



(51) Classification internationale des brevets :

C07C 7/144 (2006.01) B01D 3/14 (2006.01)
C07C 11/06 (2006.01) B01D 61/36 (2006.01)
C07C 9/08 (2006.01) C08F 10/06 (2006.01)
C07C 7/04 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2008/001746

(22) Date de dépôt international :

16 décembre 2008 (16.12.2008)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

0800436 28 janvier 2008 (28.01.2008) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : IFP
[FR/FR]; 1-4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil
Malmaison Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
COUGARD, Nathalie [FR/FR]; 104, quai Pierre Scize,
F-69005 Lyon (FR). BAUDOT, Arnaud [FR/FR]; 94,

chemin de la Rossignole, Soleil Levant 39, F-69390
Vernaison (FR). COUPARD, Vincent [FR/FR]; 5, rue
Alfred Beraud, FR-69120 Vaulx en Velin (FR).

(74) Mandataire : ELMALEH, Alfred; IFP, 1-4, avenue de
Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (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, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

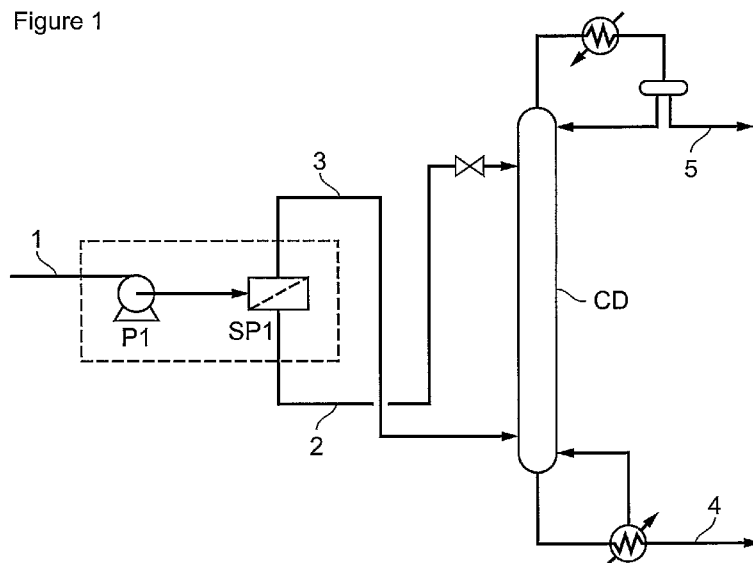
(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : PROPANE/PROPYLENE SEPARATION PROCESS EMPLOYING A DISTILLATION COLUMN AND A MEMBRANE SEPARATION UNIT

(54) Titre : PROCÉDE DE SEPARATION DU PROPANE ET DU PROPYLENE METTANT EN OEUVRE UNE COLONNE A DISTILLER ET UNE UNITE DESEPARATION PAR MEMBRANE

Figure 1



(57) Abstract : Propane/propylene separation process employing a distillation column and at least one membrane separation unit consisting of one or more modules working in series, said membrane separation unit being placed either upstream, or downstream, or upstream and downstream of the distillation column.

(57) Abrégé : Procédé de séparation du propane et du propylène mettant en oeuvre une colonne à distiller et au moins une unité de séparation par membrane constituée d'un ou plusieurs modules travaillant en série, ladite unité de séparation par membrane étant placée soit en amont, soit en aval, soit en amont et en aval de la colonne à distiller.



(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, —
NE, SN, TD, TG).

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

Publiée :

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

PROCEDE DE SEPARATION DU PROPANE ET DU PROPYLENE METTANT EN OEUVRE UNE COLONNE A DISTILLER ET UNE UNITE DESEPARATION PAR MEMBRANE

DOMAINE DE L'INVENTION

Dans un contexte économique marqué par une demande croissante en propylène haute pureté (c'est à dire supérieure à 99,5 % molaire en propylène), utilisable dans les procédés de polymérisation, il est nécessaire, soit de développer de nouveaux moyens de production de propylène, soit d'améliorer les solutions existantes.

La présente invention peut être considérée comme une amélioration des procédés existants basés sur la distillation seule en faisant appel à une combinaison d'unités de séparation par membrane et de colonnes de distillation que nous appelons dans la suite du texte procédé "hybride".

Une des étapes limitantes des procédés "hybrides" réside dans la séparation du propane et du propylène par la colonne à distiller. En effet, cette colonne est dimensionnée pour une certaine capacité et constitue généralement le goulot d'étranglement parmi les unités de fractionnement existantes dans les raffineries.

En effet, les colonnes de séparation par distillation du propane et du propylène possèdent généralement plus de 150 plateaux théoriques et opèrent avec des taux de reflux très élevés (généralement compris entre 10 et 15), ce qui a pour conséquence directe des consommations énergétiques très importantes.

Outre l'aspect économique, il est important de noter également l'impact environnemental des émissions de CO₂ produites par les dites colonnes.

Il y a donc actuellement un enjeu décisif, aussi bien économique qu' environnemental, dans l'amélioration de la séparation du propane et du propylène.

La présente invention décrit un procédé permettant de réduire le coût énergétique de la séparation propane propylène, et de faire tomber ou de déplacer vers des valeurs plus élevées la limite d'engorgement des colonnes de distillation actuellement en place.

Le procédé objet de la présente invention est basé sur un couplage des unités de séparation par membranes avec la ou les colonnes à distiller permettant la séparation du propane et du propylène, ainsi que sur le choix des conditions opératoires desdites unités de séparation par membrane qui permet de réduire les coûts de recompression du perméat.

EXAMEN DE L'ART ANTERIEUR

Les techniques membranaires sont souvent envisagées comme une alternative dans la séparation des couples oléfines/paraffines. Les séparation par membranes permettent de réduire les coûts d'opérations de manière notable comparativement à la distillation classiquement employée.

Les membranes de séparation connaissent déjà certaines applications industrielles.

Parmi celles ci on peut citer:

- la séparation par membrane de pervaporation, notamment dans le domaine de la déshydratation de solvant. Cette technique est appliquée notamment pour la purification de l'éthanol (couplage distillation - pervaporation), de l'alcool isopropylique, de l'acétone et de l'acide acétique. La pervaporation est également utilisée dans l'élimination des composés organiques volatiles des effluents aqueux. L'utilisation de membranes caoutchouteuses hydrophobes permet d'éliminer les traces de composants organiques dans l'eau. Dans ce cas, la séparation est basée sur les différences de solubilités entre la charge liquide et le matériau membranaire, elle est donc très efficace pour des composés tels que le chloroforme et les hydrocarbures aromatiques. Enfin, la pervaporation est aussi utilisée pour la séparation de mélange organique. Dans ce cas particulier, la pervaporation peut éventuellement se substituer (ou s'associer) à la distillation. Elle peut être utilisée notamment dans le cadre de la production d'éther carburant.
- Dans le cadre de la séparation oléfines/paraffines, il a été démontré que les membranes de séparation ne pouvaient pas être économiquement viables lorsqu'elles sont utilisées seules "Separation of Ethylene form Ethane using Perfluorosulfonic Acid Ion Exchange Membranes" (de Sungpet et al., ACS Symposium Series "Chemical Separation with Liquid Membranes" 270-285, 1996. [2] qu'on peut traduire par "Séparation de l'éthylène et de l'éthane utilisant une membrane échangeuse d'ions à l'acide perfluorosulfonique".

Les travaux de Petterson et al. (Separation Technology 6, (1996), 175-187) se sont focalisés sur le couplage membrane de séparation avec une colonne à distiller. La colonne à distiller de référence appelée aussi "splitter" dans la terminologie anglo saxonne, est constitué de 152 plateaux théoriques et fonctionne initialement à un reflux de 24,1 pour séparer le propane/propylène jusqu'à obtention d'une pureté de 99,5%. En ce qui concerne le matériau membranaire, les auteurs évoquent l'utilisation d'un matériau type Nafion de sélectivité fixée. Dans leurs travaux, les membranes (fonctionnant en perméation gazeuse) sont essentiellement positionnées en parallèle de la colonne, celles-ci sont alimentées par un flux à la pression de la colonne (17,5 bar), le perméat étant à 3,5 bar, ce qui nécessite l'emploi d'un compresseur pour réinjecter le flux dans la colonne. Les auteurs affirment obtenir une capacité de traitement accrue grâce à l'addition de membrane, ainsi qu'une éventuelle réduction du trafic interne, et du reflux de la colonne. L'évaluation économique n'a pas été poursuivie

jusqu'à son terme, les coûts de recompression du perméat recyclé dans la colonne n'ayant pas été pris en compte.

- Kookos dans *Industrial and Engineering Chemistry Research* 42 (2003) 1731-1738, qu'on peut traduire par "Recherche en génie chimique industriel" a également mené des recherches sur ce sujet. Ses travaux ont essentiellement porté sur des configurations de membranes (fonctionnant en perméation gazeuse) en parallèle de la colonne à distiller. Le procédé décrit par Kookos traite une charge à 70/30% molaire de propylène/propane, et vise des spécifications à 99% molaire en propylène en tête de colonne. Cette étude s'appuie sur une membrane de type carbone ayant une perméabilité de 390 barrer pour une sélectivité propylène/propane de 18,4. Le couple perméabilité/sélectivité est donc très élevé, mais la membrane type carbone est très fragile. Les auteurs envisagent l'aspect économique dans le cas de la construction d'unité nouvelle, mais pas dans un objectif de dégoullottage. De plus, en raison des conditions opératoires décrites (pression dans le perméat relativement faible), le procédé fait appel à un compresseur pour réinjecter le perméat en phase gazeuse dans la colonne.

- Le brevet US 2004/0173529 A1 décrit plusieurs schémas de séparation couplant les membranes de séparation à une colonne à distiller. Les différentes configurations envisagées (en amont et en aval de la membrane) dans le brevet cité comprennent des compresseurs, ce qui implique des coûts d'investissements importants. Ces compresseurs sont en effet nécessaires pour comprimer le flux du perméat se trouvant à pression atmosphérique, voir sous vide.

Les exemples utilisés dans ce brevet font état d'une colonne à distiller de 58 plateaux théoriques fonctionnant avec un taux de reflux de 53 pour obtenir un propylène à 99% molaire en sortie. Ce taux de reflux est très supérieur aux valeurs rencontrées industriellement. Par ailleurs, le procédé décrit dans le brevet cité est destiné à la purification du propylène obtenu par déshydrogénation du propane, ce qui n'est pas le cas dans la présente invention.

Le brevet US 6,899,743 B2 décrit un procédé hybride impliquant une combinaison de membranes et d'un déflegmateur. Ce procédé permet d'obtenir des séparations quatre à six fois plus efficaces qu'une simple condensation partielle. Ce procédé peut être utilisé dans différents domaines tels que la séparation d'un azéotrope, l'amélioration de performance d'une membrane seule dans le cas d'une charge monophasique en vue ou non d'être injecté dans une colonne à distiller. Ce brevet traite essentiellement de l'efficacité de la membrane permselective. Les membranes en question sont efficaces dans la séparation des mélanges de composés aromatiques/aliphatiques, d'azéotropes (en particulier les mélanges contenant des alcools légers), de mélanges d'isomères d'hydrocarbures légers, et également d'hydrocarbures légers oléfines/paraffines (notamment le propane/propylène). Le matériau décrit assure une perméabilité de 40 à 50 GPU (environ 40 à 50 barrer) pour une épaisseur sélective de membrane de 1 μ m et pour une sélectivité moyenne du propylène sur le propane de 4,5.

Dans ce brevet, les auteurs n'explicitent pas les conditions opératoires ciblées. Le brevet explicite tout de même le fait que le perméat est maintenu sous vide à l'aide d'une pompe à vide. Le procédé du brevet cité est différent de la présente invention notamment par le fait que les auteurs ajoutent une étape de déflegmation.

Enfin, le brevet US 7,070,694 B2 traite également de l'intégration des membranes "perm-sélectives" dans les procédés de séparation par distillation de mélanges organiques. Les performances des procédés ont été évaluées avec des membranes possédant une très forte sélectivité propane/propylène (environ 15) et une perméabilité réduite (2 barrer).

Ces membranes sont opérées en perméation gazeuse et placées en tête de la colonne à distiller ou en parallèle. La faible pression en sortie de la membrane (environ 40 psia, soit 2,75 bar selon les exemples) impose de comprimer le perméat afin de récupérer le propylène PG (99,5% molaire en propylène), d'où des coûts de recompression vraisemblablement élevés.

De manière générale, les procédés de séparation membranaire décrits dans la littérature nécessitent un perméat à basse pression (proche de la pression atmosphérique, voire sous vide) de manière à bénéficier de la plus grande différence de pression possible de part et d'autre de la membrane. Dans ce cas, afin de pouvoir réinjecter le perméat dans le procédé, il est nécessaire soit de le condenser avec un groupe frigorifique (opération très coûteuse en investissement et coûts opératoires), soit de le recomprimer (opération également très coûteuse).

Le présent procédé, à la différence des procédés décrits dans l'art antérieur, utilise une pression partielle de propylène dans la charge proche du point critique en amont, pour disposer ensuite d'un flux de perméat à une pression telle qu'il puisse être directement réinjecté aisément dans la colonne à distiller de séparation propane/propylène à une pression proche de la pression du plateau d'injection de ladite colonne. Si la pression du perméat est égale à celle du plateau d'injection, le perméat peut être injecté directement en phase gaz dans la colonne. Si la pression du perméat est seulement proche (par exemple à plus ou moins 3 bars) de celle du plateau de réinjection, on réalisera alors une condensation (à eau ou à air), puis une remise en pression par pompe, procédé très peu coûteux.

Un des avantages significatifs d'utiliser le module membranaire à des pressions et températures plus importantes que celles pratiquées selon l'art antérieur, réside dans le fait que le présent procédé ne nécessite pas de compression du perméat gazeux, contrairement aux autres procédés décrits dans l'art antérieur.

Globalement, le procédé selon l'invention est donc nettement plus économique que les procédés de l'art antérieur.

De plus, la réduction du coût énergétique de la colonne à distiller s'accompagne également d'un impact favorable sur l'environnement en raison de la diminution des rejets de gaz à effets de serre (GES), notamment du CO₂.

DESCRIPTION SOMMAIRE DES FIGURES ET DEFINITION DES TERMES

Dans la suite du texte on parle de module membranaire pour désigner la membrane seule (ensemble de fibres creuses recouvertes de polymère et regroupés dans la même calandre), et d'unité de séparation membranaire pour désigner un groupe de module membranaire, ledit groupe pouvant comporter une, deux, trois ou davantage de modules membranaire fonctionnant en série ainsi que l'appareillage nécessaire au bon fonctionnement de ladite unité (échangeur, pompe).

On parle de "conditions de pervaporation", lorsque la pression prise en entrée de chaque module membranaire sur la face amont de la membrane (en contact avec la charge à séparer) est comprise entre 20 bar et 47 bar (1 bar = 10^5 pascal), et lorsque la température de charge est comprise entre 50°C et 92°C.

On parle de "conditions supercritiques" lorsque la pression prise en entrée de chaque module membranaire sur la face amont de la membrane (en contact avec la charge à séparer) est comprise entre 47 bar et 100 bar, et lorsque la température de charge est comprise entre 92°C et 200°C.

La figure 1 est une représentation d'un schéma de procédé selon l'invention, comportant une unité de séparation membranaire située en amont de la colonne à distiller.

La figure 2 est une représentation d'un schéma de procédé selon l'invention, comportant une unité de séparation membranaire située en aval de la colonne à distiller.

La figure 3 est une représentation d'un schéma de procédé selon l'invention comportant à la fois une unité de séparation membranaire en amont de la colonne, et une unité de séparation membranaire en aval de ladite colonne.

La figure 4 représente une unité de séparation membranaire, possédant un seul module membranaire, et travaillant en conditions de pervaporation.

La figure 4 bis représente une unité de séparation membranaire, possédant un seul module membranaire, et travaillant en conditions de pervaporation avec une pression du perméat égale à (ou très proche de) la pression du plateau de réintroduction dans la colonne.

La figure 5 représente une unité de séparation membranaire, possédant deux modules membranaires travaillant en série, et en conditions de pervaporation.

La figure 5 bis représente une unité de séparation membranaire, possédant deux modules membranaires travaillant en série, et en conditions de pervaporation avec une pression du perméat égale à (ou très proche de) la pression du plateau de réintroduction dans la colonne.

La figure 6 représente une unité de séparation membranaire, possédant deux modules membranaires travaillant en série et en conditions supercritiques.

la figure 6 bis représente une unité de séparation membranaire, possédant deux modules membranaires travaillant en série et en conditions supercritiques avec une pression du perméat égale à (ou très proche de) la pression du plateau de réintroduction dans la colonne.

DESCRIPTION SOMMAIRE DE L'INVENTION

La présente invention peut se définir comme un procédé de séparation du propane et du propylène mettant en oeuvre une colonne à distiller et au moins une unité de séparation membranaire constituée de plusieurs modules membranaires travaillant en série, ladite unité de séparation membranaire étant placée soit en amont, soit en aval, soit en amont et en aval de la colonne à distiller, la ou lesdites unités de séparation membranaires fonctionnant avec des membranes polymères de perméabilité supérieures à 0,1 barrer et de sélectivité propane/propylène supérieure à 5,

- soit aux conditions de pervaporation suivantes, prises en entrée de chaque module membranaire: 20 bar < pression < 47 bar et 50°C < température < 92°C,

- soit aux conditions supercritiques suivantes, prises en entrée de chaque module membranaire: 47 < pression < 100 bar et 92°C < température < 200°C.

Lorsque le procédé selon l'invention fonctionne en conditions de pervaporation prises en entrée de chaque module membranaire (pression de charge comprise entre 20 et 47 bar et température de charge entre 20°C et 92°C), la ou les dites unités de séparation fonctionnent avec une différence de pression telle que le perméat soit à une pression d'au minimum 10 bar.

Dans ce cas, le perméat peut être:

- a) réinjecté directement dans la colonne en phase vapeur ou
- b) directement valorisé en tant que propylène haute pureté.

En conditions de fonctionnement de pervaporation, et lorsque la pression du perméat est égale ou supérieure à la pression de la colonne, ce dernier peut être réintroduit directement dans la dite colonne, moyennant éventuellement une détente ou une condensation (cas b).

Lorsque le procédé fonctionne en conditions supercritiques prises en entrée de chaque module membranaire (pression de charge comprise entre 47 et 100 bar, et température de charge entre 92°C et 200°C), la ou les dites unités de séparation fonctionnent avec une différence de pression telle que le perméat soit à une pression d'au minimum de 10 bar.

Dans ce cas, le perméat peut être:

- a) réinjecté directement dans la colonne en phase vapeur
- b) condensé, repompé puis réintroduit en phase liquide dans la colonne.
- c) valorisé en tant que propylène haute pureté utilisable dans les procédés de polymérisation.

En conditions de fonctionnement supercritiques, et lorsque la pression du perméat est supérieure ou égale à la pression de la colonne, ce dernier peut être réintroduit directement dans la colonne, moyennant éventuellement une détente ou une condensation (cas c).

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

La présente invention est un procédé de séparation du propane et du propylène mettant en oeuvre une colonne de distillation et au moins une unité de séparation membranaire placée en aval, en amont ou encore en aval et en amont de ladite colonne, ledit procédé permettant de diminuer la charge de la colonne de distillation propane propylène, et ce, sans ajouter de compresseur, ce qui est un point essentiel dans l'économie du procédé.

Le procédé peut éventuellement mettre en oeuvre plusieurs colonnes à distiller, la présente invention pouvant s'appliquer à l'une ou plusieurs de ces colonnes.

De manière générale, c'est à dire pour toutes les configurations correspondant au procédé selon l'invention, le flux de charge à traiter est une coupe C3 de raffinerie. Ce flux contient majoritairement du propane et du propylène.

Ce flux peut contenir en outre des impuretés tels que le COS, H₂S, des mercaptans et des diènes. De manière générale, la teneur en propylène de la charge à traiter est au minimum de 60% poids.

Le procédé selon l'invention peut par exemple être appliqué dans le cadre du dégoulotage d'un gaz plant de FCC (abréviation de craquage catalytique en lit fluidisé). En effet, la ou les colonnes de séparation propane/propylène constituent très souvent un goulot d'étranglement pour la production de propylène.

Or l'intégration d'unités de séparation membranaire en amont, en aval, ou en amont et en aval de la colonne de distillation augmente la capacité de traitement de la dite colonne d'environ 30%, comme cela est montré dans l'exemple faisant partie de la présente demande.

Ces unités de séparation par membranes, placées selon diverses configurations autour de la colonne de distillation propane/propylène, permettent de concentrer en propylène le flux traversant la membrane appelé perméat, et par voie de conséquence d'en appauvrir le flux résiduel appelé rétentat. Ces unités peuvent fonctionner de manière générale avec un flux de charge contenant au minimum 60% massique en propylène. Dans le cas des unités de séparation dont le perméat est réintroduit dans la colonne (en amont ou en aval), la charge contient de manière préférée 70 % massique en propylène, et dans le cas d'une unité de séparation située en aval de la colonne à distiller, on utilisera préférentiellement une charge contenant un minimum de 90% massique de propylène.

Le transport des espèces à séparer à travers la membrane est assuré en maintenant la pression partielle dans le perméat plus faible que dans le rétentat. Cette faible pression partielle du perméat peut être assurée par divers moyens tels que la condensation du perméat. En vue d'atteindre le niveau de

pression voulu dans le perméat dans le cadre de cette invention, la condensation du flux du perméat constitue l'option la plus courante. Néanmoins, toute autre solution permettant de réaliser un faible niveau de pression du perméat reste dans le cadre de la présente invention.

Les deux flux de rétentat et de perméat sont ensuite réinjectés dans la colonne de distillation propane/propylène à des niveaux de ladite colonne qui, de préférence, correspondent au mieux aux compositions desdits rétentat et perméat.

Une partie des schémas de procédé selon la présente invention repose sur la technique de la pervaporation. La force motrice mise en jeu dans la pervaporation provient de la différence de pression partielle de part et d'autre de la membrane. Les flux entrent dans la membrane à l'état liquide, sont évaporés à travers la paroi membranaire et ressortent à l'état gaz.

L'efficacité des membranes est définie en terme de sélectivité (rapport de la perméabilité du propylène sur celle du propane) et de perméabilité (caractéristique de la membrane définissant la diffusivité de la charge à traiter à travers ladite membrane).

Les modules membranaires intervenant dans les unités de séparation membranaire du procédé selon l'invention fonctionnent sur le principe de la pervaporation ou de la perméation gazeuse, ceci pour des conditions de température et de pression couvrant un large domaine d'utilisation. Typiquement entre 20°C et +200°C, et préférentiellement entre 50°C et 100 °C, pour des pressions de charge comprises entre 20 bar absolu et 100 bar (1 bar = 10^5 pascal).

Le polymère constituant la membrane est du type organique. Celui-ci présente une sélectivité propane/propylène d'au moins 5, et préférentiellement d'au moins 10, et une perméabilité au minimum de 0,1 barrer (sélectivité et perméabilité étant rapportées au couple propane/propylène). Le barrer est une unité spécifique aux technologies de séparation par diffusion à travers des films denses, et équivaut à $10^{-10} \text{ Ncm}^3 \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{cm}_{\text{Hg}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

- Dans le cas où les conditions opératoires des unités de séparation par membrane sont choisies inférieures au point critique ($P < 47$ bar et $T < 92^\circ\text{C}$), la pression de perméat est choisie égale ou proche de la pression de la colonne à distiller, c'est à dire supérieure ou égale à 15 bar. La température fixée dans le module membranaire est donc choisie de manière que a) la charge soit en phase liquide, b) la pression partielle du propylène dans la charge soit toujours supérieure à la pression partielle du propylène dans le perméat, et c) que le perméat soit toujours en phase gaz.

Le flux de charge devant être réchauffé pour permettre l'évaporation du perméat au cours de l'étape de pervaporation, il en résulte la présence d'un réchauffeur intermédiaire entre chaque module membranaire, comme cela est montré dans les figures 5 et 5bis.

- Dans le cas où les conditions opératoires sont choisies en milieu supercritique ($P > 47$ bar et $T > 92^\circ\text{C}$), la charge en amont de la membrane est dans des conditions supercritiques, alors que le

perméat est en phase vapeur. La membrane n'est alors plus le siège d'une évaporation puisqu'en conditions supercritiques, il n'y a pas de changement d'état lorsque l'on passe du domaine supercritique à la phase vapeur. Si l'on compare cette situation avec celle de pervaporation, il n'y a donc plus dans le rétentat de perte de chaleur induite par la vaporisation du perméat. Ceci implique qu'il n'y a plus besoin de réchauffeur intermédiaire entre les différents modules membranaires, comme cela est montré sur les figure 6 et 6 bis. De la même manière que précédemment, la pression de perméat est choisie égale ou proche à la pression de la colonne à distiller c'est à dire supérieure ou égale à 15 bar.

De manière générale, c'est à dire pour toutes les configurations correspondant au procédé selon l'invention, Le flux de charge à traiter est une coupe C3 de raffinerie. Ce flux contient majoritairement du propane et du propylène.

Ce flux peut contenir en outre des impuretés tels que le COS, H₂S, des mercaptans et des diènes. La teneur en propylène d'une telle charge est d'un minimum de 60% poids.

La suite de la description sera mieux comprise au moyen des figures 1 à 6 décrites ci dessous.

Figure 1

La première configuration du procédé, dite "cas amont", est représentée de manière schématique par la figure 1. On utilise une unité de séparation membranaire (SP1) possédant un ou plusieurs modules membranaires placés en amont de la colonne à distiller (CD), ladite unité de séparation membranaire fonctionnant en condition de pervaporation ou en conditions supercritiques.

La charge à séparer (1) est introduite dans l'unité de séparation membranaire (SP1), de laquelle on extrait un perméat vapeur (2) et un rétentat liquide (3).

Le perméat vapeur (2) est réintroduit dans la partie supérieure de la colonne (CD).

Le rétentat liquide (3) est réintroduit dans la partie inférieure de la colonne (CD).

On extrait en tête de la colonne (CD) un flux (5) de propylène à haute pureté, et en fond de colonne un flux (4) de propane.

Figure 2

La seconde configuration du procédé selon l'invention, dite "cas aval", est représentée par la figure 2. On utilise une unité de séparation membranaire (SP2) possédant un ou plusieurs modules membranaires fonctionnant en série, ladite unité de séparation membranaire étant placée en aval de la colonne (CD) et pouvant fonctionner en conditions de pervaporation ou en conditions supercritiques.

La charge à séparer (1) est introduite dans la colonne (CD), éventuellement après pompage au moyen d'une pompe (P), et réchauffage au moyen d'un échangeur (E) pour se retrouver dans des conditions de pression et température voisines de celles existantes au point d'introduction dans ladite colonne.

Le flux (1 bis) est soutiré de la colonne (CD) et est introduit dans l'unité de séparation membranaire (SP2) après passage dans la pompe P2 pour atteindre le niveau de pression souhaité. On extrait de l'unité de séparation membranaire (SP2) un rétentat (3bis) qui est renvoyé dans la partie inférieure de la colonne (CD), et un perméat (2bis) qui est a) soit réintroduit dans la partie supérieure de la colonne, b) soit directement valorisé comme propylène haute pureté par le flux (6).

Le choix entre les deux possibilités a) et b) dépend essentiellement du point de soutirage du flux alimentant l'unité de séparation membranaire (SP2).

Figure 3

La troisième configuration du procédé selon l'invention, dite cas "amont+aval", est représentée par la figure 3. On utilise deux unités de séparation membranaires (SP1) et (SP2), l'une (SP1) étant placée en amont, l'autre (SP2) étant placée en aval de la colonne (CD).

Cette configuration peut être décrite comme la superposition du cas "amont" et du cas "aval" précédemment décrit. Il convient de noter que dans cette configuration "amont +aval", l'unité de séparation amont peut fonctionner en conditions de pervaporation, et l'unité de séparation aval peut fonctionner en conditions supercritiques.

Ou bien encore, l'unité de séparation amont peut fonctionner en conditions supercritiques, et l'unité de séparation aval peut fonctionner en conditions de pervaporation.

Enfin, les unités de séparation amont et aval peuvent fonctionner toutes les deux en conditions de pervaporation ou en conditions supercritiques.

Les flux ayant le même numéro sur les figures 1, 2 et 3 correspondent à des flux identiques.

Figures 4 et 4 bis

Les figure 4 et 4 bis représentent une unité de séparation possédant un seul module membranaire (Me1), ladite unité de séparation pouvant être placée en amont ou en aval de la colonne (CD non représentée sur les figures 4 et 4 bis).

La charge à traiter (1) est pompée au moyen de la pompe P1, puis réchauffée au moyen de l'échangeur (E1) jusqu'à une température approchant de moins de 10°C la température de bulle de la charge à la pression amont du module membranaire (Me1). La charge (1) devenant (1') est ensuite introduite dans le module membranaire (Me1) duquel on extrait un rétentat (3') et un perméat (2').

Le perméat (2') devenant (2) est:

- a) soit condensé dans le condenseur (C2), puis pompée dans la pompe (P2'), puis réintroduit dans la colonne à distiller (CD) tel que représenté sur la figure 4,
- b) soit réintroduit directement dans la colonne (CD) tel que représenté sur la figure 4 bis.

Le rétentat liquide (3') devenant (3) est réintroduit en fond de la colonne à distiller (CD) après refroidissement dans l'échangeur (E3) et détente dans le détendeur (D3).

La description reste la même, que le module membranaire fonctionne en conditions de pervaporation ou en conditions supercritiques.

Figures 5 et 5 bis

Les figures 5 et 5 bis représentent le cas où l'unité de séparation possède deux modules membranaires fonctionnant en conditions de pervaporation.

La charge à traiter (1) est pompée au moyen de la pompe P1 puis réchauffée au moyen de l'échangeur (E1) jusqu'à une température approchant de moins de 10°C la température de bulle de la charge à la pression amont du module membranaire (Me1). La charge (1) est ensuite introduite dans le premier module membranaire (Me1) duquel on extrait un rétentat (3') et un perméat (2').

Le rétentat liquide (3') issu du premier module membranaire (Me1) passe à travers un échangeur (E2) pour être réchauffé jusqu'à une température approchant de moins de 10°C la température de bulle de ce rétentat, puis est réintroduit dans le second module membranaire (Me2).

Le perméat (2'') issu du second module membranaire (Me2) est alors ajouté au perméat (2') issu du premier module membranaire (Me1) grâce au mélangeur (M1). Le perméat (2'') est:

a) soit condensé dans le condenseur (C2) et réintroduit dans la colonne à distiller (CD), non représentée sur les figures 5 et 5 bis, par le flux (2) après passage dans une pompe (P2') tel que représenté figure 5,

b) soit réintroduit directement dans la colonne (CD) par le flux (2) tel que représenté figure 5 bis.

Le rétentat liquide (3'') issu du second module membranaire (Me2) est réintroduit en fond de la colonne à distiller (CD) sous la forme du flux (3) après refroidissement dans l'échangeur (E3) et détente dans le détendeur (D3).

La description est la même que l'unité membranaire soit placée en amont ou en aval de la colonne (CD).

Figures 6 et 6 bis

Les figures 6 et 6 bis représentent le cas où l'unité de séparation possède deux modules membranaires fonctionnant en conditions supercritiques.

La charge à traiter (1) est pompée au moyen de la pompe P1 puis réchauffée au moyen de l'échangeur (E1) jusqu'à une température supérieure à 92°C.

La charge (1) est ensuite introduite dans le premier module membranaire (Me1) duquel on extrait un rétentat liquide (3') et un perméat vapeur (2').

Le rétentat liquide (3') issu du premier module membranaire (Me1) est réintroduit directement dans le second module membranaire (Me2).

Le perméat (2''), devenant (2), issu du second module membranaire (Me2) est alors ajouté au perméat (2') issu du premier module membranaire (Me1) grâce au mélangeur (M1). Le perméat (2'') est

a) soit condensé dans le condenseur (C2) et réintroduit dans la colonne à distiller (CD), non représentée sur les figures 6 et 6 bis, par le flux (2), après passage dans une pompe (P2) tel que représenté figure 6,

b) soit réintroduit directement dans la colonne (CD) par le flux (2), tel que représenté figure 6 bis.

Le rétentat liquide (3'') devenant (3) issu du second module membranaire (Me2) est réintroduit en fond de la colonne à distiller (CD) après refroidissement dans l'échangeur (E3) et détente dans le détendeur (D3).

EXEMPLES

Les trois exemples suivants illustrent l'intérêt de l'invention en termes de rentabilité économique et d'augmentation de la capacité de production.

Les 2 premiers exemples sont conçus sous la forme d'une comparaison entre 3 schémas selon l'invention, (notés cas "amont" / cas "aval" / cas "amont+aval") et un cas de base correspondant à l'art antérieur et ne possédant qu'une colonne à distiller (sans aucune unité de séparation par membrane).

Le troisième exemple selon l'invention, compare les conditions de fonctionnement en pervaporation et en supercritiques.

Dans tous les exemples selon l'invention, on utilise une membrane polymère de perméabilité égale à 10 barrer et de sélectivité du Propane/Propylène égale à 10.

Exemple N°1 : Comparaison des performances du procédé selon l'invention / art antérieur dans les "conditions de pervaporation "

Cet exemple permet d'évaluer le gain atteignable en intégrant les unités de séparations membranaire à la colonne de distillation propane/propylène dans l'objectif de traiter une même capacité de charge.

- Cas de base (art antérieur)

Le cas de base consiste en une séparation d'une charge propane/propylène réalisée au moyen d'une colonne à distiller comportant 170 plateaux et travaillant avec un taux de reflux de 13.

Temperature tête	49,1 °C
Temperature fond	65,8 °C
Pression tête	20,5 bars
Plateaux théoriques	168 + condenseur & rebouilleur
Alimentation	liquide au plateau 121
Soutirage tête	99,5 % mass. de propylène
Soutirage fond	5 % mass. de propylène
ΔP	0,01 bar/plateau

Tableau 1: Caractéristique de la colonne à distiller Propane/Propylène utilisée pour le cas de base

Le coût de fonctionnement principal de la colonne de distillation se trouve dans la chaleur à fournir au rebouilleur et au condenseur.

Le tableau 1 ci dessous donne la composition de la charge à traiter, les conditions opératoires, et les spécifications sur les produits fixées comme objectifs.

		CHARGE	PROPANE	PROPYLENE
Description des flux				
Phase		Liquide	Liquide	Liquide
Pression	bar	25,38	22	20,1
Température	°C	63,1	69	49
Débit massique	kg/h	16699,8	4651,3	12048,5
PROPENE	%masse	73	5	99,5
PROPANE	%masse	20	72	0,5
BUTANE	%masse	7	23	0,0

Tableau 2 : bilan matière du cas de base

Le tableau 3 donne les chaleurs échangées au rebouilleur et au condenseur de la colonne de distillation pour le cas de base.

Appareillage	Chaleur échangée [MW]
Condenseur	18,3
Rebouilleur (type BKT)	18,2

Tableau 3 : Chaleurs au condenseur et au rebouilleur de la colonne à distiller dans le cas de base

- Cas amont (selon l'invention)

La Figure 1 représente le schéma du procédé selon l'invention selon le cas amont dans lequel l'unité de séparation (SP1) est placée en amont de la colonne (CD).

La charge est initialement pompée et réchauffée par la pompe (P1) et l'échangeur (E1).

L'unité de séparation (SP1) fonctionne en conditions de pervaporation.

L'unité de séparation (SP1) à un module (Me1) est décrite à la Figure 4.

La charge est portée à 40 bar et 83°C (4°C en dessous du point de bulle).

La différence de pression à travers la membrane est un paramètre à définir selon deux possibilités :

- $\Delta P = 20$ bar, le perméat est à la même pression que le plateau d'injection, ce qui permet de réinjecter le perméat directement dans la colonne. Ce n'est pas le choix fait dans cet exemple.
- $\Delta P = 25$ bar (configuration choisie dans cet exemple), la différence de pression est maximisée pour obtenir plus d'efficacité de séparation. Le perméat se trouve alors à une pression inférieure à celle de la colonne, on place donc un condenseur sur le flux du perméat suivi d'une pompe avant de le réinjecter (ici $T_{\text{condensation}} = 33^\circ\text{C}$, utilisation d'un condenseur à eau).

Le perméat [2] est réintroduit entre les plateaux 1 et 85, précisément dans cet exemple au plateau 76.

Le rétentat [3] est réintroduit entre les plateaux 170 et 86, précisément dans cet exemple au plateau 133.

Les conditions de fonctionnement choisies pour l'exemple sont les suivantes :

P_{charge}	40 bar
T_{charge}	83,2°C
ΔP	25 bar
Unité de séparation	une unité de séparation en amont incluant un module membranaire (cf. Figure 4)
réinjection du perméat dans la colonne	après condensation à 33°C

Tableau 4 : Configuration utilisée pour le calcul de l'exemple "cas amont"

Le tableau 5 ci dessous donne le bilan matière autour de l'unité de séparation

Nom du flux		CHARGE	PERMEAT	RETENTAT
Description		[1]	[2]	[3]
Pressure	bar	39,5	15	39
Température	°C	83,2	67,2	67,2
Total Mass Rate	kg/h	19300,00	6101,48	13198,52
ETHANE	% poids	0,000	0,001	0,000
PROPENE		0,732	0,944	0,634
PROPANE		0,204	0,055	0,272
BUTANE		0,061	0,000	0,089
12BD		0,003	0,000	0,005

Tableau 5 : bilan matière sur la membrane placée en amont de la colonne à distiller

- Cas aval (selon l'invention)

La figure 2 représente un schéma du procédé selon l'invention selon le cas aval dans lequel l'unité de séparation (SP2) est placée en aval de la colonne (CD). Comme indiqué sur la figure 2, le perméat (2) peut être soit réinjecté dans la colonne par le flux (2bis), soit sortit du procédé dans le cas ou celui-ci par le flux (6) possède déjà la pureté spécifiée.

La charge à traiter est soutirée à un plateau tel que la composition de la charge est supérieure à la composition en entrée de procédé, puis la charge est pompée et réchauffée au moyen de la pompe (P1) et de l'échangeur (E1).

On effectue le soutirage de liquide (1') à partir de la colonne au plateau 70.

Le liquide soutiré (1') est injecté dans l'unité de séparation membranaire (SP2) sous pression et température proche du point critique.

En sortie de l'unité de séparation membranaire aval (SP2), on réinjecte le perméat (2) dans la colonne (flux 2bis), au niveau du plateau 28, et on réintroduit le rétentat (3) au niveau du plateau 83.

Les configurations possible pour l'unité de séparation (SP2) à un module sont décrites à la Figure 4 et 4 bis.

Les conditions de fonctionnement choisies pour l'exemple sont les suivantes:

P_{charge}	40 bar
T_{charge}	79,4°C
ΔP	25 bar
Unité de séparation	unité de séparation incluant un module membranaire
réinjection du perméat dans la colonne	après condensation à 35°C (condenseur à eau)

Tableau 6 : Configuration utilisée pour le calcul de l'exemple "cas aval"

Le tableau 7 ci dessous donne le bilan matière autour de l'unité de séparation

Nom du flux		CHARGE	PERMEAT	RETENTAT
Description		[1]	[2]	[3]
Pression	bar	39,5	15	39
Température	°C	79,4	52,4	52,4
Débits	kg/h	13000,0	4694,5	8305,5
ETHANE	% masse	0,00	0,00	0,00
PROPENE		0,89	0,99	0,84
PROPANE		0,11	0,01	0,16
BUTANE		0,00	0,00	0,00

Tableau 7 : bilan matière sur la membrane placée en aval de la colonne à distiller

- Cas amont + aval (selon l'invention)

La figure 3 représente un schéma du procédé selon l'invention dans le cas "amont + aval" qui fait appel à 2 unités membranaires, SP1 placé en amont de la colonne à distiller (CD), et SP2 placé en aval de ladite colonne.

L'unité de séparation membranaires (SP1) en aval, fonctionne aux mêmes conditions que dans le cas "aval".

L'unité de séparation membranaire (SP2) en amont, fonctionne aux mêmes conditions que dans le cas "amont".

Les conditions de fonctionnement sont données dans le tableau 8 ci dessous:

	Unité en Amont (SP1)	Unité en Aval (SP2)
P_{charge}	40 bar	40 bar
T_{charge}	83,2°C	79,4°C
ΔP	25 bar	25 bar
Unité de séparation	une unité de séparation en amont incluant un module membranaire (cf. Figure 4)	une unité de séparation en aval incluant deux modules membranaire (cf. Figure 5)
réinjection du perméat dans la colonne	après condensation à 35°C (condenseur à eau)	après condensation à 35°C (condenseur à eau)

Tableau 8 : Configuration utilisée pour le calcul de l'exemple cas "amont + aval"

Les trois cas "amont"/"aval"/"amont+aval" ont été comparés par simulation au moyen du logiciel commercial PROII pour un même débit de charge à séparer. Les procédés selon l'invention ("amont"/ "aval"/ "amont +aval") permettent une réduction de la chaleur échangée au rebouilleur de la colonne allant jusqu'à 20% pour le cas "amont+aval".

Le tableau 9 ci dessous présente les résultats de cette comparaison.

	Cas de Référence	Cas "amont"	Cas "aval"	Cas "amont+aval"
Débit de charge (kg/h)	16 700			
Q rebouilleur (MW)	18,2	16,3	16,3	14,5
% réduction /cas de base	-	10,4%	10,4%	20,3%

Tableau 9 : Évaluation du Gain d'énergie pour les 3 schémas proposés

Exemple N°2 illustrant l'augmentation de la capacité de la colonne à distiller dans les "conditions de pervaporation "

Le procédé selon l'invention permet d'augmenter la capacité de traitement de la colonne de distillation en place.

Des simulations effectuées sur le logiciel commercial (PROII) ont permis de définir les nouvelles limites d'engorgements de la colonne à distiller dans le procédé selon l'invention, et donc d'accéder à la capacité maximale de traitement du procédé selon l'invention.

Les calculs ont montré une capacité de traitement jusqu'à 37% supérieure au cas de référence pour le cas "amont+aval".

Le procédé selon l'invention dans le cas "amont +aval" présente un intérêt particulièrement important dans le cadre d'un dégoulottage du gaz plant.

La réduction sur le coût de fabrication pour cette configuration est évaluée jusqu'à 17% par rapport au cas de référence, comme le montre le tableau 10 ci dessous.

	Cas de référence	Cas amont (*)	Cas amont+aval (*)
débit charge (kg/h)	16700	19300	22900
capacité additionnelle au niveau de la colonne		16%	37%
Coût de fabrication / tonne de propylène PG (€/tonne)*	34,3	30,8	28,2
Gain coût de fabrication / référence		10%	17,6%

Tableau 10 : Évaluation du coût de séparation du propylène pour le cas "amont" et le cas "amont+aval".

*calculé avec les coûts des utilités en Europe en 2006

Exemple N°3 : Comparaison des conditions de pervaporation et des conditions supercritiques (selon l'invention)

Une comparaison a été effectuée entre les conditions en pervaporation et les conditions supercritiques pour le cas amont selon l'invention (selon la figure 1) mettant en oeuvre une unité de séparation en amont, elle-même constituée de 2 modules membranaires en série.

Le cas amont fonctionnant en conditions de pervaporation correspond aux figures 5 et 5 bis, et le cas amont fonctionnant en conditions supercritiques correspond aux figures 6 et 6 bis.

Le fonctionnement en conditions supercritique permet d'éviter la vaporisation à travers la membrane, rendant ainsi inutile le réchauffeur intermédiaire (noté E2 sur la figure 5).

Concernant le cas supercritique, nous avons ici calculé les deux options pour la réinjection du perméat :

- perméat condensé, pompée et réinjecté sous forme liquide dans la colonne (Cas amont supercritique-1 selon la figure 6)
- perméat injecté directement dans la colonne (Cas amont supercritique-2 selon la figure 6 bis).

	Cas amont supercritique-1	Cas amont supercritique-2	Cas amont pervaporation
P _{charge}	50 bar	50 bar	40 bar
T _{charge}	95°C	95°C	83°C
ΔP module membranaire	25 bar (Perméat 20 bar)	30 bar (Perméat 15 bar)	25 bar
Unité de séparation	une unité de séparation en amont incluant deux modules membranaires (cf. Figure 6)	une unité de séparation en amont incluant deux modules membranaires (cf. Figure 6 bis)	une unité de séparation en amont incluant deux modules membranaires (cf. Figure 5)
réinjection du perméat dans la colonne	condensation à 50°C (aéroréfrigérant)	réinjection directe dans la colonne (pas de condensation)	condensation à 30°C (condensateur à eau)

Tableau 11 : Configurations utilisées pour les exemples de comparaison des conditions industrielles et des conditions supercritiques

Le flux de charge (1) est porté à une pression supérieure au point critique ($P > 50$ bar), ce qui permet de disposer du perméat à une pression d'environ 25 bar (en gardant la même différence de pression (ΔP) au passage de la membrane). De ce fait, le perméat se trouve à plus haute pression et peut être

condensé avec un condenseur à air, noté (C2) sur la figure 6, nécessitant moins d'utilités qu'un condenseur à eau tel que celui du cas de fonctionnement en conditions de pervaporation

Pour déterminer l'avantage du régime supercritique, un bilan en utilités a été effectué pour le fonctionnement en conditions de pervaporation et le fonctionnement en conditions supercritiques.

Le tableau 12 ci dessous rassemble les résultats.

	Cas de référence	Régime de pervaporation	Régime Supercritique-1	Régime Supercritique-2
coût de fabrication du produit (euros/tonnes)	34,3	31,3	30	30,2
<u>réduction sur les coûts de fabrication/cas de référence</u>		<u>8,7 %</u>	<u>12,5 %</u>	<u>12,0 %</u>

Tableau 12 : Comparaison des régimes pervaporation et supercritique, et impact sur le coût de séparation du propylène

L'utilisation des conditions supercritiques dans un schéma "amont" avec une unité de séparation mettant en oeuvre deux modules membranaires permet une réduction sur les coûts de fabrication d'environ 12% par rapport au cas de référence.

REVENDICATIONS

1-Procédé de séparation du propane et du propylène mettant en oeuvre une colonne à distiller et au moins une unité de séparation constituée de plusieurs modules membranaires fonctionnant en série, la ou lesdites unités de séparation étant placées soit en amont, soit en aval, soit en amont et en aval de la colonne à distiller, le ou lesdits modules membranaires fonctionnant avec des membranes polymères de perméabilité en propylène supérieure à 0,1 barrer et de sélectivité propane/propylène supérieure à 5, le ou lesdits modules membranaires fonctionnant aux conditions de pervaporation suivantes prises en entrée de chaque module membranaire : pression de charge comprise entre 20 et 47 bar et température de charge entre 20°C et 92°C, la ou les dites unités de séparation fonctionnant avec une différence de pression telle que le perméat soit à une pression d'au minimum 10 bar.

2-Procédé de séparation du propane et du propylène selon la revendication 1 dans lequel le perméat est réinjecté directement dans la colonne en phase vapeur.

3-Procédé de séparation du propane et du propylène selon la revendication 1 dans lequel le perméat est directement valorisé en tant que propylène haute pureté.

4-Procédé de séparation du propane et du propylène mettant en oeuvre une colonne à distiller et au moins une unité de séparation constituées de plusieurs modules membranaires fonctionnant en série, la ou lesdites unités de séparation étant placées soit en amont, soit en aval, soit en amont et en aval de la colonne à distiller, le ou lesdits modules membranaires fonctionnant avec des membranes polymères de perméabilité en propylène supérieure à 0,1 barrer et de sélectivité propane/propylène supérieure à 5, le ou lesdits modules fonctionnant aux conditions supercritiques suivantes prises en entrée de chaque module membranaire : pression de charge comprise entre 47 et 100 bar et température de charge entre 92°C et 200°C, la ou les dites unités de séparation fonctionnant avec une différence de pression telle que le perméat soit à une pression d'au minimum 10 bar.

5-Procédé de séparation du propane et du propylène selon la revendication 4, dans lequel le perméat est réinjecté directement dans la colonne en phase vapeur.

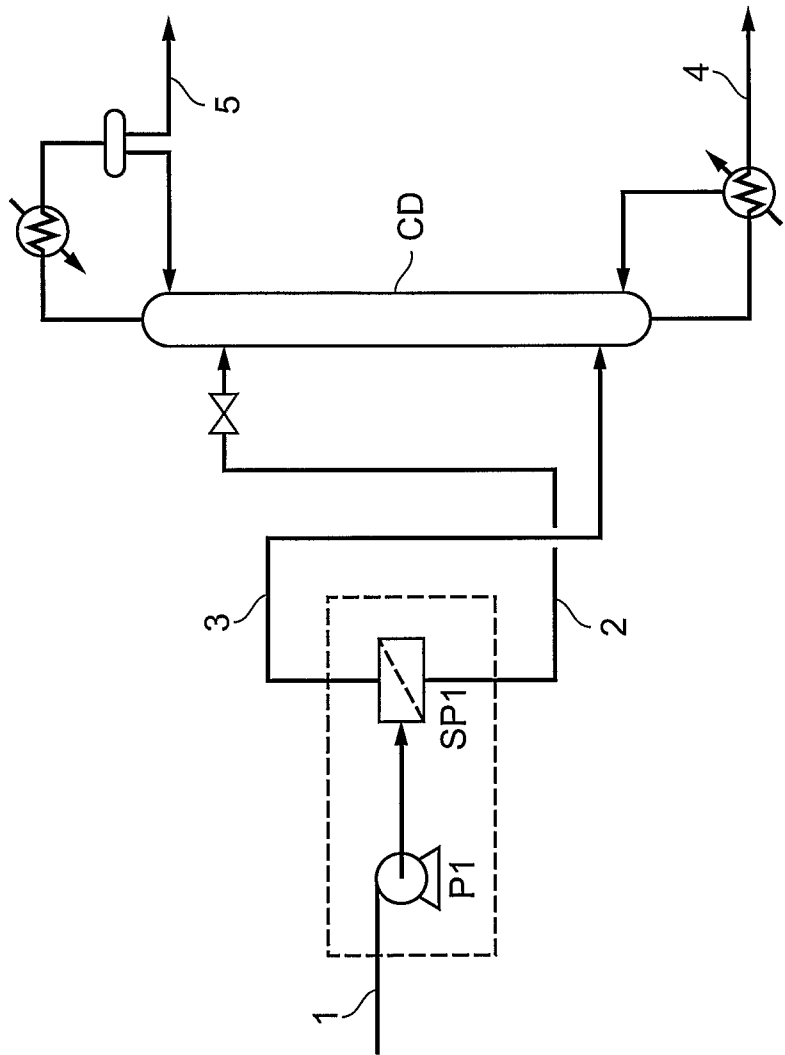
6-Procédé de séparation du propane et du propylène selon la revendication 4, dans lequel le perméat est condensé, repompé puis réintroduit en phase liquide dans la colonne.

7-Procédé de séparation du propane et du propylène selon la revendication 4, dans lequel le perméat est valorisé en tant que propylène haute pureté utilisable dans les procédés de polymérisation.

8-Procédé de séparation du propane et du propylène selon la revendication 1, dans lequel la pression du perméat est égale ou supérieure à la pression de la colonne.

9-Procédé de séparation du propane et du propylène selon la revendication 4, dans lequel la pression du perméat est égale ou supérieure à la pression de la colonne.

Figure 1



2 / 5

Figure 2

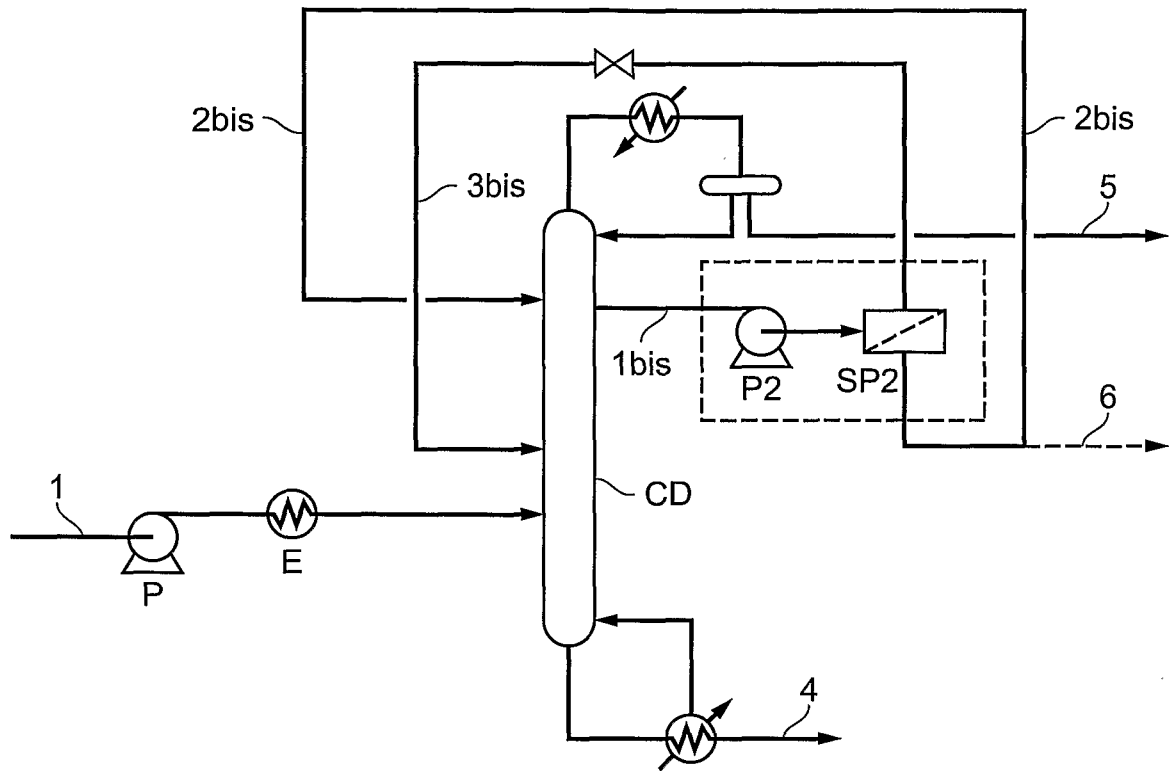


Figure 3

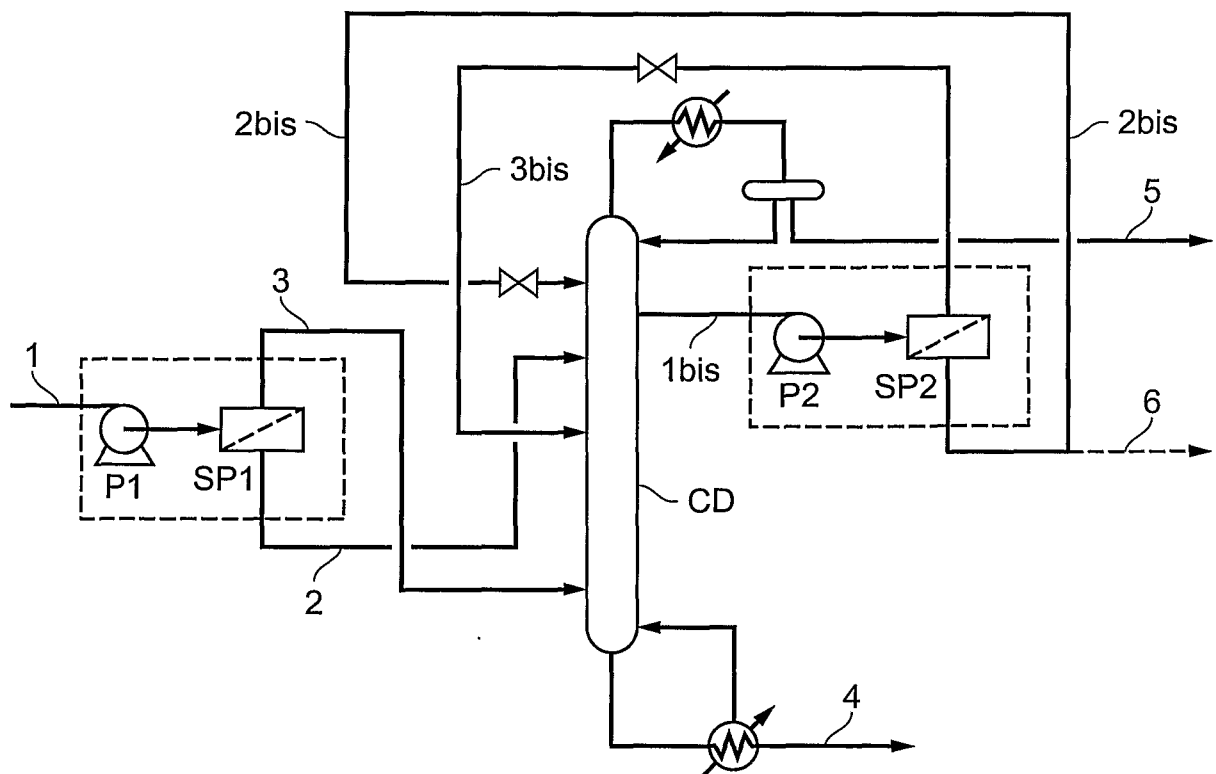


Figure 4

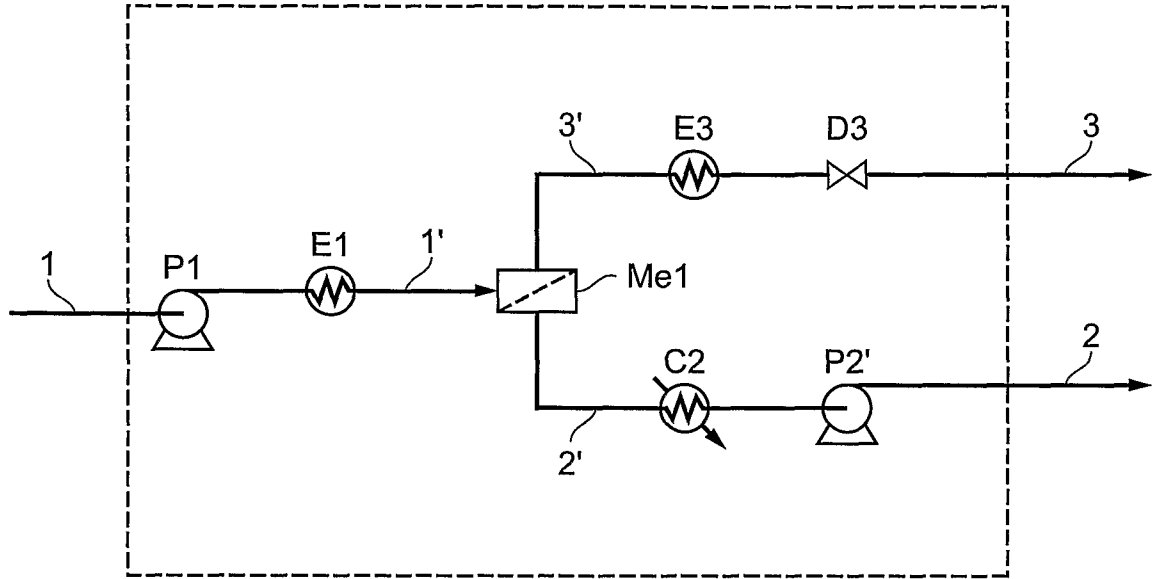


Figure 4 bis

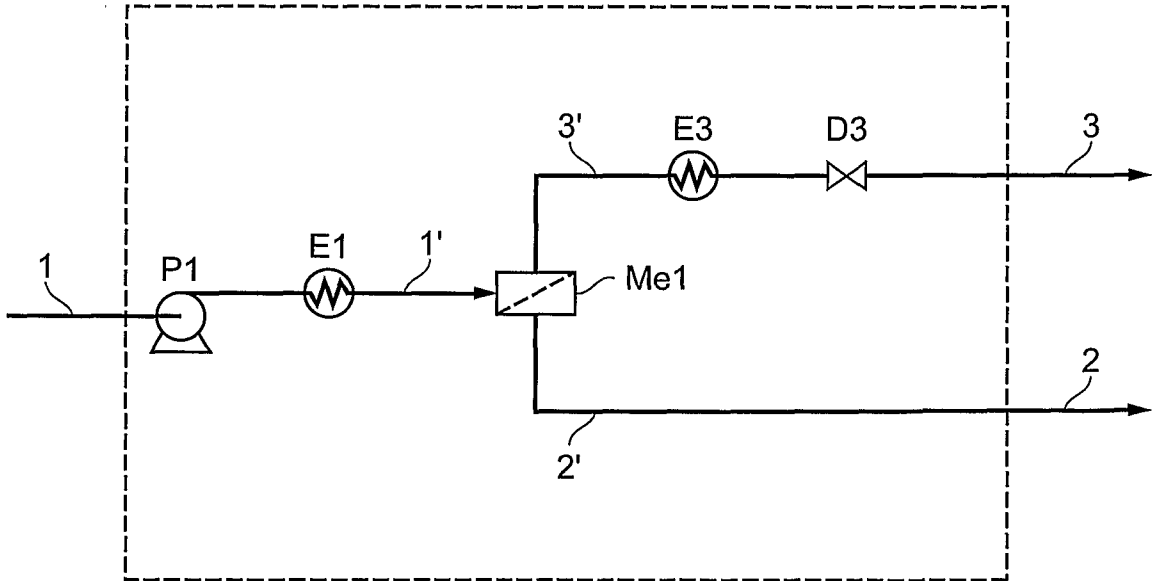


Figure 5

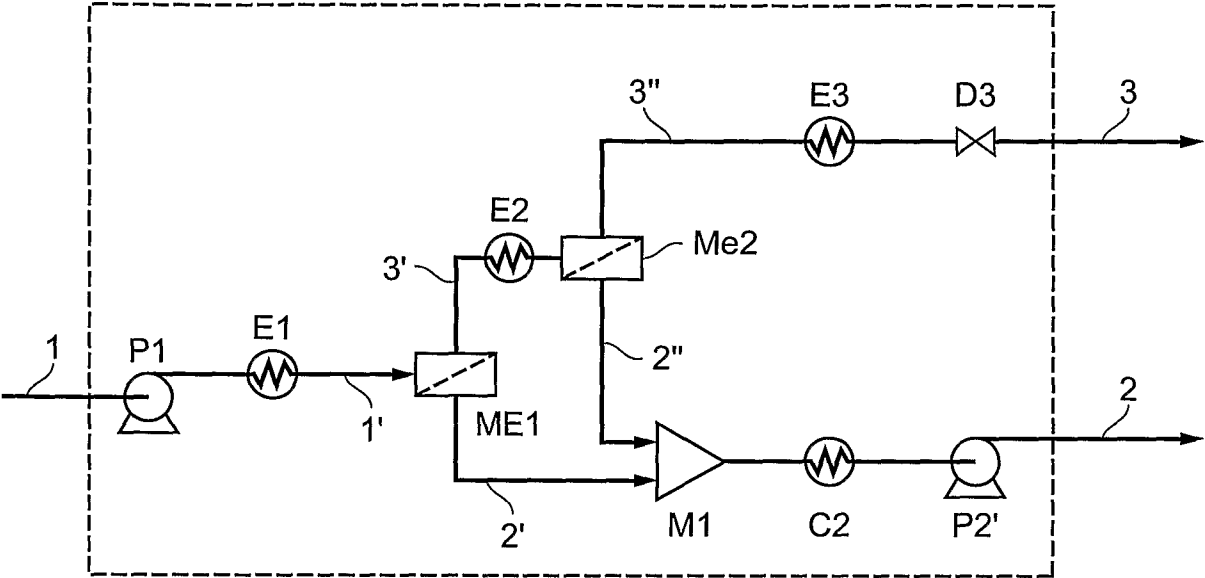


Figure 5 bis

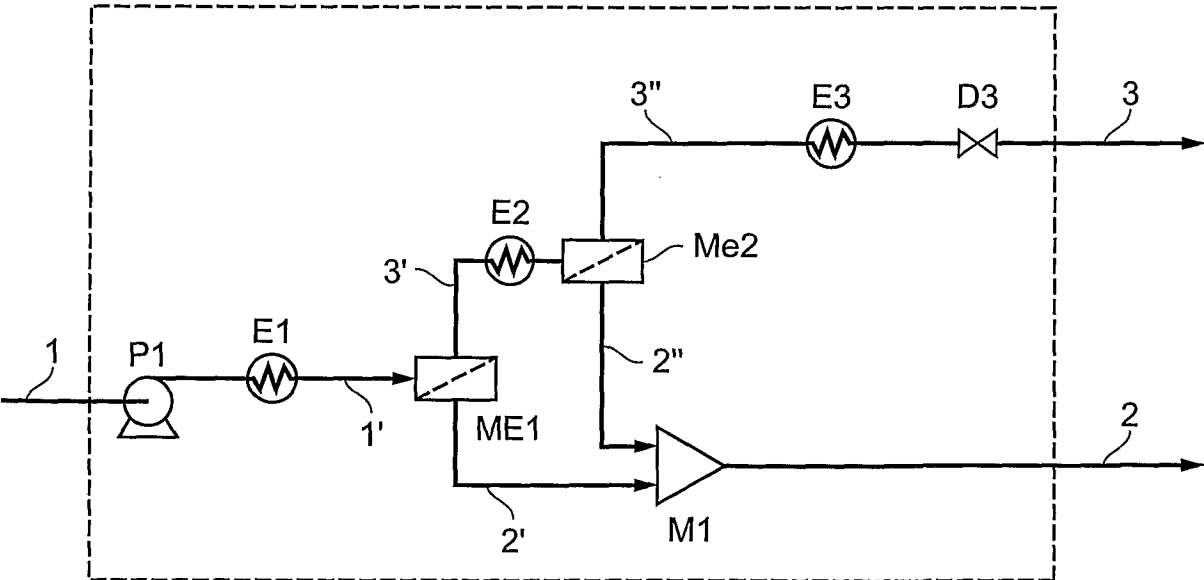


Figure 6

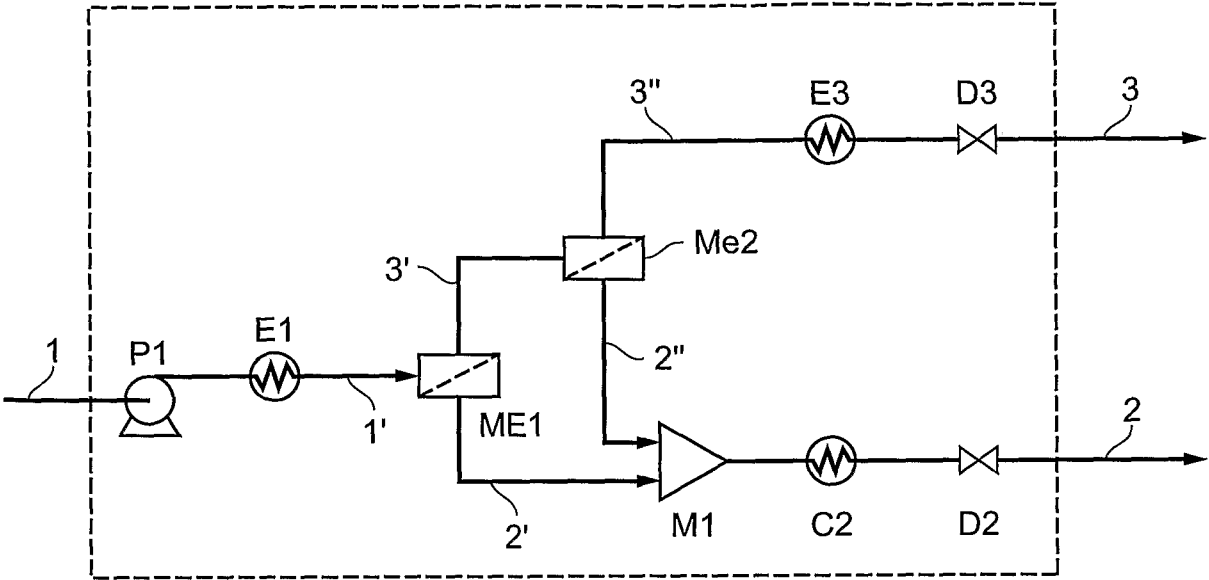
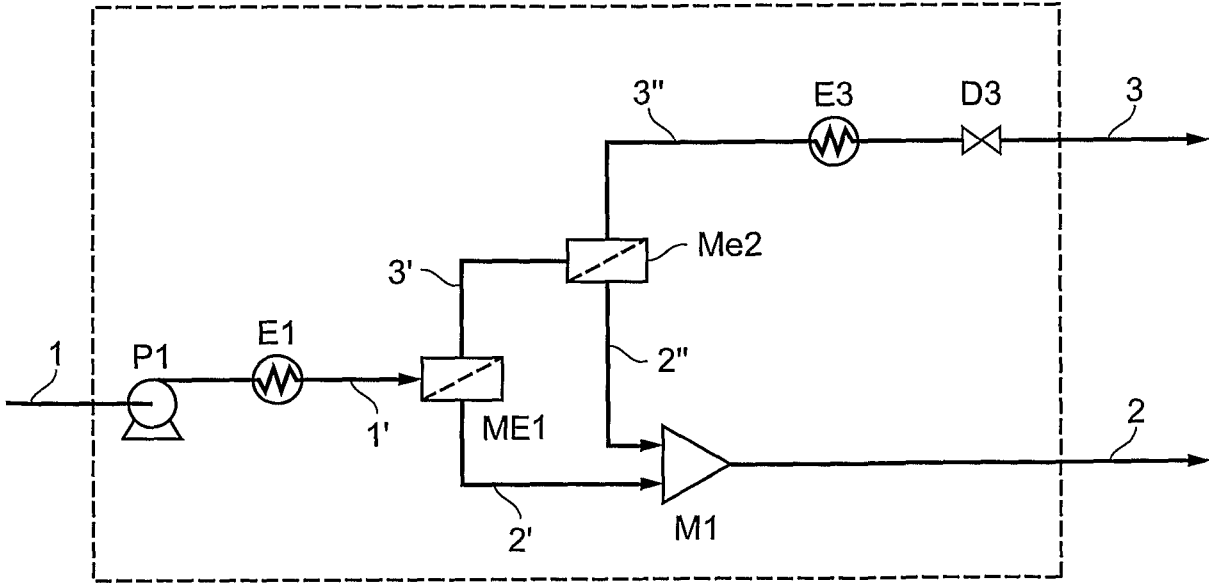


Figure 6 bis



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2008/001746

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C07C7/144 C07C11/06

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)
 C07C

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2004/000513 A1 (COLLING CRAIG W [US] ET AL) 1 January 2004 (2004-01-01) page 4, paragraph 36 page 6, paragraph 53	1-9
P, X	WO 2008/084415 A (AIR LIQUIDE [FR]; SANDERS EDGAR S [US]; NOEL FREDERIC P C M [FR]) 17 July 2008 (2008-07-17) example 1 claim 5	1-9
A	US 2003/233934 A1 (WIJMANS JOHANNES G [US] ET AL) 25 December 2003 (2003-12-25) claims	1-9
	----- -/--	

☒ 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 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

31 juillet 2009

Date of mailing of the international search report

11/08/2009

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

O'Sullivan, Paul

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2008/001746

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 2004/182786 A1 (COLLING CRAIG W [US] ET AL COLLING CRAIG W [US] ET AL) 23 September 2004 (2004-09-23) claims	1-9
A	US 2004/173529 A1 (DA COSTA ANDRE R [US] ET AL) 9 September 2004 (2004-09-09) cited in the application claims	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2008/001746

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2004000513 A1	01-01-2004	ZA 200410341 A	22-02-2006
WO 2008084415 A	17-07-2008	US 2008167512 A1	10-07-2008
US 2003233934 A1	25-12-2003	NONE	
US 2004182786 A1	23-09-2004	AU 2004224457 A1	07-10-2004
		EP 1608446 A1	28-12-2005
		RU 2341315 C2	20-12-2008
		WO 2004085022 A1	07-10-2004
		ZA 200507997 A	25-04-2007
US 2004173529 A1	09-09-2004	US 2006000777 A1	05-01-2006

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2008/001746

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C07C7/144 C07C11/06

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)
C07C

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

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
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	US 2004/000513 A1 (COLLING CRAIG W [US] ET AL) 1 janvier 2004 (2004-01-01) page 4, alinéa 36 page 6, alinéa 53	1-9
P,X	WO 2008/084415 A (AIR LIQUIDE [FR]; SANDERS EDGAR S [US]; NOEL FREDERIC P C M [FR]) 17 juillet 2008 (2008-07-17) exemple 1 revendication 5	1-9
A	US 2003/233934 A1 (WIJMANS JOHANNES G [US] ET AL) 25 décembre 2003 (2003-12-25) revendications	1-9

-/--

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

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

31 juillet 2009

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

11/08/2009

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

Fonctionnaire autorisé

O'Sullivan, Paul

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2008/001746

C(suivè). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2004/182786 A1 (COLLING CRAIG W [US] ET AL COLLING CRAIG W [US] ET AL) 23 septembre 2004 (2004-09-23) revendications -----	1-9
A	US 2004/173529 A1 (DA COSTA ANDRE R [US] ET AL) 9 septembre 2004 (2004-09-09) cité dans la demande revendications -----	1-9

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2008/001746

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2004000513 A1	01-01-2004	ZA 200410341 A	22-02-2006
WO 2008084415 A	17-07-2008	US 2008167512 A1	10-07-2008
US 2003233934 A1	25-12-2003	AUCUN	
US 2004182786 A1	23-09-2004	AU 2004224457 A1	07-10-2004
		EP 1608446 A1	28-12-2005
		RU 2341315 C2	20-12-2008
		WO 2004085022 A1	07-10-2004
		ZA 200507997 A	25-04-2007
US 2004173529 A1	09-09-2004	US 2006000777 A1	05-01-2006