

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 666 568 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
07.06.2006 Bulletin 2006/23

(51) Int Cl.:
C10G 25/08 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **05292374.5**

(22) Date de dépôt: **08.11.2005**

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI
SK TR**
Etats d'extension désignés:
AL BA HR MK YU

(30) Priorité: **23.11.2004 FR 0412415**

(71) Demandeur: **Institut Français du Pétrole**
92852 Rueil Malmaison Cédex (FR)

(72) Inventeurs:
• **Nicolaos, Alexandre**
92800 Puteaux (FR)
• **Burkhardt, Thorsten**
69005 Lyon (FR)
• **Wolff, Luc**
69006 Lyon (FR)

(54) Procédé de désulfuration d'une coupe hydrocarbonée en lit mobile simulé

(57) L'invention décrit un procédé de désulfuration d'une coupe hydrocarbonée de type gazole par adsorption permettant d'obtenir un effluent désulfuré à moins de 10 ppm poids avec un rendement supérieur à 95%

poids. Ce procédé comprend une étape d'adsorption en lit mobile simulé des composés soufrés de la charge, une étape de distillation du raffinat et une étape de distillation de l'extract.

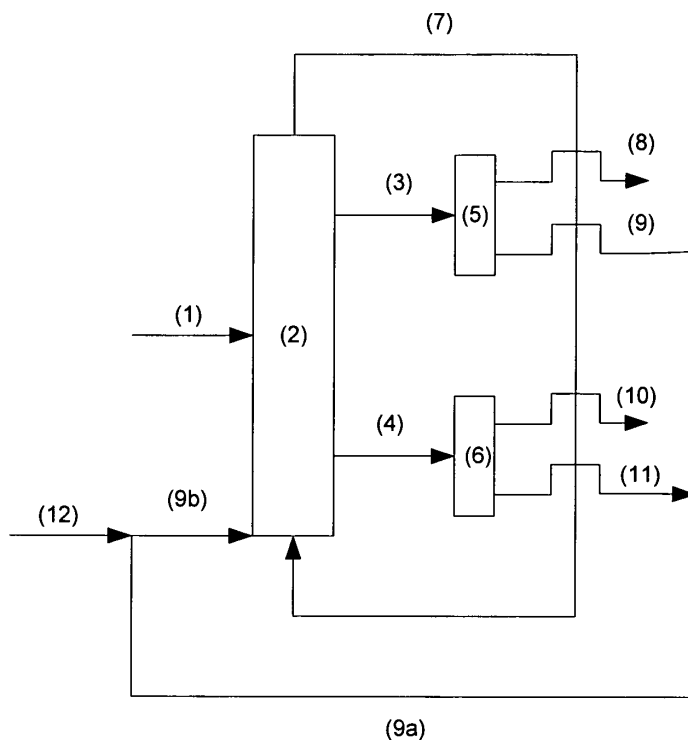


FIGURE 1

EP 1 666 568 A1

Description

[0001] La présente invention concerne un procédé de désulfuration d'une coupe hydrocarbonée de type distillat par adsorption en lit mobile simulé. On entend par coupe de type distillat une coupe issue de la distillation du brut ou d'une unité de conversion telle que le craquage catalytique, et dont l'intervalle de distillation se situe entre 150°C et 450°C.

[0002] Dans la suite du texte nous appellerons cette coupe gazole, mais cette désignation n'a aucun caractère restrictif. Toute coupe hydrocarbonée contenant du soufre et d'intervalle de distillation similaire à celui d'une coupe gazole peut être concernée par le procédé objet de la présente invention.

[0003] Le procédé selon l'invention permet donc de produire une coupe désulfurée à des teneurs inférieures ou égales à 10 ppm poids en soufre (S), voire 5 ppm poids en soufre, voire moins de 1 ppm poids en soufre, et ce en partant d'une charge à traiter dont la teneur en soufre peut être égale à quelques dizaines de ppm poids et pouvant aller jusqu'à 2, voire 3 % poids. La notation ppm poids signifie partie par million en poids et est équivalente à 10^{-6} kg/kg.

[0004] Par ailleurs, le rendement en gazole de ce procédé est nettement supérieur à celui d'un procédé fonctionnant en lit fixe.

[0005] Les futures spécifications sur les carburants automobiles prévoient une forte diminution de la teneur en soufre dans les carburants, et notamment sur les gazoles. Cette diminution est destinée à limiter la teneur en oxyde de soufre et azote dans les gaz d'échappement d'automobiles. La législation européenne précise les spécifications des carburants gazoles qui sont depuis 2000 de 350 ppm poids en soufre, et seront en 2005 de 50 ppm poids de soufre, et en 2009 de 10 ppm poids de soufre.

[0006] L'évolution des spécifications de teneur en soufre dans les carburants nécessite ainsi, soit l'amélioration des procédés catalytiques d'hydrotraitement existants avec pour conséquence une surconsommation en hydrogène non négligeable et / ou une augmentation de la pression opératoire, soit la mise au point de nouveaux procédés de désulfuration profonde des gazoles, soit une combinaison des deux.

EXAMEN DE L'ART ANTERIEUR

[0007] Parmi les voies alternatives de désulfuration des gazoles, les procédés de purification par adsorption des composés soufrés sur un adsorbant sélectif présentent une alternative intéressante aux procédés classiques d'hydrosulfuration.

[0008] Par exemple, le brevet US 4,337,156 (UOP 1982) recommande l'utilisation d'une zéolite de type KX, et un désorbant de type 1-octanol pour séparer des composés polaires (soufré, azoté, oxygéné) par Lit Mobile Simulé (LMS) d'une coupe naphta (terme de l'homme

du métier désignant une coupe essence de point d'ébullition initial environ 70°C et de point final d'ébullition environ 220°C).

[0009] Les composés soufrés présents dans la coupe naphta sont de type thiophène et non de type benzo ou dibenzothiophène qui sont les composés soufrés les plus difficiles à éliminer dans le cas d'un distillat, c'est à dire ceux qu'on rencontrera dans le contexte de la présente invention.

[0010] Le brevet US 5,454,933 décrit un procédé de désulfuration de gazole qui consiste à enchaîner un hydrotraitement classique pour éliminer les composés soufrés dits « easy sulfur » selon la terminologie anglo-saxonne (qu'on peut traduire par composés soufrés facile à éliminer) avec un procédé d'adsorption des composés soufrés difficiles sur du charbon actif de surface spécifique comprise entre 800 et 1200 m²/gramme et présentant une certaine structure poreuse. Ces composés soufrés difficiles à éliminer (dits « hard sulfur » selon la terminologie anglo-saxonne) correspondent à des aromatiques de type dibenzothiophènes substitués en beta.

[0011] Le procédé d'adsorption décrit dans ce brevet n'est pas conçu pour traiter entièrement la charge gazole de départ, mais nécessite obligatoirement un hydrotraitement préalable.

[0012] Le brevet FR 02/03314 propose un procédé de désulfuration d'une charge hydrocarbonée sur un solide complexant à base d'accepteurs d'électrons π . Ce procédé peut être précédé d'une colonne de fractionnement qui permet de produire un effluent léger aux spécifications et un effluent lourd qu'il faut désulfurer. Dans le cas d'un fonctionnement en lit fixe, les pertes en produit à désulfurer sont non négligeables à cause du remplissage physique du volume poreux de l'adsorbant. Pour y remédier, il est proposé dans le dit brevet d'utiliser différents fluides de lavage ayant des forces d'adsorption variables permettant ainsi de diminuer les pertes en hydrocarbures sans toutefois les éviter entièrement.

DESCRIPTION SOMMAIRE DES FIGURES

[0013] La figure 1 représente un schéma du procédé selon l'invention dans sa conception la plus générale.

[0014] La figure 2 représente une variante du schéma de procédé selon l'invention.

DESCRIPTION SOMMAIRE DE L'INVENTION

[0015] L'invention peut se définir comme un procédé de désulfuration poussée d'une charge d'hydrocarbures de type gazole, d'intervalle de distillation compris entre 150°C et 450°C, et pouvant contenir jusqu'à 3 % de soufre, le procédé comprenant successivement les étapes suivantes :

- une étape d'adsorption des composés soufrés de la charge à traiter réalisée dans au moins une première colonne d'adsorption fonctionnant en lit mobile si-

mulé (LMS) et contenant une pluralité de lits constitués d'un solide adsorbant ayant une sélectivité différente pour les hydrocarbures soufrés et les hydrocarbures non soufrés, ladite colonne comprenant au moins quatre zones de fonctionnement;

une première zone comprise entre le point d'introduction du désorbant et le point de soutirage de l'extrait, une seconde zone comprise entre le point de soutirage de l'extrait et le point d'introduction de la charge, une troisième zone comprise entre le point d'introduction de la charge et le point de soutirage du raffinat, et une quatrième zone comprise entre le point de soutirage du raffinat et le point d'introduction du désorbant.

- une étape de distillation du raffinat réalisée dans au moins une colonne de distillation, de laquelle on soutire d'une part un effluent gazole et d'autre part, un flux de désorbant que l'on recycle au moins en partie dans la première colonne d'adsorption.
- une étape de distillation de l'extrait réalisée dans au moins une colonne de distillation, de laquelle on soutire d'une part un effluent contenant les impuretés soufrées, et d'autre part un flux de désorbant pratiquement pur que l'on recycle en partie au moins dans la première colonne d'adsorption.

[0016] La teneur en soufre du gazole obtenu sera généralement inférieure à 10 ppm poids, préférentiellement inférieure à 5 ppm poids, et de manière encore préférée inférieure à 1 ppm poids, avec un rendement poids rapporté à la charge entrante généralement supérieur à 97% et préférentiellement supérieur à 99%.

[0017] Selon une variante du procédé, la charge à traiter pourra être préalablement envoyée dans une colonne à distiller située en amont de l'unité d'adsorption en lit mobile simulé, de laquelle on extrait un flux de tête qui est utilisé au moins en partie comme désorbant, et un flux de fond qui est introduit comme charge de l'unité d'adsorption en lit mobile simulé.

DESCRIPTION DETAILLÉE DE L'INVENTION

[0018] L'invention sera mieux comprise en suivant le schéma de procédé représenté par la figure 1.

[0019] La charge (1) rentre dans l'unité de désulfuration par adsorption fonctionnant en lit mobile simulé (2). Cette unité de désulfuration par adsorption est constituée d'au moins une colonne d'adsorption contenant une pluralité de lits d'adsorbant, interconnectés entre eux et ayant une sélectivité en faveur des composés soufrés par rapport aux familles chimiques de la charge (alcane et aromatiques) que l'on désire purifier.

[0020] Ladite colonne d'adsorption comprend au moins quatre zones délimitées d'une part par les injections du mélange (1) constituant la charge d'adsorption et du désorbant (9b), d'autre part par les soutirages d'un raffinat (3) contenant le gazole désulfuré en mélange avec du désorbant, et d'un extrait (4) contenant majori-

tairement les composés soufrés éliminés en mélange avec du désorbant.

[0021] La zone 1 de désorption des composés soufrés est comprise entre l'injection du désorbant (9b) et le soutirage de l'extrait (4).

[0022] La zone 2 de désorption des alcanes et aromatiques est comprise entre le soutirage de l'extrait (4) et l'injection de la charge d'adsorption (1).

[0023] La zone 3 d'adsorption des composés soufrés est comprise entre l'injection de la charge (1) et le soutirage du raffinat (3).

[0024] La zone 4 est comprise entre le soutirage de raffinat (3) et l'injection du désorbant (9b) et permet d'adsorber les alcanes et les aromatiques.

[0025] L'étape de séparation des flux (3) et (4) est réalisée au moyen de deux colonnes de distillations (5) et (6) alimentées respectivement par le raffinat (3) et l'extrait (4) qui permettent d'éliminer sensiblement tout le désorbant en fond de colonne par exemple.

[0026] On soutire en tête de la colonne (5) un flux (8) de gazole désulfuré à moins de 10 ppm poids en soufre, préférentiellement moins de 5 ppm poids en soufre, et de manière encore préférée moins de 1 ppm poids en soufre, et on soutire en tête de la colonne (6) un mélange (10) de composés soufrés et azotés.

[0027] Ce mélange peut être lui même avantageusement mélangé à un flux de la raffinerie dont les spécifications en soufre le permettent, et dont les températures d'ébullition sont compatibles avec celles du mélange produit, comme par exemple du fuel oil.

[0028] Ce mélange peut également être recyclé vers une unité d'hydrotraitement classique qui permettra d'éliminer les composés soufrés recyclés par un effet d'augmentation de la teneur en soufre de la charge, car l'activité catalytique du procédé d'hydrodésulfuration est directement liée à la concentration d'entrée en soufre à traiter.

[0029] Les désorbants (9) et (11) sont récupérés en fond des colonnes (5) et (6) pour former le flux (9a) qui est renvoyé dans l'unité de désulfuration en lit mobile simulé (en LMS) (2) avec un appoint éventuel de désorbant (12) correspondant aux pertes de désorbant éventuelles subies dans les colonnes à distiller (5) et (6).

[0030] Les différents flux (9), (11) et (12) forment l'ajout de désorbant (9b) qui est introduit dans la colonne en lit mobile simulé (2).

le flux (7) constitue le flux de recirculation indispensable au fonctionnement d'une colonne en lit mobile simulé. Il est constitué du solvant de régénération et de gazole en proportions variables au cours du temps.

[0031] La figure 2 décrit une variante de l'invention dans laquelle on place en amont du schéma décrit par la figure 1 une étape de distillation correspondant à l'unité (1e).

[0032] Cette étape de distillation consiste à envoyer la charge (1) dans une tour de distillation (1e) qui produit une coupe hydrocarbonée lourde soufrée (1b) que l'on envoie dans l'unité d'adsorption en LMS (2) tel que décrit

par la figure 1, et une coupe hydrocarbonée légère (1a) dont la teneur en soufre est inférieure ou égale aux spécifications requises.

[0033] Cette coupe désulfurée (1a) peut également être utilisée comme agent de désorption dans l'unité d'adsorption en LMS (2), auquel cas, une fois le régime pseudo permanent atteint, la partie (1d) du flux (1a) sera utilisée comme appoint en désorbant et mélangée avec le flux (9a) pour former le flux (9b) de désorbant de la colonne d'adsorption (2). La partie restante (1c) d'hydrocarbures légers désulfurés est déjà aux spécifications requises et pourra donc servir de base dans le gazole commercial.

[0034] Dans une autre variante du procédé, il est possible de traiter un gazole qui aura déjà été désulfuré dans une unité classique dite d'hydrodésulfuration catalytique bien connue de l'homme de l'art.

[0035] Le gazole produit par cette unité aura une teneur en soufre variable dépendant des conditions opératoires de l'hydrotraitement. Le gazole ainsi produit, dont la teneur en soufre pourra varier entre 10 ppm poids et 1000 ppm poids, pourra être traité avec l'une ou l'autre des variantes du procédé selon l'invention correspondantes aux figures 1 et 2.

[0036] L'adsorbant utilisé dans l'unité d'adsorption en LMS est généralement choisi parmi les familles d'adsorbants classiques suivants : charbon actif, zéolites, silices, alumines, silices-alumines, catalyseurs usés, résines, argiles, argiles pontées, métaux réduits ou oxydes ainsi que tout mélange possible entre ces différents familles d'adsorbants.

[0037] Selon une caractéristique du procédé, on choisira l'adsorbant utilisé dans l'unité d'adsorption en LMS dans la famille des charbons actifs, car ces solides présentent une sélectivité suffisante entre les molécules soufrées et le reste de la matrice gazole. Parmi les différents types de charbons actifs, on aura une préférence pour ceux qui présentent une surface spécifique supérieure à 1200 m²/gramme, et un volume poreux total supérieur à 0,5 cm³/gramme, le précurseur pouvant être de n'importe quel type, et le type d'activation utilisé pour créer la porosité pouvant être soit physique, soit chimique, soit une combinaison des deux.

[0038] Quel que soit le solide adsorbant retenu dans le procédé, le volume poreux total est de préférence supérieur ou égal à 0,5 cm³/gramme, et la fraction de volume poreux comprise dans la microporosité dudit solide adsorbant est de préférence supérieure ou égale à 0,2 cm³/gramme.

[0039] La microporosité est définie comme la catégorie de pores dont le diamètre est inférieur à 20 angströms (2 nanomètres, soit 2 10⁻⁹ mètre).

[0040] Le nombre de lits d'adsorbant constituant l'unité d'adsorption en lit mobile simulé est généralement inférieur à 24, et préférentiellement inférieur à 15.

[0041] On peut choisir le désorbant parmi les familles chimiques suivantes : composés azotés, alcools, éthers, aromatiques, coupe légère désulfurée, ou tout autre flux

de la raffinerie ainsi que leur mélange. On pourra par exemple choisir les aromatiques de préférence.

[0042] Le rapport volumique du désorbant sur charge dans l'unité de séparation en lit mobile simulé est généralement compris entre 0,5 et 2,5, et de préférence entre 0,7 et 2,0.

[0043] La température de travail pourra être comprise entre la température ambiante et la température d'ébullition finale de la coupe hydrocarbonée à traiter, en sachant qu'il faut assurer un fonctionnement en phase liquide. On travaillera généralement entre 50°C et 350°C, et de manière encore préférée entre 50°C et 250°C.

[0044] La pression de travail sera comprise entre le point de bulle du composé le plus léger et 15 bars absolus (1,5 MPa), de manière à garantir l'existence d'une phase liquide dans toute l'unité d'adsorption en LMS, en sachant que les performances du procédé dépendent peu de ce paramètre. Par contre, il peut influencer sur le coût de l'appareillage.

EXEMPLES SELON L'INVENTION

[0045] On considère un charbon actif de surface spécifique égale à 1440 m²/g dont le volume poreux total est égal à 1,7 cm³/g, avec une fraction de volume poreux comprise dans la microporosité égale à 0,35 cm³/gramme et tel que l'ordre d'élution des différentes familles du distillat se fait de la manière suivante :

- alcanes
- aromatiques : mono, di puis tri
- "easy sulfur" (composés soufrés faciles à éliminer)
- "hard sulfur" (composés soufrés difficiles à éliminer)
- composés azotés

Exemple de traitement d'un gazole à faible teneur en soufre (50ppm poids de soufre)

[0046] La purification d'un gazole contenant 50 ppm poids de soufre est réalisée en lit mobile simulé, sur une unité pilote comprenant 15 lits de 609,6 cm³ chacun répartis en 4 zones selon la configuration suivante : zone 1 : 3 lits, zone 2 : 5 lits, zone 3 : 5 lits et zone 4 : 2 lits.

[0047] Les conditions opératoires sont les suivantes :

Température : 210°C

Pression : telle qu'on soit liquide en tout point de la boucle, soit 3 bars absolus (0,3 MPa).

Débits d'injection, de soutirage et de recyclage aux conditions opératoires :

Charge : 200,0 cm³.mn⁻¹

Solvant : 147,0 cm³.mn⁻¹ de toluène

Extrait : 57,0 cm³.mn⁻¹

Raffinat : 290,0 cm³.mn⁻¹

Débit de recyclage (en zone 1) : 193 cm³.mn⁻¹

[0048] Le temps de permutation des vannes (ou pé-

riode) est de 152,0 secondes.

[0049] Après distillation du toluène, le raffinat obtenu délivre un gazole à une teneur 1,5 ppm poids de Soufre de pureté avec un rendement de 99,5%. La productivité de l'unité exprimée en volume de gazole produit par volume d'adsorbant et par unité de temps est égale à : 1,31 m³/(m³.h).

Exemple de traitement d'un gazole à forte teneur en soufre (1,5% de soufre)

[0050] La purification du gazole contenant 1,5% de soufre (massique) est réalisée en lit mobile simulé, sur une unité pilote comprenant 15 lits de 609,6 cm³ chacun, répartis en 4 zones selon la configuration suivante : zone 1 : 3 lits, zone 2 : 5 lits, zone 3 : 5 lits et zone 4:2 lits.

[0051] Les conditions opératoires sont les suivantes :

Température : 210°C

Pression : telle qu'on soit liquide en tout point de la boucle

Débits d'injection, de soutirage et de recyclage aux conditions opératoires :

Charge : 105,0 cm³.mn⁻¹

Solvant : 147,0 cm³.mn⁻¹ de toluène

Extrait : 82,0 cm³.mn⁻¹

Raffinat : 170,0 cm³.mn⁻¹

Débit de recyclage (en zone 1) : 193 cm³.mn⁻¹

[0052] Le temps de permutation des vannes (ou période) est de 152,0 secondes.

[0053] Après distillation du toluène, le raffinat obtenu délivre un gazole à une teneur 3,5 ppm poids de soufre de pureté avec un rendement de 99,5%. La productivité de l'unité exprimée en volume de gazole produit par volume d'adsorbant et par unité de temps est égale à 0,67 m³/(m³.h).

Revendications

1. Procédé de désulfuration poussée d'une charge d'hydrocarbures d'intervalle de distillation compris entre 150°C et 450°C, contenant jusqu'à 3 % de soufre, le procédé comprenant successivement les étapes suivantes :

- une étape d'adsorption des composés soufrés de la charge (1) réalisée dans au moins une première colonne d'adsorption (2) fonctionnant en lit mobile simulé et contenant une pluralité de lits d'un adsorbant ayant une sélectivité différente pour les hydrocarbures soufrés et les hydrocarbures non soufrés, ladite colonne comprenant au moins quatre zones de fonctionnement; une première zone comprise entre le point d'introduction du désorbant (9b) et le point de

soutirage de l'extrait (4), une deuxième zone comprise entre le point de soutirage de l'extrait (4) et le point d'introduction de la charge (1), une troisième zone comprise entre le point d'introduction de la charge (1) et le point de soutirage du raffinat (3), et une quatrième zone comprise entre le point de soutirage du raffinat (3) et le point d'introduction du désorbant (9b), le rapport volumique désorbant sur charge étant compris entre 0,5 et 2,5

- une étape de distillation du raffinat (3) réalisée dans au moins une colonne de distillation (5), de laquelle on soutire d'une part un effluent gazole désulfuré (8), et d'autre part un flux de désorbant (9) que l'on recycle au moins en partie dans la première colonne d'adsorption (2).

- une étape de distillation de l'extrait (4) réalisée dans au moins une colonne de distillation (6), de laquelle on soutire d'une part un effluent contenant les impuretés soufrées (10), et d'autre part un flux de désorbant pratiquement pur (11) que l'on recycle au moins en partie dans la première colonne d'adsorption.

2. Procédé de désulfuration poussée selon la revendication 1 dans lequel la teneur en soufre du gazole désulfuré (8) est inférieure à 10 ppm poids, préférentiellement inférieure à 5 ppm poids, et de manière encore préférée inférieure à 1 ppm poids, avec un rendement poids rapporté à la charge entrante supérieur à 97%, et préférentiellement supérieur à 99%.

3. Procédé de désulfuration poussée selon l'une des revendications 1 ou 2 dans lequel le solide adsorbant utilisé dans l'unité d'adsorption est un charbon actif de surface spécifique supérieur à 1200 m²/g, et de volume poreux total supérieur à 0,5 cm³ /gramme

4. Procédé de désulfuration poussée selon l'une des revendications 1 ou 2 dans lequel la fraction de volume poreux comprise dans la microporosité dudit adsorbant est supérieure à 0,2 cm³/gramme.

5. Procédé de désulfuration poussée selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel la température de fonctionnement de l'unité d'adsorption est comprise entre 50°C et 350°C, et préférentiellement comprise entre 50°C et 250°C.

6. Procédé de désulfuration poussée selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans laquelle l'unité d'adsorption en lit mobile simulé comporte au plus 24 lits, et préférentiellement au plus 15 lits.

7. Procédé de désulfuration poussée selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans laquelle l'unité d'adsorption en lit mobile simulé présente un rapport

volumique désorbant sur charge compris entre 0,7 et 2,0.

8. Procédé de désulfuration poussé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans lequel la charge 5
à traiter est préalablement envoyée dans une colonne à distiller située en amont de l'unité d'adsorption en lit
mobile simulé, de laquelle on extrait un flux de tête 10
(1a) qui est utilisé au moins en partie comme désorbant,
et un flux de fond (1b) qui est introduit comme charge de l'unité d'adsorption en lit mobile simulé (2). 15
9. Procédé de désulfuration poussée selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans lequel le flux de
composés soufrés (10) est envoyé en mélange dans une coupe fuel oil (combustible) . 20
10. Procédé de désulfuration poussée selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 dans lequel le flux de composés soufrés (10) est recyclé dans une unité d'hydrodésulfuration 25

30

35

40

45

50

55

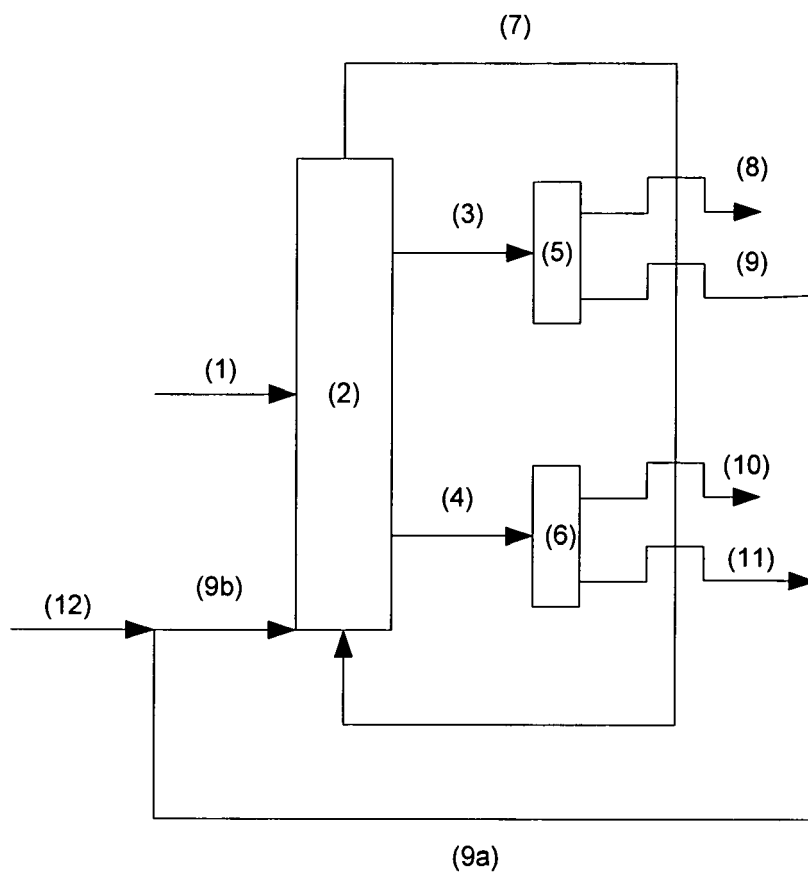


FIGURE 1

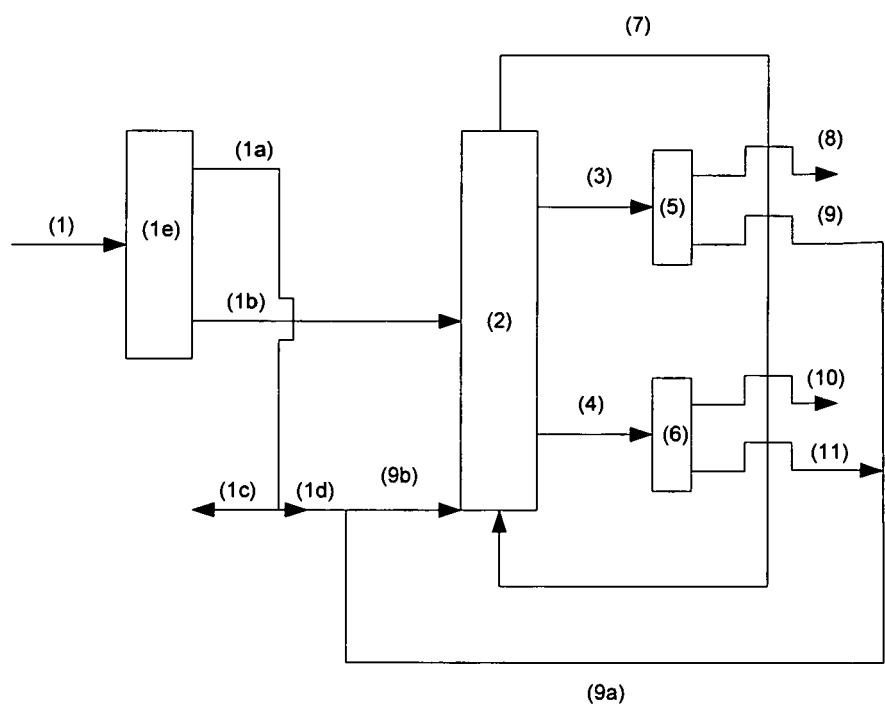


FIGURE 2



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
D,X	US 4 337 156 A (DEROSSET ET AL) 29 juin 1982 (1982-06-29) * colonne 4, ligne 52-65 * * colonne 5, ligne 36-50 * * colonne 6, ligne 39-42,60-65 * * colonne 7, ligne 9-14,21-26 * * colonne 8, ligne 32-46 * * colonne 16, ligne 41-45 *	1,2,5,6,9,10	C10G25/08
Y	-----	3,4,7,8	
D,Y	US 5 454 933 A (SAVAGE ET AL) 3 octobre 1995 (1995-10-03) * colonne 3, ligne 40-50; revendications 1-3 *	3,4,7,8	
A	----- EP 1 454 976 A (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 8 septembre 2004 (2004-09-08) * alinéa [0008] *	1,3,4,7	
X	----- US 2 985 589 A (BROUGHTON DONALD B ET AL) 23 mai 1961 (1961-05-23) * le document en entier *	1,5,6	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
P,X	----- HJ BART, U VON GEMMINGEN: "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry - Adsorption" [Online] 15 janvier 2005 (2005-01-15), WILEY VCH VERLAG GMBH & CO , ONLINE , XP002346887 Extrait de l'Internet: URL:http://www.mrw.interscience.wiley.com/ueic/articles/b03_09/sect2-fs.html> [extrait le 2005-08-27] * alinéa [02.2]; figure 15 *	1	C10G
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 28 février 2006	Examineur Bertin-van Bommel, S
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 05 29 2374

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

28-02-2006

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4337156	A	29-06-1982	AUCUN	
US 5454933	A	03-10-1995	AUCUN	
EP 1454976	A	08-09-2004	FR 2852019 A1 US 2005075528 A1	10-09-2004 07-04-2005
US 2985589	A	23-05-1961	AUCUN	

EPO FORM P0460

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