



(51) Classification internationale des brevets :
F25J 3/02 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2016/052557

(22) Date de dépôt international :

5 octobre 2016 (05.10.2016)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1560529 3 novembre 2015 (03.11.2015) FR

(71) Déposant : L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME
POUR L'ÉTUDE ET L'EXPLOITATION DES PRO-
CÉDES GEORGES CLAUDE [FR/FR]; Direction de la
Propriété Intellectuelle, 75, Quai d'Orsay, 75007 Paris
(FR).

(72) Inventeurs : TERRIEN, Paul; 77 Avenue Emile Zola,
75015 Paris (FR). VICTOR, Marie-Pascal; 8 rue Boucry,
75018 Paris (FR). GRANADOS, Ludovic; 24 rue de l'Oa-
sis, 92800 Puteaux (FR). MURINO, Michele; 1 rue Du-
pertuis, 94500 Champigny Sur Marne (FR). DEMOL-
LIENS, Bertrand; 79 Avenue Philippe Auguste, 75011
Paris (FR).

(74) Mandataire : DE BEAUFORT, François-Xavier; L'air
Liquide SA, DPI, 75, Quai d'Orsay, 75321 Paris Cedex 07
(FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR,
KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : OPTIMIZATION OF A PROCESS FOR DENITROGENATION OF NATURAL GAS STREAM

(54) Titre : OPTIMISATION D'UN PROCÉDÉ DE DÉAZOTATION D'UN COURANT DE GAZ NATUREL

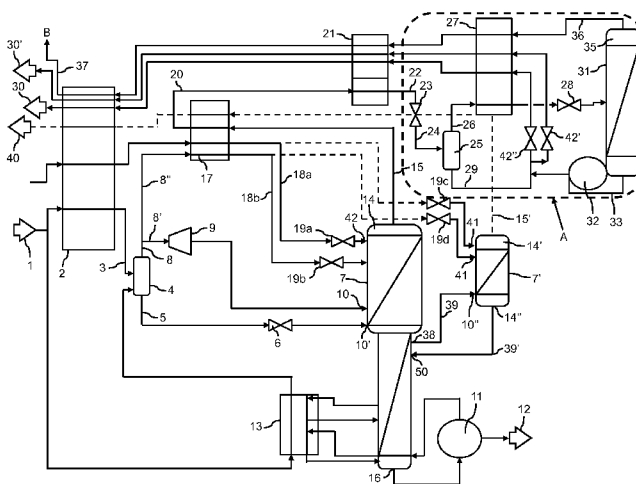


FIG. 1

(57) Abstract : Process for separating components of a gas mixture to be treated, comprising methane, nitrogen and at least one hydrocarbon having at least two carbon atoms, or a mixture of these hydrocarbons, comprising the following steps: a) introducing the gas mixture to be treated into a first distillation column in order to create, at the top of the column, a first methane-enriched gas stream and at a level lower than that of the top of said column, another gas stream; b) introducing said other gas stream derived from step a) into a second distillation column, at a level lower than that of the top of said second column, in order to create, at the top of this column, a second methane-enriched gas stream, characterized in that the nitrogen content of said second gas stream is at least 1.5 times lower than the nitrogen content of the first gas stream and in that from 5 mol% to 30 mol% of the methane initially present in the gas mixture to be treated is within the second gas stream (15').

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]



**Déclarations en vertu de la règle 4.17 :**

— *relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)*

Publiée :

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

Procédé de séparation des composants d'un mélange gazeux à traiter comprenant du méthane, de l'azote et au moins un hydrocarbure ayant au moins deux atomes de carbone, ou un mélange de ces hydrocarbures, comprenant les étapes suivantes : a) Introduction du mélange gazeux à traiter dans une première colonne de distillation pour créer, en tête de colonne, un premier courant gazeux enrichi en méthane et à un niveau inférieur à celui de la tête de ladite colonne un autre courant gazeux; b) Introduction dudit autre courant gazeux issu de l'étape a) dans une deuxième colonne de distillation, à un niveau inférieur à celui de celui de la tête de ladite deuxième colonne pour créer, en tête de cette colonne, un deuxième courant gazeux riche en méthane, caractérisé en ce que la teneur en azote dudit deuxième courant gazeux est au moins 1,5 fois moins élevée que la teneur en azote du premier courant gazeux et en ce que de 5% mol à 30% mol du méthane initialement présent dans le mélange gazeux à traiter est compris dans le deuxième courant gazeux (15').

Optimisation d'un procédé de déazotation d'un courant de gaz naturel

5 La présente invention concerne un procédé de séparation des composants d'un mélange gazeux contenant du méthane, de l'azote et des hydrocarbures plus lourds que le méthane.

 La présente invention s'applique donc aux procédés de déazotation de gaz naturel avec ou sans récupération d'hélium.

10 Le gaz naturel est souhaitable pour une utilisation en tant que combustible destiné à être utilisé pour chauffer les bâtiments, afin de fournir de la chaleur pour des procédés industriels pour la production d'électricité, pour une utilisation comme matière première pour divers procédés de synthèse pour produire des oléfines, les polymères et similaires.

15 Le gaz naturel se trouve dans de nombreux domaines qui sont à distance des utilisateurs du gaz naturel. Le gaz naturel est typiquement constitué de méthane (C1), d'éthane (C2) et de composés plus lourds comme des hydrocarbures ayant au moins trois atomes de carbone, tels que le propane, le butane... (C3+).

20 Souvent, il peut être avantageux de séparer les C2 et C3+ du gaz naturel pour les commercialiser comme des co-produits séparés. En effet, leur valorisation est en générale plus importante que le gaz naturel lui-même car ils peuvent être utilisés directement pour des procédés chimiques (fabrication d'éthylène à partir d'éthane par exemple), comme carburants (C3/C4 est un
25 carburant classique appelé GPL) ou pour bien d'autres applications.

 Un autre composant souvent présent dans le gaz naturel est l'azote. La présence d'azote dans le gaz naturel peut entraîner des difficultés à respecter les spécifications pour le gaz naturel (typiquement pouvoir calorifique inférieur minimum à respecter). Ceci est d'autant plus vrai lorsque l'on retire les
30 hydrocarbures plus lourds que le méthane (C2 et C3+) car ceux-ci ont un pouvoir calorifique inférieur plus élevé que le méthane, en les retirant on diminue donc le pouvoir calorifique inférieur qu'il faut alors éventuellement augmenter par le biais de la séparation d'azote.

Par conséquent, un effort considérable a été consacré à l'élaboration de moyens pour retirer l'azote présent dans le gaz naturel.

Les gisements de gaz naturel exploités contiennent de plus en plus d'azote. Ceci s'explique notamment par l'épuisement et la raréfaction des
5 champs suffisamment riches pour qu'aucun traitement d'enrichissement ne soit nécessaire avant la commercialisation du gaz.

Il est fréquent que ces sources de gaz naturel contiennent également de l'hélium. Celui-ci peut être valorisé en effectuant une pré-concentration, avant traitement final et liquéfaction.

10 Les ressources non conventionnelles telles que les gaz de schiste, ont aussi la même problématique : pour les rendre commercialisables, il peut s'avérer nécessaire d'augmenter leur pouvoir calorifique au moyen d'un traitement qui consiste à déazoter le gaz.

La méthode la plus largement utilisée pour séparer l'azote et les
15 hydrocarbures plus lourds que le méthane est la « séparation cryogénique ». Un procédé cryogénique de séparation de l'azote, plus spécifiquement un procédé mettant en œuvre une double colonne est décrit dans la demande de brevet US-A -4778498. Les unités de déazotation de gaz naturel traitent en général des gaz qui proviennent directement des puits à une pression élevée.
20 Après déazotation le gaz traité doit être remis au réseau, souvent à une pression proche de sa pression d'entrée.

Lors de l'exploitation de gisements de gaz naturel, de nombreuses étapes peuvent être prévues. Une étape après le séchage et l'enlèvement des impuretés relativement classique est la séparation des liquides associés au gaz
25 naturel (NGL). L'intérêt de cette étape peut être multiple mais souvent il s'agit de valoriser divers produits hydrocarbures dits lourds contenant au moins deux atomes de carbone (C2, C3...) qui sont généralement vendus largement plus chers que le produit gaz naturel. Si le gaz naturel contient de l'azote, on risque de retrouver un gaz naturel avec un pouvoir calorifique trop faible à cause de la
30 faible teneur en C2, C3... résultante. Il est donc typique de devoir alors séparer l'azote de ce gaz pour le rendre commercialisable.

Une solution classique est de traiter les deux problèmes indépendamment.

Une première unité opère la séparation des NGL (appelée ultérieurement unité NGL) alors qu'une seconde unité sépare l'azote du gaz naturel (appelée ultérieurement unité NRU). Cette solution présente l'avantage de la flexibilité en opération. Par exemple si l'unité NRU comporte un cycle de réfrigération, les machines associées ont une fiabilité limitée, et une défaillance d'un compresseur de cycle entraînera l'arrêt de la NRU mais sans entraîner l'arrêt de la NGL.

Malheureusement, cet arrêt ne pourra pas être de longue durée puisqu'il faudra alors envoyer à la torche la production (à cause de son pouvoir calorifique trop faible). En outre, ce schéma est limité en termes d'efficacité car tout le gaz est refroidi puis réchauffé dans l'unité NGL puis refroidi et réchauffé dans la NRU.

Lors d'un traitement dans une unité de séparation de NGL, une fraction importante (typiquement plus de 10%) du gaz d'alimentation est condensée. Lors de cette condensation, du méthane est condensé avec les hydrocarbures plus lourds (C2+ et/ou C3+). Il est alors typiquement nécessaire d'utiliser une colonne appelée déméthaniseur pour rebouillir le méthane et ne pas perdre de méthane dans les produits C2+ et/ou C3+. Si de l'azote est présent, celui-ci sera en revanche très peu condensé et se retrouvera majoritairement dans la phase gaz introduite dans la colonne de déméthanisation.

Les inventeurs de la présente invention ont alors mis au point une solution permettant de résoudre le problème soulevé ci-dessus tout en optimisant les dépenses énergétiques telles, par exemple que celles liées à la consommation électrique lors de la mise en œuvre de tels procédés.

La présente invention a pour objet un procédé de séparation des composants d'un mélange gazeux à traiter comprenant du méthane, de l'azote et au moins un hydrocarbure ayant au moins deux atomes de carbone, ou un mélange de ces hydrocarbures, comprenant les étapes suivantes :

a) Introduction du mélange gazeux à traiter dans une première colonne de distillation pour créer, en tête de colonne, un premier courant gazeux enrichi en méthane et à un niveau inférieur à celui de la tête de ladite colonne un autre courant gazeux;

b) Introduction dudit autre courant gazeux issu de l'étape a) dans une deuxième colonne de distillation, à un niveau inférieur à celui de celui de la tête

de ladite deuxième colonne pour créer, en tête de cette colonne, un deuxième courant gazeux riche en méthane,

caractérisé en ce que la teneur en azote dudit deuxième courant gazeux est au moins 1,5 fois moins élevée que la teneur en azote du premier courant gazeux et en ce que de 5% mol à 30% mol du méthane initialement présent
5 dans le mélange gazeux à traiter est compris dans le deuxième courant gazeux.

Plus particulièrement, un objet de la présente invention concerne :

Un procédé tel que défini précédemment caractérisé en ce qu'il comporte l'étape supplémentaire :

10 c) Introduction dudit premier courant gazeux enrichi en méthane issu de l'étape a) dans une unité de déazotation pour séparer l'azote des autres composants de ce courant gazeux.

Un procédé tel que défini précédemment caractérisé en ce que le deuxième courant gazeux issu de l'étape b) n'est pas traité par l'unité de
15 déazotation.

Un procédé tel que défini précédemment caractérisé en ce que préalablement à l'étape a) il comprend les étapes suivantes :

- Condensation au moins partielle dudit mélange gazeux à traiter afin d'obtenir un mélange diphasique;
- 20 - Injection de la phase liquide dudit mélange diphasique dans ladite première colonne de déméthanisation à un premier étage d'injection;
- Injection de la phase vapeur dudit mélange diphasique dans ladite première colonne de déméthanisation à un étage d'injection différent dudit premier étage.

25 Un procédé tel que défini précédemment caractérisé en ce que le courant gazeux, extrait de la première colonne de distillation à l'étape a), comprend au plus la moitié de la quantité d'hydrocarbures ayant plus de deux atomes de carbone présents dans le gaz d'alimentation.

Un procédé tel que défini précédemment caractérisé en ce que ledit
30 mélange gazeux à traiter comprend au moins 70% molaire de méthane, au moins 4% molaire d'azote et 2% molaire d'hydrocarbures ayant au moins deux atomes de carbone.

Un procédé tel que défini précédemment caractérisé en ce que ledit courant gazeux issu de l'étape b) est extrait directement de ladite deuxième colonne de distillation à une pression supérieure à 20 Bara et comprend 95% molaire de méthane.

- 5 Un procédé tel que défini précédemment caractérisé en ce qu'une partie du deuxième courant gazeux riche en méthane et appauvri en azote issu de l'étape b) en sortie de la tête de la deuxième colonne de distillation est comprimée puis condensée afin d'être introduite pour une partie dans la partie supérieure de la première colonne de distillation et pour l'autre partie dans la
- 10 partie supérieure de la deuxième colonne de distillation pour effectuer le reflux desdites colonnes de distillation.

Ainsi le procédé objet de la présente invention permet de profiter du fait que seule l'alimentation gazeuse de la colonne de méthanisation contient de l'azote de manière substantielle.

- 15 En effet la solution proposée par comparaison avec les procédés connus de l'état de la technique est de dédoubler la colonne de déméthanisation classiquement utilisée, l'une (c'est-à-dire la première colonne de distillation) produisant un produit gaz naturel pauvre en C₂⁺ et riche en azote, l'autre (c'est-à-dire la deuxième colonne de distillation) contenant un produit gaz naturel
- 20 pauvre en C₂⁺ et déazoté.

Le procédé de l'invention permet de séparer un gaz brut riche en C₂⁺ et en azote (typiquement au moins 1% de C₂⁺ et au moins 2% d'azote). Selon un mode particulier, le procédé selon l'invention comprend typiquement les étapes suivantes :

- 25 • Pré-traitement du gaz brut à traiter (séparation de l'eau, du CO₂, du méthanol, des hydrocarbures lourds par exemple).
- Refroidissement du gaz brut à une première température sub-ambiante (typiquement entre -30°C et -70°C) permettant d'obtenir un courant diphasique refroidi.
- 30 • Séparation du courant diphasique refroidi en un premier gaz et un premier liquide.
- Détente d'au moins une partie dudit premier gaz dans une turbine et l'introduire après détente en milieu d'une colonne de déméthanisation supérieure, ci-dessus appelée première colonne de distillation.

- Détente d'au moins une partie du premier liquide pour l'injecter en milieu d'une colonne de déméthanisation supérieure, ci-dessus appelée première colonne de distillation.

5 • Extraction d'au moins une partie d'un courant gazeux à un étage intermédiaire d'une colonne de déméthanisation supérieure, ci-dessus appelée première colonne de distillation, pour l'injecter dans une colonne de déméthanisation inférieure, ci-dessus appelée la deuxième colonne de distillation, à au moins un étage théorique en dessous de la tête de colonne.

10 • Obtenir en tête de la colonne de déméthanisation supérieure un gaz pauvre en C2+ et riche en azote (plus riche que le gaz brut).

- Obtenir en tête de la colonne de déméthanisation inférieure un gaz pauvre en C2+ et pauvre en azote (typiquement contenant au moins deux fois moins d'azote que la tête de la colonne supérieure et préférentiellement contenant moins de 5% d'azote).

15 Cela permet également de simplifier considérablement la chaudronnerie des colonnes de déméthanisation classiquement mises en œuvre dans les procédés connus de l'état de la technique. En effet, typiquement la tête de colonne est bien plus large que la cuve de colonne ce qui pose des contraintes mécaniques et donc des surcoûts. La séparation des colonnes permet de
20 pouvoir s'affranchir de cette contrainte.

Afin d'appauvrir la tête de la colonne de déméthanisation inférieure un reflux supplémentaire est fourni. Ce reflux doit si possible être très pauvre en azote. Plusieurs moyens sont possibles pour fournir ce reflux :

25 • Utilisation d'un condenseur dédié, par exemple avec du méthane liquide à une pression plus basse que la tête de colonne. Ce méthane liquide peut être produit par la partie aval du procédé (NRU).

- Utilisation du gaz de tête de la colonne de déméthanisation inférieure recomprimé et recondensé.

30 L'invention sera décrite de manière plus détaillée en se référant à la figure qui illustre un exemple particulier d'une mise en œuvre d'un procédé selon l'invention.

Sur la figure, un flux 1 de gaz naturel préalablement prétraité (ayant typiquement subi une séparation d'une partie d'au moins un des constituants

suivants : de l'eau, du CO₂, du méthanol, des composés soufrés, des hydrocarbures très lourds, c'est-à-dire ayant plus de six ou sept atomes de carbone (comme des C₈+ par exemple)) comprenant au moins 30% molaire de méthane, au moins 0,1% molaire d'hydrocarbures plus lourds que le méthane
5 (c'est-à-dire comprenant au moins deux atomes de carbone) et entre au moins 4% molaire et 50% molaire, voire 80% molaire d'azote est introduit dans un système 2 permettant une condensation au moins partielle dudit flux 1.

La pression de ce flux 1 est comprise entre 20 bara (bar absolu) et 100 bara (typiquement entre 30 et 70 bara) et la température est proche de la
10 température ambiante, par exemple comprise entre 0°C et 60°C.

Le système 2 est par exemple un échangeur de chaleur. Le mélange 3 sortant de ce système 2 est dans un état diphasique (gaz et liquide). Ce mélange 3 est introduit dans un pot séparateur de phases 4.

La pression opératoire est comprise entre 20 et 100 bara, typiquement
15 entre 30 et 70 bara. La température de ce pot est comprise entre -100°C et 0°C, typiquement entre -80°C et -20°C.

Au moins une partie 8' de la phase gazeuse 8 issue du pot séparateur 4 est détendue au moyen d'une turbine 9. Le flux issu de la turbine 9 est introduit dans une première colonne de distillation 7 à au moins un étage 10 théorique
20 situé en dessous de la tête de ladite colonne 7.

La phase liquide 5 issue du pot séparateur 4 est détendue au travers d'une vanne 6 puis injectée, à une pression comprise entre 10 bara et 40 bara et une température par exemple comprise entre -110°C et -30°C, dans ladite colonne de déméthanisation 7. Cette phase liquide 5 est introduite à un étage
25 théorique 10' en dessous de la tête de ladite colonne 7 et en dessous de l'étage 10 d'introduction du flux gazeux 9.

En tête 14 de la première colonne de distillation 7 (tête = sortie la plus haute de la colonne), un flux gazeux 15 enrichi en méthane, contenant typiquement moins de 0,5% molaire d'hydrocarbures ayant plus de deux
30 atomes de carbone (contenant au plus la moitié de la quantité d'hydrocarbures lourds – ayant plus de 2 atomes de carbone - présents dans le gaz d'alimentation) est extrait. La température du courant gazeux 15 est inférieure à -80°C.

A un étage intermédiaire 38 (c'est-à-dire à au moins un étage en dessous de celui de la tête 14 de la colonne 7) de la première colonne de distillation 7, un courant gazeux 39 est extrait pour être introduit dans une colonne de déméthanisation 7', ci-après aussi appelée deuxième colonne de distillation 7',
5 à un étage 10'' situé en dessous de celui de la tête 14' de la colonne 7'.

Ce courant gazeux 39 issu de la première colonne de distillation 7 est appauvri en azote (typiquement contenant moins de 10%, préférentiellement moins de 5%), tout comme la phase liquide 5 issue du pot séparateur 4. Par gaz appauvri en azote, on entend un courant gazeux ayant une teneur en azote
10 inférieure à la moitié de la teneur en azote du courant gazeux 1 initial à traiter et préférentiellement inférieure à un quart de cette teneur. Il en résulte que très peu d'azote est introduit dans la deuxième colonne de distillation 7'. Par conséquent, le courant gazeux qui sera extrait de cette deuxième colonne de distillation n'aura pas à être introduit dans une unité NRU, ce qui allègera
15 considérablement la charge de cette unité NRU qui devra traiter le courant gazeux 15 issu de la première colonne de distillation 7. Typiquement, entre 10% et 20% du méthane initialement présent dans le courant gazeux 1 à traiter se retrouvent dans ce courant liquide 39 introduit dans la deuxième colonne de distillation 7' et donc n'auront pas à être introduits dans une unité NRU.

20 Le courant liquide 39' produit en cuve 14'' de ladite deuxième colonne de distillation 7' est extrait pour être introduit dans la partie inférieure 50 de la première colonne de distillation 7.

Un flux liquide 12 d'hydrocarbures plus lourds que le méthane est récupéré dans la partie basse 16 de la colonne 7.

25 Un rebouilleur 11 est placé à un niveau permettant de rebouillir le liquide de cuve de la colonne 7 afin de réchauffer une partie du liquide de ladite colonne dans le but d'ajuster le seuil maximum de méthane contenu dans le flux 12 d'hydrocarbures lourds.

Au moins 50% (typiquement, au moins 85%) molaire des hydrocarbures
30 lourds présents dans le mélange gazeux 1 à traiter sont récupérés dans ce flux 12. De préférence au moins 90% sont récupérés.

De préférence le flux liquide 12 d'hydrocarbures ne contient pas plus de 1% molaire de méthane.

Un échangeur de chaleur 13 peut être mis en place afin de réchauffer la partie basse de la colonne 7 (partie basse = en dessous de l'introduction du liquide provenant du pot 4). Cet échangeur est alimenté par le courant gazeux d'alimentation 1. Ce réchauffement améliore l'équilibre entre recherche de rendement maximal et pureté du flux en sortie de colonne 7 de déméthanisation.

Par colonne de déméthanisation il est entendu une colonne de distillation destinée à produire au moins deux courants de composition différente à partir d'un courant d'alimentation à traiter selon le procédé de la présente invention.

Les au moins deux courants sont les suivants : l'un, en tête de colonne, gazeux, appauvri en hydrocarbures ayant au moins deux atomes de carbone, c'est-à-dire comprenant moins de la moitié des hydrocarbures dits lourds contenus dans le gaz d'alimentation (éthane, propane, butane...) et l'autre, en cuve de colonne, sous forme liquide, appauvri en méthane présent dans le courant d'alimentation à traiter.

Dans le tableau ci-dessous, les concentrations molaires des différents composants des courants des différentes étapes du procédé tel qu'illustré selon la figure sont indiquées. On peut alors constater que le courant 39 est un liquide comportant en majorité du méthane et en minorité de l'éthane et du propane et ne contient quasiment pas d'azote.

°	1	39	15	12	15'
Méthane	88,6%	93,5%	93,9%	1,4%	97,4%
Ethane	4,8%	5,7%	0,4%	69,9%	0,4%
Propane	1,3%	0,2%	0,0%	19,7%	0,0%
i-Butane	0,2%	0,0%	0,0%	2,8%	0,0%
n-Butane	0,3%	0,0%	0,0%	4,5%	0,0%
i-Pentane	0,1%	0,0%	0,0%	1,0%	0,0%
n-Pentane	0,0%	0,0%	0,0%	0,6%	0,0%
Hélium	0,1%	0,0%	0,2%	0,0%	0,1%
Azote	4,5%	0,6%	5,5%	0,0%	2,1%

Par unité de déméthanisation, on entend tout système comprenant au moins une colonne de distillation pour enrichir en méthane le gaz de tête et appauvrir en méthane le liquide de cuve.

Il est possible de condenser un gaz enrichi en méthane sous pression pour améliorer les performances. Cette condensation est réalisée grâce à un échangeur de chaleur 17 alimenté à la fois par une partie 8'' du flux gazeux 8 issu du pot séparateur 4 et par le courant gazeux enrichi en méthane 15 issu de la tête 14 de la colonne de distillation 7. Il ne s'agit là que d'un exemple de mise en œuvre du procédé objet de l'invention. Mais selon un mode particulier de l'invention, un troisième courant à condenser pourrait être introduit dans cet échangeur. Selon encore un autre mode de réalisation de l'invention, un seul des deux courants décrits serait à condenser.

Par gaz enrichi en méthane 15 on entend, mélange gazeux contenant du méthane, de l'azote et typiquement moins de 0,5% d'hydrocarbures ayant plus de deux atomes de carbone (contenant au plus la moitié de la quantité d'hydrocarbures lourds – ayant plus de deux atomes de carbone - présents dans le gaz d'alimentation).

Le ou les flux 18 (18a et 18b) qui a (ont) été refroidi(s) dans l'échangeur 17 est (sont) détendu(s) au moyen, par exemple, d'au moins une vanne 19 (19a, 19b) puis est (sont) introduit(s) dans une partie haute (partie haute = au dessus de l'alimentation 10 sortant de la turbine 9) de la colonne 7.

Le courant gazeux 15' est extrait en tête 14' de la deuxième colonne de distillation 7' à une température comprise entre -80°C et -120°C et à une pression supérieure à 10 bara (typiquement comprise entre 15 bara et 30 bara). Ce courant gazeux 15' est introduit dans un échangeur de chaleur 17, 27 ou 2 afin d'être produit en fin de procédé en tant que gaz naturel à une pression (avant compression ultérieure éventuelle) proche de la pression opératoire de la colonne 7' (typiquement entre 10 et 30 bara) et une température proche de la température ambiante (typiquement entre 0°C et 60°C)

Le reflux de la deuxième colonne de distillation 7' est assuré, de la même manière que pour le reflux de la première colonne de distillation 7, par l'introduction en sa partie supérieure 41 d'au moins un flux (deux sont représentés sur la figure) 18c et 18d qui a (ont) été refroidi(s) dans l'échangeur 17 et détendu(s) au moyen, par exemple, d'au moins une vanne (19c, 19d).

De manière alternative, le reflux des deux colonnes de distillation 7 et 7' peut être assuré au moins en partie par une partie du courant gazeux 15' extrait en tête de la deuxième colonne 7' puis refroidi dans un échangeur de chaleur avant lesdits reflux.

- 5 Ces étapes de reflux sont nécessaires afin d'alimenter les deux colonnes 7 et 7' en liquide froid et pauvre en C2+.

Le flux 20 qui a été réchauffé dans l'échangeur 17 contient au plus la moitié de la quantité d'hydrocarbures lourds – ayant plus de deux atomes de carbone - présents dans le gaz d'alimentation 1.

- 10 Le courant de gaz 20 réchauffé dans l'échangeur 17, à une température comprise entre -40°C et -70°C, de préférence de l'ordre de -60°C, est ensuite partiellement condensé au moyen, par exemple d'un échangeur de chaleur 21. En sortie de cet échangeur 21, il ressort un courant diphasique (gaz – liquide) 22 (comprenant de 20% à 80% molaire de gaz).

- 15 De manière alternative, il est possible de s'exonérer de l'étape précédente, c'est-à-dire du passage du courant 15, extrait de la tête de la colonne de déméthanisation 7, dans l'échangeur de chaleur 17. Il est donc possible de maintenir la température du courant 15 inférieure à -80°C (ou même en dessous de -100°C) et d'introduire ledit courant 15 directement
20 dans l'échangeur de chaleur 21 afin d'obtenir le courant 22.

Le courant 22 est ensuite envoyé vers un système A de déazotation. Dans le système A de déazotation, le courant diphasique 22 est, après une éventuelle détente dans une vanne ou une turbine 23, introduit dans un pot séparateur de phases 25.

- 25 La phase liquide 29 issue du pot séparateur de phases 25 est, après une éventuelle détente dans au moins une vanne 42' (sur la figure, deux vannes 42'' et 42' sont représentées), réchauffée au travers des échangeurs de chaleur 27 puis 21 et enfin 2 afin de rejoindre le flux de sortie 30 (sur la figure deux flux de sortie 30 et 30' sont représentés car grâce aux deux détentes 42'' et 42'
30 préalables, un courant 30' à moyenne pression et un courant 30 à basse pression sont produits) de gaz riche en méthane produit en sortie de procédé.

Par moyenne pression, il est entendu une pression comprise entre 13 bara et 18 bara, typiquement 15,5 bara. Par basse pression, il est entendu une pression comprise ente 2 bara et 7 bara, typiquement 5,7 bara.

Les flux de sortie 30, 30' et 40 contiennent moins de 5% molaire d'azote.

La phase gazeuse 26 issue du pot séparateur 25 est partiellement condensée dans un échangeur de chaleur 27 puis détendue en sortie dudit échangeur 27 au moyen d'une turbine ou d'une vanne 28 avant d'être introduit
5 dans une colonne de distillation 31.

La colonne de distillation 31 est une colonne dite de « stripping » de l'azote ayant pour but de séparer l'azote du liquide enrichi en méthane de sortie, encore appelée colonne de déazotation. Le liquide enrichi en méthane comprend moins de 5% molaire d'azote. Il s'agit ici d'une colonne de distillation
10 jointe à un rebouilleur 32 mais ne disposant pas de système de condenseur associé.

En bas de colonne 31, à une température inférieure à -100°C , de préférence à -110°C , un courant 33 très riche en méthane sous forme liquide est extrait. Ce courant 33 contient moins de 5% molaire d'azote,
15 préférentiellement moins de 4%. Le courant liquide 33 est ensuite mélangé avec la phase liquide 29 issue du pot séparateur de phases 25 et suit le même chemin jusqu'aux flux de sortie 30, 30'.

En tête 35 de colonne 31, un flux 36 gazeux riche en azote, à une température inférieure à -110°C , est produit. Ledit flux 36 riche en azote
20 comporte au moins 20% molaire d'azote.

Le flux riche en azote 36 est réchauffé au travers des échangeurs successifs 27, 21, puis 2. Il peut aussi s'agir d'un seul et même échangeur selon un mode particulier de l'invention. Et selon un autre mode particulier de l'invention, plus de trois échangeurs peuvent être mis en œuvre.

Il en ressort alors un flux 37, à une température proche de la température ambiante (supérieure à -10°C typiquement et inférieure à 50°C), envoyé vers un système de déazotation B supplémentaire. Le système de déazotation B a pour but de produire un flux gazeux encore plus riche en azote que le flux 37. Ce système B peut par exemple inclure au moins un pot séparateur et une
25 colonne de déazotation. Si la spécification de l'azote en sortie du système B est stricte ($<100\text{ppm}$ typiquement), il peut s'avérer nécessaire d'ajouter dans le système B un compresseur de cycle, par exemple un compresseur d'azote ou de méthane, pour apporter le reflux nécessaire pour obtenir la pureté d'azote en
30 tête de la colonne de déazotation du système B.

Une unité NRU particulière a été décrite sur cette figure, mais le procédé objet de la présente invention s'applique à tout type d'unité NRU en aval d'une unité dite NGL.

- 5 Le procédé objet de la présente invention permet de réaliser des économies en termes de consommation électrique par exemple. En effet, seule une partie du méthane inclus dans le gaz à traiter est envoyé dans une unité NRU, car l'autre partie qui se trouve dans la cuve de la première unité de distillation sous forme liquide ne contient pas d'azote si bien que l'unité NRU en aval de l'unité NGL est beaucoup moins chargée.
- 10 Par ailleurs, si l'on reprend la figure illustrant un mode de réalisation de la présente invention, on constate que le courant de sortie 40 est déjà à haute pression, si bien que l'utilisateur final n'a pas besoin d'utiliser un compresseur pour augmenter la pression de ce courant 40 (ou éventuellement a un besoin en compression très limité), seuls les courants 30 et 30' nécessiteront une
- 15 compression importante : cela représente une économie en consommation électrique de l'ordre de 10% à 30%.

REVENDICATIONS

5 1. Procédé de séparation des composants d'un mélange gazeux (1) à traiter comprenant du méthane, de l'azote et au moins un hydrocarbure ayant au moins deux atomes de carbone, ou un mélange de ces hydrocarbures, comprenant les étapes suivantes :

 a) Introduction du mélange gazeux (1) à traiter dans une première
10 colonne (7) de distillation pour créer, en tête (14) de colonne (7), un premier courant gazeux (15) enrichi en méthane et à un niveau inférieur (38) à celui de la tête (14) de ladite colonne (7) un autre courant gazeux (39) ;

 b) Introduction dudit autre courant gazeux (39) issu de l'étape a) dans une deuxième colonne (7') de distillation, à un niveau (10'') inférieur à celui de
15 celui de la tête (14') de ladite deuxième colonne (7') pour créer, en tête (14') de cette colonne (7'), un deuxième courant gazeux (15') riche en méthane,

 caractérisé en ce que la teneur en azote dudit deuxième courant gazeux (15') est au moins 1,5 fois moins élevée que la teneur en azote du premier
courant gazeux (15) et en ce que de 5% mol à 30% mol du méthane
20 initialement présent dans le mélange gazeux à traiter (1) est compris dans le deuxième courant gazeux (15').

 2. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce qu'il comporte l'étape supplémentaire :

25 c) Introduction dudit premier courant gazeux (15) enrichi en méthane issu de l'étape a) dans une unité de déazotation (A) pour séparer l'azote des autres composants de ce courant gazeux (15).

 3. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que le
30 deuxième courant gazeux (15') issu de l'étape b) n'est pas traité par l'unité de déazotation (A).

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que préalablement à l'étape a) il comprend les étapes suivantes :

- Condensation au moins partielle dudit mélange gazeux (1) à traiter
5 afin d'obtenir un mélange diphasique (3) ;
- Injection de la phase liquide (5) dudit mélange diphasique (3) dans ladite première colonne de déméthanisation (7) à un premier étage d'injection (10') ;
- Injection de la phase vapeur (8) dudit mélange diphasique (3) dans
10 ladite première colonne de déméthanisation (7) à un étage d'injection (10) différent dudit premier étage (10').

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le courant gazeux (15), extrait de la première colonne de
15 distillation (7) à l'étape a), comprend au plus la moitié de la quantité d'hydrocarbures ayant plus de deux atomes de carbone présents dans le gaz d'alimentation (1).

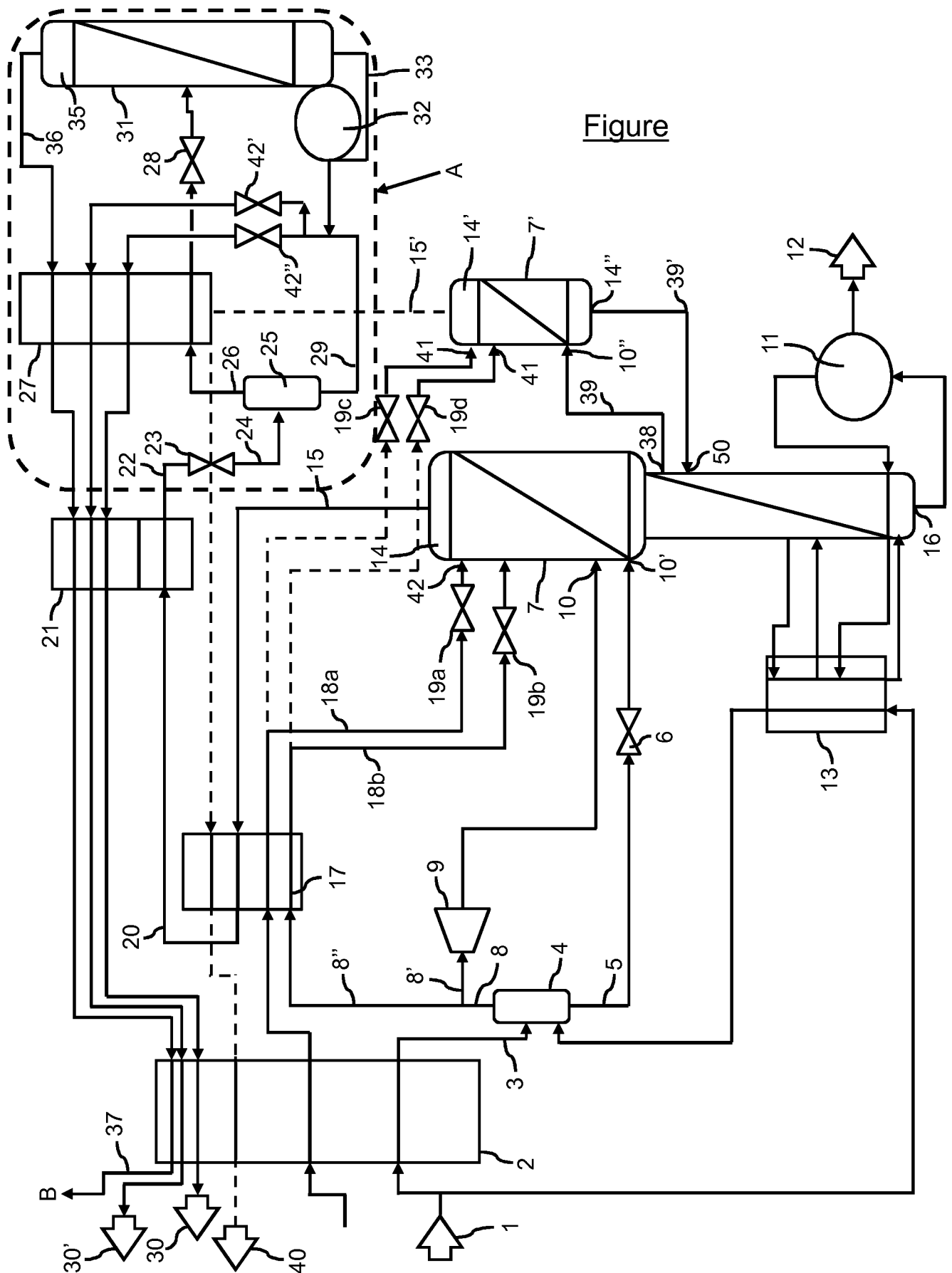
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes
20 caractérisé en ce que ledit mélange gazeux (1) à traiter comprend au moins 70% molaire de méthane, au moins 4% molaire d'azote et 2% molaire d'hydrocarbures ayant au moins deux atomes de carbone.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes
25 caractérisé en ce que ledit courant gazeux (15') issu de l'étape b) est extrait directement de ladite deuxième colonne de distillation (7') à une pression supérieure à 20 Bara et comprend 95% molaire de méthane.

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce
30 qu'une partie du deuxième courant gazeux (15') riche en méthane et appauvri en azote issu de l'étape b) en sortie de la tête (14') de la deuxième colonne de distillation (7') est comprimée puis condensée afin d'être introduite pour une

partie (18a) dans la partie supérieure (42) de la première colonne de distillation (7) et pour l'autre partie (18c) dans la partie supérieure (41) de la deuxième colonne de distillation (7') pour effectuer le reflux desdites colonnes de distillation (7 et 7').

1/1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2016/052557

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. F25J3/02
 ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 F25J

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 296 607 A1 (LUMMUS CO [US]) 30 July 1976 (1976-07-30)	1-3,5-7
Y	figures	4,8
Y	----- HARVEY L VINES: "Upgrading Natural Gas", CHEMICAL ENGINEERING PROGRESS, AMERICAN INSTITUTE OF CHEMICAL ENGINEERS, NEW YORK, NY, US, vol. 82, no. 11, 1 November 1986 (1986-11-01), pages 46-50, XP001269618, ISSN: 0360-7275 figure 4	4
Y	----- US 2006/032269 A1 (CUELLAR KYLE T [US] ET AL) 16 February 2006 (2006-02-16) figure 6 ----- -/-	8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 January 2017

Date of mailing of the international search report

26/01/2017

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Göritz, Dirk

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2016/052557

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2011/067443 A1 (MARTINEZ TONY L [US] ET AL) 24 March 2011 (2011-03-24) figure 5 -----	8
A	US 3 702 541 A (RANDALL BILL R ET AL) 14 November 1972 (1972-11-14) figures 1A,1B -----	1,4
A	US 2006/005573 A1 (STOCKMANN RUDOLF [DE] ET AL) 12 January 2006 (2006-01-12) figure 2 -----	1
A	US 6 116 051 A (AGRAWAL RAKESH [US] ET AL) 12 September 2000 (2000-09-12) figure 3 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2016/052557

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2296607	A1	30-07-1976	AU 499895 B2 03-05-1979
		AU 8782275 A 30-06-1977	
		CA 1015653 A 16-08-1977	
		DE 2558903 A1 08-07-1976	
		FR 2296607 A1 30-07-1976	
		GB 1529828 A 25-10-1978	
		US 3983711 A 05-10-1976	

US 2006032269	A1	16-02-2006	AR 043393 A1 27-07-2005
		AU 2004215005 A1 10-09-2004	
		BR PI0407806 A 14-02-2006	
		CA 2515999 A1 10-09-2004	
		CN 1969160 A 23-05-2007	
		EA 200501347 A1 29-12-2006	
		EG 23931 A 14-01-2008	
		EP 1620687 A2 01-02-2006	
		JP 4571934 B2 27-10-2010	
		JP 2007524578 A 30-08-2007	
		KR 20050102681 A 26-10-2005	
		MX PA05008280 A 21-03-2006	
		MY 138855 A 28-08-2009	
		NZ 541550 A 30-04-2008	
		PE 07962004 A1 06-11-2004	
		TW I285250 B 11-08-2007	
		UA 83363 C2 10-07-2008	
		US 2006032269 A1 16-02-2006	
		WO 2004076946 A2 10-09-2004	
		ZA 200505906 B 29-03-2006	

US 2011067443	A1	24-03-2011	AR 078401 A1 02-11-2011
		AR 078402 A1 02-11-2011	
		AU 2010295869 A1 17-05-2012	
		AU 2010295870 A1 17-05-2012	
		AU 2010308519 A1 17-05-2012	
		CA 2772972 A1 24-03-2011	
		CA 2773157 A1 28-04-2011	
		CA 2773211 A1 24-03-2011	
		CN 102498359 A 13-06-2012	
		CN 102498360 A 13-06-2012	
		CN 102575898 A 11-07-2012	
		CO 6531455 A2 28-09-2012	
		CO 6531456 A2 28-09-2012	
		CO 6531461 A2 28-09-2012	
		EA 201200520 A1 28-09-2012	
		EA 201200521 A1 28-09-2012	
		EA 201200524 A1 28-09-2012	
		EG 26970 A 23-02-2015	
		EG 27017 A 01-04-2015	
		EP 2480845 A1 01-08-2012	
		EP 2480846 A1 01-08-2012	
		EP 2480847 A1 01-08-2012	
		JP 5793144 B2 14-10-2015	
		JP 5793145 B2 14-10-2015	
		JP 5850838 B2 03-02-2016	
		JP 2013505239 A 14-02-2013	
		JP 2013505421 A 14-02-2013	
		JP 2013505422 A 14-02-2013	
		KR 20120069729 A 28-06-2012	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2016/052557

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		KR 20120069732 A	28-06-2012
		KR 20120072373 A	03-07-2012
		NZ 599331 A	30-05-2014
		NZ 599333 A	30-05-2014
		NZ 599335 A	30-05-2014
		PE 14202012 A1	26-10-2012
		PE 14212012 A1	26-10-2012
		PE 14222012 A1	26-10-2012
		SG 178603 A1	27-04-2012
		SG 178933 A1	27-04-2012
		SG 178989 A1	27-04-2012
		TW 201111725 A	01-04-2011
		TW 201127471 A	16-08-2011
		TW 201127945 A	16-08-2011
		US 2011067441 A1	24-03-2011
		US 2011067442 A1	24-03-2011
		US 2011067443 A1	24-03-2011
		US 2016377341 A1	29-12-2016
		WO 2011034709 A1	24-03-2011
		WO 2011034710 A1	24-03-2011
		WO 2011049672 A1	28-04-2011
		ZA 201202633 B	27-12-2012
		ZA 201202696 B	27-12-2012

US 3702541	A	14-11-1972	NONE

US 2006005573	A1	12-01-2006	
		AU 2003281633 A1	09-02-2004
		DE 10233410 A1	12-02-2004
		RU 2313743 C2	27-12-2007
		US 2006005573 A1	12-01-2006
		WO 2004010064 A1	29-01-2004

US 6116051	A	12-09-2000	
		CA 2251436 A1	28-04-1999
		DE 69824519 D1	22-07-2004
		DE 69824519 T2	04-11-2004
		DK 0913180 T3	18-10-2004
		EP 0913180 A2	06-05-1999
		ES 2222559 T3	01-02-2005
		US 5953936 A	21-09-1999
		US 6116051 A	12-09-2000

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. F25J3/02
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
F25J

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

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 296 607 A1 (LUMMUS CO [US]) 30 juillet 1976 (1976-07-30)	1-3,5-7
Y	figures	4,8
Y	----- HARVEY L VINES: "Upgrading Natural Gas", CHEMICAL ENGINEERING PROGRESS, AMERICAN INSTITUTE OF CHEMICAL ENGINEERS, NEW YORK, NY, US, vol. 82, no. 11, 1 novembre 1986 (1986-11-01), pages 46-50, XP001269618, ISSN: 0360-7275 figure 4	4
Y	----- US 2006/032269 A1 (CUELLAR KYLE T [US] ET AL) 16 février 2006 (2006-02-16) figure 6 ----- -/-	8



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



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

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

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

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

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

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

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

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

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

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

17 janvier 2017

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

26/01/2017

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

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

Fonctionnaire autorisé

Göritz, Dirk

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 2011/067443 A1 (MARTINEZ TONY L [US] ET AL) 24 mars 2011 (2011-03-24) figure 5 -----	8
A	US 3 702 541 A (RANDALL BILL R ET AL) 14 novembre 1972 (1972-11-14) figures 1A,1B -----	1,4
A	US 2006/005573 A1 (STOCKMANN RUDOLF [DE] ET AL) 12 janvier 2006 (2006-01-12) figure 2 -----	1
A	US 6 116 051 A (AGRAWAL RAKESH [US] ET AL) 12 septembre 2000 (2000-09-12) figure 3 -----	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2016/052557

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
FR 2296607	A1	30-07-1976	AU	499895 B2	03-05-1979
			AU	8782275 A	30-06-1977
			CA	1015653 A	16-08-1977
			DE	2558903 A1	08-07-1976
			FR	2296607 A1	30-07-1976
			GB	1529828 A	25-10-1978
			US	3983711 A	05-10-1976

US 2006032269	A1	16-02-2006	AR	043393 A1	27-07-2005
			AU	2004215005 A1	10-09-2004
			BR	PI0407806 A	14-02-2006
			CA	2515999 A1	10-09-2004
			CN	1969160 A	23-05-2007
			EA	200501347 A1	29-12-2006
			EG	23931 A	14-01-2008
			EP	1620687 A2	01-02-2006
			JP	4571934 B2	27-10-2010
			JP	2007524578 A	30-08-2007
			KR	20050102681 A	26-10-2005
			MX	PA05008280 A	21-03-2006
			MY	138855 A	28-08-2009
			NZ	541550 A	30-04-2008
			PE	07962004 A1	06-11-2004
			TW	1285250 B	11-08-2007
			UA	83363 C2	10-07-2008
			US	2006032269 A1	16-02-2006
			WO	2004076946 A2	10-09-2004
			ZA	200505906 B	29-03-2006

US 2011067443	A1	24-03-2011	AR	078401 A1	02-11-2011
			AR	078402 A1	02-11-2011
			AU	2010295869 A1	17-05-2012
			AU	2010295870 A1	17-05-2012
			AU	2010308519 A1	17-05-2012
			CA	2772972 A1	24-03-2011
			CA	2773157 A1	28-04-2011
			CA	2773211 A1	24-03-2011
			CN	102498359 A	13-06-2012
			CN	102498360 A	13-06-2012
			CN	102575898 A	11-07-2012
			CO	6531455 A2	28-09-2012
			CO	6531456 A2	28-09-2012
			CO	6531461 A2	28-09-2012
			EA	201200520 A1	28-09-2012
			EA	201200521 A1	28-09-2012
			EA	201200524 A1	28-09-2012
			EG	26970 A	23-02-2015
			EG	27017 A	01-04-2015
			EP	2480845 A1	01-08-2012
			EP	2480846 A1	01-08-2012
			EP	2480847 A1	01-08-2012
			JP	5793144 B2	14-10-2015
			JP	5793145 B2	14-10-2015
			JP	5850838 B2	03-02-2016
			JP	2013505239 A	14-02-2013
			JP	2013505421 A	14-02-2013
			JP	2013505422 A	14-02-2013
			KR	20120069729 A	28-06-2012

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2016/052557

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
		KR 20120069732 A	28-06-2012
		KR 20120072373 A	03-07-2012
		NZ 599331 A	30-05-2014
		NZ 599333 A	30-05-2014
		NZ 599335 A	30-05-2014
		PE 14202012 A1	26-10-2012
		PE 14212012 A1	26-10-2012
		PE 14222012 A1	26-10-2012
		SG 178603 A1	27-04-2012
		SG 178933 A1	27-04-2012
		SG 178989 A1	27-04-2012
		TW 201111725 A	01-04-2011
		TW 201127471 A	16-08-2011
		TW 201127945 A	16-08-2011
		US 2011067441 A1	24-03-2011
		US 2011067442 A1	24-03-2011
		US 2011067443 A1	24-03-2011
		US 2016377341 A1	29-12-2016
		WO 2011034709 A1	24-03-2011
		WO 2011034710 A1	24-03-2011
		WO 2011049672 A1	28-04-2011
		ZA 201202633 B	27-12-2012
		ZA 201202696 B	27-12-2012

US 3702541	A	14-11-1972	AUCUN

US 2006005573	A1	12-01-2006	AU 2003281633 A1
			DE 10233410 A1
			RU 2313743 C2
			US 2006005573 A1
			WO 2004010064 A1

US 6116051	A	12-09-2000	CA 2251436 A1
			DE 69824519 D1
			DE 69824519 T2
			DK 0913180 T3
			EP 0913180 A2
			ES 2222559 T3
			US 5953936 A
			US 6116051 A
