

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

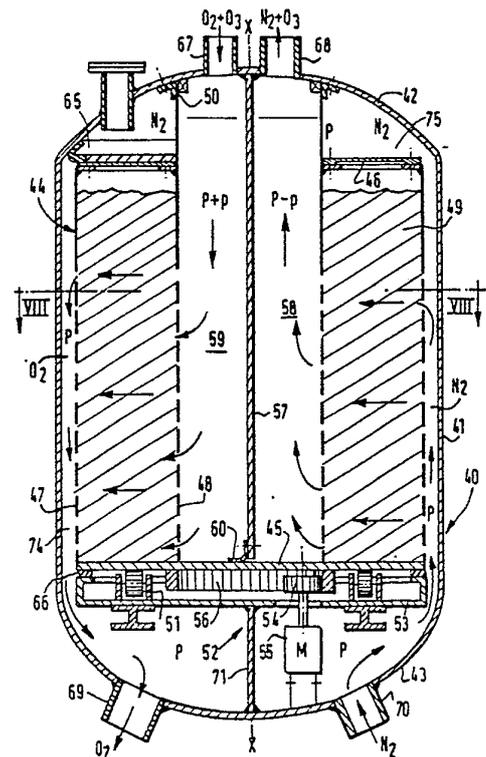
<p>(51) Classification internationale des brevets⁴ : C01B 13/10, B01D 53/04</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Numéro de publication internationale: WO 86/ 06056</p> <p>(43) Date de publication internationale: 23 octobre 1986 (23.10.86)</p>
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR86/00126</p> <p>(22) Date de dépôt international: 15 avril 1986 (15.04.86)</p> <p>(31) Numéro de la demande prioritaire: 85/05699</p> <p>(32) Date de priorité: 16 avril 1985 (16.04.85)</p> <p>(33) Pays de priorité: FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME POUR L'ÉTUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDES GEORGES CLAUDE [FR/FR]; 75, quai d'Orsay, F-75321 Paris Cédex 07 (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et</p> <p>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement) : GRENIER, Maurice [FR/FR]; 3, rue Camille Tahan, F-75018 Paris (FR). PETIT, Pierre [FR/FR]; Résidence Voltaire, 16, rue du Général de Gaulle, F-92290 Chatenay-Malabry (FR).</p>	<p>(74) Représentant commun: L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME POUR L'ÉTUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDES GEORGES CLAUDE; Service Brevets, 75, quai d'Orsay, F-75321 Paris Cédex 07 (FR).</p> <p>(81) Etats désignés: AT (brevet européen), BE (brevet européen), BR, CF (brevet OAPI), CG (brevet OAPI), CH (brevet européen), CM (brevet OAPI), DE (brevet européen), DK, FI, FR (brevet européen), GA (brevet OAPI), GB (brevet européen), IT (brevet européen), JP, KR, LU (brevet européen), ML (brevet OAPI), MR (brevet OAPI), NL (brevet européen), NO, SE (brevet européen), SN (brevet OAPI), SU, TD (brevet OAPI), TG (brevet OAPI), US.</p> <p>Publiée Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</p>	

(54) Title: METHOD AND APPARATUS FOR THE PRODUCTION OF OZONE

(54) Titre: PROCÉDE ET APPAREIL DE PRODUCTION D'OZONE

(57) Abstract

Method for the production of ozone in one or a plurality of loops comprising a compressor, an ozoner and a heat exchanger to cool the oxygen-ozone mixture, each loop being associated to three bottles filled with silica gel. Each bottle successively functions in co-current adsorption in counter-current desorption by means of a substitution gas, and in scavenging by-passing part of the flow circulating in the loop. Apparatus for implementing the method, comprising: an annular bed (49) of adsorbing material divided into sectors (72); partition walls (53, 57, 63-66, 71) dividing the volume comprised between said annular bed (49) and the envelope (40) into four spaces (59, 74, 75, 58). These partition walls make the orifice (67) communicate with a first assembly (72₁) of said sectors (72), the orifice (69) with a second assembly (72₁, 72₃, 72₄) of the sectors (72) (72₁), the orifice (70) with a fourth assembly of sectors (72₂) and the orifice (68) with the fourth and third assemblies of sectors (72₂, 72₃, 73₄); and means (51; 55) to effect a relative rotation between the annular bed (49) and said partition walls in a direction such that each sector (72) is successively and cyclically part of said first, fourth and third assemblies.



(57) Abrégé Procédé de production d'ozone dans une ou plusieurs boucles comportant un compresseur, un ozoneur et un échangeur de chaleur pour refroidir le mélange oxygène-ozone, chacune associée à trois bouteilles emplies de gel de silice. Chaque bouteille fonctionne successivement en adsorption à co-courant, en désorption à contre-courant au moyen d'un gaz de substitution, et en balayage par dérivation d'une partie du débit circulant dans la boucle. Appareil pour la mise en œuvre du procédé comprenant: un lit annulaire (49) de matière adsorbante divisé en secteurs (72); des cloisons (53, 57, 63 à 66, 71) divisant le volume compris entre ce lit annulaire (49) et l'enveloppe (40) en quatre espaces (59, 74, 75, 58). Ces cloisons font communiquer l'orifice (67) avec un premier ensemble (72₁) desdits secteurs (72), l'orifice (69) avec un second ensemble (72₁, 72₃, 72₄) de secteurs (72, 72₁), l'orifice (70) avec un quatrième ensemble de secteurs (72₂) et l'orifice (68) avec desdits quatrième et troisième ensembles de secteurs (72₂, 72₃, 72₄); et des moyens (51; 55) pour effectuer une rotation relative entre le lit annulaire (49) et lesdites cloisons dans un sens tel que chaque secteur (72) fasse successivement et cycliquement partie desdits premier, quatrième et troisième ensembles.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT Autriche	GA Gabon	MR Mauritanie
AU Australie	GB Royaume-Uni	MW Malawi
BB Barbade	HU Hongrie	NL Pays-Bas
BE Belgique	IT Italie	NO Norvège
BG Bulgarie	JP Japon	RO Roumanie
BR Brésil	KP République populaire démocratique de Corée	SD Soudan
CF République Centrafricaine	KR République de Corée	SE Suède
CG Congo	LI Liechtenstein	SN Sénégal
CH Suisse	LK Sri Lanka	SU Union soviétique
CM Cameroun	LU Luxembourg	TD Tchad
DE Allemagne, République fédérale d'	MC Monaco	TG Togo
DK Danemark	MG Madagascar	US Etats-Unis d'Amérique
FI Finlande	ML Mali	
FR France		

PROCEDE ET APPAREIL DE PRODUCTION D'OZONE

La présente invention est relative à un procédé de production d'ozone, du type dans lequel de l'oxygène en circulation dans une boucle d'ozonisation est partiellement ozonisé dans un ozoneur, puis l'ozone est piégé par adsorption et désorbé par un gaz de substitution.

5 L'invention a pour but de fournir des perfectionnements aux procédés connus de ce type permettant de réduire l'investissement, notamment pour la production de quantités importantes d'ozone, par exemple de l'ordre de 1800 kg/h d'ozone.

10 A cet effet, l'invention a pour objet un procédé du type précité, caractérisé en ce que : on envoie le mélange oxygène-ozone dans une première masse d'adsorbant, dans un sens dit co-courant, où l'ozone est adsorbé ; on envoie simultanément dans une seconde masse d'adsorbant, à contre-courant, un flux de gaz de substitution servant à la désorption de cette seconde masse ; on effectue simultanément un balayage d'une
15 troisième masse d'adsorbant en faisant traverser cette troisième masse d'adsorbant par un flux de gaz de balayage prélevé dans la boucle, chaque masse d'adsorbant étant successivement traversée par le mélange oxygène-ozone, le gaz de substitution et le gaz de balayage ; et l'on adjoint au flux de gaz de substitution le flux de gaz de balayage ayant
20 traversé la troisième masse d'adsorbant.

L'invention a également pour objet un appareil destiné à la mise en oeuvre d'un tel procédé. Dans une première variante, cet appareil est caractérisé en ce qu'il comprend :

- 25 - une enveloppe contenant un lit annulaire de matière adsorbante divisé en un certain nombre de secteurs ;
- des cloisons divisant le volume compris entre ce lit annulaire et l'enveloppe en quatre espaces communiquant respectivement avec un premier orifice d'entrée de mélange oxygène-ozone , un second orifice de sortie d'oxygène, un troisième orifice d'entrée de gaz de substitution et un
30 quatrième orifice de sortie d'un gaz de production constitué essentiellement du gaz de substitution et d'ozone, ces cloisons faisant communiquer ledit premier orifice avec le côté amont, vis-à-vis de l'adsorption, d'un premier ensemble desdits secteurs, ledit second orifice avec le côté aval, vis-à-vis de l'adsorption, d'un second ensemble de secteurs constitué dudit premier ensemble de secteurs et d'un
35 troisième ensemble de secteurs adjacent audit premier ensemble , ledit

troisième orifice avec le côté amont, vis-à-vis de la désorption à contre-courant, d'un quatrième ensemble de secteurs constitué par les secteurs restants, et ledit quatrième orifice avec le côté aval, vis-à-vis de la désorption, desdits quatrième et troisième ensembles de secteurs ; et

5 - des moyens pour effectuer une rotation relative entre le lit annulaire et lesdites cloisons dans un sens tel que chaque secteur fasse successivement et cycliquement partie desdits premier, quatrième et troisième ensembles.

10 Dans une autre variante, l'appareil est caractérisé en ce qu'il comprend :

- une enveloppe contenant un lit annulaire de matière adsorbante divisé en un certain nombre de secteurs ;

15 - des cloisons divisant le volume compris entre ce lit annulaire et l'enveloppe en quatre espaces communiquant respectivement avec un premier orifice d'entrée de mélange oxygène-ozone , un second orifice de sortie d'oxygène, un troisième orifice d'entrée de gaz de substitution et un quatrième orifice de sortie de gaz de production constitué essentiellement du gaz de substitution et d'ozone, ces cloisons
20 faisant communiquer ledit second orifice avec le côté aval, vis-à-vis de l'adsorption, d'un premier ensemble de secteurs, ledit premier orifice avec le côté amont, vis-à-vis de l'adsorption, d'un second ensemble de secteurs constitué dudit premier ensemble et d'un troisième ensemble de secteurs adjacents à ce premier ensemble, ledit quatrième orifice avec le
25 côté aval, vis-à-vis de la désorption à contre-courant, d'un quatrième ensemble de secteurs constitué des secteurs restants, et ledit troisième orifice avec le côté amont, vis-à-vis de la désorption, desdits troisième et quatrième ensembles de secteurs ; et

30 - des moyens pour effectuer une rotation relative entre le lit annulaire et lesdites cloisons dans un sens tel que chaque secteur fasse successivement et cycliquement partie desdits premier, quatrième et troisième ensembles.

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

35 - la figure 1 est un schéma de principe d'une installation de production d'ozone conforme à l'invention ;

- la figure 2 est un diagramme illustrant le fonctionnement de cette installation ; la figure 3 est un schéma de principe d'une autre installation de production d'ozone conforme à l'invention ;
- la figure 4 est un diagramme illustrant le fonctionnement de l'installation de la figure 3 ;
- les figures 5A et 5B représentent ensemble schématiquement une installation complète correspondant au schéma de la figure 3 ;
- les figures 6 et 7 reprennent plus en détail le schéma de la figure 1, suivant deux variantes.
- la figure 8 représente en coupe transversale de dessus un appareil destiné à la mise en oeuvre d'un procédé conforme à l'invention, la coupe étant prise suivant la ligne VIII-VIII de la figure 10 ;
- la figure 9 est une vue analogue d'une variante ;
- les figures 10 et 11 représentent l'appareil de la figure 8 ou de la figure 9 en coupe longitudinale, respectivement suivant les lignes X-X et XI-XI de ces figures ; - la figure 12 montre l'utilisation d'un appareil tel que représenté aux figures 8 à 11 dans une installation conforme à la figure 6 ;
- la figure 13 est une vue en coupe longitudinale d'un autre appareil destiné à la mise en oeuvre d'un procédé conforme à l'invention ;
- les figures 14 à 17 sont des vues prises en coupe respectivement suivant les lignes XIV-XIV à XVII-XVII de la figure 13 ;
- et la figure 18 est une vue analogue à la figure 13 d'une variante.

La figure 1 représente le principe d'une installation de production d'ozone à partir d'oxygène à une seule boucle d'ozonisation 1. Cette installation comprend essentiellement un compresseur "Roots" 2, un ozoneur 3 de tout type approprié et trois bouteilles d'adsorption 4, 5, 6 emplies de gel de silice.

A chaque instant, de l'oxygène circule dans la boucle 1 de la façon suivante : l'oxygène, comprimé de 1,3 bar (1 bar = une pression absolue de 10^5 Pa) à 1,5 bar par le compresseur 2, est partiellement ozonisé par l'ozoneur 3, d'où sort un mélange oxygène-ozone à environ 3 % en volume d'ozone ; ce mélange pénètre par le bas dans une des trois bouteilles, par exemple dans la bouteille 4, où l'ozone est piégé par adsorption, la circulation s'effectuant dans un sens dit co-courant ; et l'oxygène sortant du haut de la bouteille 4 retourne au compresseur.

Par ailleurs, un gaz porteur ou de substitution, qui peut être de l'azote impur (mélangé à de l'oxygène) ou de l'air sec et qui sera dénommé dans la suite "azote" par commodité, pénètre par une conduite 9 à contre-courant dans une autre bouteille, par exemple la bouteille 6, pour effectuer la désorption de l'ozone, et un mélange de ce gaz et d'ozone ressort de la bouteille 6 par une conduite 10 en constituant le courant de production.

Pendant ce temps, la troisième bouteille (bouteille 5) est purgée par balayage à co-courant en dérivant une partie du mélange oxygène-ozone, juste avant son entrée dans la bouteille 4 ; l'ozone est piégé dans la bouteille 6, et c'est un mélange d'azote et d'oxygène qui sort de cette bouteille ; ce mélange est adjoint, via une conduite 10₅, au courant principal d'azote de la conduite 9. La perte de gaz de la boucle 1 due à la production d'ozone et à ce balayage est compensée par un appoint d'oxygène en 11, entre la sortie de la bouteille 4 et l'entrée de l'ozoneur 3. On remarque que le flux de gaz de balayage effectuée en même temps le début de la phase d'adsorption de la bouteille 5.

Pour améliorer l'adsorption de l'ozone sans atteindre cependant le risque de voir apparaître ce corps à l'état liquide, très instable, on introduit le mélange oxygène-ozone dans la bouteille 4 à une température de - 90°C, et l'oxygène sortant de cette bouteille à environ - 80°C est mis en relation d'échange thermique avec le mélange sortant de l'ozoneur dans un échangeur de chaleur 8. L'installation nécessite un appoint de froid, qui peut être apporté de plusieurs manières différentes, comme on le décrira plus loin.

L'installation comporte des moyens (non représentés) de commutation entre les trois bouteilles 4 à 6, et fonctionne suivant le cycle illustré à la figure 2 : chaque bouteille fonctionne successivement en adsorption à co-courant (bouteille 4 de la figure 1), en désorption à contre-courant (bouteille 6 de la figure 1) et en balayage à co-courant (bouteille 5 de la figure 1), et ces trois phases ont la même durée, par exemple de 4 minutes.

A titre d'exemple d'ordre de grandeur, avec à peu près les mêmes conditions de pression et de température dans les trois bouteilles 4 à 6, si un débit de 1000 Nm³/h (mètres cubes normaux par heure) d'oxygène est traité par l'ozoneur, la sortie azote + ozone de production a un débit du même ordre, le débit de balayage dans la bouteille 5,

recyclé vers la bouteille 6, est de l'ordre de 45 Nm³/h, et l'appoint en oxygène en 7 est de l'ordre de 90 Nm³/h.

En variante, comme illustré en trait mixte à la figure 1, le balayage de la bouteille 5 peut s'effectuer au moyen de l'oxygène sortant de la bouteille 4 ; cet oxygène circule à contre-courant et est adjoint, à sa sortie de la bouteille 5, au flux d'azote chargé d'ozone sortant de la bouteille 6 en phase de désorption. On remarque que dans ce cas, l'oxygène de balayage est aussi utilisé pour compléter la désorption de la bouteille 5.

L'installation schématisée à la figure 3 est de type modulaire, c'est-à-dire qu'elle comporte plusieurs boucles d'ozonisation indépendantes 1A à 1D. Ceci présente des avantages importants du point de vue de la fiabilité (disposition des boucles dans des locaux individuels facilitant l'entretien boucle par boucle) et l'adaptation à des besoins variables en ozone. De plus, grâce à un couplage de toutes les boucles pour la désorption et le balayage, on réduit le nombre de bouteilles d'adsorbant de trois à deux pour chaque boucle, de la manière suivante.

Chaque boucle 1A à 1D comprend comme précédemment, respectivement, un compresseur "Roots" 2A à 2D, un ozoneur 3A à 3D et un échangeur de chaleur 8A à 8D. A chaque boucle sont associées deux bouteilles de gel de silice 4A, 5A à 4D, 5 D. Il existe un collecteur 9 d'arrivée de gaz porteur, dénommé "azote" comme précédemment, un collecteur 10 de sortie de mélange azote-ozone, et un collecteur 11 d'appoint d'oxygène. Les collecteurs 9 et 10 peuvent respectivement être reliés sélectivement à l'entrée supérieure et à l'entrée inférieure de chaque bouteille, tandis que le collecteur 11 est relié en permanence, par quatre dérivation 11A à 11D, aux quatre boucles 1A à 1D en amont du compresseur. Ceci assure un débit constant d'oxygène dans le compresseur et dans l'ozoneur.

A chaque instant, quatre bouteilles (ici 4A à 4D) fonctionnent en adsorption à co-courant, trois bouteilles (ici 5A à 5C) fonctionnent en désorption à contre-courant par l'azote, et une bouteille (ici 5D) fonctionne en balayage par dérivation du mélange O₂-O₃ avant son entrée dans la bouteille associée 4D. Pour compenser ce balayage, chaque dérivation du collecteur 11 alimentant les quatre boucles fournit à la boucle comportant un balayage un débit supplémentaire correspondant d'oxygène. L'entrée supérieure de chaque bouteille peut être reliée par

ne conduite telle que 100_{5D} au collecteur 9 pour récupérer le débit de balayage dans le gaz porteur.

5 L'installation comporte des moyens de commutation (non représentés) qui assurent un fonctionnement cyclique de toutes le bouteilles, comme illustré à la figure 4 : pour un cycle de 8 minutes, chaque bouteille assure successivement une phase d'adsorption à co-courant de 4 minutes, une phase de désorption à contre-courant de 3 minutes et une phase de balayage à co-courant d'une minute, les débits d'azote et de balayage étant adaptés en conséquence. Le tableau suivant
10 résume ce fonctionnement. Dans les cases de ce tableau, "A" désigne une phase d'adsorption, "D" une phase de désorption et "B" une phase de balayage.

Temps (mn)	Bouteille	1	2	3	4	5	6	7	8
1		A	D	A	D	A	D	A	B
2		A	B	A	D	A	D	D	A
3		D	A	A	B	A	D	D	A
4		D	A	D	A	A	B	D	A
5		D	A	D	A	D	A	B	A
6		B	A	D	A	D	A	A	D
7		A	D	B	A	D	A	A	D
8		A	D	A	D	B	A	A	D

5 Ce principe pourra s'étendre à une installation à n boucles : à chaque instant, n bouteilles sont en phase d'adsorption à co-courant, (n - 1) bouteilles en phase de désorption à contre-courant, et une bouteille est en phase de balayage à co-courant. Si la durée de l'adsorption est prise comme unité, la durée de balayage est en principe 1 et, par conséquent, la durée de désorption $\frac{n - 1}{n}$. En variante, on n

pourrait envisager de réduire la durée de balayage et, éventuellement, augmenter d'autant la durée d'une au moins des autres phases de la boucle correspondante.

En revenant à la figure 3, en ce qui concerne le débit et avec
5 les mêmes hypothèses globales que pour la figure 1, chaque ozoneur traite
250 Nm³/h d'oxygène, chaque boucle reçoit en permanence un appoint de
45/4 Nm³/h ; et le balayage, qui doit être effectué pendant une durée
égale au quart de la durée d'adsorption, consomme 45 Nm³/h, de sorte que
la dérivation correspondante (ici 11D) fournit à la boucle 1D un
10 complément d'oxygène de 45 Nm³/h. Ce gaz de balayage est récupéré dans le
collecteur 9, et de chacune des trois bouteilles en désorption sort à
contre-courant un débit de $\frac{1000}{3}$ Nm³/h de mélange azote-ozone.

Dans le cas de la figure 3 comme dans celui de la figure 1, la
15 récupération du débit de balayage permet de diminuer le débit de gaz
porteur à fournir. S'il s'agit d'azote impur, comme on le verra plus loin
dans le cas où l'installation est couplée à un appareil de séparation
d'air, c'est le débit d'azote qui définit la taille de cet appareil, et
le gain, de l'ordre de 5 %, obtenu sur ce débit permet de diminuer
20 l'investissement et l'énergie. Si le gaz porteur est de l'air, il doit
être déshydraté, ce qui est coûteux, et la récupération précitée assure
également un gain.

Les figures 5A et 5B représentent ensemble une installation
complète de production d'ozone comprenant d'une part (figure 5A) un
25 appareil de séparation d'air adapté à cette application, et d'autre part
(figure 5B) quatre boucles agencées de la même manière qu'à la figure 3.

L'appareil de la figure 5A fournit aux quatre boucles de la
figure 5B l'oxygène d'appoint, via le collecteur 11, et l'azote porteur
via le collecteur 9. Il est également relié aux quatre boucles par le
30 collecteur 10 de production transportant le mélange azote-ozone. Il
fournit la totalité des gaz et du froid nécessaires pour la production de
l'ozone.

Cet appareil comprend un compresseur d'air 20, un dispositif 21
d'épuration de l'air comprimé, un ensemble turbine 22 - surpresseur 23,
35 une ligne d'échange thermique 24 et une colonne de distillation 25.
L'air, comprimé à 4 bar par le compresseur 20 puis épuré, est comprimé à
5 bar par le surpresseur 23 puis est refroidi depuis la température

ambiante dans la ligne d'échange 24. Une partie importante, par exemple de l'ordre de la moitié, voire plus, du débit d'air est dérivée avant d'atteindre le bout froid de cette ligne d'échange et est turbinée en 22, ce qui assure la tenue en froid de l'installation ainsi que l'entraînement mécanique du surpresseur 23. Le débit turbiné, détendu vers 1,4 bar, est introduit dans une zone intermédiaire de la colonne 25. Le reste de l'air est refroidi jusqu'à environ - 175°C, liquéfié dans un condenseur-vaporiseur de cuve 26 de la colonne puis détendu à 1,4 ata et injecté au sommet de cette dernière.

Ainsi, la colonne 25 produit en cuve de l'oxygène à une pureté comprise entre 95 % et 99,5 % et en tête un gaz résiduaire R constitué d'azote et de 10 à 15 % d'oxygène. C'est ce gaz qui constituera le gaz porteur de l'ozone et sera dénommé "azote" dans la suite pour plus de commodité. Ce gaz contribue également au sous-refroidissement de l'air dans un échangeur de chaleur 26a associé à la colonne.

L'azote soutiré en tête de la colonne est réchauffé dans la ligne d'échange 24 à contre-courant de l'air jusqu'à environ - 90°C puis passe dans le collecteur 9. Le mélange de production azote-ozone pénètre sensiblement au même niveau dans la ligne d'échange 24 et se réchauffe à contre-courant de l'air jusqu'à la température ambiante, sous environ 1,1 ata. Une partie de l'azote, dérivée dans une conduite 27 avant d'entrer dans la ligne d'échange, traverse celle-ci de bout en bout et sert à la régénération des bouteilles d'adsorbant du dispositif d'épuration 21.

On retrouve à la figure 5B les éléments de la figure 3, avec en plus le détail des échangeurs de chaleur 8A à 8D et des moyens de circulation des gaz, qui se retrouvent de façon similaire dans toutes les boucles.

Le collecteur d'azote 9 est en fait dédoublé en un premier collecteur 9₁ et un deuxième collecteur 9₂. Pour chaque boucle, par exemple la boucle A, une dérivation 9_{1A} réchauffe l'azote jusqu'à environ - 80°C dans l'échangeur 8A à contre-courant du mélange O₂ - O₃, puis débouche dans le collecteur 9₂, d'où l'azote peut se distribuer dans les trois bouteilles en désorption (ici 5A à 5C) par des dérivation 9_{2A} à 9_{2C}, puis en ressortir par des dérivation 10A à 10C du collecteur 10.

Le collecteur 11 d'oxygène comporte deux branches : une branche 11₁, commandée par une vanne 28 à débit constant, d'où partent quatre dérivation 11_{1A}, débouchant dans chaque boucle juste en amont du

compresseur 2 correspondant ; et une branche 11_2 d'où partent quatre dérivations 11_{2A} , commandées par des vannes 29A, asservies à la pression de la boucle correspondante et débouchant également juste en amont du compresseur 2 correspondant.

5 En considérant la boucle 1A, le mélange oxygène-ozone sortant de l'ozoneur 3A est refroidi à -90°C en traversant de bout en bout l'échangeur 8A à contre-courant de l'azote, traverse la bouteille (ici 4A) en adsorption, en ressort vers -80°C , pénètre à cette température dans l'échangeur 8A, s'y réchauffe à contre-courant du mélange
10 oxygène-ozone et retourne à la température ambiante au compresseur 2A.

Comme on l'a vu précédemment, trois boucles comportent une bouteille en phase de désorption par l'azote, tandis que la quatrième (ici 1D) comporte une bouteille (ici 5D) en phase de balayage. Pour cela, du mélange oxygène-ozone est dérivé de la boucle avant de pénétrer dans
15 la bouteille 4D en adsorption et traverse à co-courant la bouteille 5D, puis rejoint par la conduite 100_{5D} un collecteur de récupération 100. Celui-ci débouche dans le collecteur 9_2 par l'intermédiaire d'une vanne 30 à débit constant réglée sur le même débit que la vanne 28. Ainsi, à tout instant, le débit de balayage est compensé par un débit égal injecté
20 dans la boucle par la dérivation correspondante 11_1 (ici 11_{1D}), et toute éventuelle différence de débit est compensée par l'intervention de la vanne 29 correspondante (ici 29D) qui ramène à la valeur de consigne la pression de la boucle à l'entrée du compresseur "Roots" (ici 2D).

La figure 5B montre également l'ensemble des conduites de
25 liaison et des électrovannes qui permettent la circulation des gaz et la permutation des rôles des bouteilles, de la manière expliquée plus haut. On a encore illustré, pour chaque boucle, un by-pass 31 d'oxygène ; grâce à celui-ci, un débit d'oxygène froid peut éviter l'échangeur 8A, ... afin d'effectuer un réglage de température, ce débit étant asservi à la
30 température de l'azote sortant de l'échangeur.

Lorsque l'installation est en régime permanent, on a vu que l'appoint d'oxygène nécessaire est relativement faible, tandis que le débit d'azote est du même ordre de grandeur que le débit circulant dans les boucles. C'est en général ce débit d'azote qui impose la taille de
35 l'appareil de séparation d'air.

Pour diminuer ce débit d'azote et, par suite, réduire l'investissement et l'énergie, on peut penser, pour la phase de

désorption, utiliser soit de l'azote plus chaud, soit de l'azote à plus basse pression (par rapport à la pression de la phase d'adsorption). Cependant, la première solution est à écarter du fait de la brève durée des diverses phases, qui ne permet pas de jouer sur les températures ; il ne reste donc que la seconde solution, qui peut se réaliser en augmentant la pression de marche des ozoneurs, la pression de désorption étant fixée par la pression d'utilisation du mélange azote-ozone (ici 1,1 bar environ). En variante, on peut aussi diminuer la pression de désorption en plaçant dans la conduite 10 une machine de compression qui refoule à la pression d'utilisation désirée. Pour une teneur en ozone de 3 à 5 % molaire, on pourrait ainsi utiliser une pression d'adsorption de 1,1 à 2,5 ata et une pression de désorption comprise entre 0,5 et 1,5 ata. Un autre avantage éventuel de la désorption à pression inférieure à celle de l'adsorption est une concentration en ozone plus élevée dans le gaz de production $R + O_3$ sensiblement majorée dans le rapport inverse des pressions absolues.

On a illustré aux figures 6 et 7 d'autres variantes d'aménage du froid aux bouteilles d'adsorption, le choix dépendant des divers paramètres de chaque application, par exemple de la longueur des conduites de liaison entre l'appareil de séparation d'air et le site des boucles d'ozonisation. On a représenté ces deux variantes dans le cas d'une installation à une seule boucle, correspondant au schéma de la figure 1, couplée à l'appareil de séparation d'air de la figure 5A.

A la figure 6, on retrouve la boucle 1 avec le compresseur "Roots" 2, l'ozoneur 3, les trois bouteilles d'adsorbant 4 à 6, l'échangeur de chaleur 8 et les collecteurs 9 d'azote, 10 de mélange azote-ozone et 11 d'oxygène d'appoint.

Dans ce cas, comme il n'y a qu'une seule boucle d'ozonisation, le collecteur 9 n'est pas dédoublé ; l'azote est simplement réchauffé jusqu'à environ -80°C dans l'échangeur 8 puis envoyé à la bouteille (ici 6) en désorption, et le mélange azote-ozone est récupéré par le collecteur 10. Le mélange oxygène-ozone circulant dans la boucle traverse la bouteille en adsorption (ici 4) et pénètre dans l'échangeur 8 au niveau de température (environ -80°C) où en sort l'azote de désorption, puis est réchauffé jusqu'à la température ambiante et renvoyé au compresseur 2. C'est le débit de balayage dérivé de la boucle qui traverse la troisième bouteille (ici 5) via un collecteur 32 et une

dérivation 32₅ et est récupéré par une conduite 100₅ dans le collecteur 9, en aval de l'échangeur 8. Les trois conduites 100₄, 100₅ et 100₆ se rejoignent pour former le collecteur de récupération 100, commandé par la vanne 30 à débit constant.

5 De même que le collecteur 9, le collecteur 11 comporte une seule branche. L'oxygène d'appoint sort de la ligne d'échange 24 de la figure 5A au même niveau de température que l'azote, soit environ - 90°C, comme indiqué en trait interrompu en 11a à la figure 5A, et est réchauffé jusqu'à la température ambiante dans l'échangeur 8, à contre-courant du
10 mélange oxygène-ozone, avant d'être injecté dans la boucle 1, par l'intermédiaire de la vanne 29 asservie à la pression de cette boucle. On retrouve également un by-pass 31 de réglage de température.

La variante de la figure 7 diffère de la précédente par le fait que le refroidissement du mélange oxygène-ozone de la boucle 1 est
15 entièrement assuré à contre-courant par l'oxygène d'appoint, lequel est amené par le collecteur 11 sous forme gazeuse mais à son point de rosée, soit environ - 175°C, comme indiqué en trait mixte en 11b à la figure 5A, voire même à l'état liquide, et injecté dans la boucle au bout froid de l'échangeur 8. Dans ce cas, l'azote est extrait de la ligne d'échange 24
20 directement à la température de désorption, soit environ - 80°C. Afin d'éviter le risque d'apparition au point d'injection de l'oxygène d'une phase liquide riche en ozone, l'appoint de gaz froid a été fait non pas directement dans le mélange oxygène-ozone avant son introduction dans l'adsorbent 4, mais dans le fluide sortant de ce dernier, donc dans un
25 fluide à très faible concentration en ozone.

Le procédé tel qu'il a été décrit permet d'obtenir dans un débit maintenu constant de gaz de substitution une teneur en ozone pratiquement constante du début à la fin de la phase de désorption, avec cependant une légère chute régulière de cette teneur fonction du
30 dimensionnement des adsorbent et de la durée des phases. La solution à n boucles d'ozonisation (figure 3 et figure 5B) conduit, du fait du décalage dans le temps des mises en phase de désorption des bouteilles des différentes boucles, à une réduction dans le rapport n de la baisse de teneur en ozone par rapport à une installation à une seule boucle.

35 Si l'utilisateur est intéressé non pas tant par une teneur constante, mais par une quantité constante d'ozone délivrée, le procédé permet d'assurer cette constance de la production en modulant le débit de

gaz de substitution au cours de la phase de désorption de façon à compenser la légère baisse de teneur par une augmentation sensiblement proportionnelle du débit.

On peut aussi utiliser la même propriété du système, à savoir
5 la présence permanente d'un ballast massif d'ozone dans les adsorbants, pour faire face à une augmentation instantanée de la demande en ozone : il suffit d'augmenter instantanément le débit de gaz de substitution envoyé en désorption pour augmenter sensiblement dans les mêmes proportions la production d'ozone ; bien entendu, on augmentera
10 simultanément la production d'ozone à l'ozoneur, par augmentation du débit d'oxygène à teneur en ozone constante ou par augmentation de la teneur en ozone à débit d'oxygène constant, selon le mode de réglage préféré, mais le fait de prélever sur le ballast d'ozone permet de répondre instantanément à la demande, sans attendre le temps d'un cycle.
15 il en est de même lors d'une diminution de la demande en ozone. Si l'on agit sur l'ozoneur par variation du débit d'oxygène à teneur constante en ozone, le nouveau régime à l'équilibre sera obtenu avec un gaz de substitution à teneur inchangée, mais à débit modifié aussi longtemps que la demande ne varie pas à nouveau.

20 Si au contraire on agit sur l'ozoneur par variation de la teneur en ozone à débit d'oxygène inchangé, le nouveau régime à l'équilibre sera obtenu avec un gaz de substitution à teneur en ozone modifié, mais à débit inchangé ; le débit n'aura été modifié que provisoirement, le temps de reconstituer dans les adsorbants le ballast
25 d'ozone correspondant au nouveau régime de fonctionnement.

Il est à noter que l'association d'un appareil de distillation d'air et d'une installation de production d'ozone permet d'adsorber l'ozone dans une plage de températures optimale (-50°C à -110°C environ) inférieure à celles que l'on peut atteindre au moyen des machines
30 frigorifiques industrielles disponibles dans le commerce.

On va maintenant décrire des appareils qui permettent de mettre en oeuvre les procédés expliqués ci-dessus, en mettant en particulier à profit les caractères spécifiques de ces procédés : pression d'adsorption voisine de la pression de désorption; possibilité d'adjoindre de
35 l'oxygène au mélange de production azote-ozone (le seul inconvénient étant le coût de l'oxygène ainsi perdu pour la boucle d'ozonisation), mais nécessité de ne pas laisser des quantités notables d'azote pénétrer

dans la boucle d'ozonisation pour ne pas enrichir progressivement celle-ci en azote jusqu'au-delà d'une valeur limite acceptable pour le bon fonctionnement de l'ozoneur.

L'appareil représenté aux figures 8,10 et 11 comprend une
5 enveloppe extérieure 40, constituée d'une virole cylindrique 41 d'axe X - X vertical et de deux fonds bombés supérieur 42 et inférieur 43, dans laquelle est monté coaxialement un équipage rotatif 44. ce dernier comporte un support inférieur horizontal 45 en forme de plaque circulaire, un couvercle supérieur annulaire 46 et deux grilles
10 cylindriques, extérieure 47 et intérieure 48, entre lesquelles est disposé un lit annulaire 49 de matière adsorbante . La grille 47 relie les périphéries extérieures du support 45 et du couvercle 46, tandis que la grille 47 traverse l'ouverture centrale de ce couvercle et est guidée à rotation à son extrémité supérieure par un roulement étanche 50
15 solidaire du fond 42 de l'enveloppe .

Les deux grilles sont perforées sur toute leur hauteur sauf dans leur partie supérieure, à partir d'un niveau situé un peu au-dessous du couvercle 46. Le support 45 est monté sur un roulement circulaire 51 à galets porté par le fond inférieur 43 de l'enveloppe par l'intermédiaire
20 d'une ossature métallique 52 comprenant un plancher 53. L'équipage 44 peut être entraîné en rotation autour de l'axe X-X par un pignon 54 relié à un moteur 55 intérieur à l'enveloppe et attaquant une couronne dentée 56 fixée sous le support 45.

Une cloison radiale 57 divise l'espace intérieur de la grille
25 48 en deux demi-espaces 58,59. Cette cloison est fixée au fond supérieur 42 et frotte d'une part, le long de son bord inférieur, sur le support 45 par l'intermédiaire d'une râclette d'étanchéité 60, d'autre part, le long de chaque bord longitudinal, sur la grille 48 par l'intermédiaire de deux râclettes d'étanchéité 61, 62 (figures 8 et 11).

30 De plus, l'espace situé entre l'équipage rotatif 44 et l'enveloppe 40 est divisé en deux de la manière suivante.

D'une part, il est prévu, sur toute la hauteur de l'équipage
44, du couvercle 46 au plancher fixe 53, deux cloisons radiales (figure 8) : une cloison radiale 63 coplanaire à la cloison 57, et une autre
36 cloison radiale 64 décalée angulairement d'un angle aigu dans le sens antihoraire (en considérant la figure 8) par rapport à la position diamétralement opposée à la cloison 63. Chacune des cloisons 63 et 64 est

fixée par son bord extérieur à la virole 41 et frotte par une râclette d'étanchéité sur la grille 47.

5 D'autre part, il est prévu deux joints d'étanchéité s'étendant chacun dans un plan horizontal sur un peu plus d'un demi-cercle, de la cloison 63 à la cloison 64. Le joint supérieur 65 est fixé au fond supérieur 42 de l'enveloppe et frotte sur la périphérie extérieure du couvercle 46, tandis que le joint inférieur 66 est fixé sur la face supérieure du plancher 53 et frotte sur la périphérie extérieure du support 45.

10 Pour la distribution des gaz, le sommet du fond supérieur 42 comporte deux orifices 67,68 débouchant à l'intérieur de la grille 48, de part et d'autre de la cloison 57, tandis que le fond inférieur 43 présente deux orifices 69,70 débouchant sous le support 45, de part et d'autre d'une cloison radiale 71 qui fait partie de l'ossature 52. Le lit
15 d'adsorbant 49 est par ailleurs divisé en de multiples secteurs 72 (au nombre de trente-deux dans l'exemple représenté) par des plaques radiales 73 (figure 8) reliant les deux grilles.

Ainsi, l'espace compris entre l'équipage 44 et l'enveloppe 40 est divisé de façon étanche en un demi-espace 74 qui communique seulement
20 avec l'orifice 69 et, à travers une partie des secteurs 72 du lit d'adsorbant, avec l'orifice 67, et en un demi-espace 75 qui communique seulement avec l'orifice 70 et, à travers une autre partie des secteurs 72, avec l'orifice 68.

Cet appareil est utilisé de la façon suivante pour mettre en
25 oeuvre un procédé analogue à celui illustré en trait mixte à la figure 1, l'appareil remplaçant les trois bouteilles illustrées sur cette figure.

L'orifice 67 est relié à la boucle 1, en aval de l'échangeur de chaleur 8, de sorte qu'il est alimenté en permanence par le mélange oxygène-ozone refroidi par cet échangeur. L'orifice 68 est relié à la
30 conduite de gaz de production 10. L'orifice 69 est relié à la boucle 1, en amont du retour dans l'échangeur 8. L'orifice 70 est relié à la conduite 9 d'alimentation en azote. L'équipage 44 est entraîné en rotation à vitesse constante dans le sens horaire de la figure 8.

On supposera que l'oxygène à l'orifice 69 et l'azote à
35 l'orifice 70 sont sensiblement à la même pression P, par exemple légèrement supérieure à la pression atmosphérique ; compte tenu d'une perte de charge p, par exemple de l'ordre de 30 mb, à la traversée du

lit 49, on aura une pression $P + p$ à l'orifice 65 et $P - p$ à l'orifice 68, ce qui impose les sens de circulation des gaz.

Les cloisons 57,63 et 64 (figure 8) répartissent les secteurs 72 en trois catégories :

5 - de la cloison 63 à l'emplacement diamétralement opposé 76, en tournant dans le sens antihoraire, la moitié de ces secteurs, référencés 72_1 , sont traversés radialement de l'intérieur vers l'extérieur par le mélange oxygène-ozone, qui s'appauvrit progressivement en ozone du fait de l'adsorption pour laisser sortir dans le demi-espace extérieur 74 de
10 l'oxygène pur ;

 - de la même cloison 63 à la cloison 64, en tournant dans le sens horaire, un peu moins de la moitié restante des secteurs 72, référencés 72_2 , sont traversés de l'extérieur vers l'intérieur par de l'azote, qui s'enrichit progressivement en ozone pour délivrer dans le
15 demi-espace intérieur 58 en regard un mélange azote-ozone constituant le produit de l'installation ;

 - un secteur 72, ou un petit nombre de secteurs 72 (au nombre de deux, référencés 72_3 et 72_4 sur la figure 8), situé(s) entre la cloison 64 et l'emplacement 76. Ce ou ces secteurs sont alimentés par
20 l'extérieur par l'oxygène de l'espace 74, qui s'enrichit progressivement en ozone et balaie l'azote encore présent, de sorte qu'ils délivrent un mélange oxygène-ozone-azote dans le demi-espace central 58 qui communique avec l'orifice 68.

Ainsi, si l'on considère un secteur 72 donné, tournant sur un
25 tour complet à partir de l'emplacement 76 :

 - de cet emplacement 76 jusqu'à la cloison 63, ce secteur subit une phase d'adsorption de l'ozone du mélange oxygène-ozone refroidi sortant de l'échangeur de chaleur 8 (figure 1) et introduit dans le demi-espace central 59 par l'orifice 67 ;

30 - de la cloison 63 à la cloison 64, le même secteur 72 est désorbé à contre-courant (c'est-à-dire radialement de l'extérieur vers l'intérieur) par de l'azote introduit dans le demi-espace extérieur 75 par l'orifice 70;

 - de la cloison 64 à l'emplacement 76, ce secteur 72 subit un balayage à contre-courant par de l'oxygène , cet oxygène complétant par
35 ailleurs la phase de désorption de ce secteur.

En considérant l'ensemble des N secteurs 72, on a à chaque instant $N/2$ secteurs en adsorption, n secteurs en balayage-désorption (nombre de secteurs compris entre la cloison 64 et l'emplacement 76) et $(N/2) - n$ secteurs en désorption. L'installation fournit ainsi en permanence un débit constant de mélange constitué essentiellement d'azote et d'ozone, sans qu'aucune vanne de commutation soit nécessaire.

Comme on le comprend, on peut régler la durée relative de chaque phase d'adsorption, de désorption et de balayage-désorption par le choix du décalage angulaire entre la cloison 64 et le plan des cloisons 57 et 63, et la durée absolue de chaque phase par le choix de la vitesse de rotation de l'équipage 44.

On remarque que les roulements 50 et 51 ainsi que le pignon 54 et son moteur d'entraînement 55 sont entièrement contenus dans le demi-espace 75, et donc sous atmosphère d'azote, ce qui est avantageux pour leur bon fonctionnement et pour la sécurité.

La variante de la figure 9 ne diffère de celle de la figure 8 que par le fait que la cloison 64 est décalée angulairement dans le sens horaire par rapport à l'emplacement 76. Par suite, le ou les secteurs 72_3 72_4 compris entre l'emplacement 76 et la cloison 64 sont en phase de balayage à co-courant (radialement de l'intérieur vers l'extérieur) par le mélange oxygène-ozone provenant du demi-espace central 59, et le mélange oxygène-azote qui en ressort parvient dans le demi-espace extérieur 75 et se mélange avec l'azote qui alimente ce dernier pour participer avec cet azote à la désorption à contre-courant des $N/2$ secteurs compris entre la cloison 63 et l'emplacement 76.

On comprend donc que l'appareil de la figure 9, en remplaçant les trois bouteilles 4 à 6 de la figure 1, permet de mettre en oeuvre le procédé illustré en trait plein sur cette figure 1, sans qu'aucune vanne de commutation soit nécessaire.

Cette simplification de l'installation, qui a pour conséquence une réduction considérable des risques de fuites, est représentée sur la figure 12, qui reprend à titre d'exemple le schéma de la figure 6, avec les mêmes numéros de référence, mais utilise l'appareil à lit d'absorbant rotatif de la manière expliquée ci-dessus.

L'appareil représenté aux figures 13 à 15 est basé sur le même principe général que ceux des figures 8 à 11, et les éléments correspondants portent les mêmes numéros de référence : un lit annulaire

d'adsorbant 49 délimité par deux grilles extérieure 47 et intérieure 48 est divisé en N secteurs 72 par des plaques radiales 73 s'étendant entre ces deux grilles, et chacun de ces secteurs est mis successivement en communication avec une alimentation en mélange oxygène-ozone, avec une
5 alimentation en azote et avec une alimentation en un gaz de balayage qui est, dans l'exemple représenté, de l'oxygène. La différence essentielle réside dans le fait que, maintenant, le lit 49 est fixe tandis que l'appareil comprend un noyau tournant, constituant l'équipage rotatif 44, qui assure la distribution désirée des trois gaz entre les secteurs 72.

10 Plus précisément, l'enveloppe 40 comporte dans sa partie inférieure un double fond 77 convergent vers le bas qui se termine, à son extrémité inférieure, par un cylindre ouvert 78. Une tubulure constituant l'orifice 69 part radialement de ce cylindre et traverse à joint étanche la virole 41, et deux joints d'étanchéité annulaires 79 sont fixés dans
15 le cylindre 78, au-dessus et au-dessous de cette tubulure. L'orifice 70 débouche dans l'espace compris entre le fond inférieur 43 et le double fond 77.

Les deux grilles 47 et 48 sont reliées à leur sommet par le fond supérieur 42 et à leur base par le support 45, qui est ici à peu
20 près tronconique et parallèle au double fond 77. La grille intérieure 48 se prolonge vers le bas jusqu'au cylindre 78, et un joint d'étanchéité annulaire 80 est fixé dans la grille 47 au niveau du raccordement entre celle-ci et le support 45. De plus, les plaques 73 se prolongent vers l'extérieur jusqu'au fond 42, à la virole 41 et au double fond 77, de
25 sorte que c'est tout l'espace délimité par la grille 47, le fond 42, la virole 41 et le double fond 77 qui est divisé en N secteurs, comme on le voit aux figures 14 et 15.

L'enveloppe 40 présente à son sommet une ouverture 81 de même diamètre que la grille 48 et sur laquelle est fixé un dôme cylindrique 82
30 de même diamètre, fermé à son sommet et ouvert à sa base. Deux tubulures, constituant respectivement les orifices 67 et 68, débouchent radialement dans la partie inférieure et dans la partie supérieure, respectivement, du dôme 82. Deux joints d'étanchéité annulaires 83 sont fixés dans le dôme respectivement entre les deux tubulures 67 et 68 et
35 au-dessous de la tubulure 67.

Le noyau tournant 44 est guidé par un roulement supérieur 84 prévu au sommet du dôme 82 et par un roulement inférieur 85 prévu au

point bas du fond 83. Il est entraîné en rotation par un moteur 55 fixé sur le fond 43, à l'intérieur de l'enveloppe 40, par l'intermédiaire d'une vis sans fin 86 qui attaque une roue dentée 87 solidaire du noyau.

Près de chaque extrémité, le noyau 44 comprend un boisseau cylindrique ouvert à ses deux extrémités. Le boisseau supérieur 88 coopère par ses parties d'extrémité avec les deux joints 83 et présente entre ceux-ci une fente semi-circulaire 89 dont le bord supérieur est relié à la périphérie d'une plaquette horizontale 90 en forme de demi-lune (figure 16). Du bord rectiligne et diamétral de cette plaquette 90 part vers le bas une cloison verticale diamétrale 57 dont la largeur est égale au diamètre intérieur du boisseau 88. Sur toute la hauteur de la grille 48, la cloison 57 porte deux râclettes 61, 62 qui frottent sur cette grille (figure 14), de façon à délimiter deux demi-espaces intérieurs 58 et 59. A son extrémité inférieure, la cloison 57 porte un obturateur 91 en forme de coupelle inversée 91 dont la paroi périphérique coopère avec le joint 80.

Le boisseau inférieur 92 coopère par ses parties d'extrémité avec les deux joints 79 et présente entre ceux-ci une fente 93 dont le bord inférieur est relié à la périphérie d'une plaquette horizontale 94 située à l'aplomb de la plaquette 90.

Comme on le voit aux figures 15 et 17, la plaquette 94 a une forme s'étendant un peu au-delà d'une demi-lune et est limitée par deux rayons formant entre eux un angle obtus ; l'un de ses rayons se trouve dans le plan de la cloison 57, et l'autre est décalé d'un angle aigu dans le sens horaire (en considérant les figures 14, 15 et 17) par rapport au rayon diamétralement opposé, ce décalage correspondant à un petit nombre de secteurs n , avec $n = 2$ dans l'exemple représenté. Une cloison 95, formant un dièdre de même angle, s'étend verticalement entre ces rayons et la face inférieure de l'obturateur 91. Entre le joint supérieur 79 et le joint 80, cette cloison 95 frotte par ses deux bords, munis de râclettes d'étanchéité, sur le prolongement inférieur de la grille 48.

Chaque boisseau 88, 92 délimite un espace annulaire, respectivement 96, 97, avec la paroi cylindrique 82, 78 qui l'entoure.

En fonctionnement, les orifices 67 à 70 sont branchés comme aux figures 8 à 12, et le noyau 44 est entraîné en rotation dans le sens horaire des figures 14 et 15. Le mélange oxygène-ozone arrive par la tubulure 67 et pénètre dans l'espace 59 à travers la fente 89 et

éventuellement l'espace 96. De là, ce mélange traverse $N/2$ secteurs 72_1 (figure 14), et de l'oxygène sort dans les compartiments 98 correspondants situés à l'extérieur de la grille 47. Cet oxygène se rassemble sous l'obturateur 91, à l'intérieur du prolongement inférieur de la grille 48, et, grâce à la forme de la cloison 95, est redistribué sur $(N/2) + n$ secteurs $72_1, 72_3, 72_4$.

Ainsi, une partie de l'oxygène retraverse en sens inverse, c'est-à-dire vers l'axe X-X, n secteurs 72_3 et 72_4 (figure 14), et l'essentiel de l'oxygène sort par la tubulure 69 via la fente 93, et éventuellement l'espace annulaire 97, du boisseau inférieur 92.

Simultanément, l'azote introduit par la tubulure 70 traverse le boisseau 92 de bas en haut, pénètre dans les $(N/2) - n$ compartiments 98 restants et, de là, traverse les secteurs 72_2 correspondants vers l'axe X-X, pour s'évacuer par la tubulure 68 sous forme de mélange azote-ozone (avec un peu d'oxygène), après avoir traversé de bas en haut le boisseau supérieur 88.

On comprend que comme dans le cas des figures 8, 10 et 11, chaque secteur 72 subit successivement une phase d'adsorption de l'ozone du mélange oxygène-ozone, une phase de désorption à contre-courant par l'azote et une phase de balayage à contre-courant par de l'oxygène, cet oxygène complétant en même temps la désorption et se retrouvant dans le gaz de production constitué essentiellement d'azote et d'ozone. Bien entendu, on retrouverait la variante de la figure 9 en inversant le sens du décalage des deux parties de la cloison 95, comme illustré en trait mixte à la figure 15.

la figure 18 illustre un appareil tout-à-fait similaire à celui des figures 13 à 17 mais qui n'en diffère que par le fait que le lit d'adsorbant 49 est du type "plat", c'est-à-dire à écoulement axial, au lieu d'être du type à écoulement radial. Pour cela, l'appareil est modifié de la manière suivante : la grille extérieure 47 est supprimée, et le support 45 est remplacé par une grille-support horizontale 45 A s'étendant de la grille 48, au niveau du joint 80, jusqu'à la virole 41. Le lit 49 s'étend à peu près jusqu'au sommet de cette dernière et, sur toute la hauteur de ce lit, la grille 48 est pleine. L'appareil fonctionne de la même manière que celui des figures 13 à 17, à ceci près que les gaz traversent verticalement le lit 49.

De même, le principe du lit rotatif illustré aux figures 8 à 11 peut s'appliquer au cas d'un lit d'adsorbant "plat", comme représenté aux figures 19 à 21.

Dans cette variante, l'équipage rotatif 44 comprend deux tôles cylindriques 47 A, 48 A, délimitant un espace annulaire dans lequel est disposé le lit d'adsorbant 49, qui l'emplit jusqu'à une faible distance de son sommet. Cet espace annulaire est fermé à sa base par une grille-support 45 A et est ouvert vers le haut. L'espace intérieur à la tôle intérieure 48 A est fermé à ses deux extrémités par des disques pleins supérieur 99 et inférieur 100.

Par ailleurs, l'espace annulaire contenant le lit 49 est comme précédemment divisé en N secteurs 72 par des plaques radiales 73 s'étendant sur toute sa hauteur et d'une tôle à l'autre. Sur le bord supérieur de chaque cloison 73 est fixé un arrondi 101 (figure 21) qui lui confère une section en T. L'équipage 44 repose sur un roulement circulaire 51, dont l'un au moins des galets est entraîné par un moteur non représenté.

Pour assurer la séparation des espaces contenant les différents gaz et distribuer les gaz entre les secteurs 72, il est prévu :

- deux joints d'étanchéité annulaires 102, fixés respectivement en haut et en bas de la virole 41 et frottant sur les parties supérieure et inférieure de la tôle extérieure 47 A ;

- une cloison diamétrale 103 partant du fond supérieur 42 et descendant jusqu'à proximité de l'équipage 44 ; cette cloison porte à son extrémité inférieure, sur toute sa longueur, une râclette d'étanchéité 104 qui coopère avec le disque 99 et le joint supérieur et, tour à tour, avec tous les arrondis 101 (figure 21) pendant la rotation de l'équipage 44 ;

- une cloison inférieure 105 partant du fond inférieur 43 et montant jusqu'à proximité de l'équipage 44. Cette cloison se trouve sur la moitié de sa longueur dans le même plan que la cloison 103, et, sur l'autre moitié de sa longueur, dans un plan décalé par rapport à ce plan d'un angle aigu, correspondant à n secteurs 72_3 , 72_4 , dans le sens antihoraire de la figure 20. Dans l'exemple représenté, on a choisi $n = 2$. La cloison 105 porte sur toute sa longueur sur son bord supérieur une râclette d'étanchéité 106 qui frotte sur la grille 45 A, sur le disque inférieur 100 et sur le joint inférieur 102.

Les orifices 67 et 68 débouchent de part et d'autre de la cloison 103, tandis que les orifices 69 et 70 débouchent de part et d'autre de la cloison 105.

5 En fonctionnement, l'équipage 44 est entraîné en rotation dans le sens horaire. Comme précédemment, le mélange oxygène-ozone pénètre par l'orifice 67 dans l'appareil, traverse de haut en bas $N/2$ secteurs 72_1 en phase d'adsorption et sort pour l'essentiel par l'orifice 69 sous forme d'oxygène pur. L'azote pénètre par l'orifice 70, traverse de bas en haut
10 $(N/2) - n$ secteurs 72_2 en phase de désorption et sort par l'orifice 68 sous forme du mélange de production constitué essentiellement d'azote et d'ozone. Une partie de l'oxygène est renvoyé de bas en haut à travers les n secteurs restants $72_3, 72_4$, pour compléter la désorption de ces secteurs et en effectuer le balayage. Là encore, en décalant dans l'autre sens la moitié de la cloison 105, on pourrait effectuer un balayage à
15 co-courant (de haut en bas) des n secteurs $72_3, 72_4$ par du mélange oxygène-ozone, l'oxygène résultant étant réuni à l'azote de désorption.

On remarque que dans tous les modes de réalisation décrits ci-dessus, l'espace contenant de l'azote est adjacent à celui contenant de l'oxygène, ces deux espaces (par exemple les espaces 75 et 74 des
20 figures 8 à 11) étant sensiblement à la même pression P . Ainsi, le risque de fuites d'azote dans l'oxygène de la boucle d'ozonisation est minimal. De même, les deux autres espaces, contenant respectivement le mélange oxygène-ozone et le mélange de production, sont adjacents l'un à l'autre, le premier (espace 59 des figures 8 à 11) étant à la pression maximale P
25 $+ p$ et le second (espace 58 des figures 8 à 11) étant à la pression minimale $P-p$. Ainsi il peut se produire une perte d'oxygène de la boucle, mais, là encore, l'azote ne peut pas passer dans celle-ci.

REVENDICATIONS

1. - Procédé de production d'ozone, du type dans lequel de l'oxygène en circulation dans une boucle d'ozonisation (1) est partiellement ozonisé dans un ozoneur (3), puis l'ozone est piégé par adsorption et désorbé par un gaz de substitution, caractérisé en ce que :

5 on envoie le mélange oxygène-ozone dans une première masse d'adsorbant (4 ; 72₁), dans un sens dit co-courant, où l'ozone est adsorbé ; on envoie simultanément dans une seconde masse d'adsorbant (6 ; 72₂), à contre-courant, un flux de gaz de substitution servant à la désorption de cette seconde masse ; on effectue simultanément un balayage d'une

10 troisième masse d'adsorbant (5 ; 72₃, 72₄) en faisant traverser cette troisième masse d'adsorbant par un flux de gaz de balayage prélevé dans la boucle (1), chaque masse d'adsorbant (4 à 6 ; 72₁ à 72₄) étant successivement traversée par le mélange oxygène-ozone, le gaz de substitution et le gaz de balayage ; et l'on adjoint au flux de gaz de

15 substitution le flux de gaz de balayage ayant traversé la troisième masse d'adsorbant (5 ; 72₃, 72₄).

2. - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise comme gaz de balayage une partie du mélange oxygène-ozone circulant dans la boucle (1), ce gaz de balayage circulant à co-courant

20 dans ladite troisième masse d'adsorbant (5 ; 72₃, 72₄), et en ce qu'on l'adjoint au gaz de substitution avant que ce dernier pénètre dans ladite seconde masse d'adsorbant (6 ; 72₂).

3.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise comme gaz de balayage une partie de l'oxygène sortant de

25 ladite première masse d'adsorbant (4 ; 72₁), cet oxygène circulant à contre courant dans ladite troisième masse d'adsorbant (5 ; 72₃, 72₄), et en ce qu'on l'adjoint au gaz de substitution sortant de ladite seconde masse d'adsorbant (6, 72₂)

4. - Procédé de production d'ozone, notamment suivant l'une

30 quelconque des revendications 1 à 3, du type dans lequel, dans au moins une boucle d'ozonisation (1 ; 1A ..., 1D), de l'oxygène est partiellement ozonisé dans un ozoneur (3), puis l'ozone est piégé à froid par adsorption et désorbé par un gaz de substitution, caractérisé en ce qu'on produit par distillation d'air l'oxygène à ozoniser et un gaz

35 résiduaire, et en ce qu'on utilise le gaz résiduaire comme gaz de substitution et l'un au moins de ces deux gaz pour fournir l'appoint de

froid nécessaire pour amener le mélange oxygène-ozone à la température froide d'adsorption.

5. - Procédé suivant la revendication 4, caractérisé en ce qu'on produit la totalité du froid nécessaire en détendant dans une turbine (22) une partie importante, notamment la moitié ou plus, du débit d'air avant de la distiller, l'énergie mécanique ainsi produite étant utilisée pour compléter la compression de l'air.

6. - Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'on utilise un débit de gaz de substitution du même ordre que le débit de mélange oxygène-ozone.

7. - Procédé suivant l'une quelconque des revendication 1 à 6, caractérisé en ce que le gaz de substitution est utilisé pour la désorption à une température légèrement supérieure à la température d'adsorption.

8. - Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le gaz de substitution est utilisé pour la désorption à une pression inférieure à la pression d'adsorption.

9. - Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'on module au cours de la phase de désorption le débit de gaz de substitution de manière à maintenir sensiblement constante la quantité d'ozone délivrée à l'utilisateur.

10. - Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que, pour répondre instantanément à une variation de la demande d'ozone, on fait varier instantanément dans le même sens le débit de gaz de substitution.

11. - Procédé de production d'ozone, notamment suivant l'une quelconque des revendications 1 à 10, à n boucles d'ozonisation (1A, .., 1D), du type dans lequel, dans chaque boucle, de l'oxygène est partiellement ozonisé dans un ozoneur (3), puis l'ozone est piégé par adsorption et désorbé par un gaz de substitution, caractérisé en ce que, dans chaque boucle, on utilise deux bouteilles d'adsorption (4A, 5A, ..., 4D, 5D), de la manière suivante : le mélange oxygène-ozone est refroidi et envoyé dans une bouteille d'adsorption (4), dans un sens dit co-courant, où l'ozone est adsorbé, puis on envoie dans la même bouteille, à contre courant, un flux de gaz de substitution, puis on effectue un balayage en faisant traverser la même bouteille par un flux de gaz de balayage prélevé dans la boucle, et en ce que, dans une partie au moins de chaque

nième de cycle, on a simultanément une bouteille (4A, ..., 4D) de chaque boucle en phase d'adsorption à co-courant, une bouteille (5A, 5B, 5C) de (n- 1) boucles (1A, 1B, 1C) en phase de désorption à contre-courant et la bouteille restante (5D) de la nième boucle (1D) en phase de balayage par un flux de gaz de balayage prélevé dans cette nième boucle.

12. - Procédé suivant la revendication 11, caractérisé en ce que les temps de désorption et de balayage de chaque bouteille (4A, 5A,... 4D, 5D) sont respectivement $(n-1)/n$ et $1/n$ et par rapport au temps d'adsorption pris comme unité.

13. - Appareil pour la mise en oeuvre d'un procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il comprend :

- une enveloppe (40) contenant un lit annulaire (49) de matière adsorbante divisé en un certain nombre de secteurs (72) ;

- des cloisons (53, 57, 63 à 66, 71 ; 57, 88, 91, 92, 95 ; 102, 103, 105) divisant le volume compris entre ce lit annulaire (49) et l'enveloppe (40) en quatre espaces (59, 74, 75, 58) communiquant respectivement avec un premier orifice (67) d'entrée de mélange oxygène-ozone, un second orifice (69) de sortie d'oxygène, un troisième orifice (70) d'entrée de gaz de substitution et un quatrième orifice (68) de sortie d'un gaz de production constitué essentiellement du gaz de substitution et d'ozone, ces cloisons faisant communiquer ledit premier orifice (67) avec le côté amont, vis-à-vis de l'adsorption, d'un premier ensemble (72₁) des dits secteurs (72), ledit second orifice (69) avec le côté aval, vis-à-vis de l'adsorption, d'un second ensemble (72₁, 72₃, 72₄) de secteurs (72) constitué dudit premier ensemble de secteurs (72₁) et d'un troisième ensemble de secteurs (72₃, 72₄) adjacent audit premier ensemble (72₁), ledit troisième orifice (70) avec le côté amont, vis-à-vis de la désorption à contre-courant, d'un quatrième ensemble de secteurs (72₂) constitué par les secteurs restants, et ledit quatrième orifice (68) avec le côté aval, vis-à-vis de la désorption, des dits quatrième et troisième ensembles de secteurs (72₂, 72₃, 72₄) ; et

- des moyens (51 ; 55) pour effectuer une rotation relative entre le lit annulaire (49) et lesdites cloisons dans un sens tel que chaque secteur (72) fasse successivement et cycliquement partie desdits premier, quatrième et troisième ensembles.

14. - Appareil pour la mise en oeuvre d'un procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il comprend :

5 - une enveloppe (40) contenant un lit annulaire (49) de matière adsorbante divisé en un certain nombre de secteurs (72) ;

10 - des cloisons (53, 57, 63 à 66, 71 ; 57, 88, 91, 92, 95, 102, 103, 105) divisant le volume compris entre ce lit annulaire (49) et l'enveloppe (40) en quatre espaces (59, 74, 75, 58) communiquant respectivement avec un premier orifice (67) d'entrée de mélange oxygène-ozone, un second orifice (69) de sortie d'oxygène, un troisième orifice (70) d'entrée de gaz de substitution et un quatrième orifice (68) de sortie de gaz de production constitué essentiellement du gaz de substitution et d'ozone, ces cloisons faisant communiquer ledit second orifice (69) avec le côté aval, vis-à-vis de l'adsorption, d'un premier ensemble de secteurs (72₁), ledit premier orifice (67) avec le côté amont, vis-à-vis de l'adsorption, d'un second ensemble de secteurs (72₁, 72₃, 72₄) constitué dudit premier ensemble (72₁) et d'un troisième ensemble de secteurs (72₃, 72₄) adjacent à ce premier ensemble, ledit quatrième orifice (68) avec le côté aval, vis-à-vis de la désorption à contre-courant, d'un quatrième ensemble de secteurs (72₂) constitué des secteurs restants, et ledit troisième orifice (70) avec le côté amont, vis-à-vis de la désorption, desdits troisième et quatrième ensembles de secteurs (72₂, 72₃, 72₄) ; et

15 - des moyens (51 ; 55) pour effectuer une rotation relative entre le lit annulaire (49) et lesdites cloisons dans un sens tel que chaque secteur (72) fasse successivement et cycliquement partie desdits premier, quatrième et troisième ensembles.

15. - Appareil suivant l'une des revendications 13 et 14, caractérisé en ce que le lit d'adsorbant (49) est monté rotatif dans l'enveloppe (40) tandis que les cloisons sont fixes.

16. - Appareil suivant l'une des revendications 13 et 14, caractérisé en ce que le lit d'adsorbant (49) est fixe tandis que les cloisons sont montées rotatives dans l'enveloppe (40).

17. - Appareil suivant la revendication 16, caractérisé en ce que les cloisons constituent un noyau tournant (44) disposé au centre du lit d'adsorbant (49), ce noyau comportant deux boisseaux (88, 92).

18. - Appareil suivant l'une quelconque des revendications 13 à 17, caractérisé en ce que le lit d'adsorbant (49) est du type à écoulement radial.

5 19. - Appareil suivant l'une quelconque des revendications 13 à 17, caractérisé en ce que le lit d'adsorbant (49) est du type à écoulement axial .

10 20. - Appareil suivant l'une quelconque des revendications 13 à 19, caractérisé en ce que les moyens (51, 54 à 56) d'entraînement en rotation sont entièrement contenus dans un même espace (75) de l'enveloppe (40) contenant le gaz de substitution.

15 21.- Appareil suivant l'une quelconque des revendications 13 à 20, caractérisé en ce que les espaces (58, 59) communiquant respectivement avec lesdits quatrième orifice (68) et premier orifice (67) sont adjacents l'un à l'autre, de même que les deux autres espaces (74, 75).

1/14

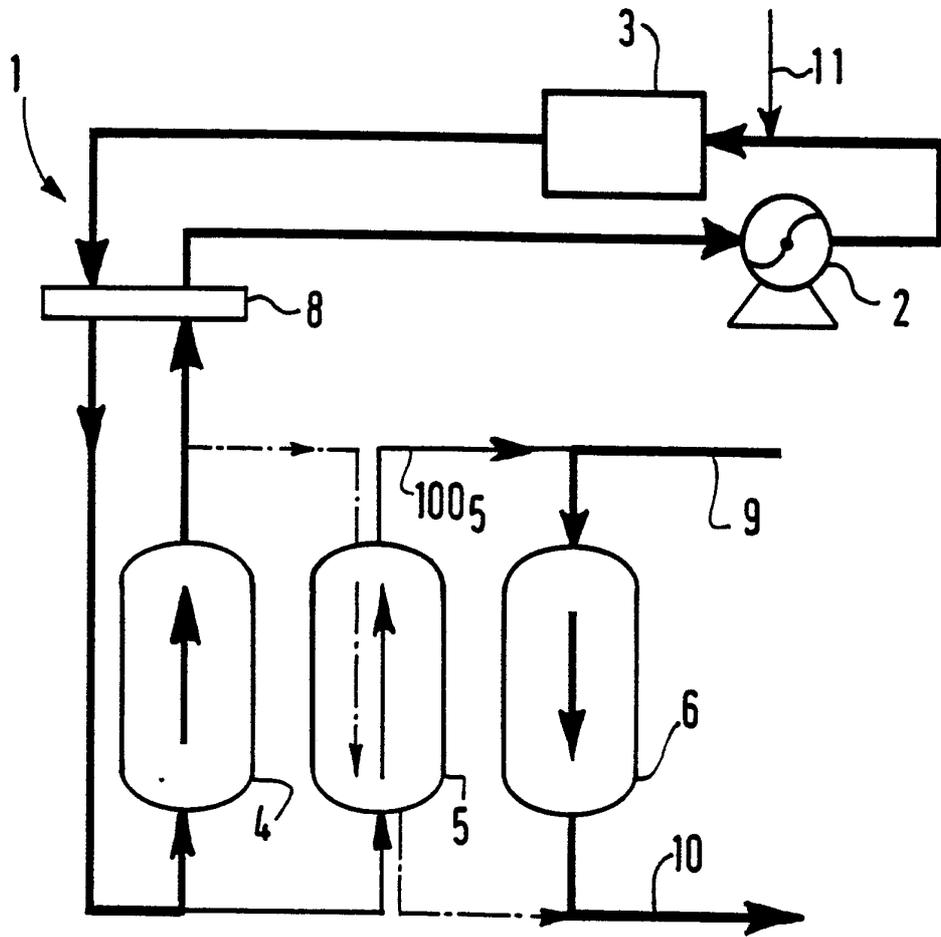


FIG.1

	BOUTEILLE 4	BOUTEILLE 5	BOUTEILLE 6
0	ADSORPTION	BALAYAGE	DESORPTION
4 mn	DESORPTION	ADSORPTION	BALAYAGE
8 mn	BALAYAGE	DESORPTION	ADSORPTION
12 mn			

t ↓

FIG.2

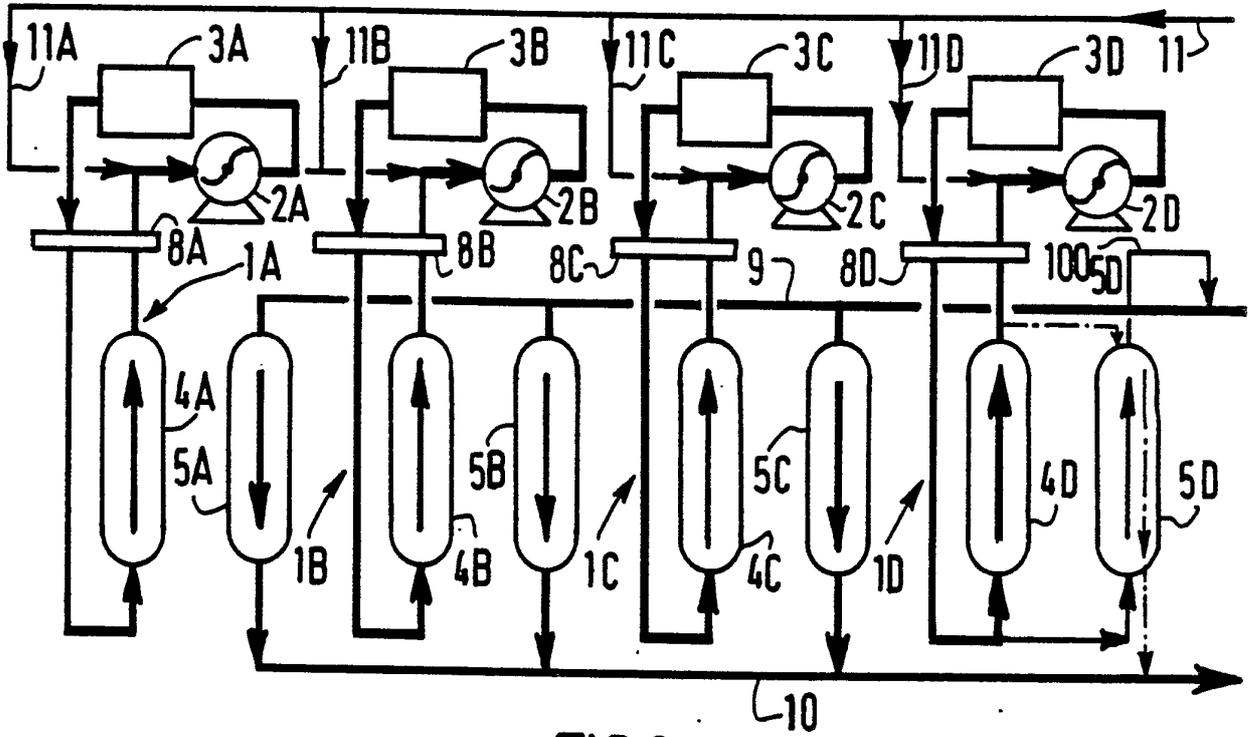


FIG.3

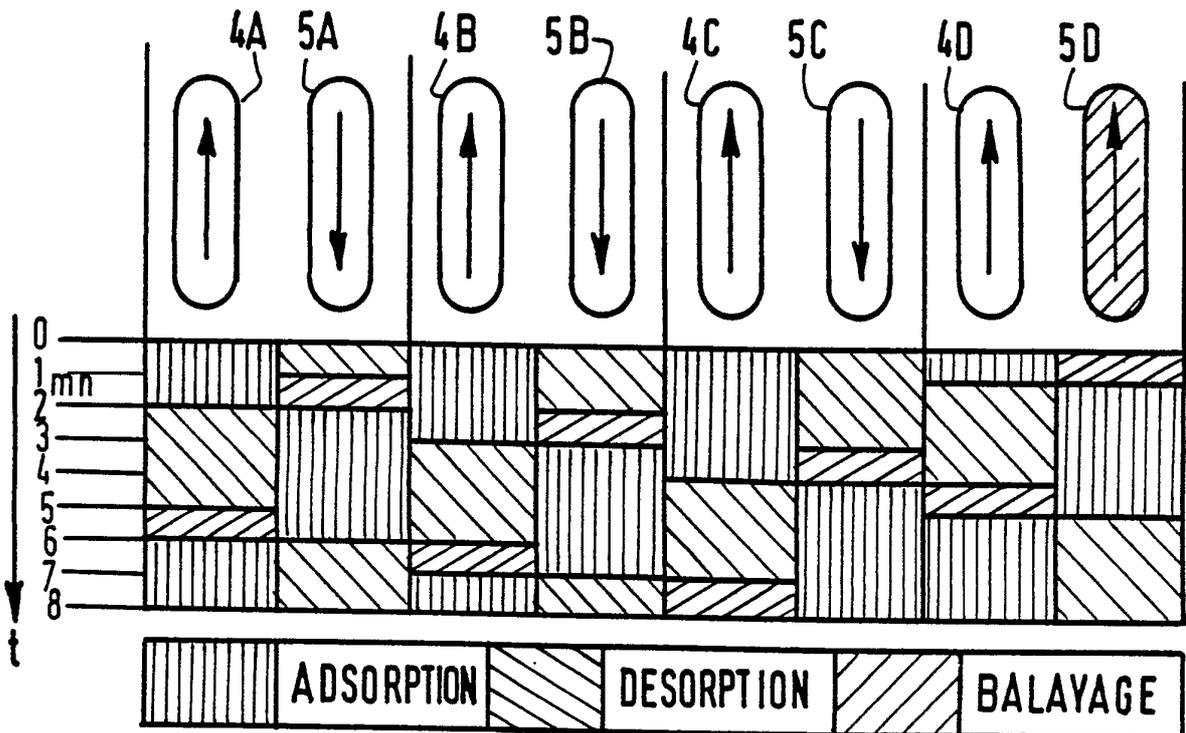


FIG.4

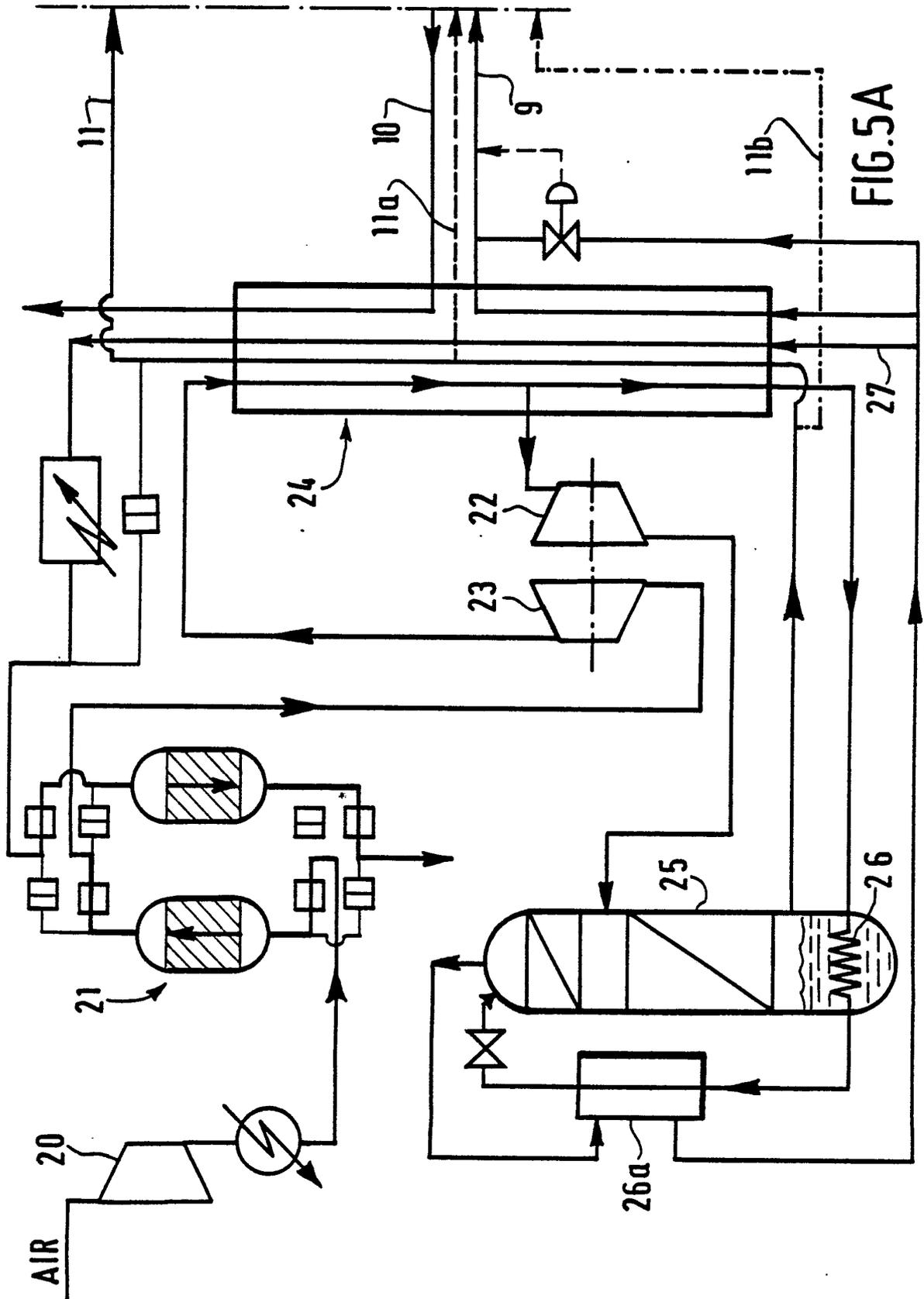


FIG. 5A

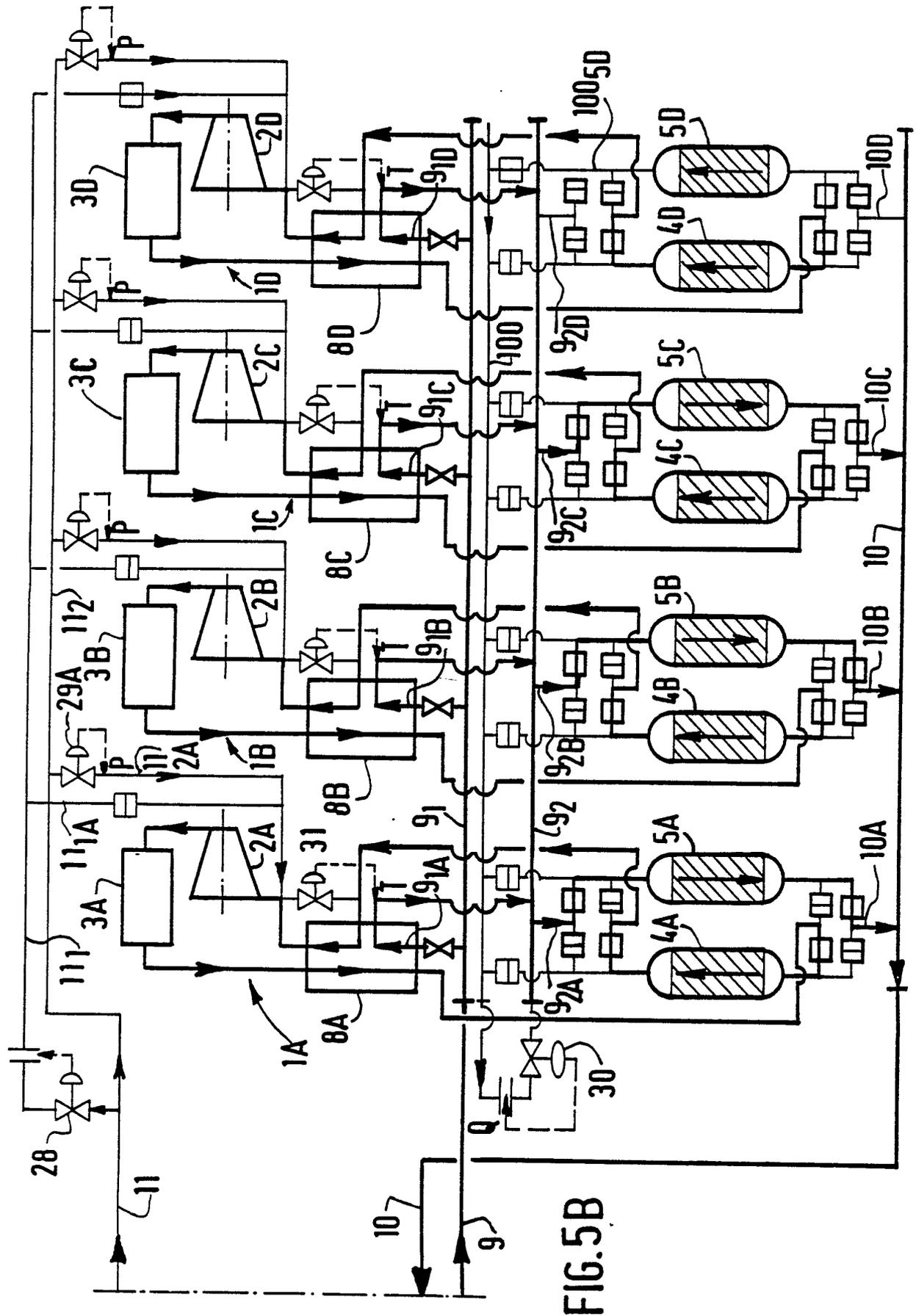
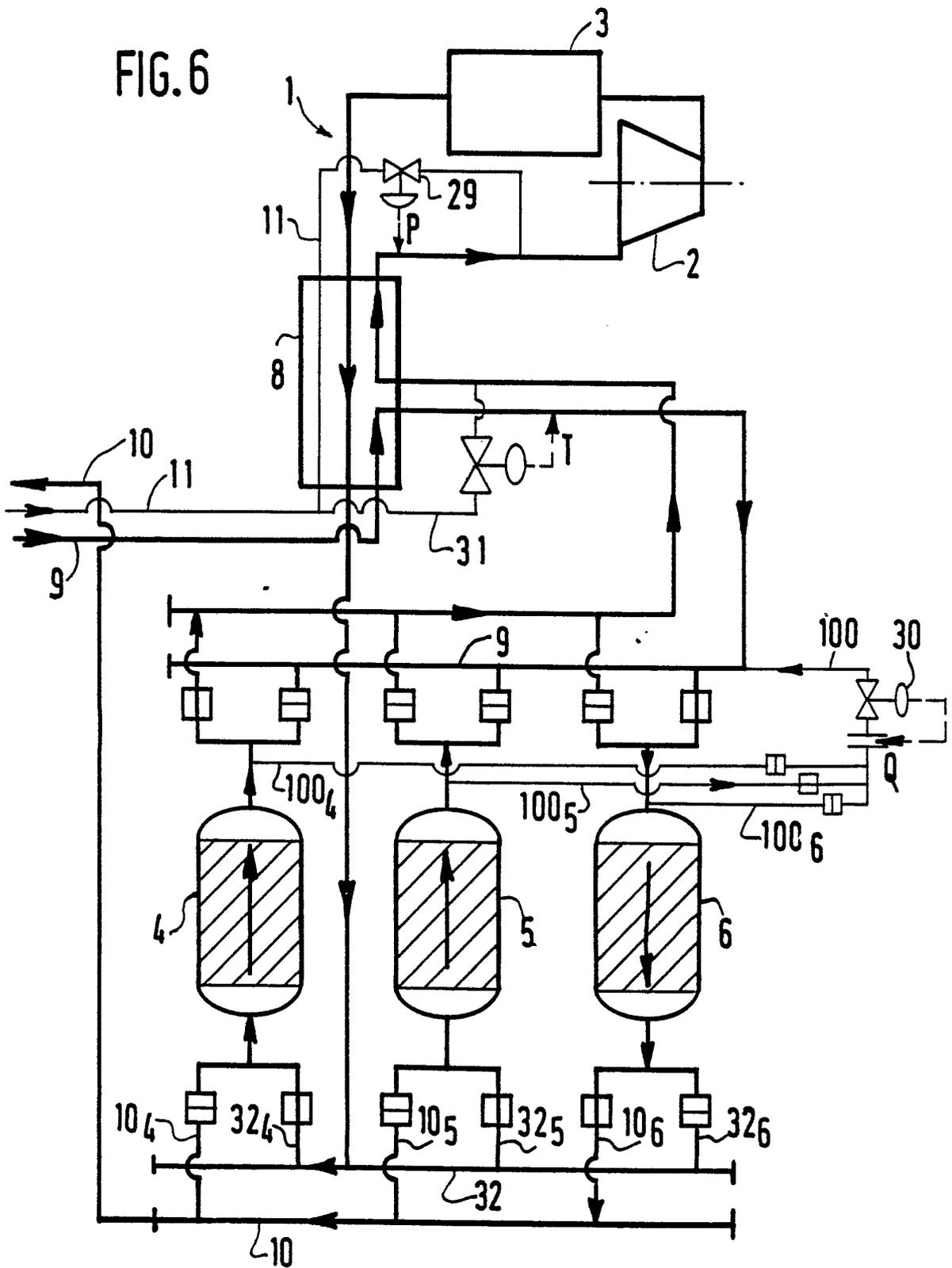
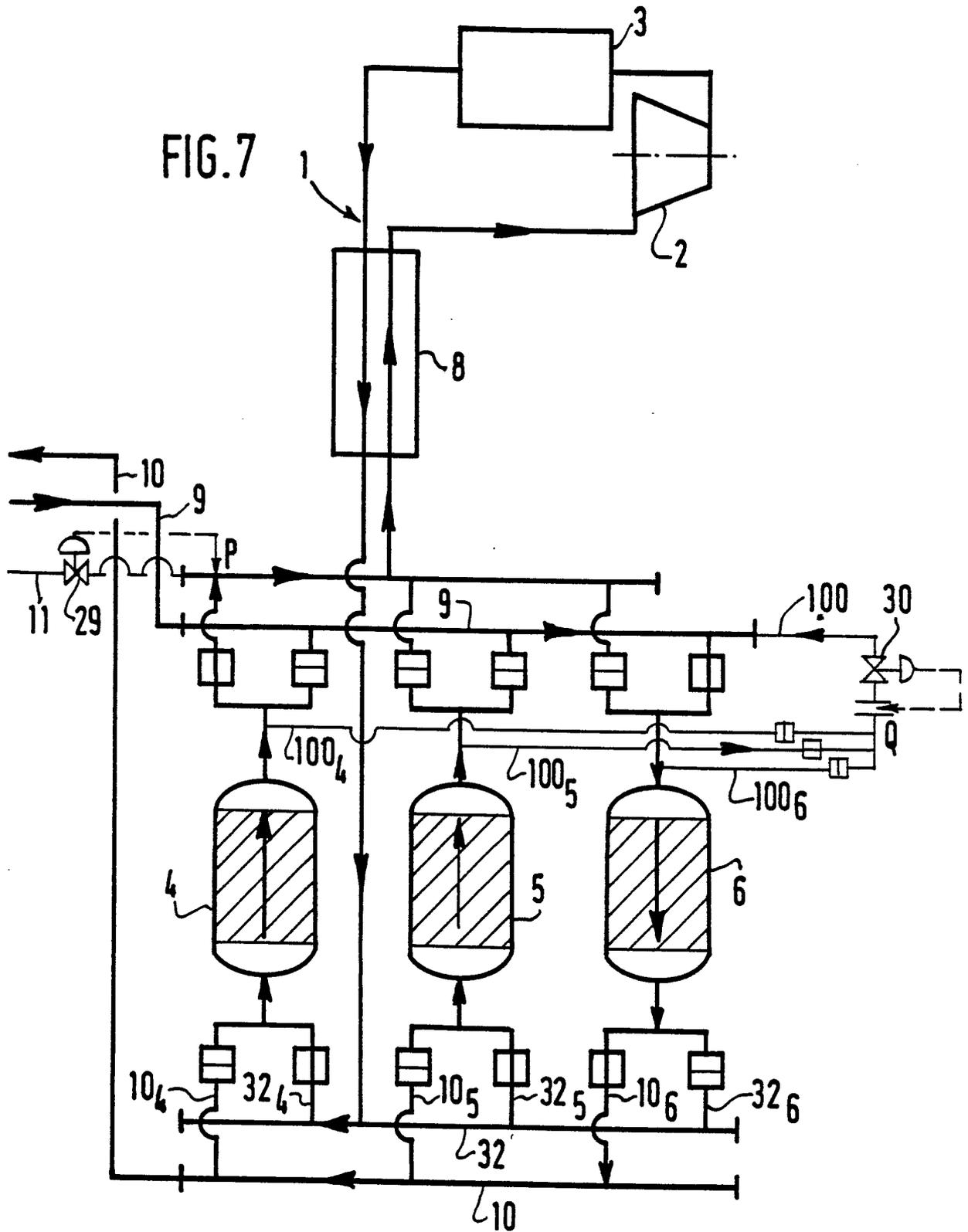


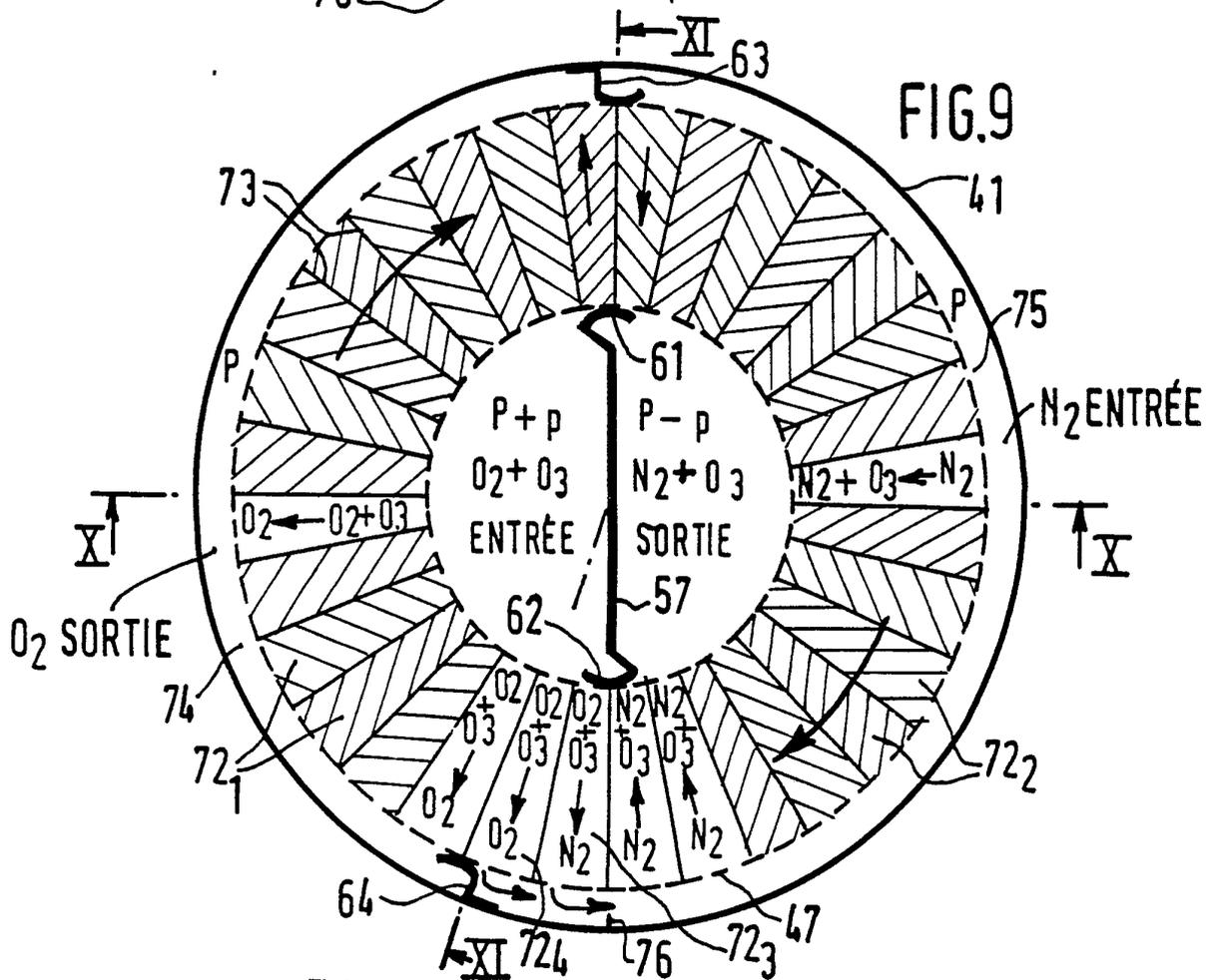
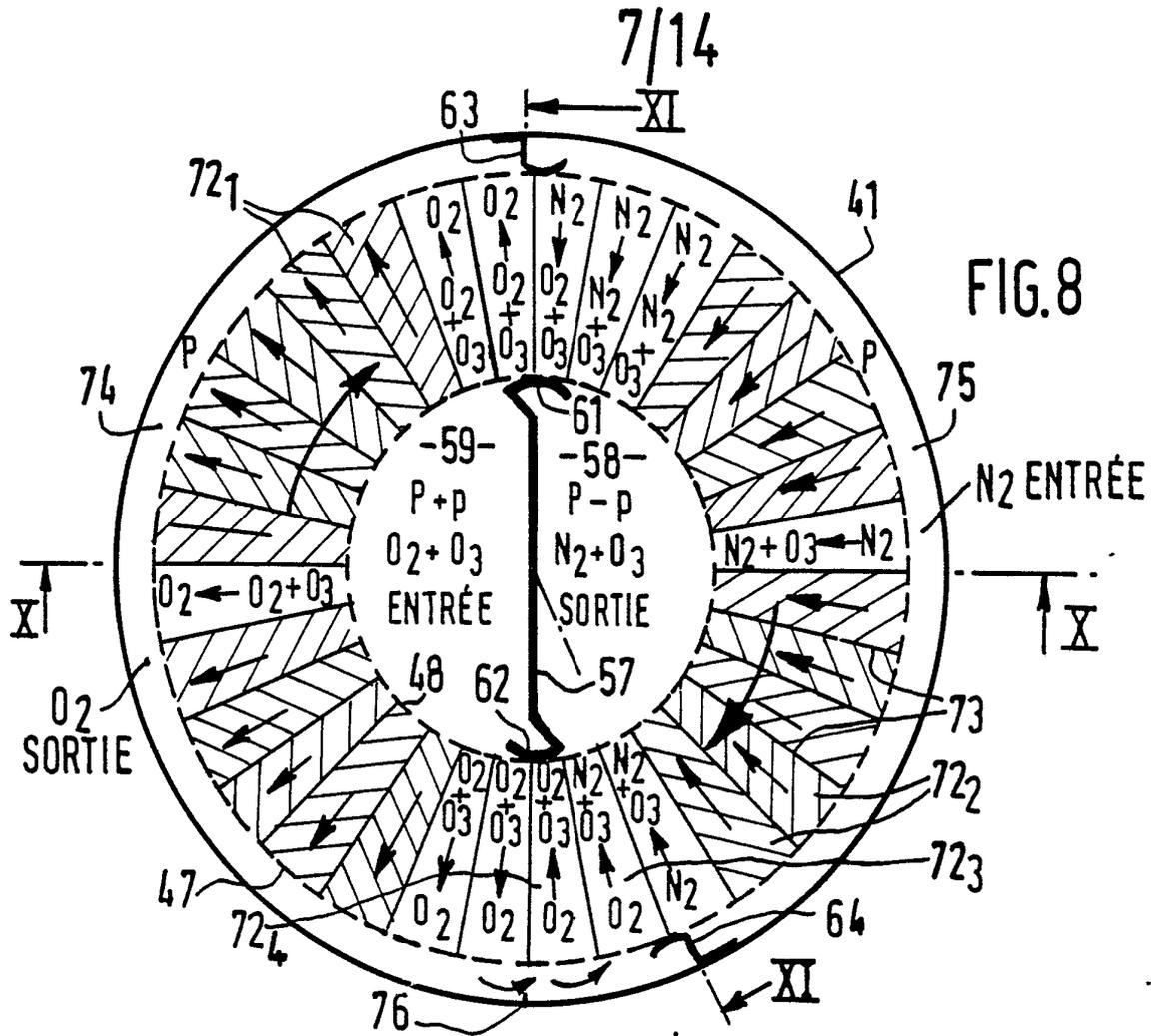
FIG. 5B

FIG. 6



6/14





8/14

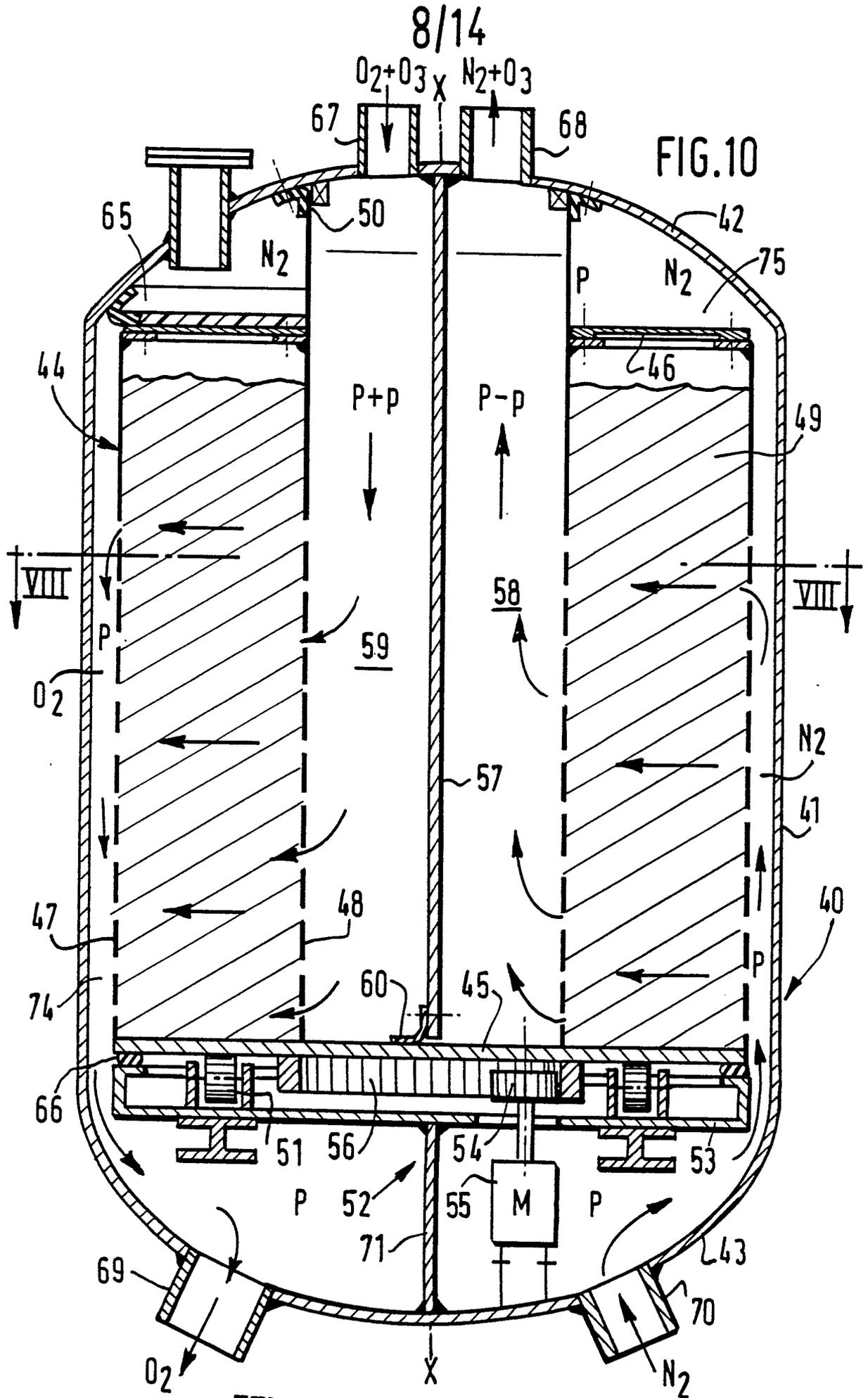
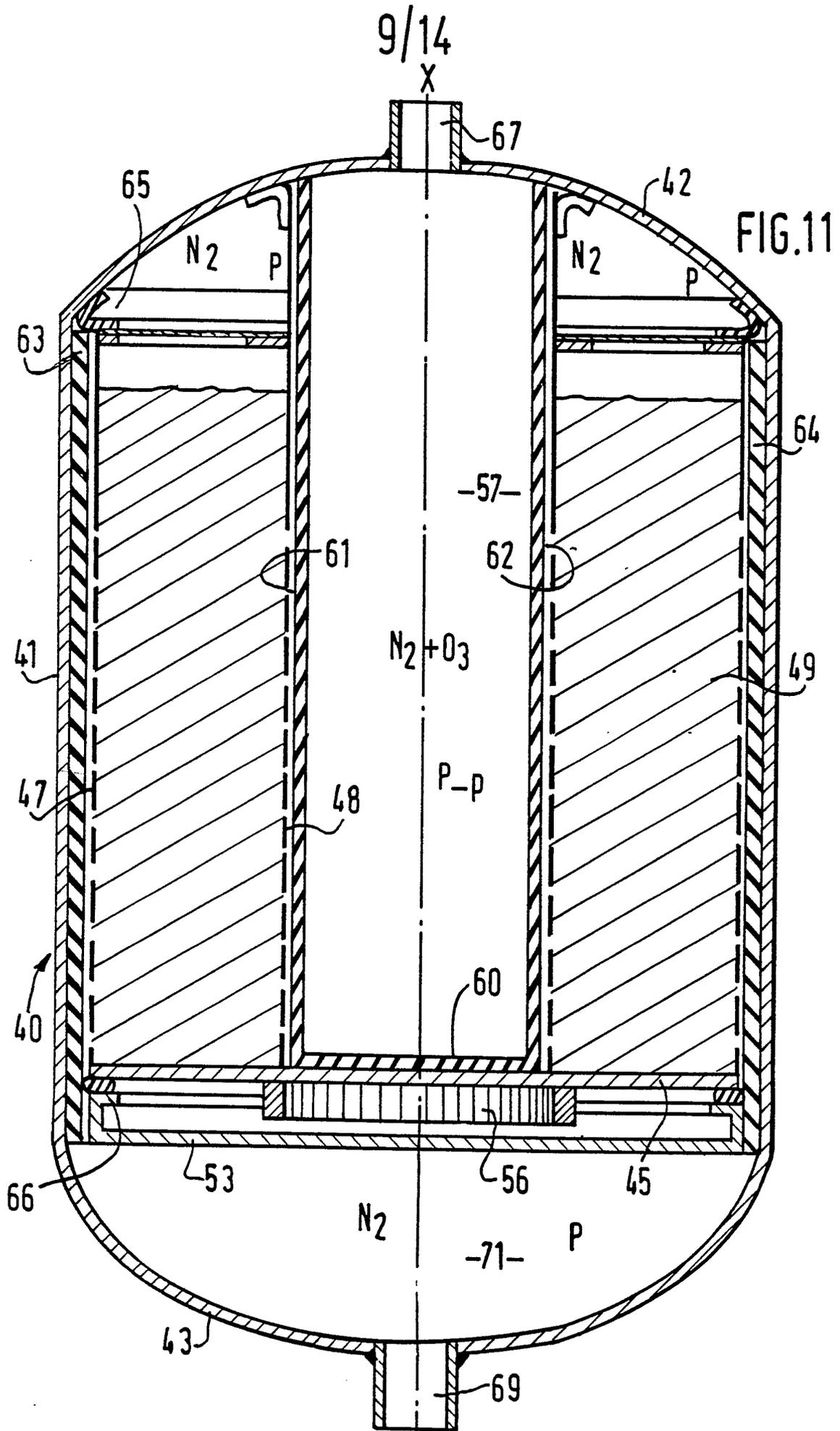


FIG. 10

FEUILLE DE REMPLACEMENT



10/14

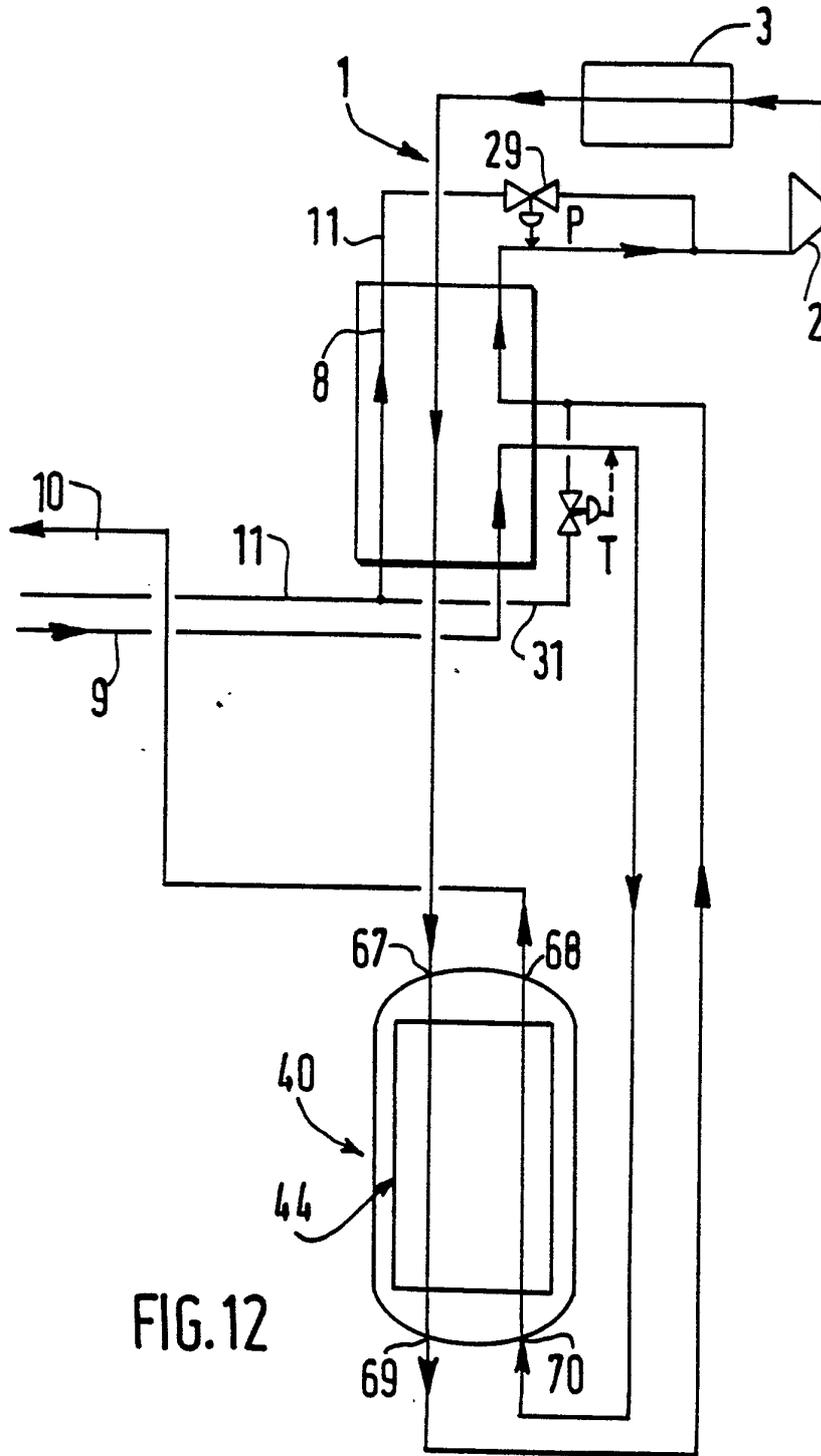
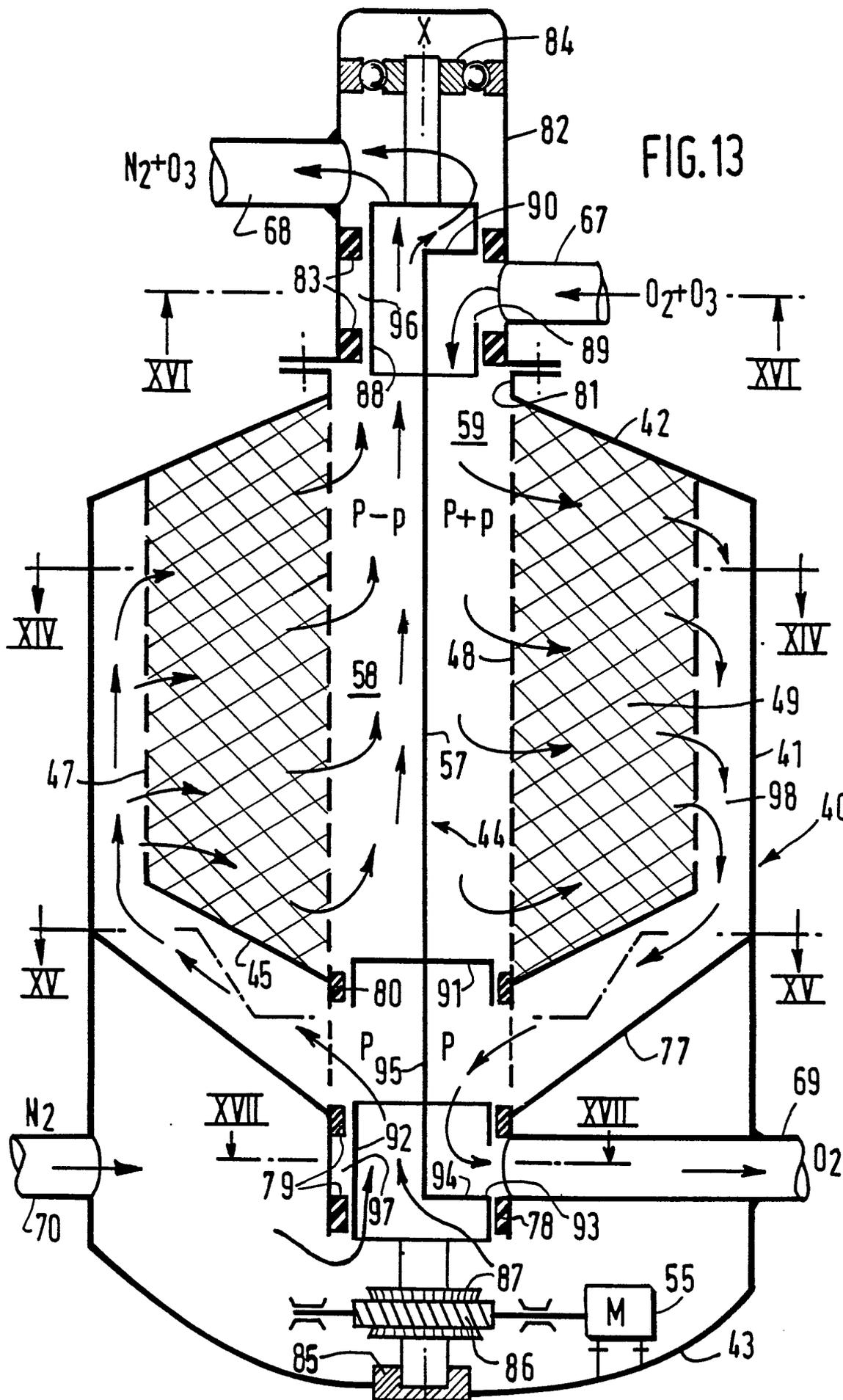


FIG. 12

11/14

FIG. 13



FEUILLE DE D'APPENDICE

12/14

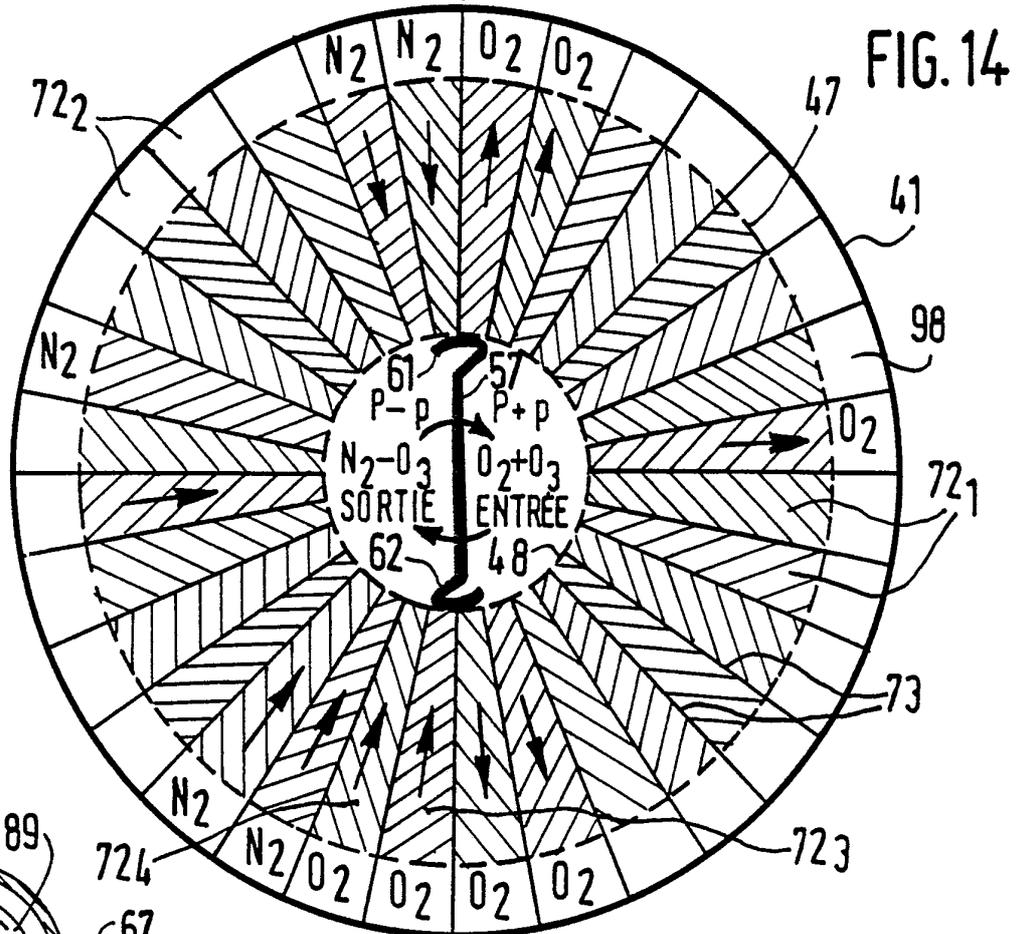


FIG. 14

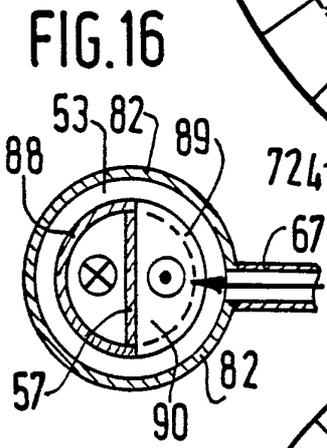


FIG. 16

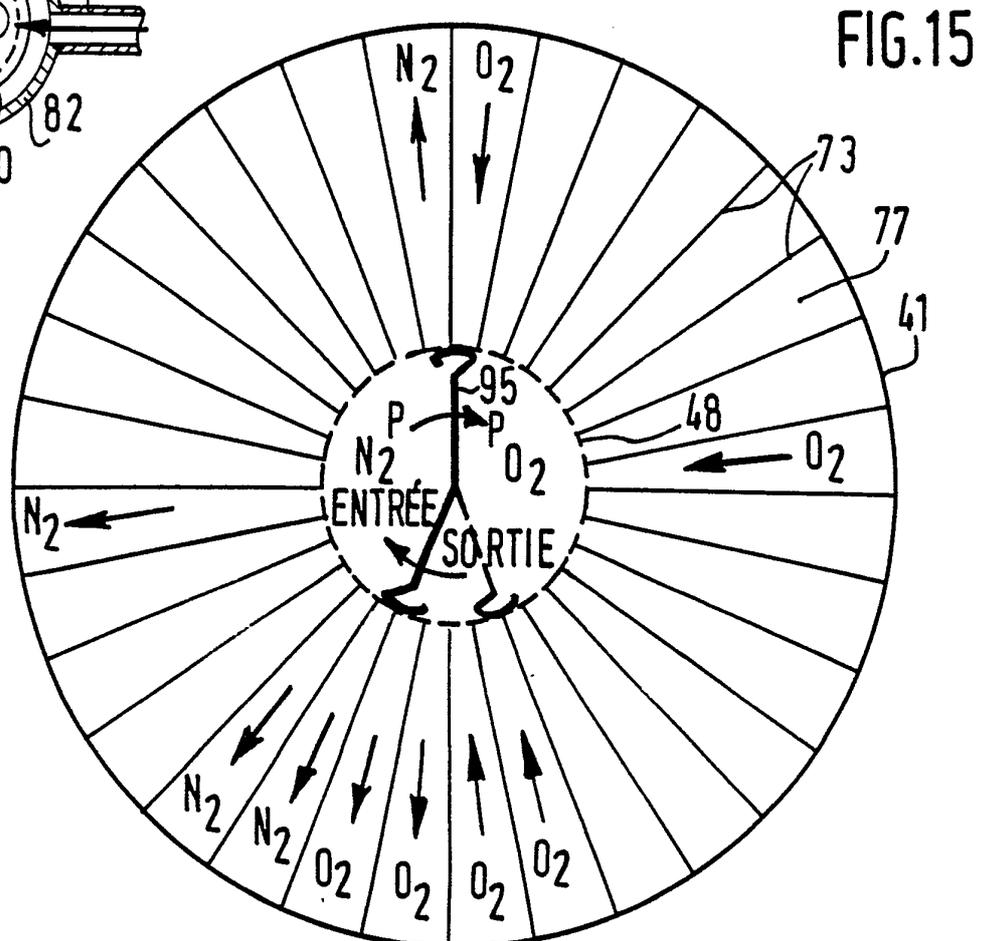
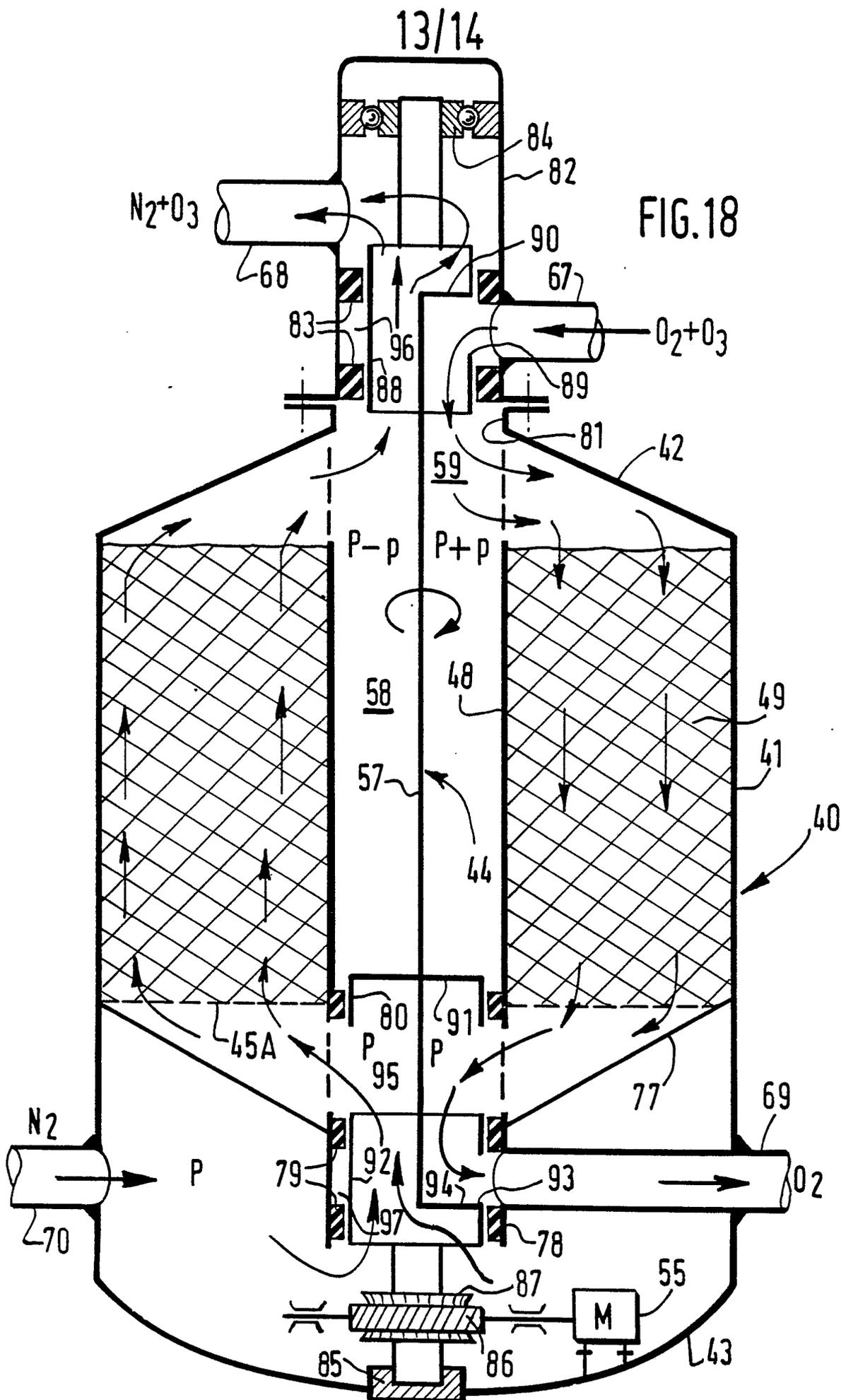


FIG. 15



14/14

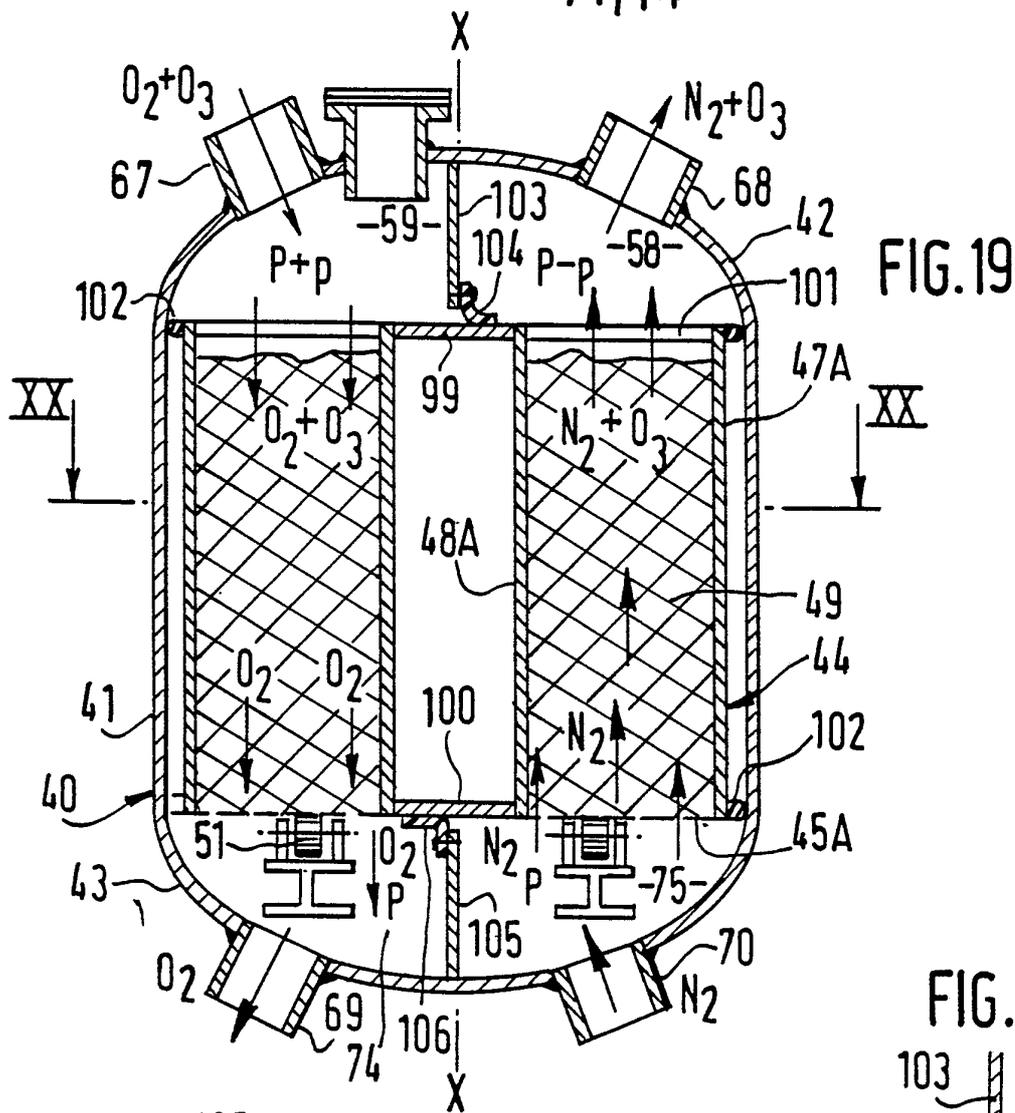


FIG. 19

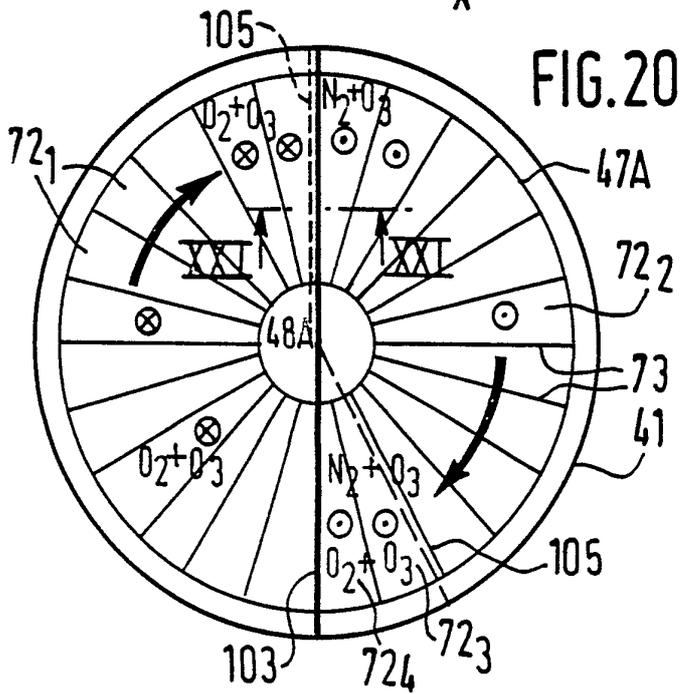


FIG. 20

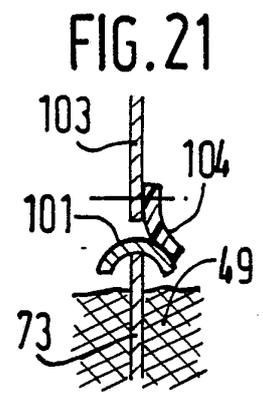


FIG. 21

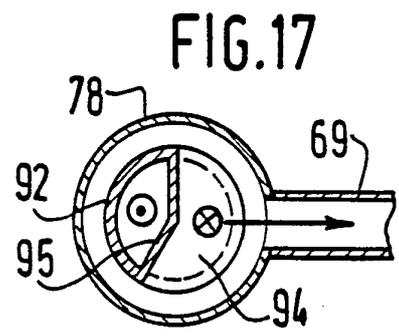


FIG. 17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/FR 86/00126

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl. ⁴ : C 01 B 13/10 ; B 01 D 53/04		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int. Cl. ⁴	C 01 B 13/00 ; B 01 D 53/00	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the extent that such Documents are included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category ⁹	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	EP, A, 0103144 (MESSER GRIESHEIM GMBH) March 21, 1984 see the abstract —	1
A	Chemical Abstracts, vol. 89, no. 18, October 30, 1978 (Columbus, Ohio, US) see page 111, left hand column, abstract number 148794v; & JP, A, 5354192 (Mitsubishi Electric Corp.) May 17, 1978 —	1
A	Chemical Abstracts, vol. 101, no. 18, October 29, 1984 (Columbus, Ohio, US), see page 127, right hand column, abstract number 154224s; & JP, A, 59257-24 (Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd.) June 20, 1984 —	
A	GB, A, 1451645 (UOP INC.) October 6, 1976 —	
A	US, A, 3504483 (I. TAMURA et al.) April 7, 1970 —	
A	US, A 4324564 (M.D. OLIKER) April 13, 1982 —————	
<p>¹⁰ Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
24 July 1986 (24.07.86)	28 August 1986 (28.08.86)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
EUROPEAN PATENT OFFICE		

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/FR 86/00126 (SA 12916)

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 14/08/86

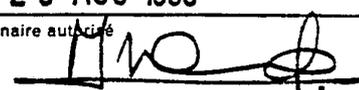
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A- 0103144	21/03/84	DE-A- 3230922	23/02/84
GB-A- 1451645	06/10/76	None	
US-A- 3504483	07/04/70	None	
US-A- 4324564	13/04/82	US-A- 4479814	30/10/84

For more details about this annex :
see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale N° PCT/FR 86/00126

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) ⁷		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
CIB ⁴ : C 01 B 13/10; B 01 D 53/04		
II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ		
Documentation minimale consultée ⁸		
Système de classification	Symboles de classification	
CIB ⁴	C 01 B 13/00; B 01 D 53/00	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté ⁹		
III. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS ¹⁰		
Catégorie [*]	Identification des documents cités, ¹¹ avec indication, si nécessaire, des passages pertinents ¹²	N° des revendications visées ¹³
A	EP, A, 0103144 (MESSER GRIESHEIM GMBH) 21 mars 1984 voir l'abrégé --	1
A	Chemical Abstracts, vol. 89, no. 18, 30 octobre 1978 (Columbus, Ohio, US) voir page 111, colonne de gauche, l'abrégé no. 148794v; & JP, A, 5354192 (Mitsubishi Electric Corp.) 17 mai 1978 --	1
A	Chemical Abstracts, vol. 101, no. 18, 29 octobre 1984 (Columbus, Ohio, US) voir page 127, colonne de droite, l'abrégé no. 154224s; & JP, A, 5925724 (Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd.) 20 juin 1984 --	
A	GB, A, 1451645 (UOP INC.) 6 octobre 1976 --	
A	US, A, 3504483 (I. TAMURA et al.) 7 avril 1970	./.
<p>[*] Catégories spéciales de documents cités: ¹¹</p> <p>« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>« E » document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>« L » document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>« O » document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>« P » document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> <p>« T » document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>« X » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive</p> <p>« Y » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.</p> <p>« & » document qui fait partie de la même famille de brevets</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 24th July 1986	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 28 AUG 1986	
Administration chargée de la recherche internationale OFFICE EUROPEEN DES BREVETS	Signature du fonctionnaire autorisé M. VAN MOL 	

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)		
Category*	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No
A	US, A, 4324564 (M.D. OLIKER) 13 avril 1982 -----	

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE RELATIF

A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO. PCT/FR 86/00126 (SA 12916)

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche international visé ci-dessus. Lesdits membres sont ceux contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 14/08/86

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevets	Date de publication
EP-A- 0103144	21/03/84	DE-A- 3230922	23/02/84
GB-A- 1451645	06/10/76	Aucun	
US-A- 3504483	07/04/70	Aucun	
US-A- 4324564	13/04/82	US-A- 4479814	30/10/84

Pour tout renseignement concernant cette annexe :
voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No. 12/82