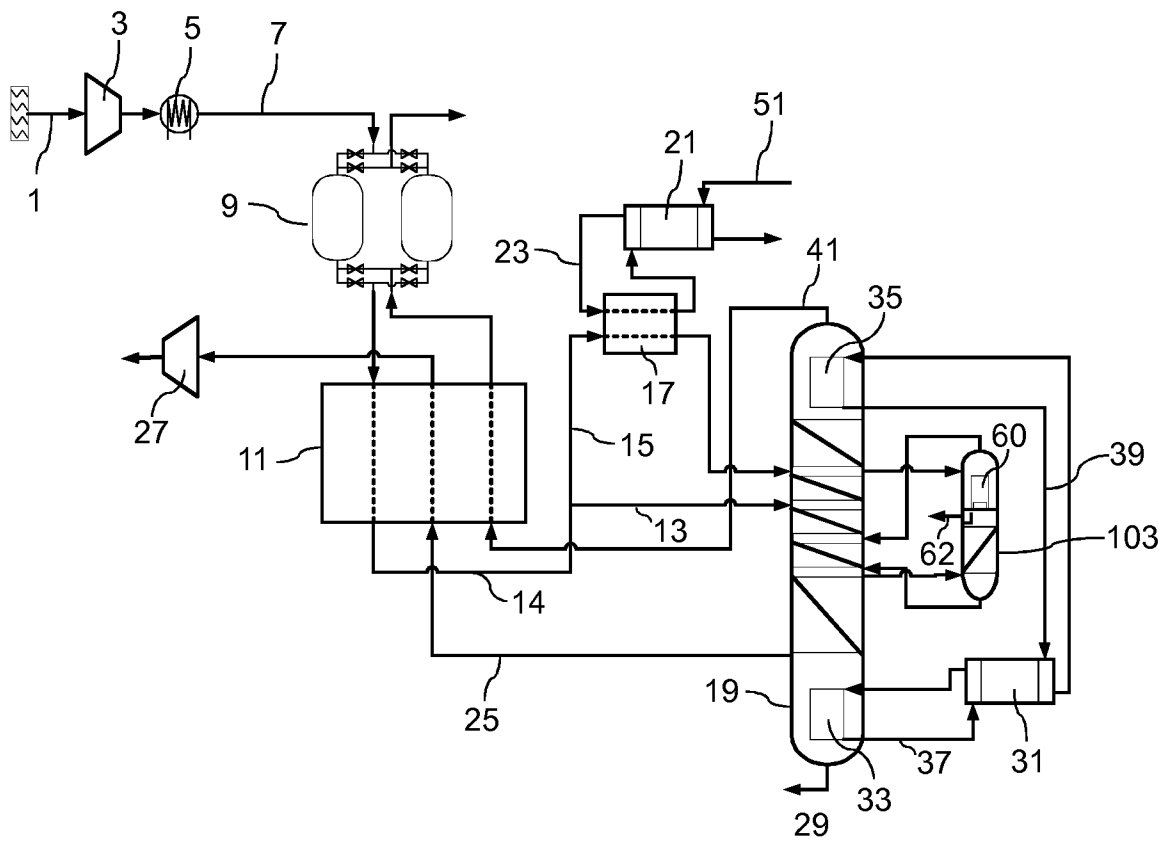


FIGURE 1

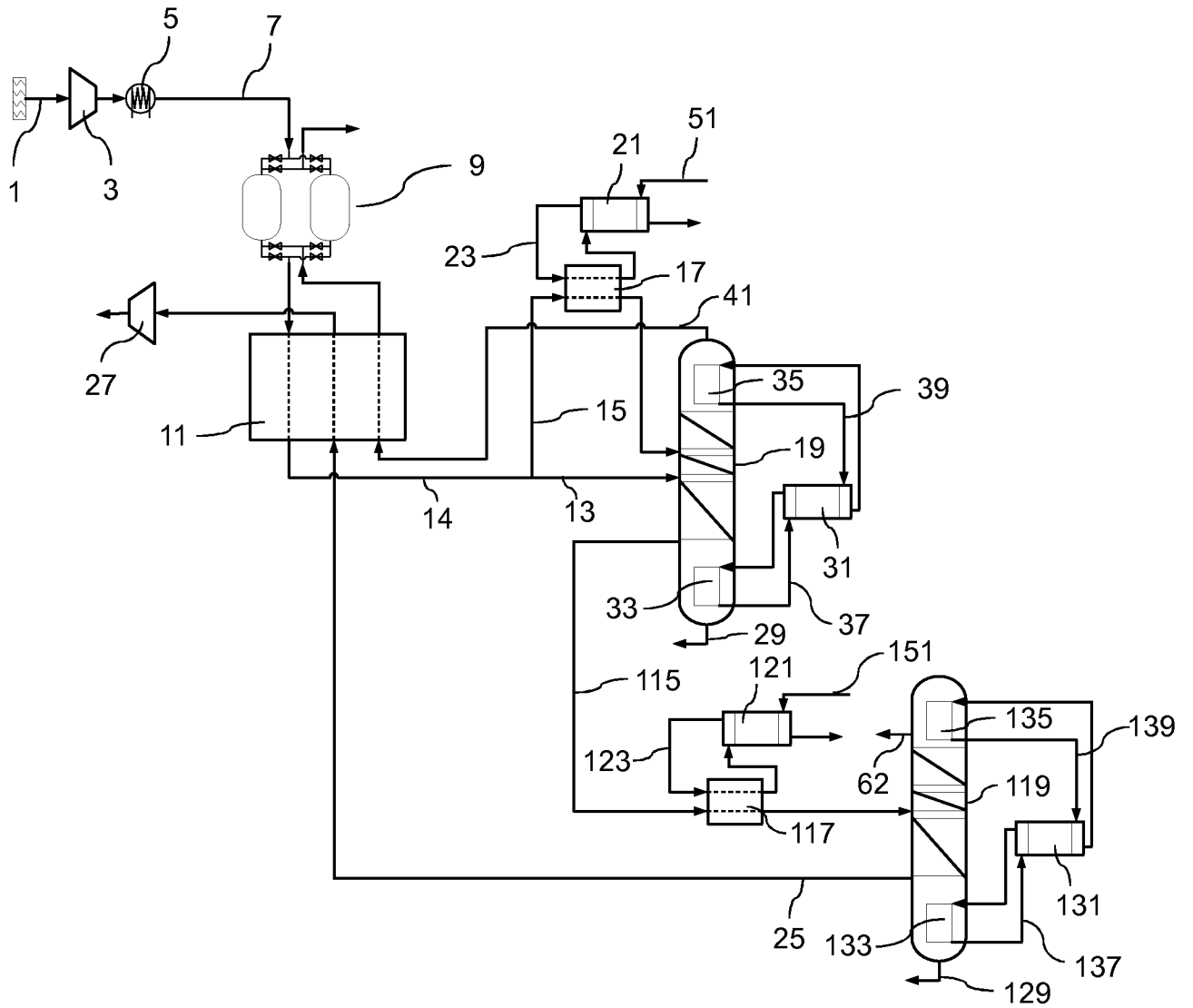


FIGURE 2

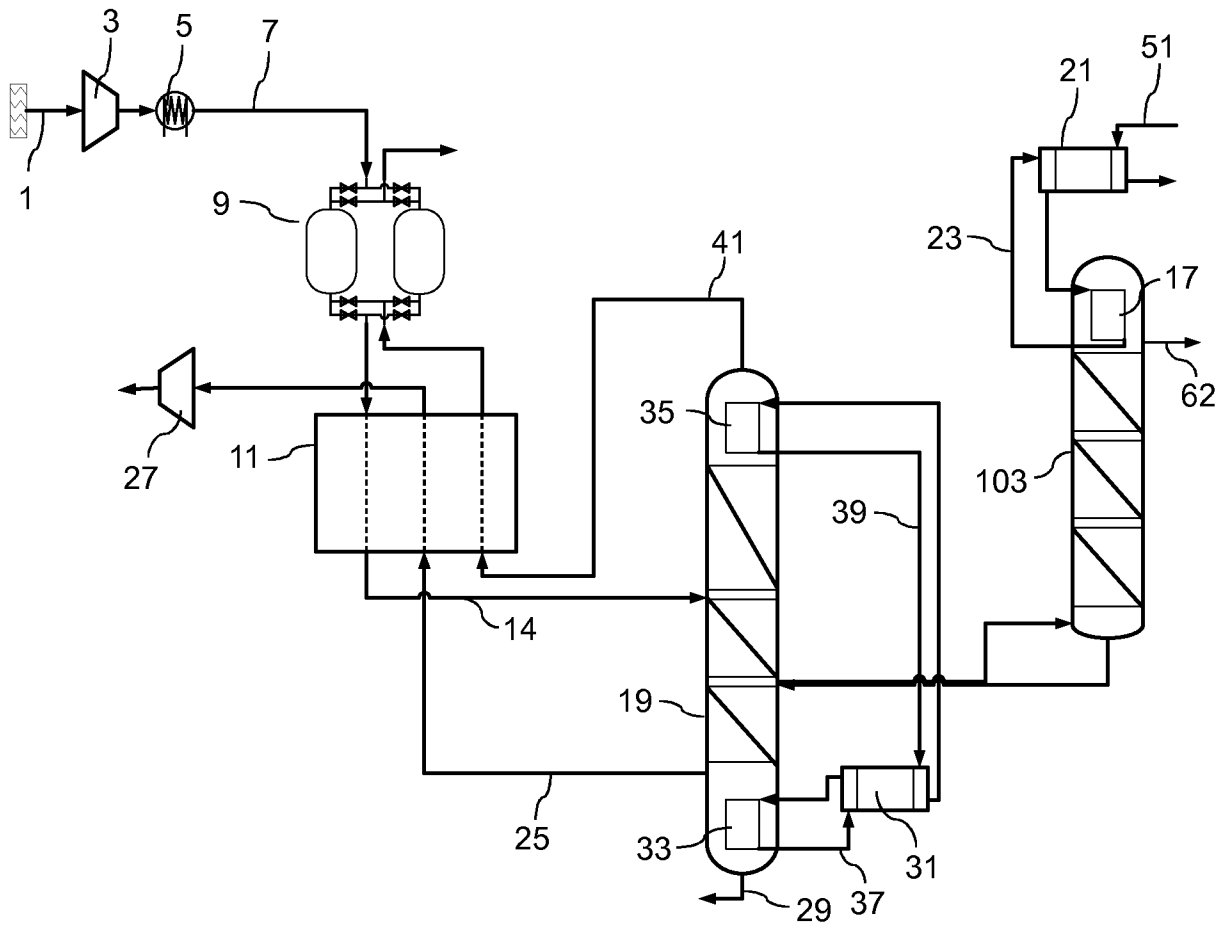


FIGURE 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/FR2016/050385

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. F25J3/04  
ADD.  
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)  
F25J  
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)  
EPO-Internal, WPI Data

| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |   |                       |
|--|---|-----------------------|
| Category*                              | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
| A                                      | AGRAWAL R ET AL: "HEAT PUMPS FOR THERMALLY LINKED DISTILLATION COLUMNS: AN EXERCISE FOR ARGON PRODUCTION FROM AIR", INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, vol. 33, no. 11, 1 January 1994 (1994-01-01), pages 2717-2730, XP009061446, ISSN: 0888-5885, DOI: 10.1021/IE00035A023 cited in the application figures 3c,3d,3e | 1-14                  |
| X,P                                    | -----<br>WO 2015/036697 A2 (AIR LIQUIDE [FR])<br>19 March 2015 (2015-03-19)<br>cited in the application   | 1-3,5-7,<br>9-13      |
| A,P                                    | figure 6<br>-----<br>-/--   | 4,8,14                |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family 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 application or patent 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<br><br>8 June 2016   | Date of mailing of the international search report<br><br>23/06/2016 |
| Name and mailing address of the ISA/<br>European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016 | Authorized officer<br><br>Göritz, Dirk                               |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/FR2016/050385

| 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 2 608 070 A (LEONIDOVITCH KAPITZA PETER) 26 August 1952 (1952-08-26)<br>cited in the application<br>the whole document      | 1-14                  |
| A  | -----<br>US 2008/016907 A1 (BARCLAY JOHN ARTHUR [US] ET AL) 24 January 2008 (2008-01-24)<br>pages 1,2                          | 1,13                  |
| A  | -----<br>DE 38 43 065 A1 (LINDE AG [DE])<br>28 June 1990 (1990-06-28)<br>columns 1,2   | 1,13                  |
| A  | -----<br>US 6 502 404 B1 (ARMAN BAYRAM [US] ET AL)<br>7 January 2003 (2003-01-07)<br>cited in the application<br>figure 5      | 1,13                  |
| A  | -----<br>FR 2 943 773 A1 (AIR LIQUIDE [FR])<br>1 October 2010 (2010-10-01)<br>the whole document                               | 8                     |
| A  | -----<br>EP 1 108 965 A1 (AIR PROD & CHEM [US])<br>20 June 2001 (2001-06-20)<br>paragraphs [0033], [0046], [0053];<br>figure 1 | 8,14                  |
|  | -----  |                       |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2016/050385

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|------------------|
| WO 2015036697                          | A2               | 19-03-2015              | FR 3010509 A1    |
|  |                  |                         | WO 2015036697 A2 |
|  |                  |                         | 13-03-2015       |
|  |                  |                         | 19-03-2015       |
| -----                                  |                  |                         |                  |
| US 2608070                             | A                | 26-08-1952              | NONE             |
| -----                                  |                  |                         |                  |
| US 2008016907                          | A1               | 24-01-2008              | NONE             |
| -----                                  |                  |                         |                  |
| DE 3843065                             | A1               | 28-06-1990              | NONE             |
| -----                                  |                  |                         |                  |
| US 6502404                             | B1               | 07-01-2003              | NONE             |
| -----                                  |                  |                         |                  |
| FR 2943773                             | A1               | 01-10-2010              | NONE             |
| -----                                  |                  |                         |                  |
| EP 1108965                             | A1               | 20-06-2001              | AT 317965 T      |
|  |                  |                         | CA 2327751 A1    |
|  |                  |                         | CN 1300930 A     |
|  |                  |                         | DE 60026000 T2   |
|  |                  |                         | EP 1108965 A1    |
|  |                  |                         | ES 2254110 T3    |
|  |                  |                         | JP 3495329 B2    |
|  |                  |                         | JP 2001224901 A  |
|  |                  |                         | US 6240744 B1    |
|  |                  |                         | 15-03-2006       |
|  |                  |                         | 13-06-2001       |
|  |                  |                         | 27-06-2001       |
|  |                  |                         | 26-10-2006       |
|  |                  |                         | 20-06-2001       |
|  |                  |                         | 16-06-2006       |
|  |                  |                         | 09-02-2004       |
|  |                  |                         | 21-08-2001       |
|  |                  |                         | 05-06-2001       |
| -----                                  |                  |                         |                  |

| <p>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE<br/>                 INV. F25J3/04<br/>                 ADD.</p>  |  |  |
|---|--|--|
| <p>Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB</p>  |  |  |
| <p>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</p>  |  |  |
| <p>Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)<br/>                 F25J</p>  |  |  |
| <p>Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche</p>  |  |  |
| <p>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)<br/>                 EPO-Internal, WPI Data</p>  |  |  |
| <p>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</p>   |  |  |
| Catégorie*  | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents   | no. des revendications visées  |
| A   | <p>AGRAWAL R ET AL: "HEAT PUMPS FOR THERMALLY LINKED DISTILLATION COLUMNS: AN EXERCISE FOR ARGON PRODUCTION FROM AIR", INDUSTRIAL &amp; ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, vol. 33, no. 11, 1 janvier 1994 (1994-01-01), pages 2717-2730, XP009061446, ISSN: 0888-5885, DOI: 10.1021/IE00035A023 cité dans la demande figures 3c,3d,3e</p> | 1-14   |
| X,P   | <p>-----<br/>                 WO 2015/036697 A2 (AIR LIQUIDE [FR]) 19 mars 2015 (2015-03-19) cité dans la demande</p>  | 1-3,5-7, 9-13  |
| A,P   | <p>-----<br/>                 figure 6</p>   | 4,8,14   |
|   | -/--   |  |
| <p><input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents</p>   |  |  |
| <p><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</p>   |  |  |
| <p>* Catégories spéciales de documents cités:</p>   |  |  |
| <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p>  |  | <p>"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</p> <p>"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</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> |
| <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>Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée</p>  |  |  |
| <p>8 juin 2016</p>  |  | <p>Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale</p> <p>23/06/2016</p>  |
| <p>Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale</p> <p>Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2<br/>                 NL - 2280 HV Rijswijk<br/>                 Tel. (+31-70) 340-2040,<br/>                 Fax: (+31-70) 340-3016</p> |  | <p>Fonctionnaire autorisé</p> <p>Göritz, Dirk</p>  |

| 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 2 608 070 A (LEONIDOVITCH KAPITZA PETER) 26 août 1952 (1952-08-26)<br>cité dans la demande<br>le document en entier<br>----- | 1-14                          |
| A   | US 2008/016907 A1 (BARCLAY JOHN ARTHUR [US] ET AL) 24 janvier 2008 (2008-01-24)<br>pages 1,2<br>-----                           | 1,13                          |
| A   | DE 38 43 065 A1 (LINDE AG [DE])<br>28 juin 1990 (1990-06-28)<br>colonnes 1,2<br>-----   | 1,13                          |
| A   | US 6 502 404 B1 (ARMAN BAYRAM [US] ET AL)<br>7 janvier 2003 (2003-01-07)<br>cité dans la demande<br>figure 5<br>-----           | 1,13                          |
| A   | FR 2 943 773 A1 (AIR LIQUIDE [FR])<br>1 octobre 2010 (2010-10-01)<br>le document en entier<br>-----                             | 8                             |
| A   | EP 1 108 965 A1 (AIR PROD & CHEM [US])<br>20 juin 2001 (2001-06-20)<br>alinéas [0033], [0046], [0053]; figure 1<br>-----        | 8,14                          |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2016/050385

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| WO 2015036697                                   | A2                     | FR 3010509 A1                           | 13-03-2015             |
|   |                        | WO 2015036697 A2                        | 19-03-2015             |
| -----   |                        |   |                        |
| US 2608070                                      | A                      | AUCUN                                   |                        |
| -----   |                        |   |                        |
| US 2008016907                                   | A1                     | AUCUN                                   |                        |
| -----   |                        |   |                        |
| DE 3843065                                      | A1                     | AUCUN                                   |                        |
| -----   |                        |   |                        |
| US 6502404                                      | B1                     | AUCUN                                   |                        |
| -----   |                        |   |                        |
| FR 2943773                                      | A1                     | AUCUN                                   |                        |
| -----   |                        |   |                        |
| EP 1108965                                      | A1                     | AT 317965 T                             | 15-03-2006             |
|   |                        | CA 2327751 A1                           | 13-06-2001             |
|   |                        | CN 1300930 A                            | 27-06-2001             |
|   |                        | DE 60026000 T2                          | 26-10-2006             |
|   |                        | EP 1108965 A1                           | 20-06-2001             |
|   |                        | ES 2254110 T3                           | 16-06-2006             |
|   |                        | JP 3495329 B2                           | 09-02-2004             |
|   |                        | JP 2001224901 A                         | 21-08-2001             |
|   |                        | US 6240744 B1                           | 05-06-2001             |
| -----   |                        |   |                        |