(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
30 mai 2003 (30.05.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/043720 A1

(51) Classification internationale des brevets[7] :
B01D 53/22, C01B 3/50, 31/18

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR02/03877

(22) Date de dépôt international :
13 novembre 2002 (13.11.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
01/14913 19 novembre 2001 (19.11.2001) FR

(71) Déposant *(pour tous les États désignés sauf US)* : **L'AIR LIQUIDE, S.A.** [FR/FR]; 75, quai d'Orsay, F-75321 Paris Cedex 07 (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **SIADOUS, Nicolas** [FR/FR]; 6, rue de la Fraternité, F-94300 Vincennes (FR). **ENGLER, Yves** [FR/FR]; 3ter, rue Maurice Ardouin, F-78400 Chatou (FR). **MONEREAU, Christian** [FR/FR]; 159, rue de Charonne, F-75011 Paris (FR).

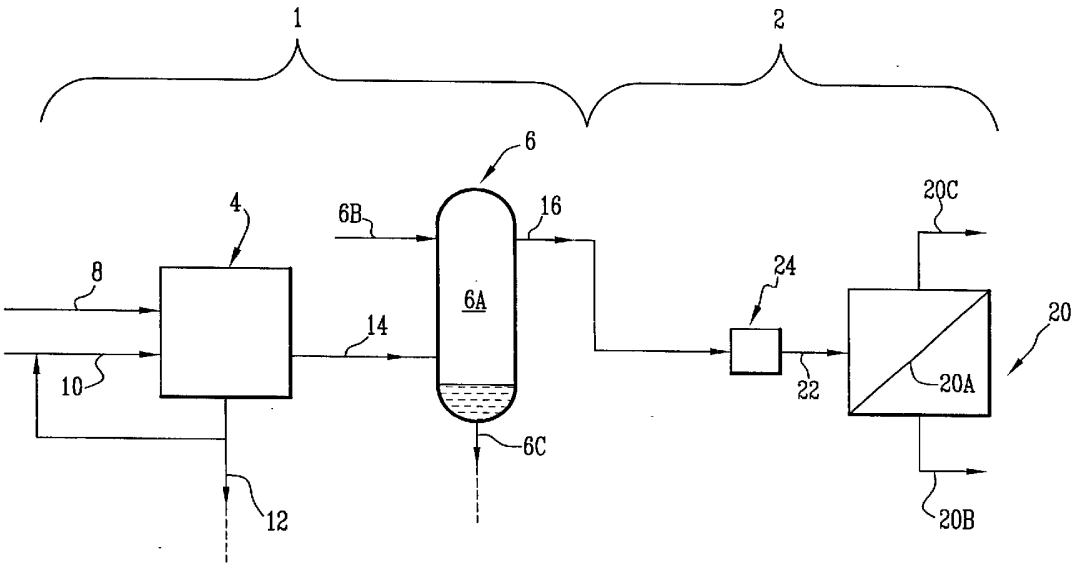
(74) Mandataires : **LE MOENNER, Gabriel** etc.; L'Air Liquide S.A., 75, quai d'Orsay, F-75321 Paris Cedex 07 (FR).

(81) État désigné *(national)* : US.

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR SEPARATING A GAS MIXTURE WITH A PERMEATION MEMBRANE UNIT

(54) Titre : PROCEDE DE SEPARATION D'UN MELANGE GAZEUX PAR UNE UNITE MEMBRANAIRE DE PERMEATION



(57) **Abstract:** The invention concerns a method, wherein the gas is derived from a reaction unit (4) and comprises, as main constituents, essentially hydrogen and carbon monoxide. It consists, upstream of the permeation membrane unit (20), in purifying the gas mixture into secondary constituents contained in said mixture to contents less than 100 mole ppm, even to 1 mole ppm, and harmful by accumulation to the separating efficiency of the membrane unit. The invention is applicable to gas mixtures derived from installations (1) for reforming hydrocarbons with steam, for self-generated heat reforming, for CO_2 reforming, for reforming or cracking methanol and/or partial oxidation of compounds containing carbon and hydrogen.

(57) **Abrégé :** Dans ce procédé, le mélange gazeux est issu d'une unité réactionnelle (4) et comporte, comme constituants principaux, essentiellement de l'hydrogène et du monoxyde de carbone. En amont de l'unité membranaire de perméation (20), on épure le mélange gazeux en des constituants secondaires contenus dans ce mélange à des teneurs inférieures à 100 ppm molaire, voire à la ppm molaire, et dommageables par

[Suite sur la page suivante]

WO 03/043720 A1

(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).

Publiée :

— *avec rapport de recherche internationale*

— *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues*

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.

accumulation aux performances de séparation de l'unité membranaire. Applications à des mélanges gazeux issus d'installations (1) de reformage à la vapeur d'hydrocarbures, de reformage auto-thermique, de reformage de CO_2, de reformage ou craquage de méthanol et/ou d'oxydation partielle de composés contenant du carbone et de l'hydrogène.

Procédé de séparation d'un mélange gazeux par une unité membranaire de perméation

La présente invention concerne un procédé de séparation d'un mélange gazeux par une unité membranaire de perméation, du type dans lequel le mélange gazeux est issu d'une unité réactionnelle et comporte, comme constituants principaux, essentiellement de l'hydrogène et du monoxyde de carbone.

La consommation de mélange gazeux contenant essentiellement de l'hydrogène et du monoxyde de carbone, ainsi qu'éventuellement de l'eau, du dioxyde de carbone, du méthane, de l'azote et/ou de l'argon, est importante dans de nombreuses industries car de tels mélanges constituent des gaz de synthèse servant à diverses productions. Ils sont en effet utilisés comme matière première pour la production, par exemple d'hydrogène, de monoxyde de carbone, de dioxyde de carbone, ou de mélange H_2/CO suivant un rapport prédéterminé en vue de synthèses chimiques diverses, notamment la synthèse de méthanol, d'acide acétique, ou la synthèse d'atmosphères réductrices pour des traitements de surfaces, pour des opérations métallurgiques, etc.

Ces mélanges gazeux sont généralement issus d'un ou de plusieurs milieux réactionnels, eux-mêmes alimentés par des fluides gazeux de charge. A titre d'exemple d'unités traitant de tels milieux réactionnels, on peut citer les unités de reformage à la vapeur d'hydrocarbures liquides ou gazeux, de reformage auto-thermique, de reformage de dioxyde de carbone, de reformage ou de craquage de méthanol, ou d'oxydation partielle de composés gazeux, liquides ou solides contenant du carbone et de l'hydrogène.

Le recours à des unités membranaires à perméation pour séparer un mélange gazeux du type précité en un ou plusieurs fluides de production est de plus en plus courant, car ces unités sont faciles de mise en œuvre et d'un investissement initial relativement faible pour un rendement de séparation satisfaisant.

Cependant, le suivi des performances de ces unités ont montré que les qualités de séparation diminuaient dans le temps, contrairement à ce qui était attendu pour des mélanges gazeux de nature précitée. Cette évolution des performances se traduit suivant le cas par une diminution du rendement d'extraction, par une baisse de pureté ou par une modification du ratio H_2/CO souhaité, phénomènes ayant tous un effet négatif du point de vue économique.

Lorsque la perte de performances devient trop importante, il convient de changer les membranes de perméation de ces unités, d'où un surcoût en investissement, ces membranes représentant généralement une des parts principales du coût de l'unité membranaire, surtout pour des unités de grande taille comportant des membranes de perméation multiples.

Le but de l'invention est de proposer un procédé du type précité, qui permette de maintenir dans le temps les performances de perméation de l'unité membranaire.

A cet effet, l'invention a pour objet un procédé de séparation par perméation du type précité, dans lequel, en amont de l'unité membranaire, on épure le mélange gazeux en des constituants secondaires contenus dans ledit mélange à des teneurs inférieures sensiblement à 100 ppm molaire et dommageables par accumulation aux performances de séparation de l'unité membranaire.

Suivant d'autres caractéristiques de ce procédé, prises isolément ou selon toutes les combinaisons techniquement possibles :

- les teneurs des constituants secondaires contenus dans le mélange gazeux sont inférieures sensiblement à 10 ppm molaire, typiquement inférieures sensiblement à 1 ppm molaire ;

- l'unité réactionnelle comporte une unité de reformage à la vapeur d'hydrocarbures, les constituants secondaires étant, au moins en partie, produits par des réactions secondaires lors du reformage des hydrocarbures ;

- l'unité réactionnelle comporte une unité de reformage auto-thermique, les constituants secondaires étant, au moins en partie, produits par des réactions secondaires lors du reformage auto-thermique ;

- l'unité réactionnelle comporte une unité de reformage de dioxyde de carbone, les constituants secondaires étant, au moins en partie, produits par des réactions secondaires lors du reformage du dioxyde de carbone ;

- l'unité réactionnelle comporte une unité de reformage ou de craquage de méthanol, les constituants secondaires étant, au moins en partie, produits par des réactions secondaires lors du reformage ou du craquage du méthanol ;

- l'unité réactionnelle comporte une unité d'oxydation partielle de composés contenant du carbone et de l'hydrogène, les constituants secondaires étant, au moins en partie, produits par des réactions secondaires lors de l'oxydation desdits composés ;

- les constituants secondaires comprennent au moins un des composants suivants : un acide de type carboxylique ou inorganique, un anhydride d'acide, des composés chlorés, cycliques et/ou soufrés, un alcool et/ou une cétone et/ou un composé phénolique, de l'ammoniac et/ou au moins un radical aminé, au moins un métal carbonylé ;

- le mélange gazeux est épuré en lesdits constituants secondaires par adsorption desdits constituants par passage dans un matériau adsorbant ou par lavage à l'eau du mélange, pour retenir et évacuer dudit mélange lesdits constituants secondaires en solution aqueuse.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui va suivre, donnée uniquement à titre d'exemple et faite en se référant aux dessins, sur lesquels :

- la figure 1 est une vue schématique d'une installation selon l'invention de séparation d'un mélange gazeux issu d'une installation de reformage ;

- la figure 2 est une vue schématique illustrant un premier mode de réalisation d'une unité de l'installation selon l'invention de la figure 1 ;

- la figure 3 est une variante de l'unité de la figure 2 ;

- la figure 4 est une vue illustrant un second mode de réalisation de l'unité de la figure 2 ; et

- la figure 5 est une vue d'une variante de l'unité de la figure 4.

Sur la figure 1 sont représentées une installation 1 de production d'un mélange gazeux de synthèse et une installation 2 de séparation par

perméation de ce mélange gazeux de synthèse en une fraction enrichie en monoxyde de carbone et en un flux à forte teneur en hydrogène.

L'installation 1, connue en soi, comporte essentiellement une unité de reformage à la vapeur 4 et une unité de traitement 6 destinée à retirer les gaz acides, en particulier le dioxyde de carbone CO_2.

L'unité 4 est adaptée pour produire, à partir d'un flux de charge d'hydrocarbures, via une conduite d'alimentation 8, et d'un flux de charge de vapeur d'eau, via une conduite d'alimentation 10, à la fois un pré-mélange riche en hydrogène et en monoxyde de carbone, via une conduite d'évacuation 14, et un excès de vapeur d'eau, via une conduite d'évacuation 12, avantageusement raccordée à la conduite d'alimentation 10.

La composition de ce pré-mélange gazeux varie selon la nature de la charge en 8, selon la quantité de vapeur d'eau injectée en 10 et selon les conditions opératoires en pression et en température de l'unité 4.

Pour le type d'installation de production 1 envisagée, le pré-mélange comporte de façon générale comme constituants principaux 60 à 70% en volume molaire d'hydrogène, de 15 à 30% de monoxyde de carbone, de 5 à 10% de dioxyde de carbone et de 1 à 5% de méthane.

L'unité de traitement 6 est adaptée pour épurer le pré-mélange de ses impuretés acides, notamment le dioxyde de carbone, en abaissant leurs teneurs respectives à des valeurs conformes à des spécification prédéterminées, notamment à des spécifications requises par des installations dont est envisagé le raccordement en aval à l'installation de production 1.

A cet effet, l'installation 1 est pourvue d'une conduite de production 16 raccordée à l'installation de séparation 2.

A titre d'exemple, l'unité de traitement 6 comporte une colonne 6A de lavage aux solvants, les solvants étant par exemple l'éther diméthylique, le polyéthylène glycol, une solution aminée et/ou le méthanol. Introduits en tête de colonne via une conduite 6B, ces solvants sont à même d'absorber physiquement la majeure partie des impuretés acides du pré-mélange et, une fois chargés en ces impuretés, sont soutirés en cuve de colonne, via une conduite 6C, pour être par exemple régénérés puis recyclés.

L'installation 2 de séparation du mélange gazeux comporte essentiellement une unité membranaire de séparation 20 et, en amont de cette dernière, raccordée par une conduite 22, une unité d'épuration 24.

L'unité membranaire 20 comporte au moins une membrane 20A, destinée à séparer par perméation le mélange gazeux en un ou plusieurs flux gazeux de production, par exemple, en un flux à ratio H_2/CO prédéterminé ou bien en un flux à forte teneur en monoxyde de carbone et en un flux à forte teneur en hydrogène.

A titre d'exemple l'unité 20 de la figure 1 est pourvue d'une membrane 20A à haute sélectivité en hydrogène, adaptée pour produire un perméat à forte teneur en hydrogène, via une conduite 20B, et un non-perméat à teneur en monoxyde de carbone élevée, via une conduite 20C.

De façon générale, une telle unité membranaire 20 peut comporter outre la ou les membranes 20A elles-mêmes disposées dans un perméateur, des équipements annexes tels que des séparateurs de condensat, des filtres, des échangeurs de chaleur destinés à réchauffer le mélange de charge, à refroidir les flux issus du perméateur, etc.

L'unité 24, dont plusieurs modes de réalisation sont décrits par la suite, est adaptée quant à elle pour épurer le mélange gazeux en des constituants secondaires que contient ce mélange sous forme de traces, typiquement à des teneurs inférieures à 100 ppm molaire et dommageables par accumulation aux performances de séparation de l'unité membranaire 20.

En effet, en l'absence de l'unité 24, les inventeurs ont effectué des analyses précises sur un grand nombre de sites de production de mélanges gazeux de même nature que le mélange gazeux précité de la conduite de production 16, c'est à dire contenant, comme constituants principaux, essentiellement de l'hydrogène et du monoxyde de carbone, ainsi qu'éventuellement de l'eau, du dioxyde de carbone, du méthane, de l'azote et/ou de l'argon. Ces analyses ont mis en évidence qu'à côté de ces composés constituant normalement le mélange gazeux, on pouvait retrouver sous forme de traces un certain nombre de composés secondaires complexes, tels que :

- des composés soufrés : du diméthyl-n-sulfure (n=1,2,3,...), du thiophène et leurs dérivés ;

- des acides inorganiques tels que HB_2, HCN ;
- des acides carboxyliques : de l'acide formique, de l'acide acétique, etc ;
- des anhydrides d'acides tels que l'anhydride phtalique ;
- des métaux-carbonyls tels que ceux du fer ou du nickel ;
- des alcools : du méthanol, de l'éthanol, etc. ;
- des cétones, de l'acétone par exemple ;
- des composés phénoliques tels que le phénol ;
- des composés cycliques: du n-chlorobenzène, par exemple ;
- des composés chlorés : du dichloropropane, du dichloropyridine, etc, et, plus généralement, des chlores organiques ; et/ou
- de l'ammoniac et/ou des composés comportant des radicaux aminés.

Ces composés sont en très faible quantité dans le mélange gazeux, à des teneurs inférieures à 100 ppm (partie-par-million) molaire, généralement inférieures à 10 ppm molaire, voire très souvent inférieures à la ppm molaire. A des teneurs variables, ces constituants secondaires se retrouvent dans une majorité de mélanges gazeux de la nature précitée. Cependant leur mise en évidence nécessite souvent la mise en place d'un piège, par exemple une colonne adsorbante, afin d'augmenter localement leurs concentrations originales, et par suite les analyser.

Les inventeurs ont par ailleurs constaté que ces constituants secondaires s'accumulent, au moins en partie, à la surface ou dans le volume du ou des membranes de l'unité 20, en en modifiant sensiblement les performances de séparation, par intéraction physico-chimique entre les matériaux membranaires et ces constituants ou par frein à la diffusion. A titre d'exemple, une teneur en ces constituants sensiblement égale à 100 parties par billion, c'est-à-dire une teneur d'environ 10^{-7} molaire, d'un mélange gazeux de débit sensiblement égal à 10 000 Nm^3/h génère, au bout de six mois de fonctionnement de l'unité membranaire 20, une dizaine de kilogrammes de dépôt potentiel à la surface ou dans le volume de la membrane 20A, par accumulation.

La présence de ces constituants s'explique par :

- des réactions secondaires dans le milieu réactionnel dont est issu le mélange gazeux, notamment au niveau de zones plus chaudes ou moins chaudes que la moyenne ;

- par des réactions secondaires de décomposition lors de lavages mettant en jeu des solvants chimiques complexes, comme ceux mis en œuvre dans l'unité de traitement 6 ; et/ou

- par des réactions secondaires au niveau d'équipements secondaires tels que tuyauterie, échangeurs, etc, et ce du fait de leur nature ou des conditions de pression et température présentes.

La présence de ces constituants est également favorisée par des impuretés présentes soit dans les flux de charge initiaux, par exemple les flux de charge de la conduite 8 de l'unité de reformage 4, soit dans des parties de circuit corrodées, ou par passage dans des milieux susceptibles de produire des réactions secondaires, tels que des lits de matière absorbante régénérée à haute température, non-représentés sur la figure 1.

Quelle qu'en soit leur origine, il est intéressant d'arrêter, au moyen de l'unité 24 selon l'invention, au moins une partie de ces divers constituants secondaires en amont de l'unité membranaire de perméation 20, afin d'en protéger la ou les membranes.

Sur la figure 2 est représenté un premier mode de réalisation de l'unité d'épuration 24 selon l'invention. Les contours fonctionnels de l'unité 24 sont indiqués par un trait mixte. L'unité 24 comporte une bouteille 30 unique (ou, en variante, plusieurs bouteilles en parallèle) raccordée en entrée à la dérivation 16B d'alimentation en mélange gazeux, et en sortie à la conduite 22.

Cette bouteille contient un matériau adsorbant, tels que de l'alumine, du tamis moléculaire, du gel de silice, des charbons actifs, ou un mélange de plusieurs de ces matériaux. Avantageusement, le matériau adsorbant contenu dans la bouteille est dopé, c'est-à-dire imprégné d'un agent renforçant sa capacité d'adsorption.

Le matériau utilisé peut aussi arrêter certaines impuretés secondaires par chimisorption. Dans ce cas, le matériau peut être de nature métallique, par exemple un oxyde métallique. L'adsorption d'une impureté peut également être suivie par sa décomposition en un constituant léger non-agressif pour la

membrane, par exemple du CO, et en un constituant plus lourd, par exemple un métal, qui se dépose sur le matériau adsorbant.

Dans la suite, on utilisera le terme générique "d'adsorbant" pour désigner ce matériau, que le phénomène mis en jeu soit de la physisorption, de la chimisorption ou une combinaison de ces dernières.

La bouteille 30 est ainsi à même de retenir par adsorption les constituants dommageables par accumulation aux performances de séparation de l'unité membranaire 20. En fonctionnement, le mélange gazeux issu de l'installation de reformage 1 traverse le matériau adsorbant de la bouteille 30, ce dernier fixant, au moins en partie, les constituants précités.

Une fois le matériau adsorbant saturé d'impuretés, la bouteille 30 est remplacée par une bouteille neuve, le matériau saturé étant éventuellement régénéré par des moyens appropriés connus.

En variante, l'unité 6 comporte, en plus de la première bouteille 30, une deuxième bouteille 32 raccordée en série à la première par une conduite de raccordement 34, comme représenté sur la figure 3. L'unité 6 comporte également des vannes de raccordement adaptées pour soumettre l'une ou l'autre, ou bien les deux bouteilles en série, au mélange gazeux. De cette façon, lorsque les deux bouteilles adsorbent l'une après l'autre les constituants précités, la bouteille amont, par exemple la bouteille 30, se sature plus rapidement que la bouteille aval, par exemple la bouteille 32. Une fois la bouteille amont totalement saturée, les vannes précités sont manœuvrées de façon à ce que seule la bouteille aval 32 soit soumise au mélange gazeux circulant dans la conduite de production 16. Le temps de remplacer la bouteille 30 par une bouteille à matériau adsorbant neuf ou régénéré. Cette bouteille 30 est alors soumise, en aval de la bouteille 32, au mélange gazeux, et ainsi de suite.

Cette variante permet ainsi de maintenir la production de l'unité membranaire 20, sans interruption pour changer une bouteille d'adsorbant.

Sur la figure 4 est représenté un second mode de réalisation de l'unité d'épuration 24 selon l'invention. L'unité 24 comporte dans ce second mode une colonne 40 de lavage à l'eau du mélange gazeux de la conduite de production 16.

L'eau de lavage utilisée est exempte de solvant et la colonne 40 est, par exemple, une colonne à plateaux ou à garnissages. L'unité 24 comporte un circuit 42 de circulation de l'eau de lavage, comprenant une pompe d'entraînement 44, une dérivation de purge 46 et un piquage d'appoint en eau propre 48.

En fonctionnement, le mélange gazeux est introduit en cuve de la colonne 40, tandis que l'eau de lavage y est introduite en tête. Les constituants précités, dommageables par accumulation aux performances de séparation de l'unité membranaire 20, sont alors dissous par l'eau descendant dans la colonne, le mélange gazeux étant progressivement épuré au fur et à mesure de sa montée dans la colonne pour finalement être soutiré en tête via la conduite 22.

La pompe 44 assure la circulation de l'eau de lavage depuis la cuve à la tête de la colonne, une partie de l'eau qui emprunte le circuit 42 étant purgée en 46 et remplacée par un appoint d'eau propre en 48.

En fonction des constituants secondaires à arrêter, des produits chimiques judicieusement choisis peuvent être éventuellement ajoutés à l'eau de lavage pour améliorer le piégeage de ces constituants. Seuls les produits chimiques tolérés par les membranes de séparation de l'unité 20 sont envisageables.

Sur la figure 5 est représentée une variante du second mode de réalisation selon l'invention, qui présente l'avantage d'intégrer en une seule colonne de lavage les colonnes respectives 6A et 40 des unités 6 et 24.

En effet, comme expliqué précédemment en regard de la figure 1, l'unité de traitement 6 de l'installation 1 comporte généralement une colonne de lavage aux solvants, par exemple aux amines. Par ailleurs, il est connu dans la technique de réaliser, en tête d'une colonne de lavage aux amines destinée à épurer le mélange gazeux en ses impuretés acides, notamment le dioxyde de carbone, une boucle fermée isobare de lavage à l'eau destinée à récupérer des amines, ces dernières pouvant se vaporiser ou se disperser sous forme de fines gouttelettes dans le flux gazeux sortant.

Ainsi, sur la figure 5, est représentée une colonne 50 à trois niveaux de plateaux. Cette colonne 50 est constituée dans sa partie supérieure de la

colonne de lavage à l'eau 40 de la figure 4, dans sa partie inférieure de la colonne de lavage aux amines 6A, et dans sa partie intermédiaire d'au moins un plateau 50A de récupération d'amines par dissolution de ces dernières dans de l'eau provenant du circuit 42 de l'unité 24.

Divers aménagements de l'unité d'épuration 24 sont envisageables sans sortir du cadre de l'invention défini par les revendications ci-après. Ainsi, à titre d'exemple, les deux modes de réalisation décrits en regard respectivement des figures 2 et 3, et 4 et 5, peuvent être combinés en série l'un à l'autre pour assurer une protection accrue de l'unité membranaire 20A.

REVENDICATIONS

1. Procédé de séparation par une unité membranaire de perméation d'un mélange gazeux issu d'une unité réactionnelle (4) et comportant, comme constituants principaux, essentiellement de l'hydrogène et du monoxyde de carbone, caractérisé en ce qu'en amont de l'unité membranaire (20), on épure le mélange gazeux en des constituants secondaires contenus dans ledit mélange à des teneurs inférieures sensiblement à 100 ppm molaire et dommageables par accumulation aux performances de séparation de l'unité membranaire.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que les teneurs des constituants secondaires contenus dans le mélange gazeux sont inférieures sensiblement à 10 ppm molaire.

3. procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que les teneurs des constituants secondaires contenus dans le mélange gazeux sont inférieures sensiblement à 1 ppm molaire.

4. Procédé suivant l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'unité réactionnelle (4) comporte une unité de reformage à la vapeur d'hydrocarbures, les constituants secondaires étant, au moins en partie, produits par des réactions secondaires lors du reformage des hydrocarbures.

5. Procédé suivant l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'unité réactionnelle (4) comporte une unité de reformage auto-thermique, les constituants secondaires étant, au moins en partie, produits par des réactions secondaires lors du reformage auto-thermique.

6. Procédé suivant l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'unité réactionnelle (4) comporte une unité de reformage de dioxyde de carbone, les constituants secondaires étant, au moins en partie, produits par des réactions secondaires lors du reformage du dioxyde de carbone.

7. Procédé suivant l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'unité réactionnelle (4) comporte une unité de reformage ou de craquage de méthanol, les constituants secondaires étant, au moins en partie, produits par des réactions secondaires lors du reformage ou du craquage du méthanol.

8. Procédé suivant l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'unité réactionnelle (4) comporte une unité d'oxydation partielle de composés contenant du carbone et de l'hydrogène, les constituants secondaires étant, au moins en partie, produits par des réactions secondaires lors de l'oxydation desdits composés.

9. Procédé suivant l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les constituants secondaires comportent au moins un composé du groupe constitué d'un acide de type carboxylique ou inorganique, ou un anhydride d'acide, des composés chlorés, cycliques et/ou soufrés, un alcool et/ou une cétone et/ou un composé phénolique, de l'ammoniac et/ou au moins un radical aminé, ou au moins un métal carbonylé.

10. Procédé suivant l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le mélange gazeux est épuré en lesdits constituants secondaires par adsorption des constituants par passage dans un matériau adsorbant.

11. Procédé suivant la revendication 10, caractérisé en ce que le matériau adsorbant est réparti en deux bouteilles (30, 32) disposées en série.

12. Procédé suivant l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le mélange gazeux est épuré en lesdits constituants secondaires par lavage à l'eau du mélange, pour retenir et évacuer du mélange les constituants secondaires en solution aqueuse.

13. Procédé suivant la revendication 12, caractérisé en ce que ladite solution aqueuse est, au moins en partie, purgée.

14. Procédé selon la revendication 12, caractérisée en ce que le lavage à l'eau s'effectue avec de l'eau exempte de solvant.

15. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le lavage à l'eau est effectué en aval d'un poste de lavage aux solvants.

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que le lavage à l'eau et le lavage aux solvants sont effectués en des niveaux différents d'une colonne unique de lavage.

17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'eau de lavage est prélevée en partie intermédiaire de la colonne unique pour être réinjectée au moins en partie dans une zone supérieure de la colonne.

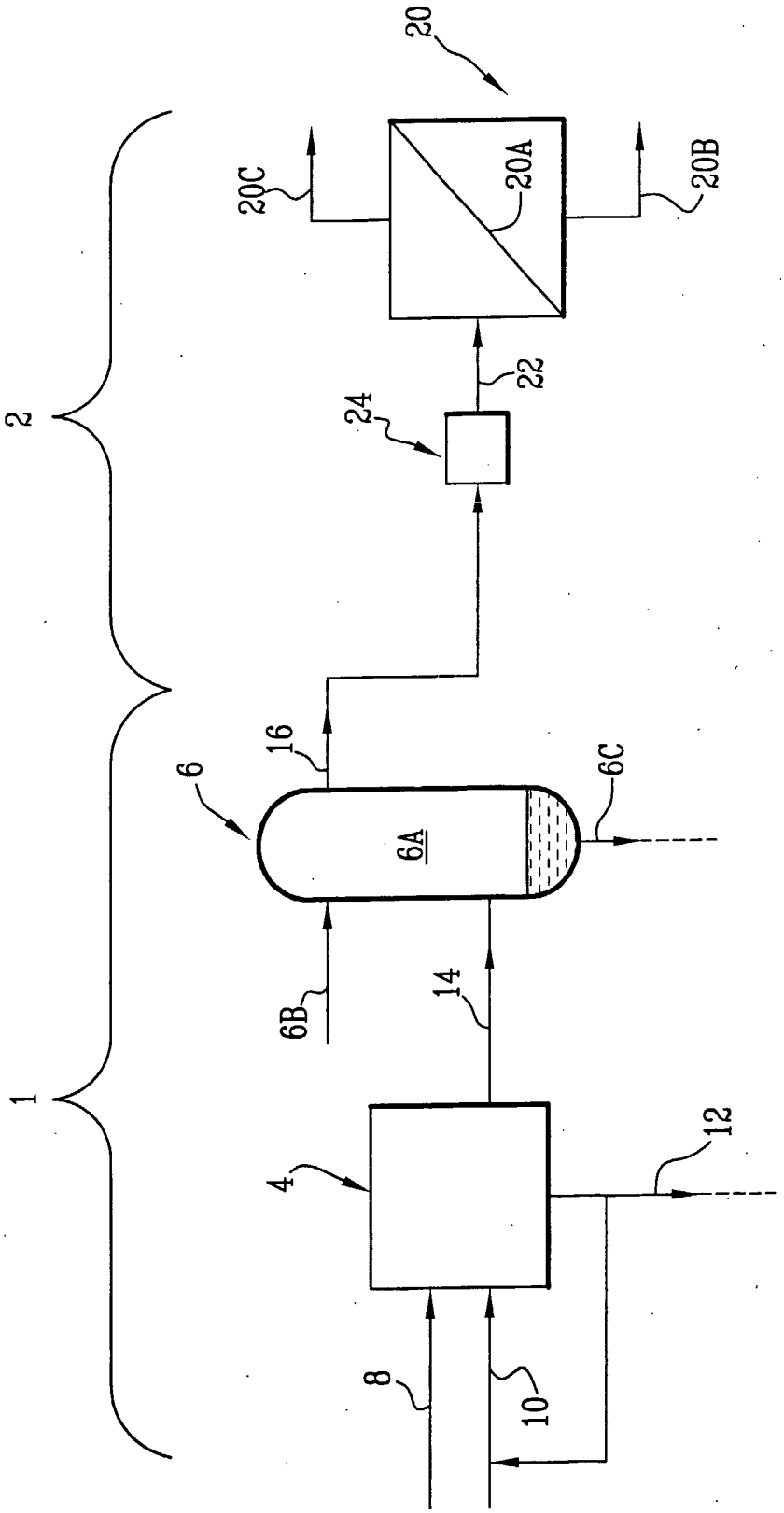


FIG.1

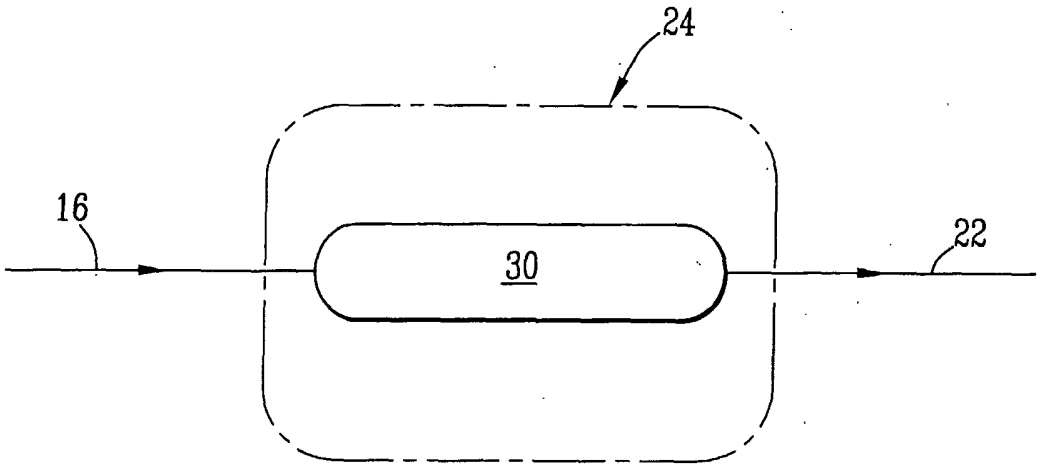


FIG.2

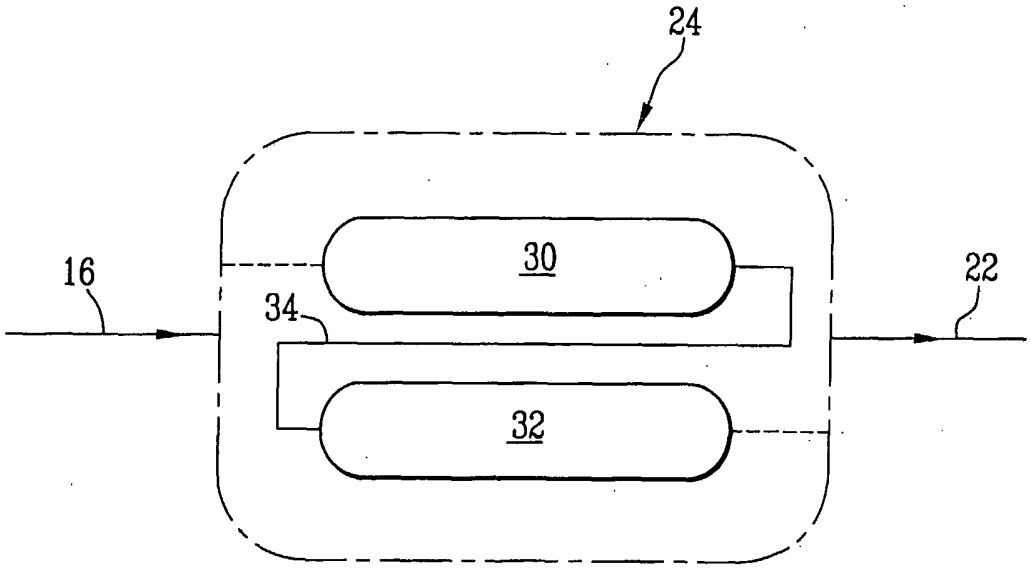


FIG.3

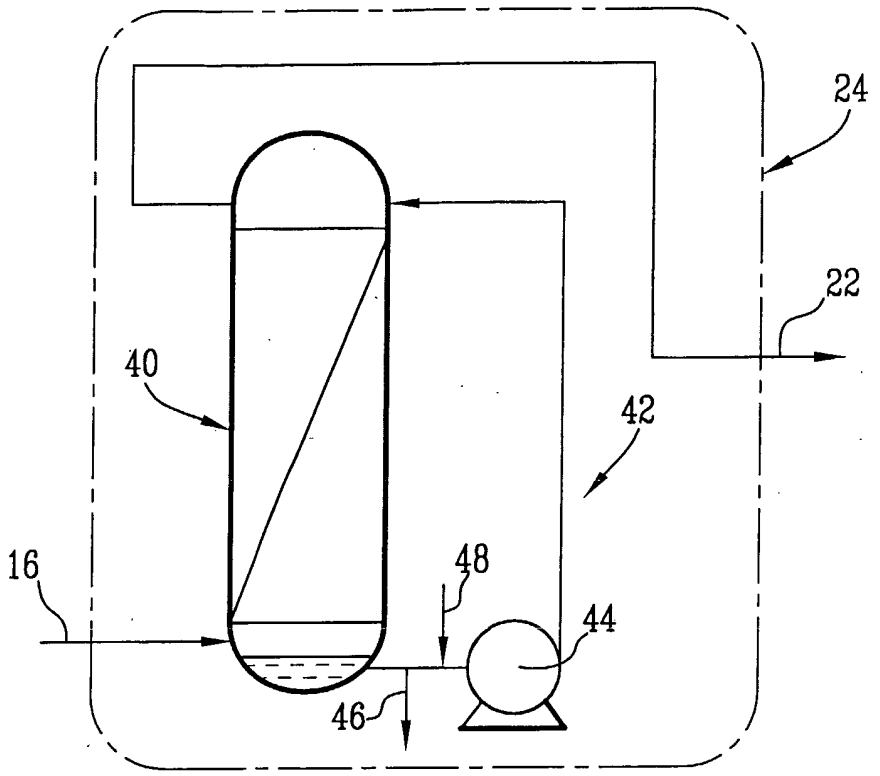


FIG.4

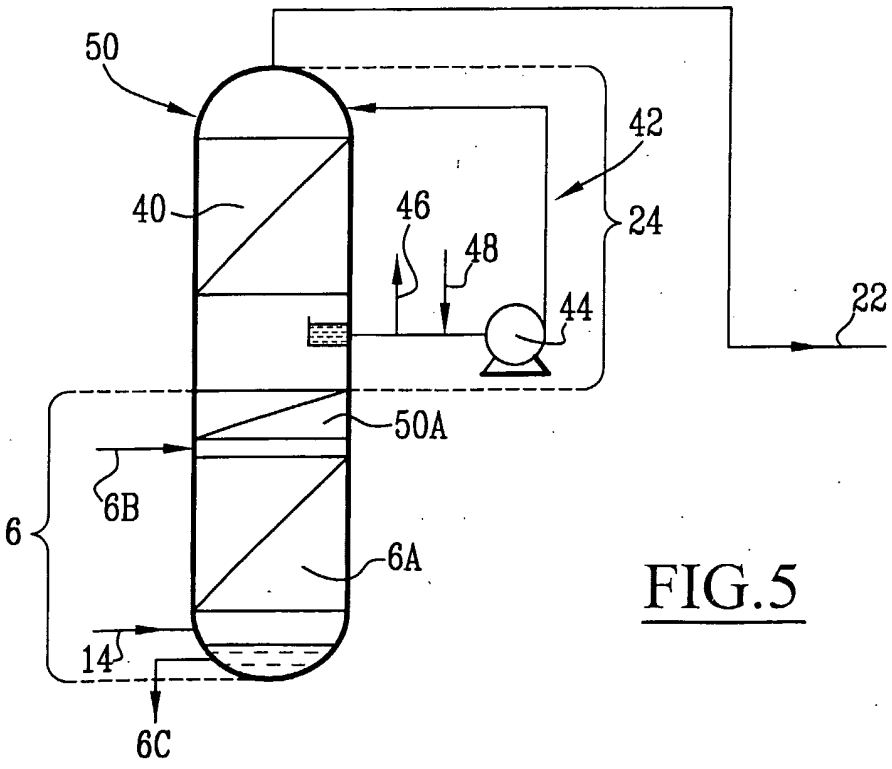


FIG.5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 02/03877

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01D53/22 C01B3/50 C01B31/18

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 B01D C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 018 488 A (L'AIR LIQUIDE) 12 July 2000 (2000-07-12)	1-11
A	the whole document	12-17
X	EP 0 595 100 A (LINDE AG) 4 May 1994 (1994-05-04)	1
A	page 3, line 10 - line 46; figures 1,2	2-17
A	FR 2 758 475 A (L'AIR LIQUIDE) 24 July 1998 (1998-07-24) claims; figure 1	1-17

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
2 April 2003	09/04/2003

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bogaerts, M

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 02/03877

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1018488 A	12-07-2000	FR 2788051 A1	07-07-2000
		EP 1018488 A1	12-07-2000
		US 6322611 B1	27-11-2001
EP 595100 A	04-05-1994	DE 4236263 A1	28-04-1994
		EP 0595100 A1	04-05-1994
FR 2758475 A	24-07-1998	FR 2758475 A1	24-07-1998

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 02/03877

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 B01D53/22 C01B3/50 C01B31/18

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 B01D C01B

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, WPI Data, PAJ

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 1 018 488 A (L'AIR LIQUIDE) 12 juillet 2000 (2000-07-12)	1-11
A	le document en entier	12-17
X	EP 0 595 100 A (LINDE AG) 4 mai 1994 (1994-05-04)	1
A	page 3, ligne 10 - ligne 46; figures 1,2	2-17
A	FR 2 758 475 A (L'AIR LIQUIDE) 24 juillet 1998 (1998-07-24) revendications; figure 1	1-17

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

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant 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'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
2 avril 2003	09/04/2003

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

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 02/03877

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP 1018488	A	12-07-2000	FR	2788051 A1	07-07-2000
			EP	1018488 A1	12-07-2000
			US	6322611 B1	27-11-2001
EP 595100	A	04-05-1994	DE	4236263 A1	28-04-1994
			EP	0595100 A1	04-05-1994
FR 2758475	A	24-07-1998	FR	2758475 A1	24-07-1998