

(11)

EP 1 715 026 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
25.10.2006 Bulletin 2006/43

(51) Int Cl.:
C10G 25/05 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **06290373.7**

(22) Date de dépôt: **03.03.2006**

(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

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

(72) Inventeur: **Picard, Florent**
69360 Communay (FR)

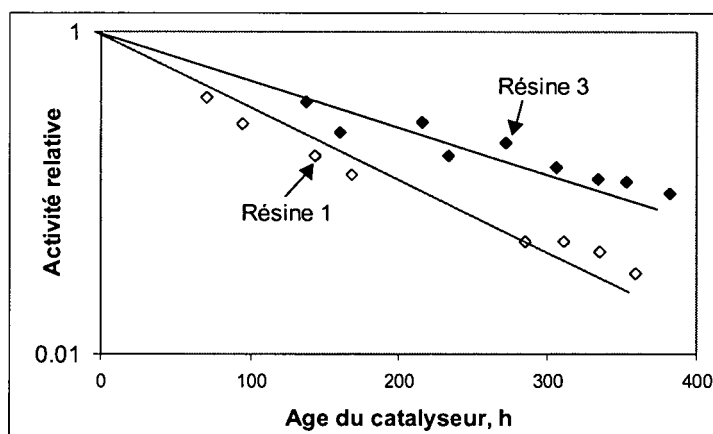
(30) Priorité: **19.04.2005 FR 0503981**

(54) **Nouveau procédé de désulfuration des essences par alourdissement des composées soufrés**

(57) Procédé de désulfuration d'une coupe essence contenant des oléfines, des composés soufrés et éventuellement des molécules appartenant aux coupes C3 et C4, comprenant au moins une première étape A de mise

en contact de la dite coupe essence sur une résine acide présentant une capacité acide supérieure à 4,7 équivalents par kg, et une surface spécifique inférieure à 55 m²/g, et une seconde étape B de fractionnement du mélange issu de la première étape.

Figure 2



EP 1 715 026 A1

DescriptionDOMAINE DE L'INVENTION

[0001] La présente invention se rapporte à un procédé permettant de diminuer les teneurs en soufre contenu dans les essences.

[0002] Plus précisément, l'invention concerne un schéma de désulfuration d'une coupe essence comprenant notamment des oléfines. Le présent procédé trouve particulièrement son application dans la transformation des essences de conversion, et en particulier des essences en provenance du craquage catalytique, du craquage catalytique en lit fluide (FCC), d'un procédé de cokéfaction, d'un procédé de viscoréduction, ou d'un procédé de pyrolyse.

[0003] Le procédé objet de la présente invention permet de valoriser une coupe essence comprenant éventuellement des hydrocarbures à deux, trois ou quatre atomes de carbone, en réduisant la teneur en soufre total de ladite coupe essence à de très faibles niveaux, compatibles avec les spécifications actuelles ou à venir, sans diminution sensible du rendement en essence et de l'indice d'octane.

[0004] La production d'essences répondant aux nouvelles normes d'environnement nécessite que l'on diminue de façon importante leur teneur en soufre à des valeurs n'excédant généralement pas 50 ppm, et préférentiellement inférieures à 10 ppm.

[0005] Il est par ailleurs connu que les essences de conversion, et plus particulièrement celles provenant du craquage catalytique, qui peuvent représenter 30 à 50 % du pool essence, présentent des teneurs en oléfines et en soufre élevées.

[0006] Le soufre présent dans les essences est imputable à près de 90 %, aux essences issues des procédés de craquage catalytique, qu'on appellera dans la suite essence de FCC (qu'on peut traduire par craquage catalytique en lit fluidisé). Les essences de FCC constituent donc la charge préférée du procédé de désulfuration de la présente invention.

[0007] Plus généralement, le procédé selon l'invention est applicable à toute coupe essence contenant une certaine proportion d'oléfines, et pouvant contenir en outre quelques composés plus légers appartenant aux coupes C3 et C4. La charge essence du présent procédé peut également être mélangée à des alcools du type méthanol, éthanol, ou éventuellement des alcools plus lourds.

EXAMEN DE L'ART ANTERIEUR

[0008] Une première voie de désulfuration très couramment utilisée en raffinerie consiste en l'hydrodésulfuration des essences. Pour arriver à atteindre les normes actuellement exigées en utilisant de tels procédés, il s'avère cependant nécessaire d'opérer dans des conditions de température et de pression sévères, et notamment de travailler sous forte pression d'hydrogène.

[0009] De telles conditions opératoires entraînent généralement une hydrogénation au moins partielle des oléfines, et consécutivement une diminution sensible de l'indice d'octane des essences désulfurées obtenues par les dits procédés.

[0010] Une autre voie consiste à utiliser des procédés de désulfuration des essences basés sur un traitement sur catalyseur acide. Ce type de traitement a pour but d'alourdir les composés soufrés insaturés thiophéniques par une réaction d'addition (ou d'alkylation) sur lesdits composés soufrés insaturés, des oléfines présentes dans la charge, et dans une moindre mesure, d'oligomériser une fraction des dites oléfines contenues dans la charge.

[0011] Par exemple, les brevets US 6,059,962 et FR2810671 décrivent de tels procédés. Les composés soufrés insaturés thiophéniques réagissent avec les oléfines en présence d'un catalyseur acide, la réaction entraînant un alourdissement desdits composés. Les thiols peuvent également réagir avec les oléfines pour former des sulfures eux aussi alourdis. Les composés soufrés alourdis peuvent être ensuite séparés par une simple distillation. Une essence à faible teneur en soufre est récupérée en tête de colonne de distillation.

[0012] Selon un procédé similaire décrit dans le brevet US 5,863,419, le catalyseur acide peut être placé directement dans la colonne de distillation. Les composés soufrés alourdis sont dans ce cas extraits en fond de colonne, alors que l'essence désulfurée est extraite en tête de colonne.

[0013] Les catalyseurs acides décrits dans les précédents brevets sont généralement des catalyseurs solides présentant une acidité de Brönstedt, tels que les résines échangeuses d'ions ou les acides sulfuriques ou phosphoriques supportés.

[0014] Le brevet US, 6,048,451 décrit un procédé de désulfuration par alourdissement des composés soufrés et compare les activités de différents catalyseurs acides. Parmi ces catalyseurs, une résine, l'Amberlyst 35 commercialisée par la société Rohm et Haas, a été évaluée et a montré une activité nettement inférieure aux catalyseurs de type acide phosphorique supporté ou zéolithe désaluminée. Ce texte n'incite donc pas l'homme du métier à utiliser des catalyseurs de type résine échangeuse d'ions dans une application pour la désulfuration d'essences.

DESCRIPTION SOMMAIRE DE L'INVENTION

[0015] La présente invention décrit un procédé de désulfuration des essences oléfiniques par alourdissement des composés soufrés, basé sur un catalyseur de type résine échangeuse d'ions, présentant une acidité mesurée par une capacité acide supérieure à 4,7 équivalents par kg, et de préférence supérieure à 5,0 équivalents par kg, une surface spécifique inférieure à 55 m²/g, et de préférence inférieure à 50 m²/g, et un volume poreux inférieur à 0,50 ml/g, de préférence inférieur à 0,45 ml/g, de manière très préférée inférieure à 0,38 ml/g.

[0016] Dans la suite du texte on appellera un tel catalyseur simplement résine.

[0017] Le procédé consiste à mettre en contact la charge à désulfurer avec la résine possédant les caractéristiques décrites ci-dessus. La charge peut éventuellement être traitée en mélange avec une autre charge hydrocarbonée telle que les fractions C3 ou C4 riches en oléfines, ou des alcools tels que le méthanol, l'éthanol, ou des alcools plus lourds.

[0018] Les conditions opératoires sont ajustées de façon à promouvoir l'addition des composés oléfiniques contenus dans la charge sur les composés soufrés. Les deux principales réactions recherchées sont les réactions d'addition des oléfines sur le thiophène et/ou les méthylthiophènes, et éventuellement les composés thiophéniques plus lourds, et l'addition des oléfines sur les mercaptans.

[0019] En parallèle, des réactions d'oligomérisation des oléfines conduisent généralement à la formation d'oléfines possédant généralement plus de 8 atomes de carbone.

[0020] Le produit recueilli en sortie du réacteur est ensuite distillé afin de récupérer au moins une fraction légère appauvrie en soufre, constituant l'essence désulfurée, et une fraction lourde qui concentre les composés soufrés alourdis.

[0021] Lors de l'étape de réaction des composés soufrés avec les oléfines, des oligomères lourds et polymères sont générés par oligomérisation des dites oléfines. Ces oligomères lourds et polymères désactivent progressivement le catalyseur. Les principaux mécanismes de désactivation rencontrés avec les catalyseurs de type résine sont les suivants :

- dépôts de polymères et d'oligomères sur le catalyseur
- désulfonation du catalyseur sous l'effet de la température
- neutralisation des sites acides par des composés basiques présents dans la charge parmi lesquels les composés azotés.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

[0022] Le présent brevet présente donc un nouveau procédé de désulfuration par addition des composés soufrés sur les oléfines, ou une partie des dites oléfines contenues dans la charge à traiter, utilisant comme catalyseur une résine échangeuse d'ions acide qui comprend un copolymère de styrène et de divinylbenzène sur lequel sont greffés des groupements acide sulfonique.

[0023] La résine acide utilisée dans le présent procédé est choisie pour présenter une activité et une stabilité améliorée par rapport aux résines acides utilisées dans l'art antérieur pour ce type d'application.

[0024] Le procédé comprend au moins les deux étapes suivantes :

- une première étape A de mise en contact dans un réacteur adéquat de la charge à traiter avec la résine produisant par réaction d'addition des oléfines contenues dans la charge sur les composés soufrés, des composés soufrés lourds,
- une étape B de fractionnement du mélange issu de la première étape qui permet de produire, une fraction légère dont la teneur en soufre est diminuée par rapport à la charge, et une fraction lourde qui concentre les composés soufrés.

[0025] La fraction légère présente généralement des teneurs en soufre suffisamment basses pour être incorporée directement au pool essence.

[0026] La fraction lourde peut être incorporée au pool essence après désulfuration par hydrodésulfuration par exemple, ou être mélangée au pool distillat moyen pour produire une coupe kérosène ou gazole.

[0027] La résine utilisée dans le cadre de la présente invention présente notamment une capacité acide supérieure à 4,7 équivalents par kg, et de préférence supérieure à 5,0 équivalents par kg. Les équivalents par kg correspondent au nombre de moles de protons par kg de résine.

[0028] Il a par ailleurs été observé que l'activité et la stabilité de la dite résine étaient améliorées lorsque la résine présente de préférence au moins une des caractéristiques suivantes.

- a) la quantité de soufre provenant des groupements sulfoniques présents dans la résine est de préférence supérieure à 15 % poids, et de manière plus préférée comprise entre 18 % poids et 22 % poids.
- b) la résine préférée pour cette application présente une surface spécifique inférieure à 55 m²/g, et de manière plus

préférée comprise entre 25 m²/g et 50 m²/g.

c) le volume poreux de la résine est de préférence compris entre 0,10 ml/g et 0,50 ml/g, de manière plus préférée il est compris entre 0,15 ml/g et 0,40 ml/g, et de façon très préférée entre 0,16 ml/g et 0,25 ml/g.

d) le diamètre moyen des pores est de préférence compris entre 10 nm et 40 nm, de manière plus préférée compris entre 20 nm et 30 nm, et de façon encore plus préférée compris entre 20 nm et 28 nm.

e) la résine est de préférence mise en forme sous forme de billes de granulométrie de préférence comprise entre 0,3 mm et 1 mm, et de manière plus préférée entre 0,6 mm et 0,85 mm.

[0029] Il a été observé, que l'utilisation d'une résine conforme à l'invention permettait d'une part, d'améliorer significativement l'activité en alourdissement des composés soufrés, et ainsi d'opérer à plus faible température, ce qui est favorable à l'amélioration de la durée de vie de la résine, et d'autre part, de diminuer la vitesse de désactivation par dépôt de polymères.

[0030] Conformément à la présente invention, la résine est mise en oeuvre dans un réacteur, dans des conditions telles que la fraction hydrocarbonée traitée se trouve sous forme liquide.

[0031] Plusieurs solutions de mise en oeuvre de la résine peuvent être envisagées, telles que la mise en oeuvre en lit fixe, en réacteur multitubulaires, en réacteurs à chambre, en lit bouillonnant, en lit mobile ou en lit fluidisé. Toutefois, on utilisera de préférence, des mises en oeuvre qui permettent de contrôler le profil thermique dans le réacteur. En effet, les réactions d'alourdissement des composés soufrés ou d'oligomérisation des oléfines sont exothermiques.

[0032] Les résines étant des solides qui peuvent être dégradés à haute température, il est préférable de contrôler le profil thermique du réacteur.

[0033] En lit fixe, il pourra être procédé à un recyclage d'une partie de l'effluent dans le réacteur afin de limiter les taux de conversion des oléfines par passe, et de contrôler ainsi l'élévation thermique dans le réacteur.

[0034] En lit bouillonnant, l'élévation de température dans le réacteur est généralement plus facile à contrôler par l'intermédiaire de surfaces d'échange directement immergées dans le milieu réactionnel, ce qui évite l'apparition de points chauds dans le réacteur.

[0035] Le catalyseur peut être placé dans un seul réacteur, ou de façon préférée dans plusieurs réacteurs opérés en parallèle ou en série. Ce dispositif est avantageux pour la présente invention car il permet, à tout instant, d'arrêter un réacteur et d'en remplacer le catalyseur usé, tout en maintenant une opération continue de l'unité.

[0036] Dans le cas où les réacteurs sont opérés en série, on pourra intercaler entre chaque réacteur un échangeur de chaleur permettant d'ajuster la température d'entrée de chaque réacteur de la série indépendamment.

[0037] Le procédé selon l'invention est particulièrement bien adapté au traitement des essences contenant du soufre et des oléfines. Ces composés sont présents simultanément dans les essences de conversion, et en particulier les essences en provenance du craquage catalytique, du craquage catalytique en lit fluide (FCC), d'un procédé de cokéfaction, d'un procédé de viscoréduction, d'un procédé de pyrolyse. Ces essences contiennent généralement au moins 30 ppm de soufre et 10% d'oléfines.

[0038] Le point final de la charge est généralement inférieur à 230°C, mais on traitera, de préférence, des essences dont la température d'ébullition est inférieure à 160°C, et de préférence inférieure à 130°C. La charge peut également contenir des fractions hydrocarbonées à 3 ou 4 atomes de carbone.

[0039] Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, la charge traitée est préalablement débarrassée des coupes légères qui concentrent les oléfines à 5 atomes de carbone ou moins, ainsi que les composés soufrés plus légers que le thiophène.

[0040] Dans le cas des essences de FCC, ces composés soufrés légers sont principalement des mercaptans qui peuvent être éliminés lors d'une étape de traitement spécifique, telle que l'oxydation extractive ou la thioéthérification.

[0041] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, il est possible d'ajouter à la charge, des composés oxygénés sous forme d'alcools tels que par exemple le méthanol ou l'éthanol.

[0042] Ces composés alcools peuvent alors réagir avec les oléfines présentes dans la charge pour former des éthers qui présentent un bon indice d'octane, et qui pourront être incorporés au pool essence.

[0043] La charge peut éventuellement subir un prétraitement destiné à réduire la teneur en composés azotés. Toute solution connue de l'homme du métier pour effectuer la dite réduction de composés azotés peut être envisagée.

[0044] Cette étape peut consister par exemple en un lavage de la charge par une solution aqueuse acide, ou en un traitement de l'essence sur un lit de garde acide composé d'une zéolithe, d'une résine acide, ou de tout autre solide capable de retenir les composés azotés basiques.

[0045] Une solution préférée pour piéger les composés azotés consiste à utiliser de la résine conforme à l'invention partiellement usée en lit de garde. Dans ce cas, le dispositif doit comporter au moins deux réacteurs, un premier réacteur contenant de la résine usée, opérée de manière à piéger au moins une fraction des composés azotés, et un deuxième réacteur contenant de la résine active utilisée pour réaliser les réactions d'alourdissement des composés soufrés.

[0046] Lorsque la résine utilisée dans le deuxième réacteur ne présente pas, ou ne présente plus, une activité suffisante, elle peut être utilisée en lit de garde.

[0047] L'étape d'extraction des composés azotés est généralement nécessaire si la charge contient plus de 50 ppm d'azote, et voire plus de 20 ppm d'azote.

[0048] En outre, la charge peut également subir un prétraitement destiné à hydrogéner sélectivement les dioléfines. En effet, les essences de craquage contiennent généralement des dioléfines à hauteur de 1% poids à 3% poids. Ces dioléfines sont très réactives en polymérisation, et peuvent entraîner une désactivation prématurée de la résine par dépôt de polymères.

[0049] Les procédures de prétraitements applicables au procédé sont notamment décrites dans les brevets FR 02.847.260 et FR 02.850.113. Lorsque l'essence est traitée selon le procédé décrit dans ces brevets, elle subit outre l'hydrogénation des dioéfines, une transformation des composés soufrés plus légers que le thiophène principalement présents sous forme de mercaptans, en composés soufrés plus lourds que le thiophène.

[0050] Les conditions opératoires de l'étape d'alourdissement des composés soufrés doivent être optimisées pour produire des essences répondant aux spécifications recherchées.

[0051] La pression opératoire est généralement supérieure à 0,5 MPa, et de préférence supérieure à 1 MPa. (1MPa = 10^6 pascals), la pression est ajustée afin de maintenir le mélange réactionnel en phase liquide dans le réacteur.

[0052] La VVH est comprise entre 0,2 h⁻¹ et 5 h⁻¹, et de préférence entre 0,5 h⁻¹ et 3 h⁻¹ par réacteur.

[0053] La température est ajustée afin d'atteindre le taux de transformation désiré des composés soufrés. De préférence, on ajustera la température afin de ne pas dépasser les taux de conversion visés, et notamment, de convertir, au maximum 99% du soufre sous forme thiophénique présent dans la charge.

[0054] Le taux de conversion préféré du thiophène est inférieur à 99%, et de préférence à 98%. Des taux de conversion plus élevés nécessitent généralement d'opérer la résine à haute température, ce qui entraîne une désactivation accélérée par dépôts de polymères. Les températures d'opération sont généralement comprises entre 50°C et 150°C, et de façon préférée entre 60°C et 140°C.

EXEMPLE:

[0055] Dans cet exemple on compare trois résines commerciales. La première est une résine selon l'art antérieur, la seconde selon l'invention, la troisième également selon l'invention mais avec une concentration en sites acide plus élevée, et une surface spécifique plus faible que la seconde.

[0056] Les caractéristiques des résines utilisées sont décrites dans le tableau 1. Ces résines comprennent un copolymère de styrène et de divinylbenzène sur lequel sont greffés des groupements acide sulfonique.

Tableau 1

Résine	Concentration en sites acides, eq/kg	Surface spécifique, m ² /g	diamètre moyen de pore, nm	Volume poreux total, ml/g
1 selon l'art antérieur	4,7	53	30	0,40
2 selon l'invention	5,2	50	30	0,35
3 selon l'invention	5,4	33	24	0,20

[0057] La charge A utilisée pour évaluer ces catalyseurs est une essence de FCC dont les principales caractéristiques sont données dans le tableau 2.

Tableau 2

Charge A	Analyse
Densité 15/4	0,6937
Analyse des composés soufrés	
S total, ppm poids	410
Analyse des composés soufrés	
Thiophène, ppm poids	83,5
C 1-Thiophène, ppm poids	162,11

EP 1 715 026 A1

(suite)

Charge A	Analyse
Analyse des hydrocarbures	
nParaffines, % poids	4,6
isoParaffines, % poids	32,8
Naphtene, % poids	8,2
Aromatique, % poids	5,2
Olefines, % poids	49,2
Distillation simulée	
5% poids	23,3
10% poids	26,2
50% poids	69,0
95% poids	112,3
98% poids	121,4
Azote total, ppm poids	14,4

Examen de l'activité des résines

[0058] L'activité des résines 1, 2 et 3 a été évaluée au cours d'un test réalisé au moyen d'un réacteur en lit traversé.

[0059] 60 ml de catalyseur sont chargés dans le réacteur. La charge A est injectée à une température de 70°C, un débit de 50 ml/h, une pression de 2MPa.

[0060] Au bout de 48 heures, un échantillon de recette liquide est récupéré et analysé par chromatographie en phase gazeuse munie d'un détecteur spécifique au soufre, afin de mesurer le taux de conversion des composés thiophéniques. La figure 1 présente les taux de conversion du thiophène pour les trois catalyseurs.

[0061] La résine la plus active est la résine 3 selon l'invention. Ces essais montrent que les résines 2 et 3 présentent des activités supérieures à 90%, et significativement plus élevées que celle de la résine 1.

Examen de la stabilité de la résine

[0062] Les stabilités des résines 1 et 3 ont été comparées au cours de deux essais de 400 heures environ. Pour chaque essai, 60 ml de résine sont chargés dans un réacteur. La pression et les débits sont maintenus constants et égaux respectivement à 2 MPa et 50 ml/h.

[0063] Un échantillon est recueilli périodiquement et analysés par chromatographie en phase gazeuse munie d'un détecteur spécifique des composés soufrés. Le taux de conversion du thiophène est ainsi calculé par rapport à la teneur en thiophène de la charge, ce qui permet de suivre l'évolution de l'activité du catalyseur. La température est ajustée au cours de l'essai afin de maintenir un taux de conversion du thiophène situé entre 90% et 99%. La figure 2 présente l'évolution de l'activité relative des deux résines en fonction du temps.

[0064] La résine 3 présente une pente de désactivation plus faible que la résine 1. La perte d'activité de la résine 3 observée au bout de 300 heures est équivalente à la perte d'activité de la résine 1 au bout de 150 heures. Il est donc très avantageux d'utiliser la résine 3 qui est environ deux fois plus stable que la résine 1.

[0065] La résine 3 selon l'invention est donc mieux adaptée pour alourdir les composés soufrés, et présente également la meilleure activité et la meilleure stabilité.

Revendications

1. Procédé de désulfuration d'une coupe essence contenant des oléfines, des composés soufrés et éventuellement des molécules appartenant aux coupes C3 et C4, comprenant au moins

EP 1 715 026 A1

- une première étape A de mise en contact de la dite coupe essence sur une résine acide permettant la réaction entre les oléfines et les composés soufrés de la dite coupe essence, et produisant des composés soufrés lourds,
- une seconde étape B de fractionnement du mélange issu de la première étape qui permet de produire, une fraction légère dont la teneur en soufre est diminuée par rapport à la charge, et une fraction lourde qui concentre les composés soufrés,

dans lequel la résine utilisée dans l'étape A présente une capacité acide supérieure à 4,7 équivalents par kg, et une surface spécifique inférieure à 55 m²/g et un volume poreux compris entre 0,16 ml/g et 0,25 ml/g.

2. Procédé de désulfuration d'une coupe essence contenant des oléfines, des composés soufrés et éventuellement des molécules appartenant aux coupes C3 et C4 selon la revendication 1 dans lequel la résine utilisée a une capacité acide préférentiellement supérieure à 5,0 équivalents par kg et une surface spécifique préférentiellement inférieure ou égale à 50 m²/g.
3. Procédé de désulfuration d'une coupe essence contenant des oléfines, des composés soufrés et éventuellement des molécules appartenant aux coupes C3 et C4 selon l'une quelconque des revendications 1 à 2 dans lequel le taux de conversion du thiophène est inférieur à 99%, et de préférence inférieur à 98%.
4. Procédé de désulfuration d'une coupe essence selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel la température opératoire est comprise entre 50°C et 150°C, et de façon préférée entre 60°C et 140°C, la pression opératoire est supérieure à 0,5 MPa, et de préférence supérieure à 1 MPa.
5. Procédé selon revendications 1 à 4 dans lequel la VVH est comprise entre 0,2 h⁻¹ et 5 h⁻¹.
6. Procédé de désulfuration d'une coupe essence selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans lequel lorsque la charge à traiter contient plus de 50 ppm d'azote, et préférentiellement plus de 20 ppm d'azote, la dite charge est prétraitée dans une unité d'extraction des composés azotés faisant appel à de la résine usagée, la dite résine étant la même que celle utilisée dans l'étape de réaction proprement dite.
7. Procédé de désulfuration d'une coupe essence selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans lequel le catalyseur est réparti entre plusieurs lits fixes fonctionnant en parallèle, la taille des particules de catalyseur étant comprise entre 0,3 mm et 1 mm.
8. Procédé de désulfuration d'une coupe essence selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans lequel le catalyseur est réparti entre plusieurs lits fixes fonctionnant en série, un échangeur de chaleur étant intercalé entre chaque réacteur.
9. Procédé de désulfuration d'une coupe essence selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans lequel le catalyseur est mis en oeuvre à l'état de lit bouillonnant.

Figure 1

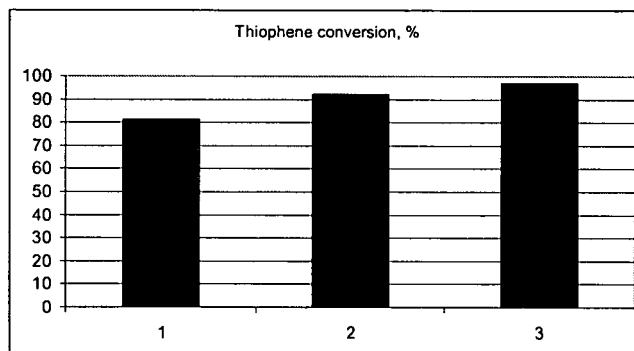
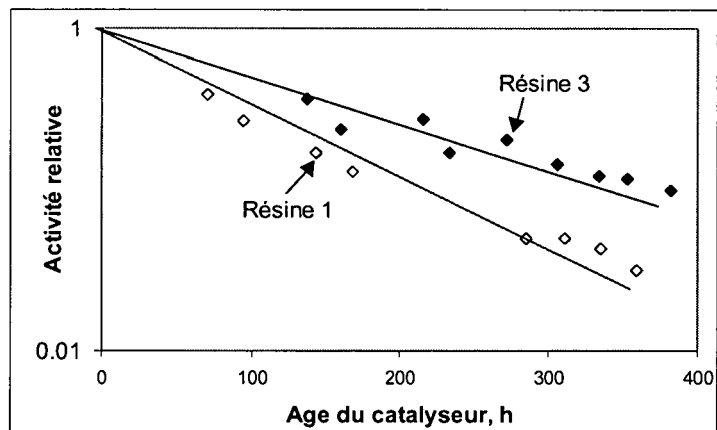


Figure 2





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 06 29 0373

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,A	US 5 863 419 A (HUFF, JR. ET AL) 26 janvier 1999 (1999-01-26) * colonne 5, ligne 12 - colonne 6, ligne 4; colonne 7, lignes 18 - 56; colonne 10, lignes 46 53; colonne 11, ligne 66 - colonne 12, ligne 21; exemple I * -----	1-9	INV. C10G25/05
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
			B01J C10G
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche Munich		Date d'achèvement de la recherche 4 août 2006	Examineur Cagnoli, M
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		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	
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			

3
EPO FORM 1503 03.92 (P04C02)

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

EP 06 29 0373

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.

04-08-2006

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5863419 A	26-01-1999	AU 6026098 A	03-08-1998
		CA 2248159 A1	16-07-1998
		DE 69816208 D1	14-08-2003
		DE 69816208 T2	03-06-2004
		EP 0902822 A1	24-03-1999
		ES 2203924 T3	16-04-2004
		JP 2000507303 T	13-06-2000
		WO 9830655 A1	16-07-1998
		US 6048451 A	11-04-2000

EPO FORM P0460

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

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- US 6059962 A [0011]
- FR 2810671 [0011]
- US 5863419 A [0012]
- US 6048451 A [0014]
- FR 02847260 [0049]
- FR 02850113 [0049]