



(43) Date de la publication internationale
3 octobre 2013 (03.10.2013)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2013/144476 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C10G 67/06 (2006.01) C10G 25/00 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2013/050502

(22) Date de dépôt international :
11 mars 2013 (11.03.2013)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
12/00887 26 mars 2012 (26.03.2012) FR

(71) Déposant : AXENS [FR/FR]; 89, boulevard Franklin Roo-
sevelt, F-92508 Rueil-malmaison (FR).

(72) Inventeurs : VILLECHANGE, Isabelle; 9, rue Descartes,
F-78800 Houilles (FR). FRISING, Tom; 1, rue des Aman-
diers, F-92000 Nanterre (FR).

(74) Mandataire : IFP ENERGIES NOUVELLES; 1 & 4
avenue du Bois-Préau, F-92852 Rueil-malmaison (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : PROCESS FOR PURIFYING A HYDROCARBON FEEDSTOCK

(54) Titre : PROCÉDÉ DE PURIFICATION D'UNE CHARGE D'HYDROCARBURES

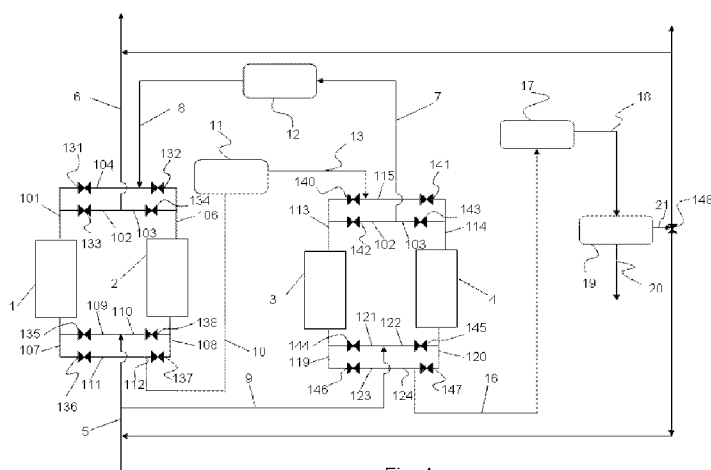


Fig. 1

(57) Abstract : The present application relates to a process for purifying a hydrocarbon feedstock comprising impurities in which the following steps are carried out simultaneously: a) the hydrocarbon feedstock is treated in the liquid phase in a first adsorption unit comprising a first adsorption column and a second adsorption column (1, 2) filled respectively with a first adsorbent solid and a second adsorbent solid, the first and second adsorption columns (1, 2) operating in parallel and alternately in adsorption and in regeneration, said hydrocarbon feedstock being introduced into the first adsorption column (1) and brought into contact with the first adsorbent solid and at the outlet of the first adsorption column (1) a hydrocarbon effluent depleted in impurities is withdrawn; b) a secondary liquid hydrocarbon feedstock is treated, which feedstock consists either of a fraction of the hydrocarbon feedstock or of a fraction of the hydrocarbon effluent depleted in impurities, in a treatment unit (3, 4, 22, 24) and a treated secondary liquid hydrocarbon feedstock is withdrawn from said treatment unit; c) the treated secondary liquid hydrocarbon feedstock resulting from step b) is heated; d) the second adsorbent solid of the second adsorption column (2) is regenerated with the secondary hydrocarbon feedstock heated in step c) by bringing said feedstock into contact with the second adsorbent solid in order to desorb the impurities of the second adsorbent solid and produce

[Suite sur la page suivante]



WO 2013/144476 A1



Publiée :

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

an effluent loaded with impurities, step d) being carried out by sending said heated secondary hydrocarbon feedstock to the second adsorption column in countercurrent mode with respect to the direction of introducing the hydrocarbon feedstock into the first adsorption column (1).

(57) Abrégé : La présente demande concerne un procédé de purification d'une charge d'hydrocarbures comprenant des impuretés dans lequel on effectue simultanément les étapes suivantes: a) on traite en phase liquide la charge d'hydrocarbures dans une première unité d'adsorption comprenant une première et une deuxième colonne d'adsorption (1,2) remplies respectivement d'un premier et deuxième solide adsorbant, les première et seconde colonne d'adsorption (1, 2) fonctionnant en parallèle et alternativement en adsorption et en régénération, ladite charge d'hydrocarbures étant introduite dans la première colonne d'adsorption (1) et mise en contact avec le premier solide adsorbant et on soutire en sortie de la première colonne d'adsorption (1) un effluent d'hydrocarbures appauvri en impuretés; b) on traite une charge secondaire liquide d'hydrocarbures, qui est constituée soit d'une fraction de la charge d'hydrocarbures soit d'une fraction de l'effluent d'hydrocarbures appauvri en impuretés, dans une unité de traitement (3, 4, 22, 24) et on soutire une charge secondaire liquide d'hydrocarbures traitée de ladite unité de traitement; c) on chauffe la charge secondaire liquide d'hydrocarbures traitée issue de l'étape b); d) on régénère le deuxième solide adsorbant de la deuxième colonne d'adsorption (2) avec la charge d'hydrocarbures secondaire chauffée à l'étape c) par mise en contact de ladite charge avec le second solide adsorbant afin de désorber les impuretés du deuxième solide adsorbant et produire un effluent chargé en impuretés, l'étape d) étant effectuée en envoyant ladite charge d'hydrocarbures secondaire chauffée dans la deuxième colonne d'adsorption à contre-courant par rapport au sens d'introduction de la charge d'hydrocarbures dans la première colonne d'adsorption (1).

PROCÉDÉ DE PURIFICATION D'UNE CHARGE D'HYDROCARBURES

La présente invention concerne un procédé de purification d'une charge d'hydrocarbures liquide, par exemple d'une charge provenant d'unités de distillation de pétrole brut, au moyen d'une unité d'adsorption comprenant au moins un adsorbant
5 régénérable. Le procédé selon l'invention trouve particulièrement son application dans le traitement de coupes pétrolières légères.

Art antérieur

Le pétrole brut qui est extrait des formations géologiques est un mélange
10 complexe de différents composés hydrocarbonés, qui en tant que tel n'a pas d'intérêt marchand. Pour être exploitable, le pétrole brut doit subir plusieurs étapes de traitement afin de séparer différentes fractions qui présentent un intérêt industriel et commercial couvrant les domaines aussi diversifiés que l'énergie, le transport et la chimie.

Ces traitements sont réalisés dans des unités de raffinage plus ou moins
15 complexes qui comprennent au moins une installation de distillation du pétrole brut. Cette étape de distillation est généralement conduite dans une colonne et consiste en une séparation des composés hydrocarbonés en fonction de leur température d'ébullition. Etant donné que le pétrole brut est constitué d'un grand nombre de composés, on ne cherche pas ici à obtenir des composés purs mais plutôt des "coupes" qui regroupent des
20 composés ayant des caractéristiques physico-chimiques proches. Après fractionnement, ces coupes de distillation renferment encore des impuretés non désirables telles que l'eau, des composés soufrés, azotés ou encore oxygénés, qu'il est nécessaire d'éliminer lors d'opérations subséquentes de purification.

Une méthode pour effectuer la purification met en œuvre un procédé
25 d'adsorption, qui consiste à faire passer la charge à traiter dans une colonne d'adsorption contenant un solide adsorbant présentant une forte affinité avec les impuretés à éliminer. Une fois que le solide adsorbant est saturé en impuretés, il faut le régénérer par désorption au moyen d'un fluide dit "régénérant". Un procédé utilisé dans la purification de charge liquide est le procédé TSA ("Thermal Swing Adsorption" ou "procédé de
30 régénération par modulation de la température") dans lequel la phase d'adsorption est menée à une température comprise typiquement entre -50 et 100°C et la phase de désorption est réalisée à haute température, typiquement entre 100 et 350°C, au moyen d'un fluide préalablement chauffé.

La mise en œuvre du procédé TSA nécessite donc de disposer sur le site même de traitement d'une source de fluide régénérant ce qui engendre des coûts liés à l'approvisionnement et au stockage de ce fluide.

5 Résumé de l'invention

Un but de l'invention est donc de proposer un procédé de purification d'hydrocarbures par adsorption dans lequel on peut s'affranchir de disposer d'un fluide de régénération externe à l'unité de traitement et qui soit plus économique grâce à une intégration thermique améliorée.

10 A cette fin, il est proposé un procédé de purification d'une charge d'hydrocarbures comprenant des impuretés dans lequel on effectue simultanément les étapes suivantes:

a) on traite en phase liquide la charge d'hydrocarbures dans une première unité d'adsorption comprenant une première et une deuxième colonne d'adsorption
15 remplies respectivement d'un premier et deuxième solide adsorbant, les première et seconde colonne d'adsorption fonctionnant en parallèle et alternativement en adsorption et en régénération, ladite charge d'hydrocarbures étant introduite dans la première colonne d'adsorption et mise en contact avec le premier solide adsorbant et on soutire en sortie de la première colonne d'adsorption un effluent d'hydrocarbures appauvri en
20 impuretés;

b) on traite une charge secondaire liquide d'hydrocarbures, qui est constituée soit d'une fraction de la charge d'hydrocarbures soit d'une fraction de l'effluent d'hydrocarbures appauvri en impuretés, dans une unité de traitement et on soutire une charge secondaire liquide d'hydrocarbures traitée de ladite unité de traitement;

25 c) on chauffe la charge secondaire liquide d'hydrocarbures traitée issue de l'étape b);

d) on régénère le deuxième solide adsorbant de la deuxième colonne d'adsorption avec la charge d'hydrocarbures secondaire chauffée à l'étape c) par mise en contact de ladite charge avec le second solide adsorbant afin de désorber les impuretés
30 du deuxième solide adsorbant et produire un effluent chargé en impuretés, l'étape d) étant effectuée en envoyant ladite charge d'hydrocarbures secondaire chauffée dans la deuxième colonne d'adsorption à contre-courant par rapport au sens d'introduction de la charge d'hydrocarbures dans la première colonne d'adsorption.

Le procédé selon l'invention utilise donc un flux interne au procédé comme fluide de régénération, qui est généré in-situ, de sorte qu'il n'est plus nécessaire de disposer d'une source d'un fluide régénérant externe au procédé.

Dans le cadre de l'invention, on entend désigner par le terme "flux interne" un
5 flux généré par l'une des unités faisant partie intégrante du procédé.

En raison de la présence de certaines impuretés, le fluide interne ne peut généralement pas être exploité directement comme régénérant. Selon la présente invention, le fluide interne est traité pour le rendre chimiquement "inerte" vis-à-vis du solide adsorbant. Dans le cadre de l'invention, le traitement a pour but d'empêcher la
10 désactivation du solide adsorbant lorsque ledit fluide interne est mis en contact avec celui-ci pendant la phase de régénération. A titre d'exemple on peut citer comme impuretés, les oléfines qui ont tendance à former des précurseurs de coke à la surface du solide lorsqu'elles sont soumises à des températures élevées.

Grâce au procédé selon l'invention, on améliore l'intégration thermique du fait de
15 l'incorporation de l'étape de traitement du fluide de régénération au sein du procédé de traitement par adsorption. L'énergie calorifique mise en œuvre en amont ou en aval de l'étape de traitement est avantageusement récupérée pour amener ensuite le fluide de régénération à sa température opérationnelle en régénération. En effet, dans le cas où le traitement du fluide de régénération est réalisé dans une unité de traitement totalement
20 indépendante de l'unité de purification, il est nécessaire de refroidir le fluide traité en vue de son stockage avant son utilisation. Ce refroidissement n'est pas avantageux en terme d'intégration thermique car le fluide traité doit être de nouveau porté à des températures élevées pour pouvoir être mis en œuvre comme fluide régénérant.

Selon l'invention, l'introduction du fluide traité de régénération dans la colonne
25 d'adsorption à régénérer est réalisée à contre-courant du sens d'introduction de la charge à traiter dans la colonne lorsque cette dernière fonctionnait en mode d'adsorption. Ce mode de fonctionnement est avantageux car il nécessite moins d'apport de chaleur pour obtenir la même qualité de régénération, ce qui se traduit donc par un gain de coût opératoire.

30 Un autre avantage lié à l'invention est que l'on dispose d'un procédé qui fonctionne de manière autonome. Un autre avantage du procédé selon l'invention réside dans le fait que l'unité de traitement peut être aisément adaptée à la charge à traiter et en particulier aux impuretés qu'elle contient.

De façon avantageuse, l'unité de traitement est dimensionnée pour ne traiter que la quantité de fluide interne nécessaire (i.e. la charge d'hydrocarbures ou l'effluent d'hydrocarburé traité) pour la régénération des colonnes d'adsorption de la première unité d'adsorption.

5 De préférence, le procédé est mis en œuvre de telle manière que l'on permute le mode de fonctionnement des première et deuxième colonnes d'adsorption de sorte que la deuxième colonne d'adsorption fonctionne en adsorption et la première colonne fonctionne en régénération. La permutation peut être faite périodiquement ou en fonction du taux de saturation du solide adsorbant.

10 Selon un mode de réalisation, l'unité de traitement de l'étape b) est une seconde unité d'adsorption comprenant une troisième et quatrième colonne d'adsorption comprenant respectivement un troisième et quatrième solide adsorbant. On met en contact dans la troisième colonne d'adsorption la charge secondaire d'hydrocarbure liquide avec le troisième solide adsorbant de manière à produire la charge secondaire
15 liquide d'hydrocarbures traitée et on envoie l'effluent chargé en impuretés issu de la deuxième colonne d'adsorption qui est en régénération dans la quatrième colonne d'adsorption de manière à régénérer le quatrième solide adsorbant et évacuer un effluent chargé en impuretés.

Dans un mode de réalisation préféré, on permute le mode de fonctionnement
20 des troisième et quatrième colonnes d'adsorption de sorte que la quatrième colonne d'adsorption fonctionne en adsorption et la troisième colonne fonctionne en régénération. La permutation peut être faite périodiquement ou en fonction du taux de saturation du solide adsorbant.

Selon une variante, le mode de fonctionnement en adsorption ou en
25 régénération des quatre colonnes d'adsorption est permuté simultanément : on permute simultanément le mode de fonctionnement en adsorption ou en régénération des première et troisième colonnes et, en même temps, on permute simultanément le mode de fonctionnement en adsorption ou en régénération des deuxième et quatrième colonnes d'adsorption.

30 Selon cette variante préférée de réalisation de l'invention, les troisième et quatrième colonnes d'adsorption peuvent être dimensionnées de manière à ce qu'elles soient saturées en impuretés, simultanément ou après les première et deuxième colonnes d'adsorption. Dans le cadre de cette variante, le mode de fonctionnement des

quatre colonnes d'adsorption peut être permuté simultanément lorsque la première ou la deuxième colonne d'adsorption fonctionnant en adsorption est saturée en impuretés. Selon cette variante préférée, les première et troisième colonnes d'adsorption d'une part ou les deuxième et quatrième colonnes d'adsorption d'autre part fonctionnent
5 simultanément soit en adsorption, soit en régénération. Ainsi, par exemple, lorsque les première et troisième colonnes d'adsorption fonctionnent simultanément en adsorption, on régénère le deuxième solide adsorbant de la deuxième colonne d'adsorption avec la charge secondaire chauffée à l'étape c) afin de désorber les impuretés du deuxième solide adsorbant et on régénère le quatrième solide adsorbant de la quatrième colonne
10 d'adsorption avec l'effluent issu de la deuxième colonne d'adsorption. Réciproquement, lorsque les deuxième et quatrième colonnes d'adsorption fonctionnent simultanément en adsorption, on régénère le premier solide adsorbant de la première colonne d'adsorption avec la charge secondaire chauffée à l'étape c) afin de désorber les impuretés du premier solide adsorbant et on régénère le troisième solide adsorbant de la troisième colonne
15 d'adsorption avec l'effluent issu de la première colonne d'adsorption.

Selon un autre mode de réalisation, dans l'unité de traitement de l'étape b) on élimine par adsorption au moins partiellement des composés organo-soufrés présents dans la charge secondaire liquide d'hydrocarbures.

Selon un autre mode de réalisation, dans l'unité de traitement de l'étape b) on effectue une hydrogénation sélective d'au moins une partie des composés oléfiniques
20 présents dans la charge secondaire liquide d'hydrocarbures.

Le procédé de la présente invention s'applique au traitement d'une charge d'hydrocarbures qui se trouve en phase liquide à la température et à la pression de fonctionnement de l'unité d'adsorption/régénération.

25 Le procédé selon l'invention est applicable à une charge d'hydrocarbures sélectionnée parmi une coupe comprenant des hydrocarbures ayant 2 à 8 atomes de carbone et une coupe comprenant des hydrocarbures ayant des points d'ébullition compris entre 0 et 200 °C. Par exemple il peut s'agir d'une coupe comprenant du propane, butane, pentane, hexane, etc, seuls ou en mélange, d'une coupe naphta légère ou
30 lourde. La charge d'hydrocarbures à purifier contient de préférence moins de 50% en poids d'oléfines par rapport au poids total de la coupe, de manière préférée moins de 20% en poids et encore plus préférée moins de 10% en poids.

Selon l'invention, les solides adsorbants mis en œuvre dans le procédé sont choisis parmi les oxydes métalliques (massiques ou en mélange avec un/des liant(s) ou déposés sur un support), les sulfures métalliques (massiques ou en mélange avec un/des liant(s) ou déposés sur un support), les métaux réduits (massiques ou en mélange avec un/des liant(s) ou déposés sur un support) qui peuvent être éventuellement dopés et/ou sulfurés, les MOF ("Metal Organic Framework" selon la terminologie anglo-saxonne) et ou leurs mélanges. De préférence ils comprennent au moins un élément sélectionné parmi les alumines activées ou promues, les argiles, les tamis moléculaires tels que les zéolites, les gels de silice, les silice-alumines, les charbons actifs.

Pour la phase d'adsorption, la température est comprise entre environ -50 à 100°C, de préférence comprise entre 0 et 50°C et la pression est comprise entre 10^{-3} à 10 MPa, de manière plus préférée entre 0,1 et 5 MPa. Pour ce qui concerne la phase de régénération, elle est conduite de préférence à une température comprise entre 100 et 350°C, de préférence entre 200 et 310°C sous une pression d'environ 10^{-3} à 10 MPa, de manière plus préférée entre 0,1 et 5 MPa.

Selon la présente invention, l'adsorption peut être mise en œuvre en faisant appel à tout type de technologie d'adsorption connue de l'homme du métier, de préférence on utilise la technologie avec un solide adsorbant en lit fixe.

Selon la présente invention, les impuretés à éliminer de la charge d'hydrocarbures peuvent être sélectionnées parmi l'eau, les composés azotés, les composés soufrés, les composés oxygénés, les composés aromatiques, les composés chlorés, le mercure, les arsines et les phosphines seuls ou en mélange.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention seront mieux compris à la lecture de la description en se référant aux dessins parmi lesquels:

la figure 1 montre un diagramme bloc d'un premier exemple d'une unité de purification selon l'invention.

la figure 2 montre un diagramme bloc d'un second exemple d'une unité de purification selon l'invention dans lequel l'unité de traitement est un réacteur d'hydrogénation.

la figure 3 montre un diagramme bloc d'un troisième exemple d'une unité de purification selon l'invention dans lequel l'unité de traitement est une colonne d'adsorption non régénérable.

les figures 4 et 5 montrent un diagramme bloc semblable respectivement aux figures 1 et 2, mais dans lequel l'introduction de la charge à traiter dans la colonne fonctionnant en phase d'adsorption est à co-courant du sens d'introduction du fluide de régénération dans la colonne d'adsorption qui est en phase de régénération.

5

Les figures ne sont pas dessinées à l'échelle. Généralement, des éléments semblables sont dénotés par des références semblables dans les figures.

la figure 1 représente un premier exemple de réalisation d'une unité de purification selon l'invention permettant de mettre en œuvre le procédé selon l'invention.
10 Cette unité comprend :

- une première colonne d'adsorption 1 remplie d'un premier solide adsorbant;
- une second colonne d'adsorption 2 contenant un second solide adsorbant, identique au premier adsorbant, et agencée de manière à
15 fonctionner en alternance avec la première colonne d'adsorption 1 de sorte que lorsque la première colonne 1 est en phase d'adsorption, la deuxième colonne 2 est en phase de régénération et quand la première colonne d'adsorption 1 est saturée, on permute les rôles respectifs des
20 deux colonnes 1,2;
- une unité de traitement au sens large, qui est dans l'exemple présent constitué par une second unité d'adsorption/régénération comprenant une troisième et quatrième colonne d'adsorption 3, 4 fonctionnant
25 parallèlement l'une avec l'autre de manière alternative en mode adsorption et régénération;
- des moyens de chauffage 12 pour chauffer le fluide issu de l'une des troisième et quatrième colonnes d'adsorption 3,4.

En fonctionnement, la charge à traiter est amenée dans la première colonne
30 d'adsorption 1, via les lignes 5, 111, 107. La colonne 1 qui travaille en adsorption est opérée à une température généralement comprise entre -50 à 100°C, de préférence comprise entre 0 et 50°C et à une pression comprise entre 10^{-3} à 10 MPa, de manière préférée entre 0,1 et 5 MPa. Les colonnes d'adsorption 1,2 sont remplies d'un solide adsorbant ou un mélange de solides adsorbants choisi parmi les oxydes métalliques

(massiques ou en mélange avec un/des liant(s) ou déposés sur un support), les sulfures métalliques (massiques ou en mélange avec un/des liant(s) ou déposés sur un support), les métaux réduits (massiques ou en mélange avec un/des liant(s) ou déposés sur un support) qui peuvent être éventuellement dopés et/ou sulfurés, les MOF ("Metal Organic Framework" selon la terminologie anglo-saxonne). De préférence le solide adsorbant ou le mélange de solides adsorbants est choisi parmi les alumines activées ou promues, les argiles, les tamis moléculaires tels que les zéolites, les gels de silice, les silice-alumines, les charbons actifs, Les solides adsorbant mis en œuvre sont bien entendu sélectionnés en fonction des impuretés à adsorber. A titre d'exemple (liste non exhaustive), les impuretés sont l'eau, les composés azotés, les composés soufrés, les composés oxygénés, les composés aromatiques, les composés chlorés, le mercure, les arsines et les phosphines.

Le procédé de purification selon l'invention s'applique à toute charge d'hydrocarbures qui se trouve en phase liquide dans les conditions de température et de pression de fonctionnement de la colonne d'adsorption. Ainsi la charge d'hydrocarbures peut être sélectionnée parmi une coupe comprenant des hydrocarbures ayant 2 à 8 atomes de carbone et une coupe comprenant des hydrocarbures ayant des points d'ébullition compris entre 0 et 200 °C. Par exemple il peut s'agir d'une coupe comprenant du propane, butane, pentane, hexane, etc, seuls ou en mélange, d'une coupe naphta légère ou lourde. La charge d'hydrocarbures à purifier contient de préférence moins de 50% en poids d'oléfines par rapport au poids total de la coupe, de manière préférée moins de 20% en poids et encore plus préférée moins de 10% en poids.

L'effluent purifié est évacué de la colonne 1 via les lignes 101,102, 6 vers une autre unité ou tout simplement envoyé dans une zone de stockage.

En parallèle et de façon concomitante, la colonne 2 fonctionne en phase de régénération afin de restaurer la capacité d'adsorption des solides adsorbants chargé en impuretés lors d'un cycle de fonctionnement antérieur. Pour réaliser cette régénération par modulation de la température (procédé TSA), il faut disposer d'un fluide "propre" et chaud. Afin de répondre au problème de disposer d'un fluide régénérant facilement accessible et économique, le procédé selon l'invention utilise un fluide qui provient d'un flux interne au procédé. La solution dans ce mode de réalisation consiste à prendre une partie de la charge à traiter et à la purifier dans la seconde unité d'adsorption pour limiter les phénomènes de désactivation vis-à-vis du solide adsorbant à régénérer.

Selon l'exemple 1, le fluide régénérant est issu d'une unité de traitement qui fait partie intégrante de l'unité de purification. L'unité de traitement comprend deux colonnes d'adsorption 3 et 4, formant une seconde unité d'adsorption, qui fonctionnent parallèlement et alternativement en adsorption et en régénération.

5 Une fraction de la charge à traiter est amenée dans la colonne d'adsorption 3 via les lignes 9, 121, 119 afin de la purifier. L'effluent traité qui sert de fluide régénérant pour la première unité d'adsorption est évacué grâce aux lignes 113, 102 et 7 vers le train de chauffe 12. Le train de chauffe permet de porter l'effluent traité qui est en phase liquide à une température adéquate pour désorber les impuretés retenues par le solide adsorbant
10 de la colonne 2 (procédé TSA). Dans le cadre de l'invention, le chauffage peut être également effectué de sorte à vaporiser l'effluent et ainsi former un gaz de purge.

L'effluent traité et chaud (fluide régénérant) est transféré vers la colonne d'adsorption 2 via la ligne 8, 104, 106 et mis en contact avec le solide adsorbant chargé (voire saturé) en impuretés afin de désorber lesdites impuretés. La phase de régénération
15 est conduite de préférence à une température comprise entre 100 et 350°C, de préférence entre 200 et 310°C sous une pression d'environ 10^{-3} à 10 MPa, de manière préférée entre 0,1 et 5 MPa. Comme indiqué sur la figure 1, l'introduction du fluide régénérant dans la colonne d'adsorption 2 qui fonctionne en mode régénération, est faite à contre-courant par rapport au sens d'introduction de la charge à traiter dans la colonne
20 d'adsorption 1. Plus précisément, en référence à la figure 1, la charge à traiter est introduite par la ligne 5 en fond de la colonne d'adsorption 1 tandis que le fluide régénérant, via les lignes 8, 104, 106, est envoyé en tête de la colonne d'adsorption 2.

Le fluide régénérant chaud après circulation dans la deuxième colonne d'adsorption 2 et chargé en impuretés libérés par le solide adsorbant est évacué de la
25 deuxième colonne d'adsorption 2 par les lignes 108, 112 et 10. Comme montré sur la Fig. 1, le fluide régénérant chaud chargé en impuretés est avantageusement utilisé comme fluide pour régénérer le solide adsorbant de la quatrième colonne d'adsorption 4. Avant son passage dans la quatrième colonne 4, le fluide régénérant est de nouveau chauffé dans un dispositif de chauffage 11, qui est par exemple un four électrique, pour porter le
30 fluide à sa température d'opération en régénération. Le fluide régénérant est ensuite introduit par les lignes 13, 115, 114 dans la colonne 4 où il est mis en contact avec le solide adsorbant à régénérer. De manière préférée, comme dans le cas de l'unité d'adsorption principale, l'unité de traitement du fluide de régénération est configurée de

sorte que l'introduction dudit fluide dans la colonne d'adsorption 3 en mode de fonctionnement "adsorption" est réalisée à contre-courant du sens d'introduction du fluide régénérant issu de la colonne 2 dans la colonne 4 en phase de régénération.

Le fluide résiduaire chargé en impuretés sortant de la quatrième colonne d'adsorption 4 est évacué par la ligne 120, 124 et 16 vers un condenseur 17 où il est refroidi. Le liquide extrait du condenseur 17 par la ligne 18 peut être envoyé soit en amont soit en aval de la première unité d'adsorption en fonction de sa teneur en impuretés.

De façon avantageuse, comme représenté sur la Fig. 1, le liquide issu du condenseur 17 est transféré dans un ballon séparateur 19 où l'eau libre condensée est séparée de la phase hydrocarbure. Dans ce cas, l'eau de condensation est acheminée via la ligne 20 vers une unité de traitement des eaux tandis que la phase hydrocarbure est soutirée par la ligne 21 et envoyée soit en amont ou en aval de la première unité d'adsorption/régénération en fonction de sa teneur en impuretés. Comme mentionné plus haut, la phase de régénération de la colonne 4 est conduite de préférence à une température comprise entre 100 et 350°C, de préférence entre 200 et 310°C sous une pression d'environ 10^{-3} à 10 MPa, de manière préférée entre 0,1 et 5 MPa.

Lorsque le temps de cycle de fonctionnement de la colonne d'adsorption 1 est atteint, par exemple fixée par une valeur seuil de capacité en adsorption, on arrête l'alimentation en charge d'hydrocarbure à traiter dans la colonne 1 et on permute le mode de fonctionnement des colonnes 1 et 2. Ainsi dans le cycle subséquent, la colonne 1 fonctionne en régénération tandis que la colonne 2 travaille en adsorption.

Ce mode de fonctionnement est appliquée à la seconde unité d'adsorption dont les colonnes 3 et 4 fonctionnent alternativement en mode régénération et adsorption. Par ailleurs et de préférence, le mode d'introduction à contre-courant décrit ci-avant pour l'unité d'adsorption principale (colonne 1 et 2) est applicable pour la mise en œuvre de l'unité de traitement du fluide de régénération (colonne 3 et 4).

Selon un mode préféré de fonctionnement, le basculement de fonctionnement des colonnes 1 et 2 peut déclencher le basculement de fonctionnement de celles des colonnes 3 et 4. Selon une variante préférée de réalisation de l'invention, les colonnes 3 et 4 sont dimensionnées de manière à ce qu'ils soient saturés en impuretés, simultanément ou après les colonnes 1 et 2. Dans le cadre de cette variante, le mode de fonctionnement des quatre colonnes est permuté simultanément, lorsque la première ou la deuxième colonne fonctionnant en adsorption est saturée en impuretés. Selon cette

variante préférée, les colonnes 1 et 3 d'une part ou 2 et 4 d'autre part fonctionnent simultanément soit en adsorption, soit en régénération. Ainsi, par exemple, lorsque les colonnes 1 et 3 fonctionnent simultanément en adsorption, on régénère le deuxième solide adsorbant avec la charge secondaire chauffée à l'étape c) afin de désorber les impuretés du deuxième solide adsorbant et on régénère le quatrième solide adsorbant de la quatrième colonne d'adsorption 4 avec l'effluent issu de la deuxième colonne d'adsorption 2. Réciproquement, lorsque les colonnes 2 et 4 fonctionnent simultanément en adsorption, on régénère le premier solide adsorbant avec la charge secondaire chauffée à l'étape c) afin de désorber les impuretés du premier solide adsorbant et on régénère le troisième solide adsorbant de la troisième colonne d'adsorption 3 avec l'effluent issu de la première colonne d'adsorption 1.

Le second mode de réalisation de l'unité de purification est semblable à celui de l'exemple 1 mais diffère essentiellement par le fait que la seconde unité d'adsorption permettant de traiter la charge afin de la rendre compatible comme fluide régénérant est remplacée par un réacteur d'hydrogénation sélective.

L'unité de purification représentée à la figure 2 comprend :

- une unité d'adsorption incluant deux colonnes d'adsorption 1,2, travaillant alternativement en adsorption et en régénération;
- un réacteur d'hydrogénation sélective 22;
- des moyens de chauffage 12, pour chauffer le fluide traité par le réacteur d'hydrogénation totale et l'amener à l'état vapeur.

La description relative au mode de fonctionnement de la première unité d'adsorption de la figure 1 est applicable à l'unité d'adsorption de la figure 2.

Selon le second mode de réalisation l'unité de traitement de la charge qui permet de produire in-situ le fluide régénérant est une unité d'hydrogénation sélective. La fonction principale de cette unité de traitement est de transformer les composés oléfiniques, qui sont des précurseurs de coke, en composés paraffiniques.

En référence à la figure 2, la charge d'hydrocarbures est prélevée par la ligne 9 et envoyée dans un réacteur d'hydrogénation sélective 22 où elle est mise en contact avec de l'hydrogène en présence d'un catalyseur d'hydrogénation sélective. La charge liquide est préalablement chauffée au moyen du dispositif de chauffe 11 (par exemple un échangeur à la vapeur) avant d'être introduite dans le réacteur d'hydrogénation sélective

22. L'effluent traité qui est extrait par la ligne 7 du réacteur d'hydrogénation 22 est alors chauffé, grâce à un train de chauffe 12 qui peut être composé d'un échangeur à vapeur et d'un four électrique disposés de manière successive. Le train de chauffe 12 permet de chauffer l'effluent traité afin de produire un fluide régénérant. Le fluide régénérant ainsi
5 obtenu de façon interne au procédé est alors transféré par les lignes 8,106 dans la deuxième colonne d'adsorption 2 afin de régénérer le second solide adsorbant.

Comme montré sur la figure 2, l'introduction du fluide de régénération issu de l'unité de traitement 22 dans la colonne d'adsorption 2 en régénération se fait à contre-courant du sens dans lequel la charge à traiter est envoyée dans la colonne d'adsorption
10 fonctionnant en mode adsorption.

L'effluent chargé en impuretés est évacué de la deuxième colonne 2 par les lignes 108, 112 et 10 vers un échangeur 17 où il est refroidi. Le liquide extrait de l'échangeur 17, via la ligne 18 peut être recyclé soit en amont soit en aval de l'unité d'adsorption/régénération en fonction de sa teneur en impuretés. En référence à la figure
15 2, le liquide est d'abord envoyé dans un ballon séparateur 19 afin de séparer l'eau de la phase hydrocarbure liquide. L'eau de condensation est transférée grâce à la ligne 20 vers une unité de traitement des eaux tandis que la phase hydrocarbure est envoyée soit en amont soit en aval de l'unité d'adsorption en fonction de sa teneur en impuretés.

20 Le troisième mode de réalisation est semblable à celui de l'exemple 2 mais diffère en ce que l'unité d'hydrogénation sélective est remplacée par une unité d'adsorption non régénérable ("guard bed" en anglais).

L'unité de purification représentée à la figure 3 comprend donc :

- une unité d'adsorption constituée par deux colonnes d'adsorption 1,2,
25 travaillant alternativement en adsorption et en régénération;
- une colonne d'adsorption non régénérable 24;
- des moyens de chauffage 12, pour chauffer le fluide traité issu de la colonne d'adsorption non régénérable 24.

30 Le mode de fonctionnement de la première unité d'adsorption de la figure 1 est applicable à l'unité d'adsorption de la figure 3 et n'est donc pas décrit à nouveau.

Selon ce troisième mode de réalisation, on utilise comme fluide régénérant, interne au procédé, l'effluent traité par l'unité d'adsorption 1,2. Le fluide traité est

préalablement purifié par passage à travers une colonne d'adsorption 24 non régénérable. Le but de ce traitement est par exemple de réduire la teneur en produit organo-soufrés de l'effluent traité. Les produits organo-soufrés concernés par ce traitement sont par exemple les mercaptans et les sulfures qui sont des précurseurs de coke à haute température.

En référence à la figure 3, une fraction de l'effluent traité par l'unité d'adsorption 1,2 est soutirée par la ligne 9, puis chauffée par l'intermédiaire d'un train de chauffe 11 (par exemple un échangeur à vapeur) et envoyée dans la colonne d'adsorption non régénérable 24.

L'effluent purifié sortant de la colonne d'adsorption non régénérable 24 par la ligne 7 est alors chauffé par passage à travers un train de chauffe 12. Le fluide chaud, qui peut être liquide ou gazeux, vient alimenter la colonne à régénérer de l'unité d'adsorption 1,2 via les lignes 8, 104 et 106 ou 8, 104 et 101.

De manière identique aux modes de réalisation des figures 1 et 2, le fluide de régénération après traitement dans la colonne d'adsorption non régénérable 24 et chauffage dans le train de chauffe 11 est introduit par les lignes 8, 104, 106 ou 8, 104 et 101 à contre-courant par rapport au sens d'introduction de la charge à traiter dans les colonnes 1 ou 2 (en mode d'adsorption) de l'unité d'adsorption principale.

Comme dans les précédents exemples, le fluide régénérant chargé en impuretés est évacué par la ligne 108,10 vers un échangeur 17. Le liquide extrait de l'échangeur 17 est recyclé soit en amont soit en aval de l'unité d'adsorption/régénération en fonction de sa teneur en impuretés.

En référence aux figures 4 et 5, les modes de réalisation de ces figures sont identiques respectivement aux figures 1 et 2 (selon l'invention) à l'exception du fait que le fluide de régénération issu des unités de traitement est introduit à co-courant par rapport au sens d'introduction de la charge à traiter dans les colonnes 1 ou 2 (en mode d'adsorption) de l'unité d'adsorption principale.

Exemple 1

L'exemple 1 illustre le fonctionnement du procédé selon la Fig. 1.

Dans cet exemple, on se propose de purifier une charge GPL à un débit de 9820 kg/h et dont la composition (exprimée en % poids) est indiquée dans le tableau 1.

5

Ethane	2,1
Propane	57,4
i-Butane	10,0
n-Butane	30,0
i-Pentane	0,3
n-Pentane	0,2

10

Tableau 1: Composition de la charge GPL

La charge GPL contient en outre les impuretés qui sont regroupées dans le tableau 2:

15

Eau	500 ppm poids
Soufre total	20 ppm poids en tant que S
Ethylmercaptan	2 ppm en tant que S
Disulfures.	10 ppm en tant que S
Autres soufrés (CS ₂)	8 ppm en tant que S

Tableau 2: Impuretés de la charge GPL

20

Le but de la purification est de sécher la charge GPL afin d'éliminer l'eau pour atteindre la spécification d'une teneur en eau inférieure à 10 ppm.

25

A cette fin, l'élimination de l'eau est réalisée au moyen de l'unité d'adsorption comprenant deux colonnes d'adsorption 1 et 2 fonctionnant parallèlement et alternativement en adsorption et en régénération. Les colonnes d'adsorption 1 et 2 ont les caractéristiques suivantes :

- diamètre : 700mm
- hauteur du lit d'adsorbant : 5400mm

30

Ces colonnes sont remplies d'un mélange de solides adsorbant comprenant 30% volume d'AxSorb A (marque commerciale) et 70% volume d'AxSorb 543 (marque commerciale), commercialisés par la société Axens.

35

. Lorsque les colonnes travaillent en adsorption, celles-ci sont opérées à une température d'environ 40°C et à une pression de 1,4 MPa. Après passage dans la première unité d'adsorption, on obtient un GPL purifié ayant une teneur en eau de 9 ppm (poids) et en soufre total de 20 ppm (poids) en tant que S.

Les caractéristiques des colonnes d'adsorption 3 et 4 de l'unité d'adsorption de traitement de la charge d'hydrocarbures secondaire sont les suivantes :

- diamètre : 500mm
- hauteur du lit d'adsorbant : 6200mm.

5 Ces colonnes sont remplies d'un mélange de solides adsorbant comprenant 12% volume d'AxSorb A (marque commerciale) et 88% volume d'AxSorb 913 (marque commerciale), commercialisés par la société Axens. Le mélange d'adsorbants mentionné ci-dessus permet non seulement d'adsorber l'eau mais également les molécules soufrées présentes dans la charge GPL. Une fraction de la charge GPL à la température de 40 °C
10 est soutirée en amont de la première unité d'adsorption et envoyée dans la colonne d'adsorption 3. La colonne 3 est dimensionnée de sorte à traiter 1300 kg/h de charge ayant la même composition que celle montrée dans les tableaux 1 et 2. La température et la pression de fonctionnement de la colonne 3 en adsorption sont de 40 °C et de 1,7 MPa respectivement. L'effluent traité sortant de la colonne 3 et présentant des teneurs en eau
15 et en soufre total inférieures à 1 ppm poids, est chauffé dans un train de chauffe à 310 °C, température à laquelle le GPL traité est sous forme vapeur, avant d'être envoyé à travers l'une des colonnes de la première unité d'adsorption qui est dans sa phase de régénération. L'introduction du GPL traité est faite à contre-courant par rapport au sens d'introduction de la charge à traiter dans la colonne lorsqu'elle fonctionne en mode
20 adsorption. Le train de chauffe 12 comprend un échangeur à la vapeur et un four électrique principal.

La régénération s'effectue à une température d'environ 310 °C et sous une pression d'environ 1,5 MPa.

25 Le fluide régénérant chaud après circulation dans la colonne d'adsorption 2 en régénération est utilisé comme fluide pour régénérer le solide adsorbant de la colonne 4 de la seconde unité d'adsorption. Avant son passage dans ladite colonne en régénération, le fluide régénérant est de nouveau chauffé dans un dispositif de chauffage 12, qui est un four électrique secondaire, pour ramener la température du fluide à environ 310 °C.

30 Le fluide résiduaire chargé en eau et en impuretés soufrées sortant de la colonne 4 de la seconde unité d'adsorption est évacué par la ligne 16 vers un condenseur 17 où il est refroidi et condensé à 50 °C.

Le bilan thermique des dispositifs de chauffage pour faire fonctionner l'unité de purification selon ce premier mode de réalisation, pendant un cycle d'adsorption de 24 heures est le suivant:

- 5 • puissance mise en œuvre pour le dispositif d'échangeur à la vapeur = 190kW
 - puissance mise en œuvre pour le four électrique principal = 190kW
 - puissance mise en œuvre pour le four électrique secondaire = 55kW
- soit une puissance de chauffe totale nécessaire d'environ 435 kW.

10 En revanche si on découple le fonctionnement des deux unités d'adsorption, qui opèrent donc de manière indépendante l'une de l'autre, la puissance de chauffe pour chacune des unités d'adsorption est de 380 kW, ce qui nécessite une puissance de chauffe totale de 760 kW.

Ainsi grâce au procédé selon l'invention, il est possible de réaliser une économie d'énergie d'environ 40%.

15 Par ailleurs, avec le procédé selon l'invention on s'affranchit du besoin de disposer d'un fluide régénérant extérieur à l'unité de purification dont l'importation et le stockage représentent un coût non négligeable.

Exemple 2

20 Le second exemple, qui illustre le mode de fonctionnement de l'unité décrite dans la Fig. 2, propose de purifier une charge d'hydrocarbures, à un débit de 75575 kg/h, dont la composition est donnée dans le tableau 3 (en % poids):

25	<table> <tr><td>H2</td><td>0,14</td></tr> <tr><td>METHANE</td><td>0,01</td></tr> <tr><td>PROPANE</td><td>1,14</td></tr> <tr><td>PROPENE</td><td>0,02</td></tr> <tr><td>I-BUTANE</td><td>42,22</td></tr> <tr><td>BUTANE</td><td>52,59</td></tr> <tr><td>I-BUTENE</td><td>0,02</td></tr> <tr><td>1-BUTENE</td><td>0,24</td></tr> <tr><td>Cis-2-BUTENE</td><td>0,92</td></tr> <tr><td>Trans-2-BUTENE</td><td>1,72</td></tr> <tr><td>PENTANE</td><td>0,56</td></tr> <tr><td>PENTENE</td><td>0,34</td></tr> <tr><td>HEXANE</td><td>0,07</td></tr> <tr><td>HEPTANE</td><td>0,01</td></tr> </table>	H2	0,14	METHANE	0,01	PROPANE	1,14	PROPENE	0,02	I-BUTANE	42,22	BUTANE	52,59	I-BUTENE	0,02	1-BUTENE	0,24	Cis-2-BUTENE	0,92	Trans-2-BUTENE	1,72	PENTANE	0,56	PENTENE	0,34	HEXANE	0,07	HEPTANE	0,01
H2	0,14																												
METHANE	0,01																												
PROPANE	1,14																												
PROPENE	0,02																												
I-BUTANE	42,22																												
BUTANE	52,59																												
I-BUTENE	0,02																												
1-BUTENE	0,24																												
Cis-2-BUTENE	0,92																												
Trans-2-BUTENE	1,72																												
PENTANE	0,56																												
PENTENE	0,34																												
HEXANE	0,07																												
HEPTANE	0,01																												
30																													

Tableau 3: Composition de la charge d'hydrocarbures

et qui contient les impuretés (en ppm poids) regroupées dans le tableau 4

5

Eau	50
COS	0,1
Soufre total	0,1
Acétonitrile	2,0 en tant que N
Acétone	50,0

Tableau 4: Composition en impuretés de la charge d'hydrocarbures

10

La charge à purifier est ainsi traitée dans l'unité d'adsorption qui comprend deux colonnes d'adsorption 1, 2 ayant les caractéristiques suivantes :

- diamètre : 1900 mm
- hauteur du lit d'adsorbant : 10000 mm.

15

Ces colonnes sont remplies d'un mélange de solides adsorbant, comprenant en volume 90 % d'AxSorb 911 (marque commerciale) et 10% d'AxSorb 980 (marque commerciale) commercialisés par la société Axens, qui permet de retenir spécifiquement les molécules d'eau et les molécules azotées et l'acétone.

20

La charge d'hydrocarbure liquide à traiter est amenée dans la première colonne d'adsorption 1 qui travaille en adsorption à une température de 40 °C et à une pression de 2,2 MPa. Le traitement dans la colonne d'adsorption permet d'obtenir un effluent d'hydrocarbures dont la composition (ppm poids) en impuretés est donnée dans le tableau 5:

25

Eau	0,1
Acétonitrile	0,1
Acetone	0,1

Tableau 5: Composition en impuretés de la charge d'hydrocarbures traitée

30

De façon simultanée, la deuxième colonne de l'unité d'adsorption 2 est en phase de régénération afin de restaurer les capacités d'adsorption des solides adsorbant saturés en impuretés lors d'un précédent cycle. A cette fin une fraction de la charge d'hydrocarbures à traiter est prélevée en amont de l'unité d'adsorption à un débit de 9000 kg/h et envoyée dans un réacteur d'hydrogénation sélective 22. La charge liquide qui est à une température d'environ 40 °C est chauffée au moyen du dispositif de chauffe 11 (un

échangeur à la vapeur) de manière à porter la température à environ 80 °C en entrée du réacteur d'hydrogénation sélective 22.

Le réacteur d'hydrogénation sélective présente les caractéristiques suivantes:

- diamètre : 1100mm;
- hauteur du lit de catalyseur: 8450mm;
- catalyseur : LD265 commercialisé par la société Axens;
- pression : 2,5 MPa;
- débit de la charge en entrée du réacteur : 9000 kg/h;
- débit H2 (pureté 99,9% en volume): 68 kg/h

En raison de l'exothermicité de la réaction d'hydrogénation, la température de l'effluent en sortie de réacteur d'hydrogénation est d'environ 102 °C et a la composition (% poids) donnée dans le tableau 6:

H2	0,02
METHANE	0,01
PROPANE	1,14
I-BUTANE	42,08
BUTANE	55,28
I-BUTENE	0,01
1-BUTENE	0,00
Cis-2-BUTENE	0,08
Trans-2-BUTENE	0,20
PENTANE	1,18

Tableau 6: Composition de la charge d'hydrocarbures traitée en sortie du réacteur hydrogénation sélective

L'effluent extrait du réacteur d'hydrogénation 22 est alors chauffé, grâce à un train de chauffe 12 composé d'un échangeur à vapeur et d'un four électrique disposés de manière successive, jusqu'à une température d'environ 310 °C de sorte qu'il se trouve sous phase vapeur. Le gaz régénérant ainsi produit de façon interne au procédé est alors transféré dans la colonne d'adsorption à régénérer, à contre-courant par rapport au sens d'introduction de la charge traitée. La régénération s'effectue à une température d'environ 310 °C et sous une pression d'environ 1,6 MPa.

L'effluent gazeux chargé en impuretés est évacué de la deuxième colonne en régénération vers un condenseur où il est refroidi à 50 °C.

Dans le schéma proposé on obtient alors le bilan thermique suivant pour un temps de cycle d'adsorption de 18 heures:

- puissance échangeur à vapeur 11 = 260kW
- puissance échangeur à vapeur du train de chauffe 12 = 1365kW
- 5 • puissance four électrique secondaire du train de chauffe 12 = 1000kW

Selon l'invention, la puissance de chauffe totale est donc d'environ 2625kW. Le second mode de réalisation du procédé, par intégration de l'étape d'hydrogénation avec l'étape d'adsorption, permet de tirer profit de l'exothermicité de cette étape d'hydrogénation sélective pour chauffer le fluide et ainsi réduire la puissance de chauffe
10 requise pour amener le gaz de purge à la température de fonctionnement.

Dans la situation où l'unité d'hydrogénation fonctionne de manière indépendante de l'unité d'adsorption (découplage de l'adsorption et de l'hydrogénation sélective), il est nécessaire de refroidir la charge hydrotraîtée (en vue de son stockage et/ou son transport) puis de la réchauffer avant son utilisation comme fluide de régénération. Dans
15 ce cas de figure le bilan thermique montre que la puissance de chauffe de l'échangeur à vapeur 11 (pour l'unité d'hydrogénation sélective) reste inchangée à 260kW tandis que les puissances de chauffe de l'échangeur à vapeur et du four électrique secondaire du train de chauffe 12 doivent être respectivement de 1690kW et 1000kW; on a donc une puissance de chauffe totale de 2960 kW à mettre en œuvre.

20 Ainsi grâce au procédé selon l'invention on peut réaliser une économie d'énergie d'environ 11%. En outre avec le procédé on se libère de la contrainte de la gestion d'un fluide intermédiaire qui engendre inévitablement des coûts supplémentaires.

Exemple 3

25 Le troisième exemple illustre le fonctionnement de l'unité de purification décrit dans le troisième mode de réalisation de la Fig. 3.

Le procédé est mis en œuvre pour purifier une coupe naphta, à un débit de 13585kg/h et ayant la composition suivante (en % poids):

5

N-BUTANE	0,02
I-PENTANE	5,21
N-PENTANE	5,89
2,2-DIMETHYLBUTANE	1,17
2,3-DIMETHYLBUTANE	4,54
2-METHYLPENTANE	18,95
3-METHYLPENTANE	13,69
N-HEXANE	24
CYCLOPENTANE	1,14
METHYLCYCLOPENTANE	10,32
BENZENE	2,37
CYCLOHEXANE	10,13
N-HEPTANE	1,62
METHYLCYCLOHEXANE	0,63
1,1-DIMETHYLCYCLOHEXANE	0,32

Tableau 7: Composition de la coupe naphta

10

15

La coupe naphta contient en outre les impuretés suivantes (ppm poids) :

H ₂ S	2 ppm poids en tant que S
éthyl-mercaptan	1 ppm poids en tant que S
propyl-mercaptan	1 ppm poids en tant que S
CO ₂	10 ppm poids

Tableau 8: Composition en impuretés de la coupe naphta

20

Le but du traitement par adsorption est d'éliminer le CO₂ pour atteindre les spécifications demandées. A cette fin, on met en œuvre une unité d'adsorption/régénération comprenant deux colonnes d'adsorption fonctionnant parallèlement et alternativement en adsorption et en régénération. Les colonnes d'adsorption 1 et 2 ont les caractéristiques suivantes :

25

- diamètre : 800mm
- hauteur du lit d'adsorbant : 2800mm

Les deux colonnes 1 et 2 sont remplies d'un mélange de solides adsorbant comprenant en volume 78% d'AxSorb 951 (marque commerciale) et 22% d'AxSorb 980 (marque commerciale), commercialisés par la société Axens.

30

Lorsqu'elles fonctionnent en mode adsorption, les colonnes 1 ou 2 travaillent à une température de 50 °C et à une pression de 4 MPa.

Le traitement par adsorption de la coupe naphta dans les colonnes 1 ou 2 permet d'obtenir une coupe naphta purifiée ayant une teneur en soufre total de 5 ppm poids en tant que S et une teneur en CO₂ de 1 ppm poids.

Selon cet exemple 3 on utilise un fluide interne, généré de manière in-situ au procédé et qui est obtenu par le traitement de la coupe naphta purifiée afin de réduire sa concentration en composés du type mercaptans. Le but de ce traitement est de réduire la formation de précurseurs de cokage qui sont issus de la décomposition thermique des mercaptans.

La coupe naphta purifiée par l'unité d'adsorption est d'abord chauffée par l'intermédiaire d'un échangeur à vapeur 11 jusqu'à une température d'environ 140°C, et ensuite traitée, à un débit de 2500 kg/h, dans une colonne d'adsorption remplie d'un solide adsorbant non régénérable AxTrap 405 (marque commerciale) commercialisé par la société Axens. La colonne d'adsorption 24 présente les caractéristique suivantes:

- diamètre : 600mm
- hauteur du lit d'adsorbant : 2300mm
- température : 140°C
- pression : 1,5 MPa

L'effluent désulfuré sortant de la colonne d'adsorption 24 est alors portée à une température d'environ 310°C par passage à travers un train de chauffe 12 composé d'un échangeur à vapeur et d'un four électrique. Le fluide chaud vient ensuite alimenter l'une des colonnes 1 ou 2 pour régénérer le solide adsorbant saturé en impuretés. L'alimentation est réalisée à contre-courant par rapport au sens d'introduction de la charge à traiter lorsque la colonne fonctionnait en phase d'adsorption. La régénération s'effectue à une température d'environ 310°C et sous une pression d'environ 1,3 MPa.

Le bilan thermique pour un temps de cycle d'adsorption de 24 heures est le suivant:

- puissance de l'échangeur à vapeur 11 = 174kW
- puissance de l'échangeur à vapeur du train de chauffe 12 = 260 kW
- puissance du four électrique du train de chauffe 12 = 288kW

Ainsi une puissance de chauffe totale de 722 kW a été nécessaire.

Si on découple le fonctionnement de l'unité d'adsorption de celui de l'unité de désulfuration, les puissances de chauffe de l'échangeur à vapeur 11 et du four électrique du train de chauffe 12 restent inchangées. Toutefois il est nécessaire d'augmenter la

puissance de chauffe de l'échangeur à vapeur du train de chauffe 12 à 434 kW afin de compenser la perte calorifique due au refroidissement de la charge naphta désulfurée lorsque l'étape de désulfuration est déconnectée de l'adsorption.

Au total on a donc une puissance de chauffe de 896 kW à mettre en œuvre.

- 5 Grâce au procédé de l'exemple 3 selon l'invention, on réalise une économie d'énergie d'environ 20%, tout en s'affranchissant du problème de disposer d'une source externe de fluide de régénération.

Exemple 4 (comparatif à l'exemple 1)

- 10 L'exemple 4 est en tous points identiques à l'exemple 1, mis à part le fait que la régénération est conduite en co-courant de l'adsorption et non en contre-courant (cas de l'exemple 1). La figure 4 illustre le fonctionnement du procédé.

En raison du fait que la régénération est conduite en co-courant, les caractéristiques de la régénération doivent être différentes de celles de l'exemple 1.

- 15 Les caractéristiques des colonnes d'adsorption 3 et 4 de l'unité d'adsorption de traitement de la charge d'hydrocarbures secondaire sont les suivantes :

- diamètre : 600mm
- hauteur du lit d'adsorbant : 5100mm.

- 20 Les solides utilisés et leurs répartitions respectives sont identiques à celles de l'exemple 1.

- Une fraction de la charge GPL à la température de 40°C est soutirée en amont de la première unité d'adsorption et envoyée dans la colonne d'adsorption 3. La colonne 3 est dimensionnée de sorte à traiter 1540 kg/h de charge ayant la même composition que celle montrée dans les tableaux 1 et 2. La température et la pression de fonctionnement de la colonne 3 en adsorption sont de 40°C et de 1,7 MPa respectivement. L'effluent traité sortant de la colonne 3 et présentant des teneurs en eau et en soufre total inférieures à 1 ppm poids, est chauffé dans un train de chauffe à 310°C, température à laquelle le GPL traité est sous forme vapeur, avant d'être envoyé à travers l'une des colonnes de la première unité d'adsorption qui est dans sa phase de régénération. Le train de chauffe 12 comprend un échangeur à la vapeur et un four électrique principal.

La régénération s'effectue à une température d'environ 310°C et sous une pression d'environ 1,5 MPa.

Le fluide régénérant chaud après circulation dans la colonne d'adsorption en régénération est utilisé comme fluide pour régénérer le solide adsorbant de la colonne 4 de la seconde unité d'adsorption. Avant son passage dans ladite colonne en régénération, le fluide régénérant est de nouveau chauffé dans un dispositif de chauffage
5 12, qui est un four électrique secondaire, pour ramener la température du fluide à environ 310 °C.

Le fluide résiduaire chargé en eau et en impuretés soufrées sortant de la colonne 4 de la seconde unité d'adsorption est évacué par la ligne 16 vers un condenseur 17 où il est refroidi et condensé à 50 °C.

10 Le bilan thermique des dispositifs de chauffage pour faire fonctionner l'unité de purification selon ce premier mode de réalisation, pendant un cycle d'adsorption de 24 heures est le suivant:

- puissance mise en œuvre pour le dispositif d'échangeur à la vapeur = 225kW
 - 15 • puissance mise en œuvre pour le four électrique principal = 225kW
 - puissance mise en œuvre pour le four électrique secondaire = 65kW
- soit une puissance de chauffe totale nécessaire d'environ 515 kW.

La quantité d'énergie pour régénérer les colonnes 1 ou 2 en co-courant (exemple 4) est ainsi significativement supérieure à celle nécessaire pour la régénération en
20 contre-courant (exemple 1)

Exemple 5 (comparatif de l'exemple 2)

Cet exemple est en tous points identiques à l'exemple 2, mis à part le fait que la régénération des colonnes 1 ou 2 est conduite en co-courant et non en contre-courant
25 comme c'est le cas pour l'exemple 2. Le mode de fonctionnement de l'unité décrite dans cet exemple est présenté dans la figure 5.

De façon simultanée, la deuxième colonne de l'unité d'adsorption 2 est en phase de régénération afin de restaurer les capacités d'adsorption des solides adsorbant saturés en impuretés lors d'un précédent cycle. A cette fin une fraction de la charge d'hydrocarbures à traiter est prélevée en amont de l'unité d'adsorption à un débit de
30 10800 kg/h et envoyée dans un réacteur d'hydrogénation sélective 22. La charge liquide qui est à une température d'environ 40 °C est chauffée au moyen du dispositif de chauffe

11 (un échangeur à la vapeur) de manière à porter la température à environ 80 °C en entrée du réacteur d'hydrogénation sélective 22.

Le réacteur d'hydrogénation sélective présente les caractéristiques suivantes:

- diamètre : 1200mm;
- hauteur du lit de catalyseur: 8550mm;
- catalyseur : LD265 commercialisé par la société Axens;
- pression : 2,5 MPa;
- débit de la charge en entrée du réacteur : 10800 kg/h;
- débit H₂ (pureté 99,9% en volume): 82 kg/h

En raison de l'exothermicité de la réaction d'hydrogénation, la température de l'effluent en sortie de réacteur d'hydrogénation est d'environ 102 °C et a la composition (% poids) donnée dans le tableau 6:

H ₂	0,02
METHANE	0,01
PROPANE	1,14
I-BUTANE	42,08
BUTANE	55,28
I-BUTENE	0,01
1-BUTENE	0,00
Cis-2-BUTENE	0,08
Trans-2-BUTENE	0,20
PENTANE	1,18

Tableau 6: Composition de la charge d'hydrocarbures traitée en sortie du réacteur hydrogénation sélective

L'effluent extrait du réacteur d'hydrogénation 22 est alors chauffé, grâce à un train de chauffe 12 composé d'un échangeur à vapeur et d'un four électrique disposés de manière successive, jusqu'à une température d'environ 310 °C de sorte qu'il se trouve sous phase vapeur. Le gaz régénérant ainsi produit de façon interne au procédé est alors transféré à co-courant dans la colonne d'adsorption à régénérer. La régénération s'effectue à une température d'environ 310 °C et sous une pression d'environ 1,6 MPa.

L'effluent gazeux chargé en impuretés est évacué de la deuxième colonne en régénération vers un condenseur où il est refroidi à 50 °C.

Dans le schéma proposé on obtient alors le bilan thermique suivant pour un temps de cycle d'adsorption de 18 heures:

- puissance échangeur à vapeur 11 = 315kW
- puissance échangeur à vapeur du train de chauffe 12 = 1640kW
- 5 • puissance four électrique secondaire du train de chauffe 12 = 1200kW

Soit une puissance de chauffe totale d'environ 3155kW.

On voit ainsi que la régénération en co-courant (exemple 5) est plus consommatrice d'énergie que la régénération en contre-courant (exemple 1).

REVENDICATIONS

1. Procédé de purification d'une charge d'hydrocarbures comprenant des impuretés dans lequel on effectue simultanément les étapes suivantes:
 - 5 a) on traite en phase liquide la charge d'hydrocarbures dans une première unité d'adsorption comprenant une première et une deuxième colonne d'adsorption (1,2) remplies respectivement d'un premier et deuxième solide adsorbant, les première et seconde colonne d'adsorption (1,2) fonctionnant en parallèle et alternativement en adsorption et en régénération, ladite charge
10 d'hydrocarbures étant introduite dans la première colonne d'adsorption (1) et mise en contact avec le premier solide adsorbant et on soutire en sortie de la première colonne d'adsorption (1) un effluent d'hydrocarbures appauvri en impuretés;
 - b) on traite une charge secondaire liquide d'hydrocarbures, qui est constituée
15 soit d'une fraction de la charge d'hydrocarbures soit d'une fraction de l'effluent d'hydrocarbures appauvri en impuretés, dans une unité de traitement (3,4,22,24) et on soutire une charge secondaire liquide d'hydrocarbures traitée de ladite unité de traitement;
 - c) on chauffe la charge secondaire liquide d'hydrocarbures traitée issue de
20 l'étape b);
 - d) on régénère le deuxième solide adsorbant de la deuxième colonne d'adsorption (2) avec la charge d'hydrocarbures secondaire chauffée à l'étape c) par mise en contact de ladite charge avec le second solide adsorbant afin de désorber les impuretés du deuxième solide adsorbant et produire un effluent
25 chargé en impuretés, l'étape d) étant effectuée en envoyant ladite charge d'hydrocarbures secondaire chauffée dans la deuxième colonne d'adsorption à contre-courant par rapport au sens d'introduction de la charge d'hydrocarbures dans la première colonne d'adsorption (1).
- 30 2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'unité de traitement de l'étape b) comprend une troisième et quatrième colonne d'adsorption (3,4) comprenant respectivement un troisième et quatrième solide adsorbant, dans lequel on met en contact dans la troisième colonne d'adsorption (3) la charge secondaire

d'hydrocarbures liquide avec le troisième solide adsorbant de manière à produire la charge secondaire liquide d'hydrocarbures traitée et dans lequel on envoie l'effluent chargé en impuretés issu de la deuxième colonne d'adsorption (2) dans la quatrième colonne d'adsorption (4) de manière à régénérer le quatrième solide adsorbant et évacuer un effluent chargé en impuretés.

5

3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel on permute le mode de fonctionnement des troisième et quatrième colonnes d'adsorption de sorte que la quatrième colonne d'adsorption (4) fonctionne en adsorption et la troisième colonne (3) fonctionne en régénération.

10

4. Procédé selon la revendication 1, dans lequel dans l'unité de traitement de l'étape b) on élimine par adsorption au moins partiellement des composés organo-soufrés présents dans la charge secondaire liquide d'hydrocarbures.

15

5. Procédé selon la revendication 1 dans lequel dans l'unité de traitement de l'étape b) on effectue une hydrogénation sélective d'au moins une partie des composés oléfiniques présents dans la charge secondaire liquide d'hydrocarbures.

20

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel on permute le mode de fonctionnement des première et deuxième colonnes d'adsorption (1,2) de sorte que la deuxième colonne d'adsorption (2) fonctionne en adsorption et la première colonne (1) fonctionne en régénération lorsque la capacité d'adsorption du première solide d'adsorption est atteinte.

25

7. Procédé selon la revendication 6 lorsqu'elle dépend de la revendication 3, dans lequel on permute simultanément le mode de fonctionnement en adsorption ou en régénération des première et troisième colonnes (1, 3) et on permute simultanément le mode de fonctionnement en adsorption ou en régénération des deuxième et quatrième colonnes d'adsorption (2, 4).

30

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'unité de traitement est dimensionnée pour traiter une quantité nécessaire et suffisante de charge secondaire liquide d'hydrocarbures pour régénérer le second solide adsorbant.

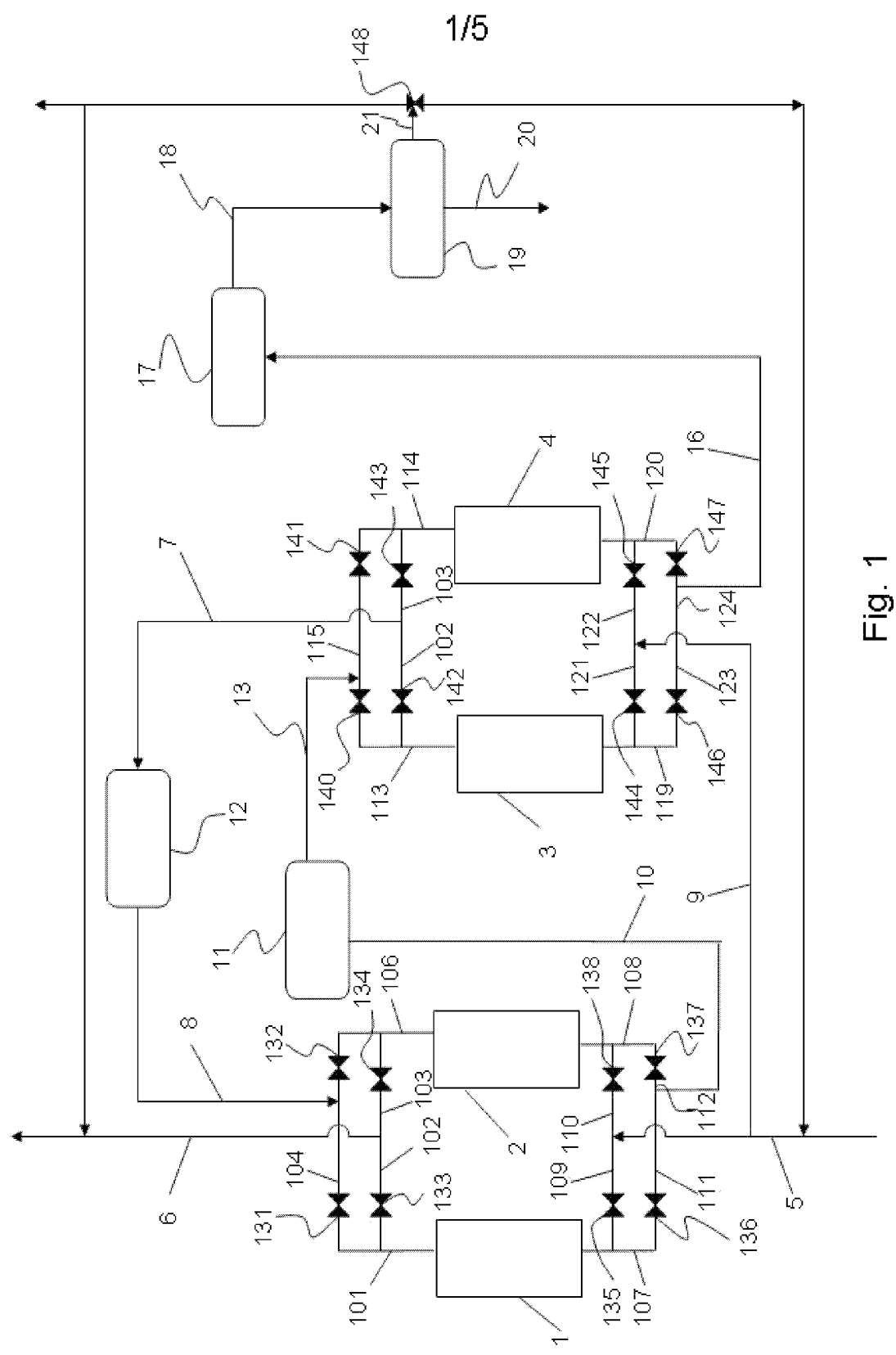
5

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la charge d'hydrocarbures est sélectionnée parmi une coupe comprenant des hydrocarbures ayant 2 à 8 atomes de carbone et une coupe comprenant des hydrocarbures ayant des points d'ébullition compris entre 0 et 200 °C.

10

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le solide adsorbant comprend au moins un élément sélectionné parmi les alumines activées ou promues, les argiles, les tamis moléculaires tels que les zéolites, les gels de silice, les silice-alumines, les charbons actifs, les oxydes métalliques (massiques ou en mélange avec un/des liant(s) ou déposés sur un support), les sulfures métalliques (massiques ou en mélange avec un/des liant(s) ou déposés sur un support), les métaux réduits (massiques ou en mélange avec un/des liant(s) ou déposés sur un support) qui peuvent être éventuellement dopés et/ou sulfurés, les MOF (Metal Organic Framework).

15



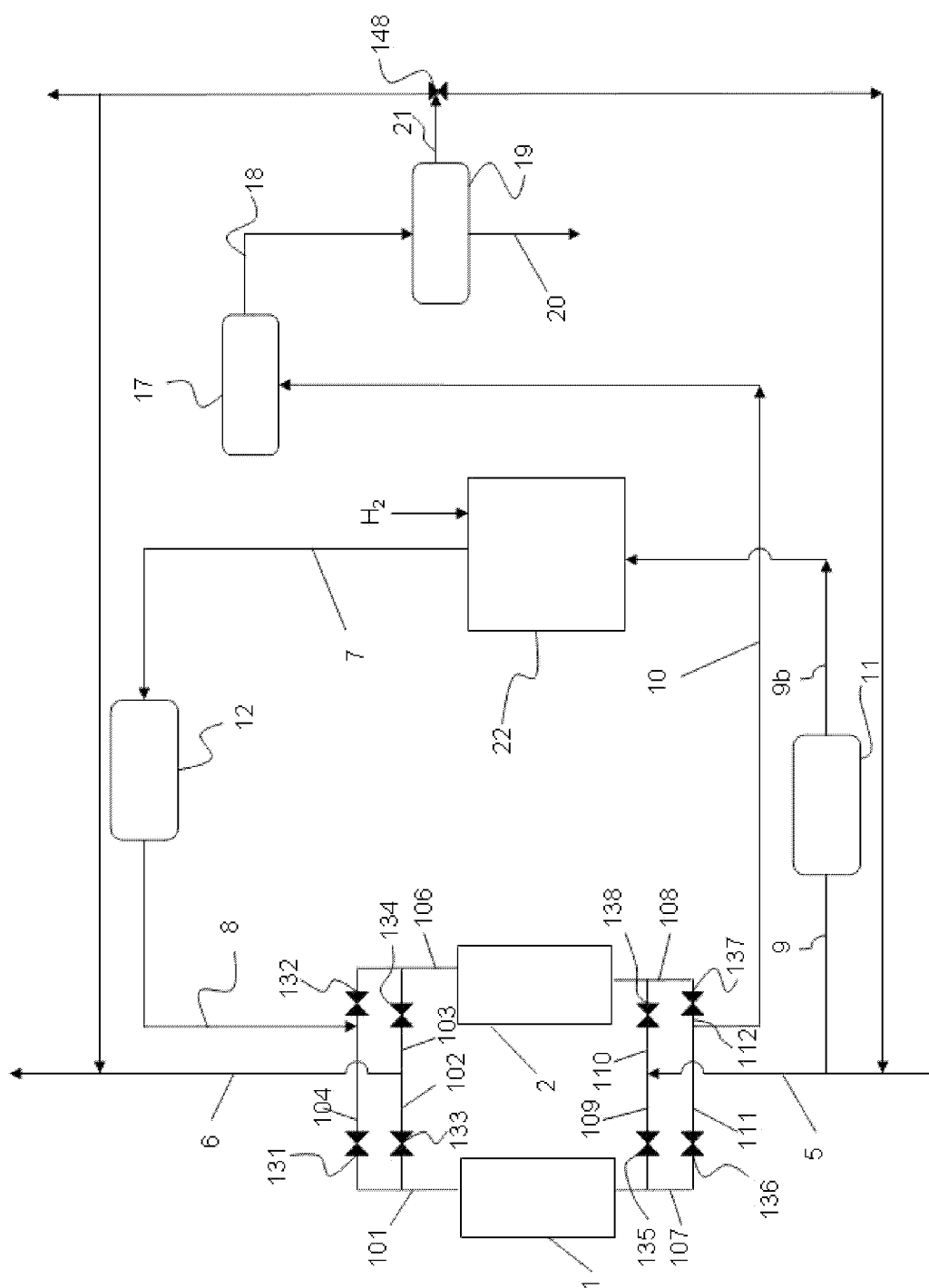


Fig. 2

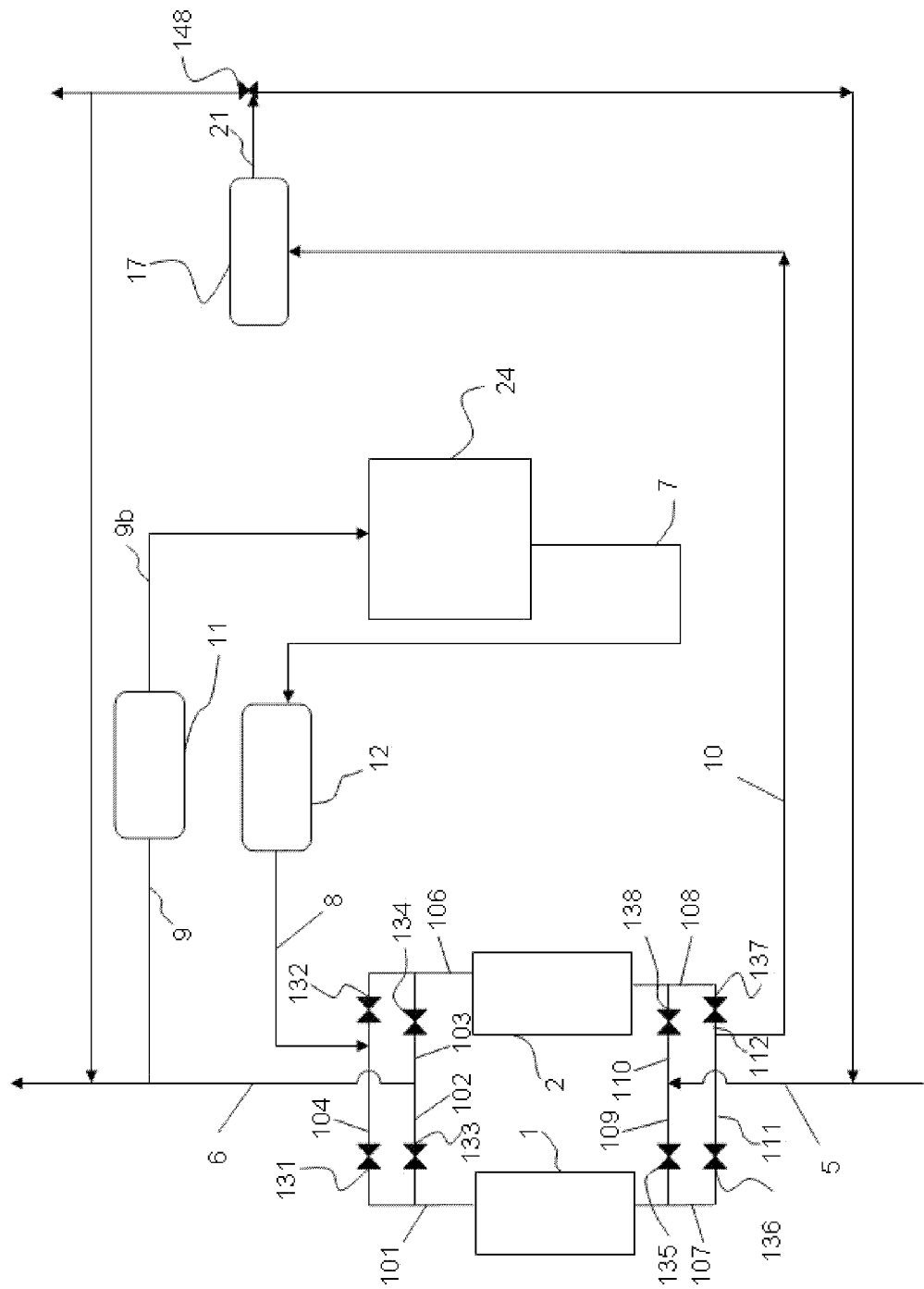


Fig. 3

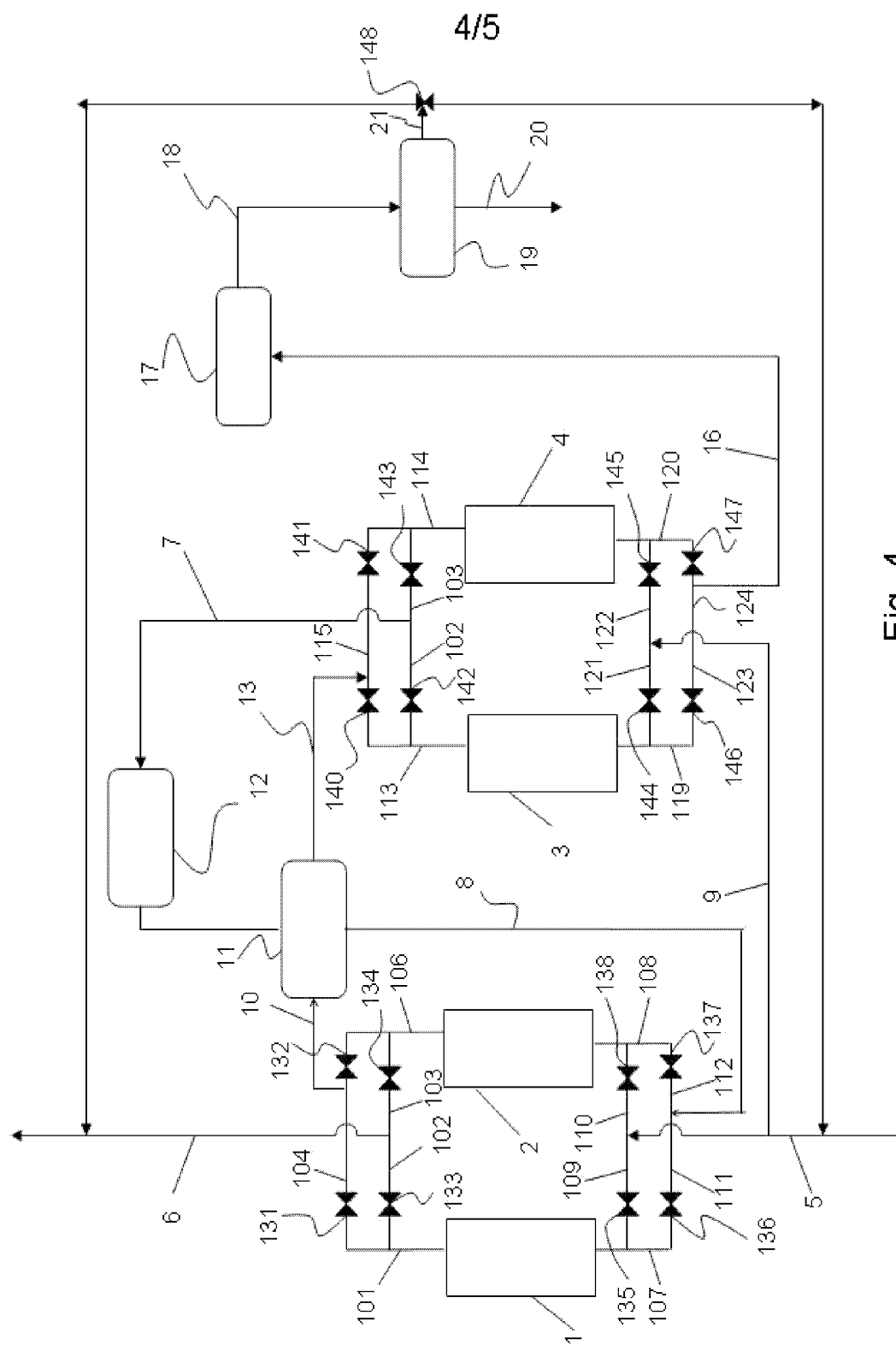


Fig. 4

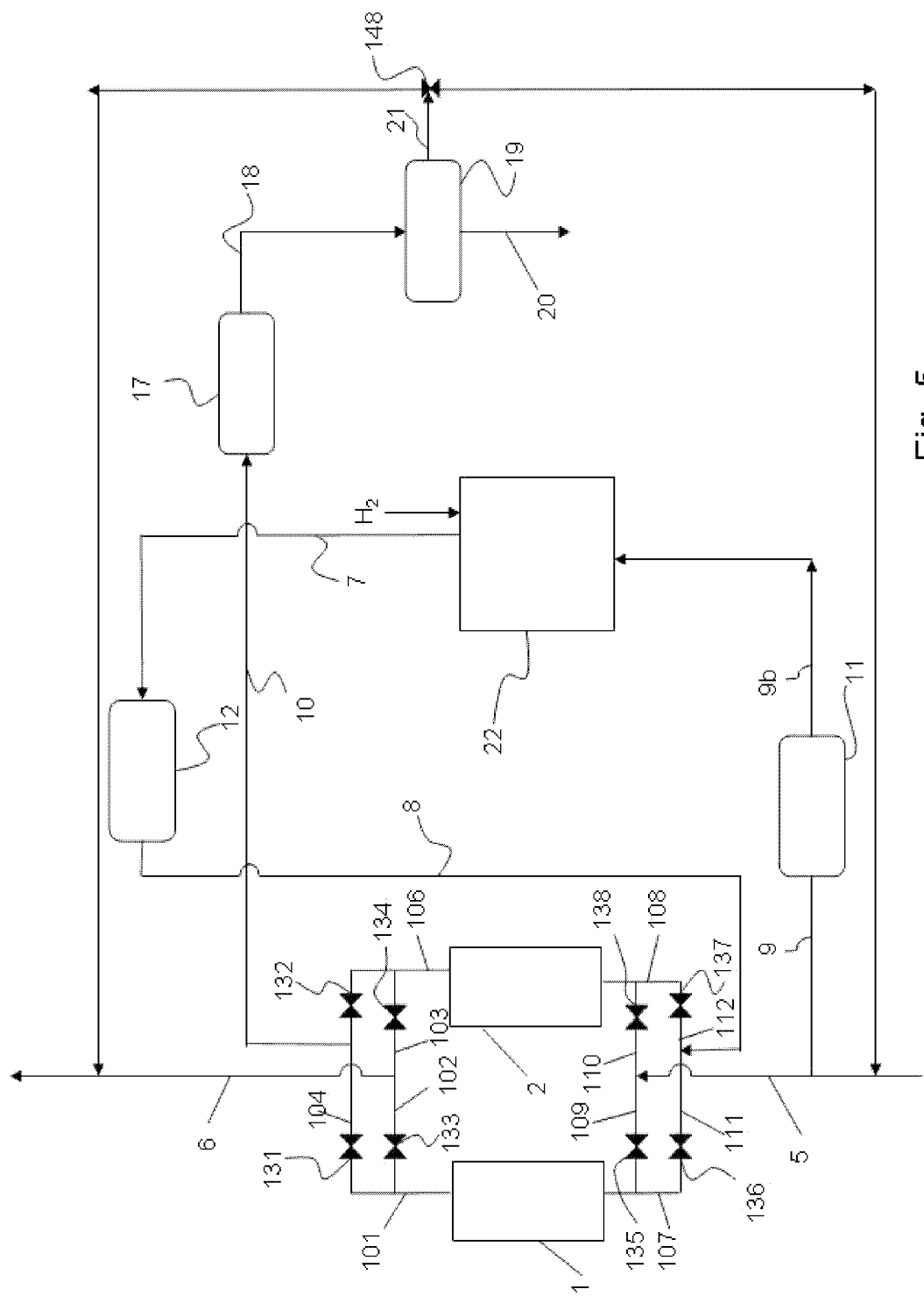


Fig. 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2013/050502

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C10G67/06 C10G25/00
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)

C10G

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 2 889 539 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 9 February 2007 (2007-02-09)	1,5,6, 8-10
Y	claim 1; figure 1 page 6, lines 19-29 page 8, lines 16-25	2-4,7
Y	----- US 2 797 190 A (SCOTT JR JOHN W ET AL) 25 June 1957 (1957-06-25) claim 1; figure 4 column 1, lines 47-67	2-4,7
A	----- FR 2 857 974 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 28 January 2005 (2005-01-28) claim 1; figure 1	1-10
A	----- FR 2 857 973 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 28 January 2005 (2005-01-28) claim 1; figure 1	1-10



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

21 June 2013

Date of mailing of the international search report

02/07/2013

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

Harf, Julien

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2013/050502

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2889539	A1	09-02-2007	BR PI0614337 A2 22-03-2011
			CN 101283074 A 08-10-2008
			EP 1931751 A1 18-06-2008
			FR 2889539 A1 09-02-2007
			JP 5000654 B2 15-08-2012
			JP 2009504829 A 05-02-2009
			KR 20080038208 A 02-05-2008
			US 2007261993 A1 15-11-2007
			WO 2007017581 A1 15-02-2007

US 2797190	A	25-06-1957	NONE

FR 2857974	A1	28-01-2005	DE 102004031522 A1 17-02-2005
			FR 2857974 A1 28-01-2005
			GB 2405152 A 23-02-2005
			US 2005061712 A1 24-03-2005

FR 2857973	A1	28-01-2005	DE 102004035375 A1 10-02-2005
			FR 2857973 A1 28-01-2005
			GB 2405153 A 23-02-2005
			US 2005092655 A1 05-05-2005

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2013/050502

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C10G67/06 C10G25/00 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) C10G		
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 2 889 539 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 9 février 2007 (2007-02-09)	1,5,6,8-10
Y	revendication 1; figure 1 page 6, ligne 19-29 page 8, ligne 16-25	2-4,7
Y	----- US 2 797 190 A (SCOTT JR JOHN W ET AL) 25 juin 1957 (1957-06-25) revendication 1; figure 4 colonne 1, ligne 47-67	2-4,7
A	----- FR 2 857 974 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 28 janvier 2005 (2005-01-28) revendication 1; figure 1	1-10
A	----- FR 2 857 973 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 28 janvier 2005 (2005-01-28) revendication 1; figure 1	1-10
☐ 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	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
21 juin 2013	02/07/2013	
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 Harf, Julien

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2013/050502

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2889539	A1	09-02-2007	BR PI0614337 A2	22-03-2011
			CN 101283074 A	08-10-2008
			EP 1931751 A1	18-06-2008
			FR 2889539 A1	09-02-2007
			JP 5000654 B2	15-08-2012
			JP 2009504829 A	05-02-2009
			KR 20080038208 A	02-05-2008
			US 2007261993 A1	15-11-2007
			WO 2007017581 A1	15-02-2007

US 2797190	A	25-06-1957	AUCUN	

FR 2857974	A1	28-01-2005	DE 102004031522 A1	17-02-2005
			FR 2857974 A1	28-01-2005
			GB 2405152 A	23-02-2005
			US 2005061712 A1	24-03-2005

FR 2857973	A1	28-01-2005	DE 102004035375 A1	10-02-2005
			FR 2857973 A1	28-01-2005
			GB 2405153 A	23-02-2005
			US 2005092655 A1	05-05-2005
