

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 984 178

②¹ N° d'enregistrement national :

(51) Int Cl⁸: **B 01 D 53/52** (2013.01), **B 01 D 53/96**, **C 01 B 17/04**,
3/56

A1

②② **Date de dépôt :** 14.12.11.

③④ **Priorité :**

71 **Demandeur(s) :** IFP ENERGIES NOUVELLES Etablissement public — FR.

43 Date de mise à la disposition du public de la demande : 21.06.13 Bulletin 13/25.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

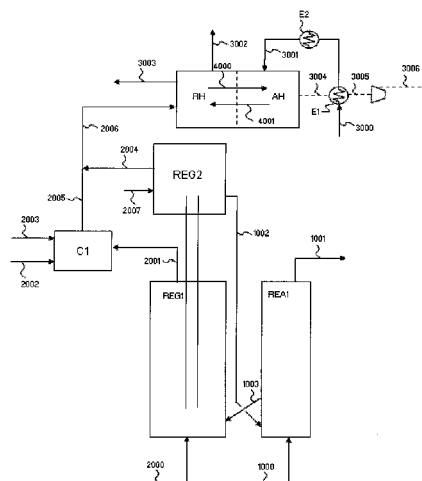
(72) **Inventeur(s) :** GAZARIAN JEREMY et GUILLOU FLORENT.

73 Titulaire(s) : IFP ENERGIES NOUVELLES Etablissement public.

74 Mandataire(s) : IFP ENERGIES NOUVELLES.

54 PROCÉDE DE DESULFURATION DES GAZ ACIDES D'UNE RAFFINERIE ET DE COPRODUCTION D'HYDROGENE NE FAISANT APPEL A AUCUNE SOURCE THERMIQUE EXTERNE.

⑤7 Procédé de désulfuration des gaz acides d'une raffinerie et de coproduction d'hydrogène à partir d'H₂S contenu dans les gaz acides d'une raffinerie comportant au moins une unité de craquage catalytique (FCC), ledit procédé faisant appel à un solide adsorbant qui est un sulfure métallique, la régénération du solide adsorbant étant réalisée par prélèvement direct des calories contenues dans les fumées de l'unité de craquage catalytique (FCC) au moyen d'un échangeur gaz solide.



FR 2 984 178 - A1



DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention se situe dans le domaine du raffinage, et plus précisément dans le traitement des gaz, dits gaz acides, générés dans la raffinerie.

La présente invention décrit un procédé de traitement de ces gaz acides qui permet de générer

5 un flux d'hydrogène utilisable par les unités consommatrices d'H₂, et notamment les hydrotraitements et hydrosulfurations de diverses coupes.

Elle permet simultanément la production d'un flux de soufre très pur, sans avoir recours à une unité de type CLAUS.

Enfin la présente invention réalise une intégration thermique poussée entre l'unité de captation
10 de l'H₂S mis en œuvre dans le procédé, et les fumées issues de la régénération de l'unité de craquage catalytique (FCC).

EXAMEN DE L'ART ANTERIEUR

Pour bien comprendre la présente invention il convient de faire un rappel sur le bilan
15 hydrogène d'une raffinerie. Dans toute raffinerie on peut distinguer les unités qui consomment de l'hydrogène et celles qui en produisent. Généralement le bilan hydrogène de la raffinerie est déficitaire, et l'on complète les unités existantes par une unité de vaporeformage utilisant généralement le méthane comme charge, pour satisfaire le besoin global en hydrogène.

1) Les unités consommatrices d'hydrogène et émettrices de soufre sont :

- 20 • Hydrosulfuration des essences (HDSE)

Cette unité permet de produire une coupe essence (202) exempte de soufre et génère un gaz riche en H₂S (201), les besoins en hydrogène (208) proviennent principalement de l'unité de reformage catalytique (REF) des essences lourdes. L'unité (STA) est une
25 colonne de distillation permettant de séparer les essences lourdes (204) des essences légères (203).

- Hydrotraitement du kérosène (HDSK)

Cette unité permet de produire une coupe kérosène exempte de soufre (302) et génère également un gaz riche en H₂S (301), les besoins en hydrogène (208) proviennent principalement de l'unité de reformage catalytique (REF).

- 30 • Hydrosulfuration du gasoil (HDSG)

Cette unité produit une coupe gasoil exempte de soufre (402) et génère un gaz riche en H₂S (401), les besoins en hydrogène (209) proviennent principalement de l'unité de reformage catalytique (REF) des essences lourdes.

- Hydrocraquage catalytique (HCK)

5 Les charges de cette unité sont les distillats de l'unité distillation sous vide (DSV) (502), les besoins en hydrogène (602) de cette unité nécessitent une unité de production d'hydrogène dédiée. Il s'agit généralement d'une unité de vaporeformage du méthane (600) à la vapeur d'eau (601) (SMR).

- Craquage catalytique (FCC)

10 | ⊕ L'unité de craquage catalytique permet la conversion des distillats provenant de la distillation sous vide (DSV) en base pour essence. En sortie de cette unité le flux (505) est séparé en une coupe légère (gaz de combustible (510) contenant d'importantes teneurs en H₂S) et en une coupe essence (509). Le flux (506) est une coupe gasoil (dénommée classiquement LCO). Les produits (509) et (506) sortant de cette unité nécessitent un hydrotraitement afin
15 d'atteindre les spécifications de soufre (généralement inférieures à 10 ppm poids). Ces unités d'hydrotraitement sont notées (HDT1) pour la désulfuration de la coupe essence et (HDT2) pour la désulfuration de la coupe gasoil. Ces unités sont consommatrices d'hydrogène alimenté par le flux (515) et émettent des gaz riches en H₂S (513) et (514).

2) Les unités productrices d'H₂ sont:

- 20
- le reforming régénératif (REF) destinée à améliorer l'indice d'octane des essences
 - l'unité de vaporeformage du méthane (600) à la vapeur d'eau (601) (SMR) qui permet une production d'hydrogène indispensable à l'alimentation de l'unité d'hydrocraquage (HCK).

25 Les gaz riches en H₂S (700) émis par les différentes unités d'hydrodésulfuration ou d'hydrotraitement sont généralement envoyés au sein d'une unité de lavage aux amines (AM) qui permet d'une part de produire un gaz exempt de soufre (702) généralement utilisé comme gaz combustibles (703), et d'autre part de récupérer par régénération thermique de l'amine un flux très concentré en H₂S (701).

30 Ce gaz est ensuite envoyé à une unité de récupération du soufre appelé communément unité CLAUS.

Les gaz acides contenant de l'H₂S proviennent de deux principales sources :

- Gaz acide provenant des unités de traitement aux amines
- Gaz acide provenant des unités de traitement des eaux acides

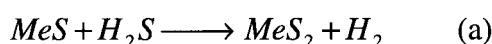
Les compositions classiques de ces gaz acides sont résumées dans le tableau 1 :

% mol.	Gaz acide provenant des unités d'amine	Gaz acide provenant unités de traitement des eaux acide	Mélange
H ₂ S	91,3	40,1	71,1
NH ₃	1,0	33,0	13,6
Hydrocarbures	1,5	1,9	1,7
H ₂ O	6,2	25	13,6

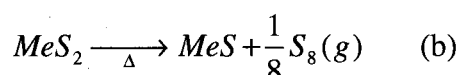
5

Tableau 1

La présente invention décrit un procédé de traitement de l'H₂S contenu dans les gaz acides d'une raffinerie et de coproduction d'hydrogène, faisant appel à une unité d'adsorption de cet H₂S au moyen d'un solide adsorbant qui évolue entre une forme monosulfure (MeS) et une forme disulfure (MeS₂) lors de l'adsorption du soufre selon la réaction:



Ce solide étant régénéré dans sa forme monosulfure (MeS) en libérant le soufre qu'il a fixé au cours de l'étape d'adsorption de façon à revenir à sa forme mono sulfure. Cette régénération nécessite un apport de calories qui sont prélevées sur les fumées de régénération du craquage catalytique (FCC).



La dissociation du sulfure d'hydrogène (H₂S) en hydrogène (H₂) et en soufre (S) sous forme respectivement de gaz et de sulfure métallique est exothermique et se produit de façon préférée entre 250°C et 350 °C.

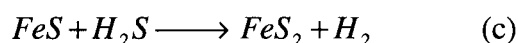
En revanche, la régénération (b) de la forme disulfure à la forme mono sulfure avec production de soufre gazeux est endothermique et nécessite des températures d'au moins 550°C à 600 °C, préférentiellement supérieures aux températures précitées.

L'objet de la présente invention est de réaliser le cycle de réactions (a) et (b) en vue du
5 traitement des gaz acides de la raffinerie en prélevant les calories nécessaires à la régénération (b) sur une source chaude adéquate et disponible dans la raffinerie qui sont les fumées issues de la zone de régénération de l'unité de craquage catalytique (FCC).

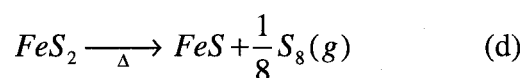
Ces fumées sont en effet disponibles à des températures supérieures à 700°C et conviennent donc comme source de chaleur pour effectuer la régénération du disulfure (MeS₂) selon la
10 réaction (b).

On réalise par exemple le cycle décrit par les réactions d'adsorption (a) et de régénération (b) sur le sulfure de fer (FeS) et le disulfure de fer (FeS₂).

La réaction de sulfuration est la suivante :



15 La réaction de désulfuration est une régénération thermique :



L'intégration thermique des deux étapes (c) et (d) n'est pas une simple opération d'échange thermique immédiate à réaliser. En effet, ce procédé met en œuvre des quantités de solide
20 importantes, et le recyclage de la chaleur d'une capacité de solide ayant opéré en régénération vers une capacité ayant opéré en absorption pour régénérer cette dernière est complexe et peu efficace. Les quantités de solide adsorbant sont importantes car on effectue le cycle de sulfuration/ désulfuration sur un pourcentage faible, inférieur à 5% de la masse totale du solide en circulation, ceci pour bénéficier d'une cinétique favorable qui permet des temps de
25 cycle de l'ordre de l'heure.

Cela implique d'avoir recours à un fort apport de chaleur externe et de dissiper des quantités de chaleur importantes dans l'environnement.

La solution retenue consiste à faire fonctionner le cycle adsorption/régénération du solide adsorbant en boucle chimique à lit circulant.

30 Cela permet de faire fonctionner chaque capacité à température constante.

Pour réaliser le chauffage du solide avant régénération et compenser l'endothermicité de la régénération elle même sans recourir à un chauffage externe, il faut disposer d'une source de chaleur excédentaire à une température supérieure à la température du procédé de dissociation du FeS_2 , c'est à dire supérieure à 550°C , et préférentiellement supérieure à 600°C .

- 5 Dans le cadre de la présente invention, cet apport de calories, interne à la raffinerie, est réalisé par les fumées de régénération de l'unité de craquage catalytique (FCC).

De plus, le procédé selon la présente invention permet d'améliorer le bilan hydrogène de la raffinerie puisque la réaction d'adsorption (a) du soufre libère de l'hydrogène.

- 10 L'impact sur le bilan hydrogène global de la raffinerie peut être estimé à une augmentation de l'ordre de 12% à 15% volume, ce qui est tout à fait significatif dans un contexte où le besoin en hydrogène dans la raffinerie est de plus en plus important en liaison avec le développement des diverses unités d'hydrodésulfuration et d'hydrotraitement.

15 DESCRIPTION SOMMAIRE DES FIGURES

La figure 1 représente un schéma général d'une raffinerie selon l'art antérieur dans lequel on a positionné les principales unités, et montré en traits pointillés les flux d'hydrogène émanant des unités productrices, c'est à dire le reforming régénératif (REF) et le vaporeformage (SMR).

- 20 La figure 2 selon la présente invention montre plus précisément la connexion entre l'unité de captation de l' H_2S (AH/RH) et l'unité de craquage catalytique (FCC).

DESCRIPTION SOMMAIRE DE L'INVENTION

- 25 La présente invention peut se définir comme un procédé de captation de l' H_2S contenu dans les gaz acides d'une raffinerie, et de coproduction d'hydrogène, les gaz acides provenant principalement des gaz émis par les unités de traitement aux amines et des gaz issus des unités de traitement des eaux, ledit procédé faisant appel à un solide adsorbant qui est un sulfure métallique évoluant entre une étape d'adsorption (passage de la forme monosulfure à la forme disulfure) et une étape de régénération (passage de la forme disulfure à la forme monosulfure).
- 30

La régénération du solide adsorbant est réalisée par prélèvement des calories contenues sur les fumées de la zone de régénération de l'unité de craquage catalytique (FCC) au moyen d'un échangeur gaz solide.

La plupart des unités de craquage catalytique font appel à une zone de régénération à deux étages. La description qui suit est donc faite sur ce type d'unité, bien que le procédé selon l'invention puisse également être mis en œuvre avec des fumées issues d'une zone de régénération de l'unité FCC à un seul étage.

Les fumées apportant les calories nécessaires à la régénération du solide adsorbant sont, dans le cas d'une unité de craquage catalytique comportant une régénération en deux étages, d'une part les fumées issues du premier étage (2001) après leur passage dans l'unité de conversion du CO en CO₂ (C1), et d'autre part les fumées issues du second étage de régénération (2004).

La température de la phase d'adsorption de l'H₂S sur le solide adsorbant se situe entre 200°C et 500°C, et préférentiellement entre 250°C et 350°C, et la température de la phase de régénération du solide adsorbant est située entre 100°C et 400°C au dessus de la température de la phase d'adsorption.

Préférentiellement, la température de la phase de régénération du solide adsorbant est située de 200°C à 300°C au dessus de la température de la phase d'adsorption.

Les métaux permettant de réaliser le passage d'une forme monosulfure à une forme disulfure dans des conditions de température adéquates peuvent être choisis parmi les métaux de transition de la première période tels que Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn.

De façon préférée, les métaux sont choisis dans la sous liste suivante: Fe, Co, Ni, Cu, Zn.

Parmi ceux-ci, on préférera les sulfures de fer alternant entre une forme Fe_{1-x}S, x étant supérieur ou égal à 0 et strictement inférieur à 0,5, et une forme FeS₂.

Pour effectuer l'échange de chaleur entre les fumées issues de la zone de régénération de l'unité FCC, et le solide adsorbant à régénérer, on fait appel à un réacteur échangeur de type tube calandre dans lequel, préférentiellement, les fumées circulent à l'intérieur des tubes, et le solide adsorbant à régénérer côté calandre.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

La présente invention peut se définir comme un procédé de captation de l'H₂S contenu dans les gaz acides d'une raffinerie, et de coproduction d'hydrogène, les gaz acides provenant principalement des gaz émis par les unités de traitement aux amines et des gaz issus des

unités de traitement des eaux, ledit procédé faisant appel à un solide adsorbant qui est un sulfure métallique évoluant entre une étape d'adsorption (passage de la forme monosulfure à la forme disulfure) et une étape de régénération (passage de la forme disulfure à la forme monosulfure).

- 5 La régénération du solide adsorbant est réalisée par prélèvement des calories contenues sur les fumées de la zone de régénération de l'unité de craquage catalytique (FCC) au moyen d'un échangeur gaz solide.

La description qui suit est plus particulièrement centrée sur l'utilisation des fumées issues de la zone de régénération de l'unité de craquage catalytique (FCC), comme source chaude pour

- 10 assurer la régénération du solide adsorbant.

Lorsque la zone de régénération de l'unité FCC ne comporte qu'un seul étage, les fumées issues de cet étage sont envoyées dans un réacteur échangeur du type tube calandre, où elles vont céder leur calories au solide adsorbant pour assurer sa régénération selon la réaction (b).

- Lorsque la zone de régénération de l'unité FCC comporte deux étages comme c'est souvent le
15 cas dans les unités de craquage catalytiques travaillant sur des charges lourdes, le circuit de récupération des fumées est un peu plus compliqué et est décrit ci dessous.

- La charge (1000) de l'unité de craquage catalytique (FCC) est généralement une coupe provenant de la colonne de distillation sous vide (VGO). La charge est envoyée vers une zone réactionnelle (REA1) qui fonctionne en lit fluidisé ascendant (riser) à des températures
20 comprises entre 180°C et 250°C en présence d'un catalyseur. Il s'agit en générale d'une silice alumine acide. Les réactions chimiques de craquage catalytique se produisent à des températures de l'ordre de 520°C à 540°C et à basse pression (2 à 3 bar).

- Le coke résultant des réactions de craquage se dépose alors sur le catalyseur ce qui détruit son activité catalytique. Le catalyseur désactivé est envoyé (1003) vers un régénérateur
25 comportant généralement deux étages (REG1) et (REG2) dans lequel le coke déposé sur le catalyseur est brûlé grâce à l'injection d'air de combustion (2000).

La chaleur ainsi dégagée permet le réchauffage du catalyseur jusqu'à 670°C -750°C.

Le catalyseur régénéré et chaud (1002), débarrassé de son coke, peut donc être réutilisé au sein du réacteur (REA1).

- 30 Les produits issus de la zone réactionnelle (2001) sont ensuite fractionnés et hydrotraités en aval.

Dans la plupart des cas où l'unité de craquage catalytique (FCC) traite des charges dites "lourdes", la régénération du catalyseur a lieu en deux étapes.

Il est ainsi possible de traiter dans une première étape de régénération (REG1) le catalyseur coké de manière à brûler partiellement le coke du catalyseur par une combustion en défaut
5 d'oxygène pour limiter les températures. Cette première étape de combustion produit donc des fumées riches en CO qui sont ensuite envoyées dans une chaudière dite "CO boiler" selon la terminologie anglo-saxonne de l'homme du métier, dans laquelle s'effectue le reste de la combustion en excès d'air.

La combustion finale du coke résiduel est effectuée dans la deuxième étape (REG2) avec un
10 excès d'oxygène (205), les températures pouvant alors atteindre 800°C.

Les fumées provenant de la première étape de régénération (2001) ont des températures classiquement comprises entre 650°C et 700°C, et sont envoyées dans une unité appelée "CO boiler" (C1) permettant d'oxyder le monoxyde de carbone (CO) en dioxyde de carbone (CO₂). Pour cela, l'unité C1 est alimentée en gaz combustible, généralement du gaz naturel (2002), et
15 en air préchauffé (2003). La combustion dans l'unité de combustion C1 génère des fumées à très hautes températures (généralement supérieures à 900°C).

Ces fumées sont mélangées avec les fumées provenant du deuxième régénérateur (2004) dont la gamme de température se situe généralement entre 700°C et 800°C.

Les fumées résultantes (2006) sont ensuite envoyées vers l'unité (RH) de régénération du
20 solide. Cette unité de type réacteur échangeur permet de régénérer le solide, il en résulte un flux (2003) riche en soufre élémentaire qui peut être ensuite condensé typiquement à une température inférieure à 220°C. Il en résulte également les fumées du FCC (3002) évacuées à des températures comprises entre 180°C et 250°C.

25 EXEMPLES SELON L'INVENTION

Le présent exemple concerne le cas d'une raffinerie d'une capacité de 200 000 barils/jour soit environ 9,5 millions de tonnes par an. Cette raffinerie dispose de l'ensemble des unités présentées sur la figure 1, notamment un hydrocraqueur (HCK).

La production d'H₂S (701) associée aux procédés de désulfuration et d'hydrotraitement est
30 d'environ 69 000 t/an, soit un débit d'H₂S de 5686 Nm³/h.

La production d'hydrogène interne à la raffinerie provient d'une part de l'unité de reformage catalytique (REF) de l'ordre de 48 600 Nm³/h (207) avec un pureté de 93,5%vol, et d'autre

part de l'unité de vaporeformage (SMR) à la vapeur (602) qui produit 34 000 Nm³/h d'hydrogène (pureté supérieure à 99,9 %vol).

Le débit de charge (1000) de l'unité de craquage catalytique (figure 3) est de 170 t/h.

Il est envoyé vers la zone réactionnelle (REA1) de l'unité de craquage catalytique (FCC).

- 5 Le catalyseur coké (1003) est envoyé vers la première étape de régénération du catalyseur (REG1) qui produit 105,7 t/h de fumée (2001) à 670°C.

Ces fumées (2001) issues de la première étape de régénération sont envoyées vers un incinérateur (C1) dont les fumées produites (2005) sont à une température de 980°C avec un débit de 183 t/h.

- 10 Les fumées (2004) provenant de la seconde étape de régénération (REG2) du catalyseur ont un débit de 53,9 t/h et une température de (720°C).

Les fumées résultantes en provenance du second étage de régénération et de l'unité d'incinération (C1), correspondant au flux (2006) ont un débit de 237 t/h à une température de 923°C. Il est ainsi possible de récupérer une quantité de chaleur de l'ordre de 52 MW.

- 15 Le débit d'H₂S à traiter dans la raffinerie est de 5686 Nm³/h d'H₂S, correspondant à 8118 kg/h de soufre (3000) à traiter dans la zone d'adsorption (AH1).

Pour traiter cette quantité de soufre, il est nécessaire de mettre en œuvre un débit de solide adsorbant de 278 t/h (4000). Ce solide adsorbant est du sulfure de fer Fe_{1-x}S, x étant égal à 0.

Ce solide adsorbant doit être porté de 300°C à 600 °C entre la zone (AH1) d'absorption et la

- 20 zone de régénération (RH1) de l'unité d'adsorption de l'H₂S.

La quantité de chaleur à apporter est donc de 17,4 MW, à laquelle il faut ajouter l'endothermicité de la réaction de régénération du solide adsorbant, soit au global pour les réactions (c) et (d), une valeur de 2,8 MW.

La quantité totale d'énergie à fournir au procédé de production d'hydrogène à partir d'H₂S est

- 25 de 24,4 MW. Si l'on considère une efficacité de transfert thermique de l'ordre de 60% compte-tenu du fait que l'échange thermique au niveau de l'unité de régénération RH est de type gaz-solide, l'énergie apportée par les fumées (2006) permet de rendre le procédé de production d'hydrogène à partir d'H₂S exempt d'apport d'énergie supplémentaire.

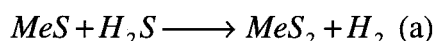
- 30 Il en ressort un gaz riche en hydrogène (3006) dont le débit est proche de 5686 Nm³/h qui peut être envoyé vers le réseau hydrogène augmentant ainsi de 15% volume le débit

d'hydrogène produit par l'unité de vaporeformage (SMR) pour alimenter le procédé d'hydrocraquage catalytique (HCK).

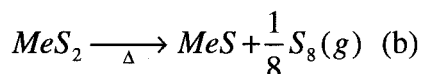
Il est possible également d'envoyer cet hydrogène vers les unités de désulfuration et d'hydrotraitement permettant d'augmenter de 12% volume le débit total provenant des unités
5 de reformage catalytique (REF).

REVENDECATIONS

- 1) Procédé de captation de l'H₂S contenu dans les gaz acides d'une raffinerie et de coproduction d'hydrogène comportant au moins une unité de craquage catalytique (FCC),
 5 lesdits gaz acides provenant principalement des gaz émis par les unités de traitement aux amines et des gaz issus des unités de traitement des eaux, ledit procédé faisant appel à un solide adsorbant qui est un sulfure métallique évoluant entre une étape d'adsorption, passage de la forme monosulfure à la forme disulfure selon la réaction:



- 10 et une étape de régénération, passage de la forme disulfure à la forme monosulfure selon la réaction:



la régénération du solide adsorbant étant réalisée par prélèvement direct des calories contenues sur les fumées de l'unité de craquage catalytique (FCC) au moyen d'un échangeur gaz solide.

- 15 2) Procédé de captation de l'H₂S contenu dans les gaz acides d'une raffinerie et de coproduction d'hydrogène selon la revendication 1, dans lequel le sulfure métallique mis en jeu dans les réactions d'adsorption de l'H₂S (a) et de régénération du solide adsorbant (b) est choisi parmi les métaux de transition de la première période tels que Fe, Co, Ni, Cu, Zn.

- 20 3) Procédé de captation de l'H₂S contenu dans les gaz acides d'une raffinerie et de coproduction d'hydrogène selon la revendication 1, dans lequel le sulfure métallique mis en jeu dans les réactions d'adsorption de l'H₂S (d) et de régénération du solide adsorbant (e) est le sulfures de fer alternant entre une forme Fe_{1-x}S, x étant supérieur ou égal à 0 et strictement
 25 inférieur à 0,5, et une forme FeS₂.

- 4) Procédé de captation de l'H₂S contenu dans les gaz acides d'une raffinerie et de coproduction d'hydrogène selon la revendication 1, dans lequel le réacteur échangeur utilisé pour effectuer le transfert des calories des fumées de la zone de régénération du FCC vers
 30 l'unité de régénération du solide adsorbant est tel que les fumées circulent à l'intérieur des tubes et le solide adsorbant à régénérer côté calandre.

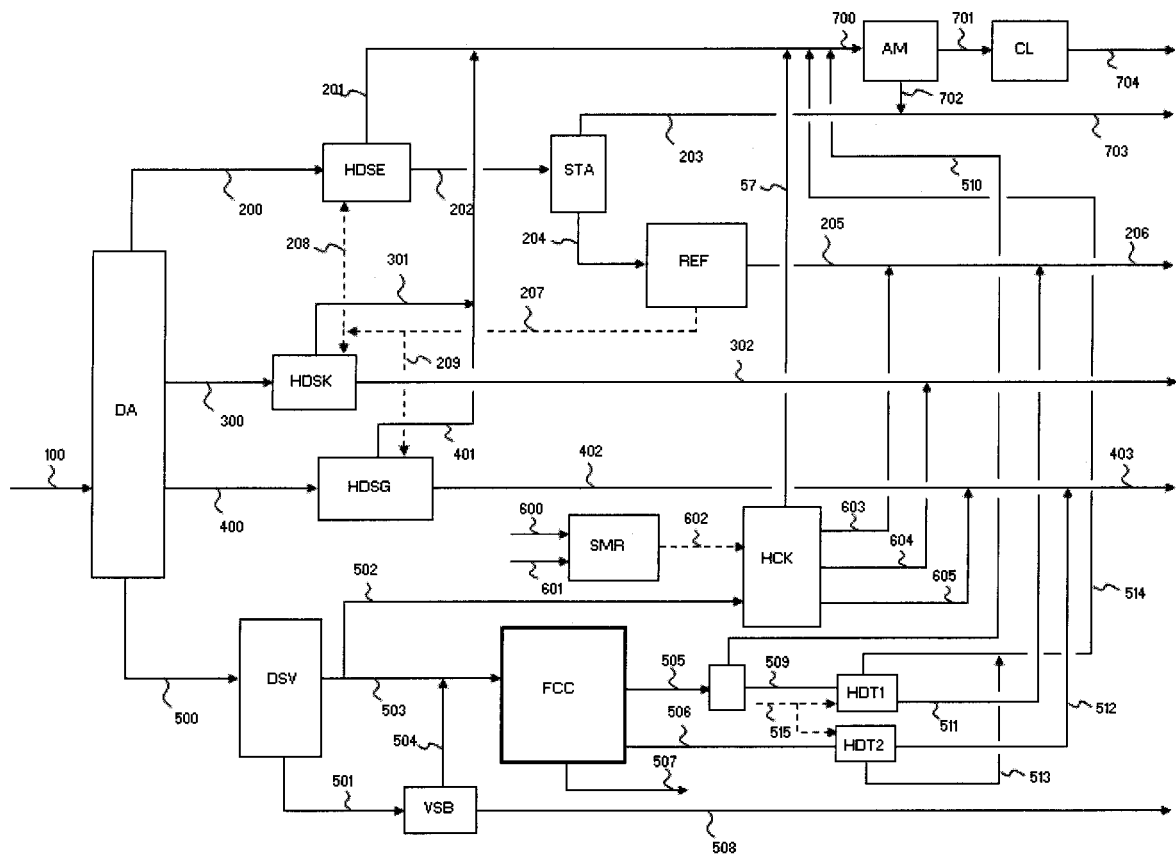


Figure 1

2/2

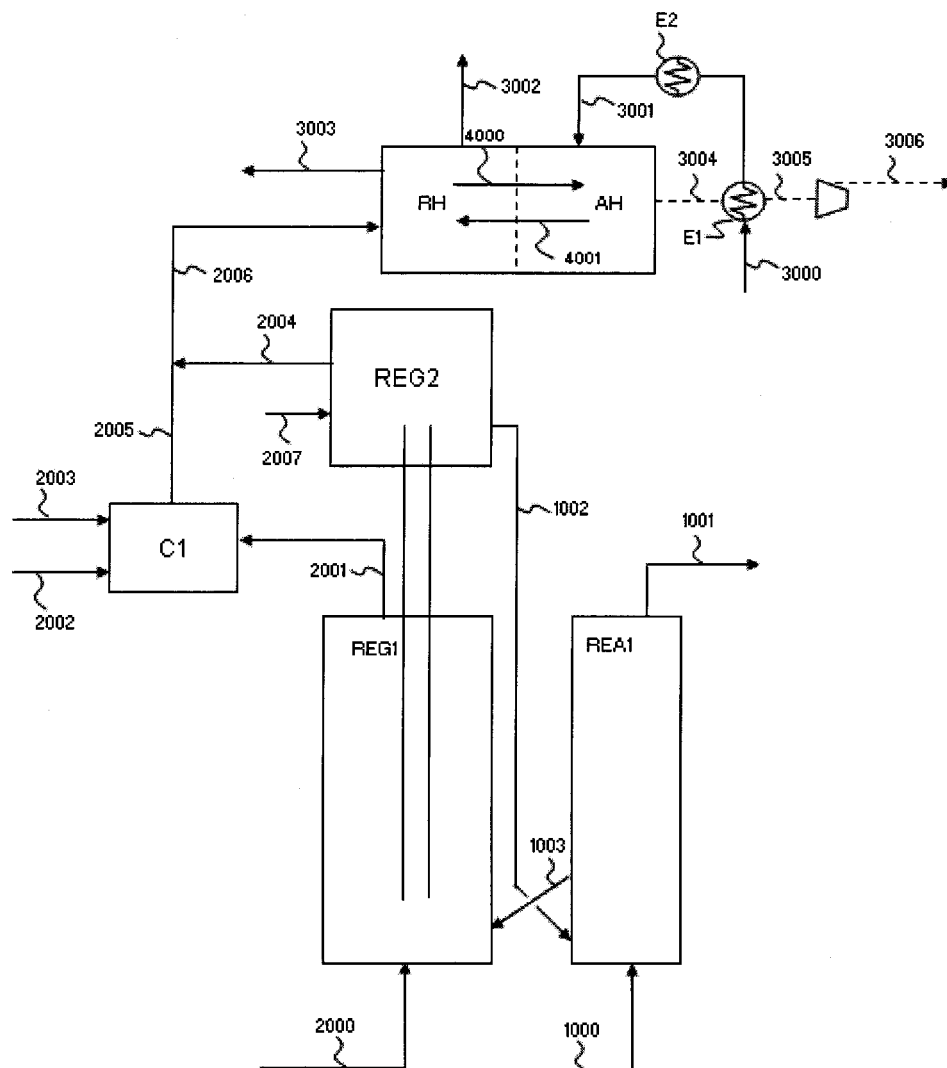


Figure 2



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 759820
FR 1103860

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 2 979 384 A (WEINER JOSEPH G ET AL) 11 avril 1961 (1961-04-11) * colonne 1, ligne 15 - colonne 2, ligne 18 * * colonne 2, ligne 65 - colonne 4, ligne 39 * * exemple 1 *	1-4	B01D53/52 B01D53/96 C01B17/04 C01B3/56
X	US 4 439 412 A (BEHIE LEO A [CA] ET AL) 27 mars 1984 (1984-03-27) * colonne 1, ligne 6 - colonne 4, ligne 24 * * figure 1 *	1-4	
X	FR 2 952 929 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 27 mai 2011 (2011-05-27) * phrase 2 - phrase 31 * * page 3, ligne 26 - page 4, ligne 3 * * page 5, ligne 1-3,26-28 * * page 8, ligne 21 - ligne 31 * * page 10, ligne 33,34 * * page 12, ligne 32 - ligne 36 * * page 16, ligne 1 - ligne 37 *	1-4	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) B01D C01B
X	GB 903 815 A (PARSONS CO RALPH M) 22 août 1962 (1962-08-22) * le document en entier *	1-4	
A	ZAMAN J ET AL: "PRODUCTION OF HYDROGEN AND SULFUR FROM HYDROGEN SULFIDE", FUEL PROCESSING TECHNOLOGY, ELSEVIER BV, NL, vol. 41, no. 2, 1 janvier 1995 (1995-01-01), pages 159-198, XP000199905, ISSN: 0378-3820, DOI: 10.1016/0378-3820(94)00085-8 * le document en entier *	1-4	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
3 août 2012		Hackenberg, Stefan	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
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 bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1103860 FA 759820

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **03-08-2012**

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

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2979384	A	11-04-1961	AUCUN	

US 4439412	A	27-03-1984	CA 1134596 A1	02-11-1982
			DE 3224870 A1	11-08-1983
			FR 2508886 A1	07-01-1983
			US 4439412 A	27-03-1984

FR 2952929	A1	27-05-2011	FR 2952929 A1	27-05-2011
			WO 2011064468 A1	03-06-2011

GB 903815	A	22-08-1962	AUCUN	
