

(19)



(11)

EP 1 739 069 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
03.01.2007 Bulletin 2007/01

(51) Int Cl.:
C07C 2/02^(2006.01) C10G 50/00^(2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **06290881.9**

(22) Date de dépôt: **23.05.2006**

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

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

(72) Inventeurs:
• **Louret, Sylvain**
69007 Lyon (FR)
• **Coupard, Vincent**
69120 Vaulx en Velin (FR)
• **Simon, Laurent**
69003 Lyon (FR)

(30) Priorité: **28.06.2005 FR 0506589**

(54) **Procédé de préparation d'une coupe diesel par oligomérisation**

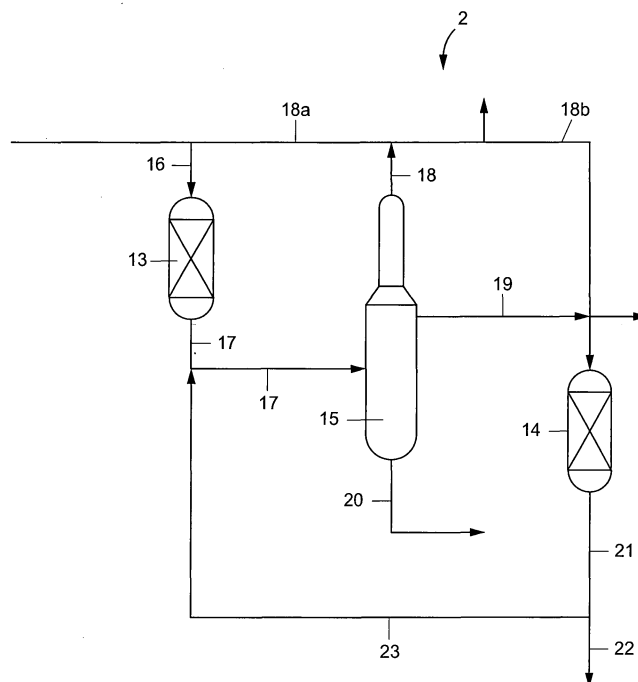
(57) La présente invention porte sur un procédé de préparation d'une coupe gazole qui comprend les étapes successives suivantes :

- 1) une oligomérisation d'une coupe d'hydrocarbures oléfiniques en C2-C12, de préférence en C3-C7 et plus préférentiellement encore en C3-C5,
- 2) une séparation du mélange de produits obtenu lors de l'étape 1), en trois coupes : une coupe légère contenant les hydrocarbures oléfiniques en C4 et/ou en C5 n'ayant pas réagi, une coupe intermédiaire présentant une T95 comprise entre 200-220°C, et une coupe lourde compre-

nant le complément,

la T95 étant la température à laquelle 95% en poids de produit est évaporé, telle que déterminée selon la méthode normalisée ASTM D2887;

- 3) une oligomérisation de la coupe intermédiaire obtenue à l'étape de séparation, ladite coupe intermédiaire étant mélangée avec au moins une partie de la coupe légère en C4-C5 issue de ladite étape de séparation dans des proportions telles que le rapport massique entre la coupe intermédiaire et la coupe oléfinique en C4-C5 soit compris entre 60/40 et 80/20.



EP 1 739 069 A1

Description

Domaine de l'invention

5 **[0001]** L'invention concerne un procédé de production d'une coupe gazole par oligomérisation de coupes d'hydrocarbures oléfiniques.

[0002] Plus particulièrement, l'invention concerne un procédé de préparation d'une coupe gazole comprenant deux étapes d'oligomérisation entre lesquelles est intercalée une étape de séparation.

10 **[0003]** La demande en carburant de type « gazole » est toujours croissante et le ratio gazole sur essence se déplace constamment en faveur du gazole, particulièrement en France et dans la plus part des pays européens.

[0004] Le carburant gazole est le plus souvent issu de l'hydrogénation catalytique d'un mélange (aussi appelé pool gazole) de coupes d'hydrocarbures principalement linéaires, ayant au moins 12 atomes de carbones provenant de différents procédés de raffinage.

15 **[0005]** Le carburant gazole est caractérisé non seulement par sa composition chimique, mais également par ses propriétés dont notamment :

l'intervalle de distillation,
l'indice de cétane,
la viscosité,
20 le point de fumée,
la densité,
l'indice de Brome.

25 **[0006]** Un carburant gazole classique doit satisfaire les spécifications suivantes :

intervalle de distillation de 160°C à 370°C,
indice de cétane supérieur à 48,
viscosité selon la norme ISO 3104, à 40°C de 2,2 à 4,5 cSt
30 point de fumée inférieur à -10°C,
densité : de 0,8 à 0,85 g/cm³,
indice de Brome inférieur à 13 gBr/100g

[0007] Pour améliorer les propriétés d'un carburant gazole, il est important d'avoir un indice de cétane le plus élevé possible, la valeur de 45 étant la limite inférieure, tout en gardant un point de fumée suffisamment bas.

35 **[0008]** Le procédé d'oligomérisation catalytique est un procédé d'addition de molécules oléfiniques permettant d'augmenter le nombre d'atomes de carbone (ou la longueur de chaîne) de manière à se situer dans la gamme des molécules constituant une coupe gazole, c'est à dire de 1 à environ 30 atomes de carbone.

[0009] Un tel procédé est décrit par exemple dans EP 536 912 qui propose une oligomérisation catalytique en deux étapes. Cependant l'oligomérisation étant relativement peu sélective, le produit obtenu a un indice de cétane médiocre.

40 **[0010]** Les brevets US 4 855 524 et US 4 926 003 décrivent des procédés d'oligomérisation catalytique qui combinent deux réactions d'oligomérisation. Cependant l'indice de cétane obtenu n'est toujours pas satisfaisant, et des problèmes de stabilité du catalyseur subsistent, stabilité devant être compris au sens de maintien de l'activité du catalyseur au cours du temps.

45 **[0011]** Toute amélioration de la stabilité du catalyseur permettrait de diminuer notablement le coût de mise en oeuvre de ces procédés.

[0012] Il existe donc un réel besoin pour un procédé de production d'une coupe Gazole permettant l'obtention d'une coupe Gazole présentant après hydrogénation, un indice de cétane très élevé avec un rendement satisfaisant, tout en maintenant une bonne stabilité du catalyseur.

50 Description sommaire des figures

[0013]

55 la figure 1 représente un schéma de procédé selon l'invention dans lequel on distingue la première étape d'oligomérisation l'étape de séparation et la seconde étape d'oligomérisation.

La figure 2 représente un schéma de procédé selon l'invention dans lequel on distingue en plus des 3 étapes de la figure 1 un recyclage de la coupe de fond extraite de la seconde étape d'oligomérisation vers l'étape de séparation.

Description sommaire de l'invention

[0014] La présente invention décrit un procédé de préparation d'une coupe gazole qui comprend les étapes successives suivantes :

- 5
- 1) une oligomérisation d'une coupe hydrocarbure oléfinique en C2-C12, de préférence en C3-C7 et plus préférentiellement encore en C3-C5,
 - 2) une séparation du mélange des produits obtenu lors de l'étape 1) en trois coupes : une coupe légère contenant les hydrocarbures oléfiniques en C4 et/ou en C5 n'ayant pas réagi et présentant une T95 inférieure à 100°C, de préférence inférieure à 50°C, une coupe intermédiaire présentant une T95 comprise entre 180°C et 240°C, de préférence entre 200-220°C, et une coupe lourde correspondant à une T95 supérieure à 240°C et préférentiellement supérieure à 220°C, la T95 étant la température à laquelle 95% en poids de produit est évaporé, telle que déterminée selon la méthode normalisée ASTM D2887 ;
 - 3) une oligomérisation de la coupe intermédiaire obtenue à l'étape de séparation, ladite coupe intermédiaire étant mélangée avec au moins une partie de la coupe légère en C4-C5 issue de ladite étape de séparation dans des proportions telles que le rapport massique entre la coupe intermédiaire et la coupe oléfinique en C4-C5 soit compris entre 60/40 et 80/20.

20 Description détaillée de l'invention

[0015] Dans la présente invention, on entend par « oligomérisation » une polymérisation ou une addition limitée à essentiellement 2 à 6 monomères ou molécules de base.

25 **[0016]** Chacune des réactions d'oligomérisation des étapes 1) et 3) est réalisée en présence d'un catalyseur acide amorphe ou de type zéolithique.

[0017] Dans l'étape 1), le catalyseur et les conditions de réaction sont choisis de telle sorte que la réaction soit majoritairement une réaction de dimérisation, c'est-à-dire une réaction d'oligomérisation ou d'addition limitée à deux monomères ou molécules de base.

30 **[0018]** La réaction est considérée comme étant « majoritairement » une dimérisation si au moins 50%, de préférence au moins 65%, et de manière encore préférée au moins 80% des produits obtenus sont des dimères, les pourcentages restants étant constitués de produits de départ n'ayant pas réagi et de produits de trimérisation ou de degré supérieur d'oligomérisation.

[0019] Le catalyseur et les conditions de la réaction d'oligomérisation de l'étape 3) sont choisis de façon telle que l'oligomérisation soit essentiellement linéaire et que les réactions secondaires soient limitées.

35 **[0020]** L'oligomérisation est considérée comme « essentiellement linéaire » dans la mesure où au moins 75%, de préférence au moins 80%, et de manière encore préférée au moins 90% des oligomères obtenus sont linéaires.

[0021] Du fait qu'une coupe en C4 et/ou en C5 est introduite en mélange avec la coupe intermédiaire lors de la réaction d'oligomérisation de l'étape 3), une large gamme de longueurs de chaîne se trouve représentée dans le mélange de produits résultant. En effet, de façon simplifiée, si l'effluent arrivant au niveau de l'étape 3) est un hydrocarbure en C8, après l'oligomérisation le mélange obtenu comportera des hydrocarbures en C16, en C24, en C32, c'est à dire à nombre d'atome de carbone multiple de 8.

40 Si l'oligomérisation est réalisée conformément à l'invention, c'est-à-dire en introduisant des hydrocarbures en C4, le mélange final contiendra en plus des hydrocarbures précédents, des hydrocarbures en C12, C20, C28, c'est à dire avec un nombre d'atomes de carbone multiple de 4.

45 La gamme des hydrocarbures obtenus par l'oligomérisation selon l'invention se trouvera donc élargie.

[0022] De façon avantageuse, l'ajout d'hydrocarbures oléfiniques en C4 et/ou C5 est réalisé de telle sorte que le rapport massique entre la coupe intermédiaire obtenue à l'étape 2) et la coupe d'hydrocarbures oléfiniques en C4 et/ou en C5 est préférentiellement située dans le rapport de 60/40 à 80/20.

50 **[0023]** Selon un premier mode de réalisation du procédé selon l'invention, au moins une partie, et éventuellement la totalité de la coupe d'hydrocarbures oléfiniques en C4 et/ou en C5 introduite lors de l'étape 3) en mélange avec la coupe intermédiaire, provient de la coupe légère obtenue lors de l'étape de séparation 2).

[0024] Selon un second mode de réalisation, le procédé de l'invention comprend en outre une étape 4) de séparation du produit obtenu à l'issue de l'étape 3) en une coupe légère, une coupe intermédiaire et une coupe lourde, les coupes légère, intermédiaire et lourde étant définies de la même manière que lors de l'étape de séparation 2).

55 **[0025]** Selon un mode de réalisation préféré du procédé selon l'invention, la coupe légère obtenue à l'étape 2) et/ou à l'étape 4) est recyclée, vers la seconde étape d'oligomérisation 3), soit en totalité si le rapport entre la coupe intermédiaire issue de l'étape de séparation 2 et ladite coupe légère en C4-C5 l'exige, soit partiellement, et dans ce cas la partie excédentaire de la dite coupe légère est recyclée à l'entrée de l'étape 1 d'oligomérisation.

EP 1 739 069 A1

La locution et/ou est à comprendre au sens où elle permet de regrouper les différents cas de figure suivants: soit la coupe légère obtenue à l'étape 2) seule, soit la coupe légère obtenue à l'étape 4) seule, soit l'addition totale ou partielle des coupes légères obtenues aux étapes 2) et 4).

Le rendement de la réaction d'oligomérisation en coupe intermédiaire et en coupe lourde est alors notablement augmenté.

[0026] La coupe lourde issue de l'étape 2) et éventuellement la coupe lourde issue de l'étape 4) peuvent être hydrogénées. Elles sont ensuite mélangées à des coupes gazole d'autres origines, afin d'obtenir un carburant de type gazole de qualité commerciale présentant les spécifications exigées.

[0027] Les conditions opératoires de chacune des étapes vont maintenant être décrites de façon plus détaillée, notamment en lien avec les dessins sur lesquels :

- la figure 1 représente le schéma du procédé selon l'invention dans un premier mode de réalisation ;
- la figure 2 représente le schéma du procédé selon l'invention dans un second mode de réalisation.

[0028] La charge utilisée dans l'étape 1 d'oligomérisation est constituée d'une coupe d'hydrocarbures oléfiniques contenant de 2 à 12 atomes de carbone, de préférence de 3 à 7 atomes de carbone, et de manière encore préférée de 4 à 6 atomes de carbone.

[0029] Cette coupe contient de 20% à 100 % en poids, et de préférence plus de 50 % en poids d'oléfines, les oléfines linéaires constituant la majorité des oléfines, c'est à dire de préférence plus de 50 % en poids de la totalité des oléfines.

[0030] Cette charge peut subir un pré-traitement destiné à diminuer sa teneur en composés soufrés, en composés azotés, en diènes, en composé oxygénés, voire en composés branchés.

[0031] Ce pré-traitement est réalisé par des procédés classiques, par exemple un lavage à l'eau, un traitement sur catalyseur oxyde, une éthérification des oléfines ramifiées, ou une étape d'hydrogénation sélective des dioléfines avec éventuellement un alourdissement des mercaptans légers (c'est à dire des composés soufrés de type RSH), par exemple par addition sur les oléfines.

[0032] Les sources possibles de charge du procédé selon l'invention sont la coupe essence du craquage en lit fluidisé (fluid catalytic cracking dont l'acronyme est FCC), du vapocraquage, une essence légère avec un point T95<90°C, préférentiellement T95°C<70°C, ou encore les effluents d'unités d'éthérification.

La charge du procédé selon l'invention peut être également un mélange en proportion quelconque des différentes coupes précédentes.

La charge utilisée pour la réaction d'oligomérisation de l'étape 1) peut également être une coupe C4 contenant plus de 50% en poids d'oléfines linéaires en C4 et moins de 5% en poids d'isobutène, ou une coupe C4 contenant plus de 30% en poids d'oléfines linéaires et moins de 5% en poids d'isobutène, par exemple issue de procédé de production de MTBE ou de TAME ou d'un procédé de type SELECTOPOL (marque déposée), ou une coupe C3/C4 issue d'un procédé de craquage catalytique en lit fluidisé, c'est-à-dire une coupe contenant un mélange propane/propylène et un mélange butane/butène.

[0033] Le catalyseur utilisé dans les réactions d'oligomérisation est un catalyseur acide amorphe ou de type zéolithe, avec un rapport Si/Al supérieur à 5, de préférence compris entre 8 et 80, et de manière encore préférée entre 15 et 70.

[0034] Les zéolithes entrant dans la composition du catalyseur du procédé selon l'invention sont au moins en partie, et de préférence totalement, sous forme acide, (également appelée forme protonique).

[0035] Les zéolithes des deux réacteurs d'oligomérisation peuvent être utilisées sous forme protonique ou avoir subi dans n'importe quel ordre un ou plusieurs des traitements décrits ci-après :

- un échange partiel des protons des zéolithes avec des cations métalliques, par exemple des cations des métaux alcalino-terreux. Le rapport atomique cations/T, T représentant les sites tétraédriques présents dans la structure de la zéolithe, est généralement inférieur à 10%, préférentiellement inférieur à 5% et de manière encore préférée inférieur à 1%.
- une désalumination des zéolithes, les méthodes de désalumination par attaques acides ou par vapotraitement connues de l'homme du métier pouvant toutes être utilisées. Cette désalumination permet d'ajuster le rapport Si/Al à la valeur souhaitée. Le rapport Si/Al atomique global de ces zéolithes désaluminées est supérieur à 5, préférentiellement supérieur à 10, et de manière encore préférée supérieur à 15, et de manière encore plus préférée compris entre 20 et 70.
- une incorporation d'au moins un élément, de préférence choisi parmi les éléments du groupe VIII de la classification périodique. L'élément peut être incorporé au catalyseur par toute méthode connue de l'homme du métier. La quantité de métal imprégné peut être supérieure à 0,1%, préférentiellement supérieure à 1% et de manière encore plus préférée comprise entre 1 et 5%.
- une sélectivation de l'acidité de la surface externe des zéolithes. Par "sélectivation" on entend la neutralisation de l'acidité de la surface externe dudit catalyseur. La neutralisation de l'acidité externe peut se faire par toute méthode connue de l'homme du métier, et notamment par synthèse d'une autre zéolithe purement silicique à la surface

externe de la zéolithe utilisée dans le procédé, ou toute autre méthode décrite ci-dessous.

[0036] Ces méthodes emploient généralement des molécules dont le diamètre cinétique est plus grand que le diamètre d'entrée des pores de la zéolithe. Les méthodes employées peuvent être appliquées au catalyseur une fois chargé dans le réacteur, soit "in situ", soit "ex situ".

[0037] Les dépôts de molécules peuvent être faits en phase gazeuse ("Chemical Vapor Deposition, CVD), ou par dépôts en phase liquide ("Chemical Liquid Deposition, CLD).

[0038] Les molécules généralement utilisées pour inerte la surface externe des zéolithes sont des composés contenant des atomes pouvant interagir avec les sites acides de ladite surface des zéolithes. Les molécules utilisées sont des molécules organiques ou inorganiques contenant un ou plusieurs atomes d'azote, de bore, de silicium, ou de phosphore ou un mélange de deux de ces molécules.

[0039] Les dépôts par CLD peuvent être faits soit en milieu aqueux, soit dans un solvant organique. Lors de l'imprégnation en milieu aqueux, on pourra ou non ajouter un ou plusieurs tensioactifs dans la solution d'imprégnation.

[0040] Les zéolithes pourront être traitées ou non par une base forte avant ou après avoir été mises dans le réacteur. Préférentiellement, les protons des zéolithes pourront être échangés en utilisant de l'ammoniac ou un sel d'ammonium permettant de former des cations NH_4^+ .

[0041] Le catalyseur de la présente invention renferme également au moins une matrice minérale poreuse amorphe ou imparfaitement cristallisée de type oxyde, et éventuellement un liant. On peut citer à titre d'exemple non limitatif de matrice l'alumine, la silice, la silice-alumine. Les argiles (choisies par exemple parmi les argiles naturelles telles que le kaolin ou la bentonite), la magnésie, l'oxyde de titane, l'oxyde de bore, la zircone, les phosphates d'aluminium, les phosphates de titane, les phosphates de zirconium, le charbon. On peut choisir également les aluminates. On préfère généralement utiliser des matrices contenant de l'alumine, et de préférence l'alumine gamma.

[0042] Le catalyseur obtenu peut être présent sous la forme de grains de différentes formes et dimensions. Ces grains ont en général la forme d'extrudés cylindriques ou polylobés tels que bilobés, trilobés, polylobés de forme droite ou torsadée, mais peuvent éventuellement être fabriqués et employés sous la forme de poudres concassées, de tablettes, d'anneaux, de billes, de roues.

[0043] La mise en forme pourra intervenir avant ou après n'importe laquelle des étapes de modification du catalyseur décrites ci-dessus.

[0044] De préférence, le catalyseur utilisé pour l'oligomérisation de l'étape 1) est un catalyseur zéolithique choisi dans le groupe comprenant les zéolithes ayant des canaux à 8 MR et/ou 10 MR, préférentiellement des zéolithes ayant des canaux 8MR et qui sont désaluminées, ou des zéolithes ayant des canaux 10MR mono- et bidimensionnelles, et de manière encore préférée des zéolithes ayant des canaux 10MR monodimensionnelles. Le catalyseur utilisé pour l'étape 1) d'oligomérisation peut également être un mélange en proportion quelconque des zéolithes précédentes.

[0045] Des exemples de zéolithes préférées dans le cadre de la présente invention sont les zéolithes de structures: MEL, MFI, ITH, NES, EUO, ERI, FER, CHA, MFS, MWW, MTT, TON. Parmi les zéolithes de type structural MEL, la zéolithe ZSM-11 est préférée. Parmi les zéolithes de type structural MFI, la zéolithe ZSM-5 est préférée. Parmi les zéolithes de type structural ITH, la zéolithe ITQ-13 est préférée. Parmi les zéolithes de type structural NES, la zéolithe NU-87 est préférée. Parmi les zéolithes de type structural EUO, la zéolithe EU-1 est préférée. Parmi les zéolithes de type structural ERI, la zéolithe erionite est préférée. Parmi les zéolithes de type structural FER, les zéolithes ferriérite et ZSM-35 sont préférées. Parmi les zéolithes de type structural CHA, la zéolithe chabazite est préférée. Parmi les zéolithes de type structural MFS, la zéolithe ZSM-57 est préférée. Parmi les zéolithes de type structural MWW, la zéolithe MCM-22 est préférée. Parmi les zéolithes de type structural MTT, la zéolithe ZSM-23 est préférée. Parmi les zéolithes de type structural TON, la zéolithe ZSM-22 est préférée. Ces zéolithes peuvent être utilisées seules ou en mélange dans des proportions quelconques.

[0046] La réaction d'oligomérisation de la première étape est conduite à une température de 40°C à 600°C, de préférence de 60°C à 400°C, et plus préférentiellement encore de 190°C à 280°C, sous une pression de 0,1 à 10 MPa, de préférence de 0,3 à 7 MPa, et à une vitesse spatiale horaire de 0,01 à 100 h⁻¹, de préférence de 0,4 à 30 h⁻¹, et préférentiellement encore de 0, 8 à 10 h⁻¹.

[0047] Les conditions ainsi choisies permettent de favoriser la réaction de dimérisation au sein de l'ensemble des réactions d'oligomérisation.

[0048] Le réacteur peut être de type à lit fixe, à lit fluidisé, à lit mobile. Il peut être constitué si nécessaire étant donné le caractère exothermique de la réaction d'oligomérisation, d'un ou plusieurs lits avec refroidissement intermédiaire.

[0049] L'effluent de la première étape d'oligomérisation alimente une étape de séparation. Cette étape permet d'obtenir :

- une coupe légère en C₄ et/ou en C₅, qu'on note C4-C5
- une coupe intermédiaire alimentant la seconde étape de réaction, et
- une coupe lourde de type gazole, dont l'intervalle de distillation typique après hydrogénation est compris entre

160°C et 370°C, préférentiellement entre 200°C et 365°C.

[0050] La coupe intermédiaire présente une T95 comprise entre 180°C et 240°C, et de préférence entre 200°C et 220°C, la T95 étant la température à laquelle 95% en poids de ladite coupe est évaporée, telle que déterminée selon la méthode normalisée ASTM D2887.

Cette coupe contient en particulier les dimères obtenus à l'issue de la première étape d'oligomérisation, c'est-à-dire, en particulier des hydrocarbures en C_6-C_{24} , de préférence en C_6-C_{14} et préférentiellement encore en C_6-C_{10} .

[0051] La coupe lourde constitue le complément c'est-à-dire l'ensemble des produits issus de l'étape 1) qui ne constituent ni la coupe légère ni la coupe intermédiaire. Elle contient en particulier des hydrocarbures ayant plus de 8 atomes de carbone, de préférence plus de 10 atomes de carbone.

[0052] Cette étape de séparation peut être constituée de l'enchaînement de deux colonnes à distiller. Dans un tel enchaînement, la première colonne sépare une coupe gazole d'une coupe légère. Ladite coupe légère alimente une seconde colonne pour être séparée en la coupe légère selon l'invention et la coupe intermédiaire selon l'invention.

[0053] Dans un autre enchaînement, la première colonne sépare la coupe légère selon l'invention d'une coupe lourde. La coupe lourde alimente une seconde colonne pour être séparée en la coupe intermédiaire selon l'invention et une coupe gazole.

[0054] Dans un autre arrangement, cette étape est constituée d'une colonne à paroi interne telle que décrite par exemple par Schultz et al. dans CEP Magazine, Mai 2002, pages 64-71 ou dans les brevets US 4,230,533 ou US 5,339,648 ou US 5,755,933. Il est également possible d'incorporer l'une ou l'autre des sections réactionnelles d'oligomérisation (étapes 1) ou 3)) dans une colonne de fractionnement (étapes 2) ou 4)) comme enseigné dans les demandes de brevets concernant des colonnes réactives US 2004/0204614 A1 ou US 2004/0210092 A. Selon cet agencement, l'oligomérisation et la séparation correspondant respectivement aux étapes 1) et 3) et aux étapes 2) et 4) sont réalisées dans un réacteur unique qui sert également de colonne de fractionnement.

[0055] La charge est alimentée d'un côté de la colonne. La coupe intermédiaire est soutirée latéralement généralement de l'autre côté de la colonne. La coupe légère et la coupe gazole sont soutirées respectivement en tête et en fond de la colonne.

[0056] La charge de l'oligomérisation de l'étape 3) est constituée de la coupe intermédiaire issue de l'étape de séparation et d'un appoint d'hydrocarbures oléfiniques en C_4 et/ou en C_5 provenant en totalité ou en partie de la fraction légère issue de ladite séparation.

[0057] Selon un mode de réalisation avantageux, la coupe d'hydrocarbures oléfiniques en C_4 et/ou en C_5 provient de la coupe légère issue de l'étape de séparation 2).

[0058] Les catalyseurs utilisés dans la première étape d'oligomérisation sont de manière préférée les catalyseurs zéolithiques choisis dans le groupe comprenant les zéolithes ayant des canaux à 10 MR et/ou 12 MR, préférentiellement tridimensionnelles, les zéolithes contenant des canaux à 12MR qui sont monodimensionnelles et désaluminées, et leurs mélanges.

Les zéolithes 12MR préférées pour cette invention sont les zéolithes de structures suivantes: MOR, FAU, BEA, BOG, LTL, OFF. Parmi les zéolithes de type structural MOR, la zéolithe mordenite est préférée. Parmi les zéolithes de type structural FAU, la zéolithe Y est préférée. Parmi les zéolithes de type structural BEA, la zéolithe beta est préférée. Parmi les zéolithes de type structural BOG, la zéolithe boggsite est préférée. Parmi les zéolithes de type structural LTL, la zéolithe L est préférée. Parmi les zéolithes de type structural OFF, la zéolithe offretite est préférée. Ces zéolithes peuvent être utilisées seules ou en mélange.

[0059] La température du réacteur pour la mise en oeuvre de l'étape 3) selon l'invention est comprise entre 40°C et 600°C, préférentiellement entre 60°C et 400°C. La pression est comprise entre 0,1 et 10 MPa, préférentiellement entre 0,3 et 7 MPa. La vitesse spatiale horaire est comprise entre 0,01 et 100 h^{-1} et préférentiellement entre 0,4 et 30 h^{-1} .

[0060] Le réacteur peut être à lit fixe, à lit fluidisé ou à lit mobile. Il peut être constitué d'un ou plusieurs lits avec refroidissement intermédiaire.

[0061] Ainsi selon un mode de réalisation de l'invention, le procédé est mis en oeuvre selon le schéma de la figure 1.

[0062] Le schéma de procédé 1, comprend trois unités, un premier réacteur d'oligomérisation (2), une colonne à distiller éventuellement à paroi interne (3) et un second réacteur d'oligomérisation (4).

[0063] La charge est introduite par la conduite (5) en tête du réacteur d'oligomérisation (2). L'effluent de réaction essentiellement dimérisé est acheminé par la conduite (6) vers la colonne à distiller (3).

[0064] Dans la colonne à distiller (3), le mélange est séparé en trois coupes, une coupe légère qui est évacuée en tête de colonne par la ligne (7), une coupe intermédiaire évacuée en milieu de colonne par la ligne (8) qui se divise en une ligne (8a) qui alimente un système de récupération ou de traitement de l'essence (non représenté sur la figure 1) et une ligne (8b) qui alimente la tête du second réacteur d'oligomérisation(4).

Une coupe lourde est soutirée en fond de colonne (3) par la ligne (9) qui alimente un réacteur d'hydrogénation de coupes gazole (non représenté sur la figure 1).

[0065] La coupe légère (7) est acheminée ou bien vers la tête du premier réacteur d'oligomérisation (2) par la ligne

10a, ou bien vers la tête du second réacteur d'oligomérisation (4) par la ligne 10b. Une purge (11) est installée sur la ligne (10) de façon à évacuer les produits volatils.

[0066] Une vanne de régulation (non représentée sur la figure 1) est disposée entre les lignes (8a) et (8b) de façon à ce que le second réacteur d'oligomérisation (4) soient alimentés en continu avec un taux déterminé et régulé en coupe intermédiaire et en coupe légère.

A partir du second réacteur d'oligomérisation (4), la coupe gazole est soutirée par la ligne (12) qui alimente un réacteur d'hydrogénation de coupes gazole (non représenté sur la figure 1).

[0067] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention représenté sur la figure 2, l'installation comporte comme sur la figure 1, 2 réacteurs d'oligomérisation (13) et (14) et une colonne de distillation à paroi interne (15), mais une partie de la coupe gazole (21) issue du réacteur d'oligomérisation (4) est mélangée à la coupe gazole issue du réacteur d'oligomérisation (13) et introduite dans la colonne de séparation (15).

[0068] La charge est introduite par la ligne (16) en tête du réacteur d'oligomérisation (13), l'effluent d'oligomérisation (17) est soutiré en fond du réacteur (13) par la ligne (17) qui alimente la colonne à distiller (15). Dans la colonne à distiller (15) sont séparées une fraction légère évacuée en tête de colonne (18), une fraction intermédiaire (19) qui alimente le réacteur d'oligomérisation (14) en mélange avec une partie (18b) de la coupe légère issue de la colonne (15), et une coupe gazole (20) qui est soutirée en fond de colonne (15).

[0069] Une partie de la fraction légère (18) alimente via (18a), le premier réacteur d'oligomérisation (13), et via (18b) le second réacteur d'oligomérisation (14). Le second réacteur d'oligomérisation (14) est également alimenté via (19) en fraction intermédiaire. Le mélange fraction légère, fraction intermédiaire préparé dans des proportions déterminées, est oligomérisé dans le réacteur (14). L'effluent d'oligomérisation (21) est soutiré en fond du réacteur (14), via la ligne (21) dont une partie (22) est dirigée vers un réacteur d'hydrogénation des coupes gazole (non représenté sur la figure 1).

[0070] Une autre partie de l'effluent d'oligomérisation (21) est envoyée par la ligne (23) vers la ligne (17) d'alimentation de la colonne à distiller (15).

[0071] Bien entendu, des vannes de régulation sont installées :

- à la connexion des lignes (18), (18a), (18b) de façon à réguler le flux d'amenée de la coupe légère vers le premier réacteur d'oligomérisation (13) d'une part, et vers le second réacteur d'oligomérisation (14) d'autre part,
- à la connexion des lignes (21), (22) et (23) afin de réguler le soutirage du second réacteur d'oligomérisation (14) et l'alimentation de la colonne (15),
- à la connexion des lignes (19) et (18b) afin de régulariser le rapport coupe légère/coupe intermédiaire de l'alimentation du second réacteur d'oligomérisation (14).

[0072] L'invention est illustrée à l'aide des exemples suivants qui ne sont pas limitatifs.

EXEMPLES :

Exemple 1 (selon l'art antérieur)

[0073] Une charge de type raffinat II alimente une première étape d'oligomérisation sur catalyseur acide zéolithique de type ZSM-5. Les conditions de réaction sont les suivantes:

Pression : 6 MPa
 Température : 200°C - 250°C
 Vitesse spatiale horaire : VVH : 1 h⁻¹

[0074] L'effluent de la première étape d'oligomérisation alimente une première étape de séparation dans laquelle on soutire en tête l'intégralité des C₄. Le fond de colonne alimente une seconde étape de séparation dans laquelle on sépare une coupe intermédiaire dont le point d'ébullition est inférieur à 200°C, (coupe dite "essence large" ou 200°C⁻), une coupe lourde dont le point d'ébullition est supérieur à 200°C, (coupe dite "gazole" ou 200°C⁺).

La coupe essence large alimente une seconde étape d'oligomérisation sur catalyseur acide zéolithique de type ZSM-5. Les conditions de l'oligomérisation sont les suivantes :

Pression : 6 MPa
 Température : 200°C - 250°C
 VVH : 1 h⁻¹

L'effluent de la seconde étape d'oligomérisation est séparé en une coupe essence large (200°C⁻) et une coupe gazole (200°C⁺). Les deux coupes gazole issues de la colonne de séparation et de la seconde étape d'oligomérisation sont

regroupées.

Le rendement global pour la coupe gazole est de 23,3 %.

La fraction gazole est hydrogénée sur un catalyseur à 10% Pd sur charbon à 120°C sous 5 MPa d'hydrogène.

L'indice de cétane de cette fraction gazole est de 43.

5 Le nombre de brome est de 0,3 gBr/100g.

Le point de fumée est inférieur à -15°C.

Exemple 2 (selon l'invention figure 2):

10 **[0075]** Une charge de type raffinat II alimente une première étape d'oligomérisation (13) sur catalyseur acide zéolithique de type FER. Les conditions de la première oligomérisation (13) sont les suivantes :

Pression : 6 MPa

Température : 200°C - 250°C

15 VVH : 1 h⁻¹

[0076] L'effluent de la première étape d'oligomérisation (13) est mélangé à l'effluent de la seconde étape d'oligomérisation (14) .

20 Le mélange alimente l'étape de séparation (15) dans laquelle on soutire en tête l'intégralité des C₄ (18). On soutire latéralement une coupe essence large (19). La coupe gazole (200°C +) est soutirée en fond de colonne (15) par la ligne (20).

On ajoute à la coupe essence large (19) 20% en poids de coupe C₄ (18b) provenant de la tête de la colonne de séparation (15).

Ce mélange alimente une seconde étape d'oligomérisation (14) sur catalyseur acide zéolithique ZSM-5.

25 Les conditions de la seconde oligomérisation (14) sont les suivantes :

Pression : 6MPa

Température : 200°C - 250°C

30 VVH : 1 h⁻¹

[0077] L'effluent de la seconde étape d'oligomérisation (14) est renvoyé vers l'étape de séparation (15).

[0078] Le rendement global pour la coupe gazole (20) est de 31,8 %. La fraction gazole est hydrogénée sur un catalyseur à 10% Pd sur charbon à 120°C sous 5 MPa d'hydrogène.

L'indice de cétane de cette fraction gazole est de 52.

35 Le nombre de brome est de 0,3 gBr/100g.

Le point de fumée est inférieur à -15°C.

Exemples 3 .

40 **[0079]** Une charge de type raffinat II alimente une première étape d'oligomérisation (13) sur catalyseur acide zéolithique de type FER ; Les conditions de la première oligomérisation sont les suivantes :

Pression : 6 MPa

Température : 200°C - 250°C

45 VVH : 1 h⁻¹

[0080] L'effluent de la première étape d'oligomérisation (13) est mélangé à l'effluent de la seconde étape d'oligomérisation (14).

Le mélange alimente l'étape de séparation (15) dans laquelle on soutire en tête l'intégralité des C₄ par la ligne (18).

50 On soutire latéralement une coupe essence large (19).

La coupe gazole (200°C+) est soutirée en fond de colonne par la ligne (20).

On ajoute à la coupe essence large (19) 20 % en poids de coupe C₄ (18b) provenant de la tête de la colonne de séparation (15). Le mélange ainsi formé alimente la seconde étape d'oligomérisation (14) sur catalyseur acide zéolithique de type ZSM-5. La réaction est conduite dans les conditions suivantes :

55 Pression : 6 MPa

Température : 200°C - 250°C

VVH : 1 h⁻¹

EP 1 739 069 A1

[0081] L'effluent de la seconde étape d'oligomérisation (14) est renvoyé vers l'étape de séparation (15).

[0082] Le rendement global pour la coupe gazole (20) est de 30,9 %. La fraction gazole est hydrogénée sur un catalyseur à 10% Pd sur charbon à 120°C sous 5 MPa d'hydrogène.

L'indice de cétane de cette fraction gazole est de 53.

5 Le nombre de brome est de 0,3 gBr/100g.

Le point de fumée est inférieur à -15°C.

Exemple 4 :

10 [0083] Une charge de type raffinat II alimente une première étape d'oligomérisation (13) sur catalyseur acide zéolithique de type FER. Les conditions de réaction sont les suivantes :

Pression : 6 MPa

Température : 200°C - 250°C

15 VVH : 1 h⁻¹

[0084] L'effluent de la première étape d'oligomérisation (13) est mélangé à l'effluent de la seconde étape d'oligomérisation (14).

Le mélange alimente l'étape de séparation (15) dans laquelle on soutire en tête l'intégralité des C₄ par la ligne (18).

20 On soutire latéralement une coupe essence large (200°C⁻) par la ligne (19). La coupe gazole (200°C⁺) est soutirée en fond de colonne par la ligne (20).

On ajoute à la coupe essence large (19) 20% en poids de coupe C₄ issue de la tête de la colonne de séparation (15) par la ligne (18).

25 Le mélange ainsi formé alimente la seconde étape d'oligomérisation (14) sur catalyseur acide zéolithique de type ZSM-5. Les conditions de réaction sont les suivantes :

Pression : 6 MPa

Température : 200°C - 250°C

30 VVH : 1 h⁻¹

[0085] L'effluent de la seconde étape d'oligomérisation (14) est renvoyé vers l'étape de séparation (15).

[0086] Le rendement global pour la coupe gazole (20) est de 33,5 %. La fraction gazole est hydrogénée sur un catalyseur à 10% Pd sur charbon à 120°C sous 5 MPa d'hydrogène.

L'indice de cétane de cette fraction gazole est de 52.

35 Le nombre de brome est de 0,3 gBr/100g.

Le point de fumée est inférieur à -15°C.

Exemple 5 :

40 [0087] Une charge de type raffinat II alimente une première étape d'oligomérisation (13) sur catalyseur acide zéolithique de type FER. La réaction est conduite dans les conditions suivantes :

Pression : 6 MPa

Température : 200°C - 250°C

45 VVH : 1 h⁻¹

[0088] L'effluent de la première étape d'oligomérisation (13) est mélangé à l'effluent de la seconde étape d'oligomérisation (14).

Le mélange alimente l'étape de séparation (15) dans laquelle on soutire en tête l'intégralité des C₄ par la ligne (18).

50 70% en poids des C₄ sont recyclés vers la première étape d'oligomérisation (13) par la ligne 18a. On soutire latéralement une coupe essence large (200°C⁻) par la ligne (19). La coupe gazole (200°C⁺) est soutirée en fond de colonne (15) par la ligne (20).

On ajoute à la coupe essence large (19) 30% en poids de coupe C₄ provenant de la tête de la colonne (15) par la ligne 18b.

55 Ce mélange alimente la seconde étape d'oligomérisation (14) sur catalyseur acide zéolithique de type ZSM-5. Les conditions de l'oligomérisation (14) sont les suivantes :

Pression : 6 MPa

Température : 200°C - 250°C

VVH : 1 h⁻¹

[0089] L'effluent de la seconde étape d'oligomérisation (14) est renvoyé vers l'étape de séparation (15).

[0090] Le rendement global pour la coupe gazole est de 72,9 %. La fraction gazole (20) est hydrogénée sur un catalyseur à 10% Pd sur charbon à 120°C sous 5 MPa d'hydrogène.

L'indice de cétane de cette fraction gazole est de 49.

Le nombre de brome est de 0,3 gBr/100g. Le point de fumée est inférieur à -15°C.

Exemple 6 :

[0091] Une charge de type raffinat II alimente une première étape d'oligomérisation (13) sur catalyseur acide zéolithique de type FER. La réaction est conduite dans les conditions suivantes :

Pression : 6 MPa

Température : 200°C - 250°C

VVH : 1 h⁻¹

[0092] L'effluent de la première étape d'oligomérisation (13) est mélangé à l'effluent de la seconde étape d'oligomérisation (14). Le mélange alimente l'étape de séparation (15) dans laquelle on soutire en tête l'intégralité des C₄ par la ligne (18). Les C₄ sont recyclés vers la première étape d'oligomérisation (13). On soutire latéralement une coupe essence large (200°C) par la ligne (19).

La coupe gazole (200°C+) est soutirée en fond de colonne par la ligne (20).

On ajoute à la coupe essence large 30% poids de coupe C₄ provenant de la tête de la colonne de séparation (15) par la ligne (18).

Ce mélange alimente une seconde étape d'oligomérisation (14) sur catalyseur acide zéolithique de type ZSM-5. Les conditions d'oligomérisation sont les suivantes :

Pression : 6 MPa

Température : 200°C - 250°C

VVH : 1 h⁻¹

[0093] L'effluent de la seconde étape d'oligomérisation (14) est renvoyé vers l'étape de séparation (15).

[0094] Le rendement global pour la coupe gazole (20) est de 75,5 %.

La fraction gazole est hydrogénée sur un catalyseur à 10% Pd sur charbon à 120°C sous 5 MPa d'hydrogène.

L'indice de cétane de cette fraction gazole est de 52.

Le nombre de brome est de 0,3 gBr/100g.

Le point de fumée est inférieur à -15°C.

[0095] Le tableau récapitulatif ci dessous montre que les exemples 2 à 6 selon l'invention s'accompagnent d'une augmentation importante de l'indice de cétane et d'une augmentation des rendements de la coupe gazole obtenue par rapport à l'exemple 1 selon l'art antérieur.

Tableau récapitulatif des performances selon les 6 exemples

Exemple	% C4 ajouté	rendement GO %	Indice cétane
1(art ant.)	0	23	43
2(invention)	20	31,8	52
3(invention)	20	30,9	53
4(invention)	20	33,5	52
5(invention)	30	72,9	49
6(invention)	30	75,5	52

Revendications

1. Procédé de préparation d'une coupe gazole comprenant les étapes successives suivantes :

EP 1 739 069 A1

1) une oligomérisation d'une coupe d'hydrocarbures oléfiniques en C2-C12, de préférence en C3-C7, et de manière encore préférée en C3-C5,

2) une séparation du mélange de produits obtenu lors de l'étape 1), en trois coupes : une coupe légère contenant les hydrocarbures oléfiniques en C4 et/ou en C5 n'ayant pas réagi et présentant une T95 inférieure à 100°C, de préférence inférieure à 50°C, une coupe intermédiaire présentant une T95 comprise entre 180°C et 240°C, de préférence entre 200°C et 220°C, et une coupe lourde correspondant à une T95 supérieure à 240°C, préférentiellement supérieure à 220°C,

3) une oligomérisation de la coupe intermédiaire obtenue à l'étape de séparation, ladite coupe intermédiaire étant mélangée avec au moins une partie de la coupe légère en C4-C5 issue de ladite étape de séparation dans des proportions telles que le rapport massique entre la coupe intermédiaire et la coupe oléfinique en C4-C5 soit compris entre 60/40 et 80/20.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé par le fait que** chacune des étapes d'oligomérisation 1) et 3) est réalisée en présence d'un catalyseur acide amorphe ou de type zéolithe avec un rapport Si/Al supérieur à 5, de préférence de 8 à 80, et de manière encore préférée de 15 à 70.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, **caractérisé par le fait que** le catalyseur d'oligomérisation de l'étape 1) est un catalyseur zéolithique choisi dans le groupe comprenant les zéolithes ayant des canaux à 8 MR et/ou 10 MR, préférentiellement des zéolithes ayant des canaux 8MR et qui sont désaluminées, ou des zéolithes ayant des canaux 10MR mono et bidimensionnelles, et de manière encore préférée, des zéolithes ayant des canaux 10MR monodimensionnelles, ainsi que leurs mélanges.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé par le fait que** le catalyseur d'oligomérisation de l'étape 3) est un catalyseur zéolithique choisi dans le groupe comprenant les zéolithes ayant des canaux à 10 MR et/ou 12 MR, préférentiellement tridimensionnelles, les zéolithes contenant des canaux à 12MR qui sont monodimensionnelles et désaluminées, ainsi que leurs mélanges.

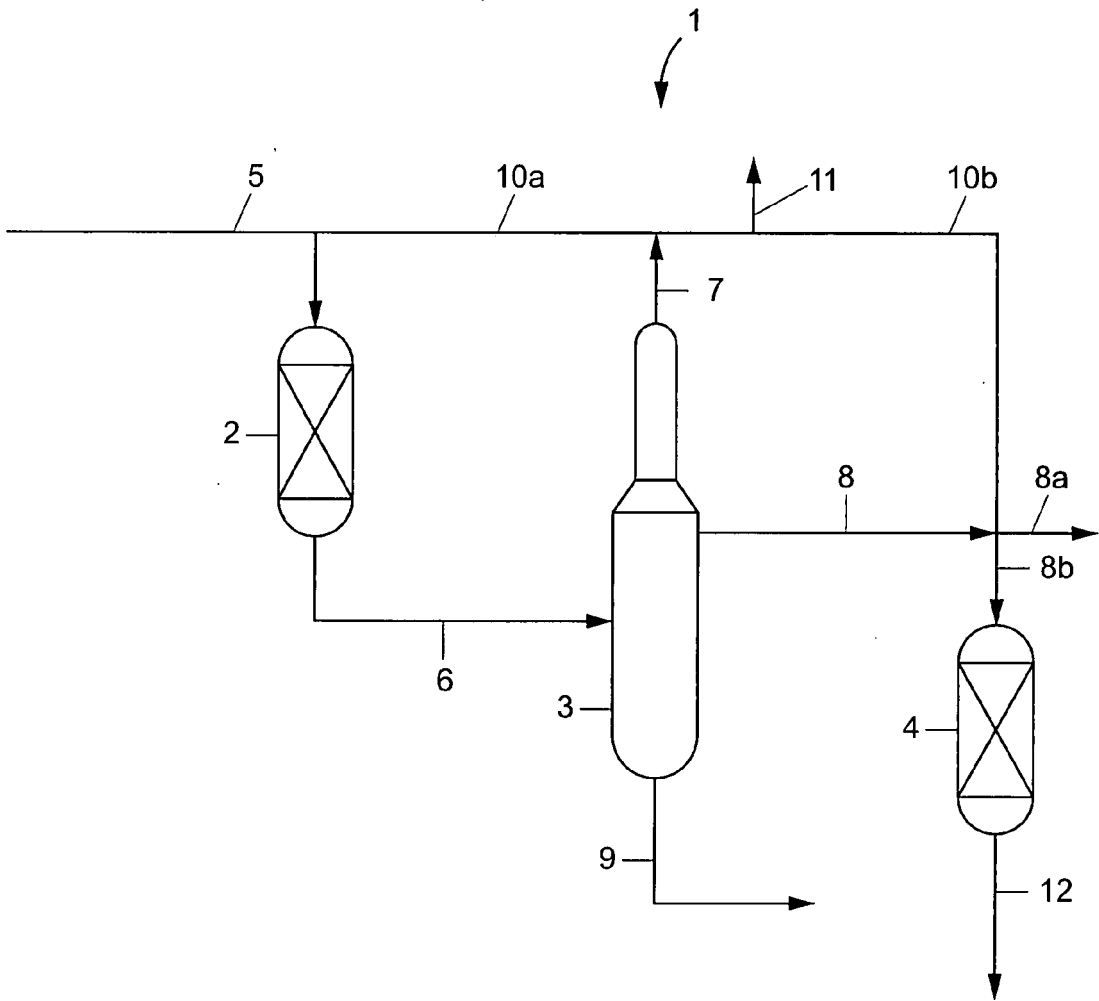
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé par le fait que** chacune des étapes d'oligomérisation 1) et 3) est conduite à une température de 40°C à 600°C, de préférence de 60°C à 400°C, et de manière encore préférée de 190°C à 280°C, sous une pression de 0,1 à 10MPa, de préférence de 0,3 à 7 MPa, et à une vitesse spatiale horaire de 0,01 à 100h⁻¹, de préférence de 0,4 à 30h⁻¹, et de manière encore préférée de 0,8 à 10h⁻¹.

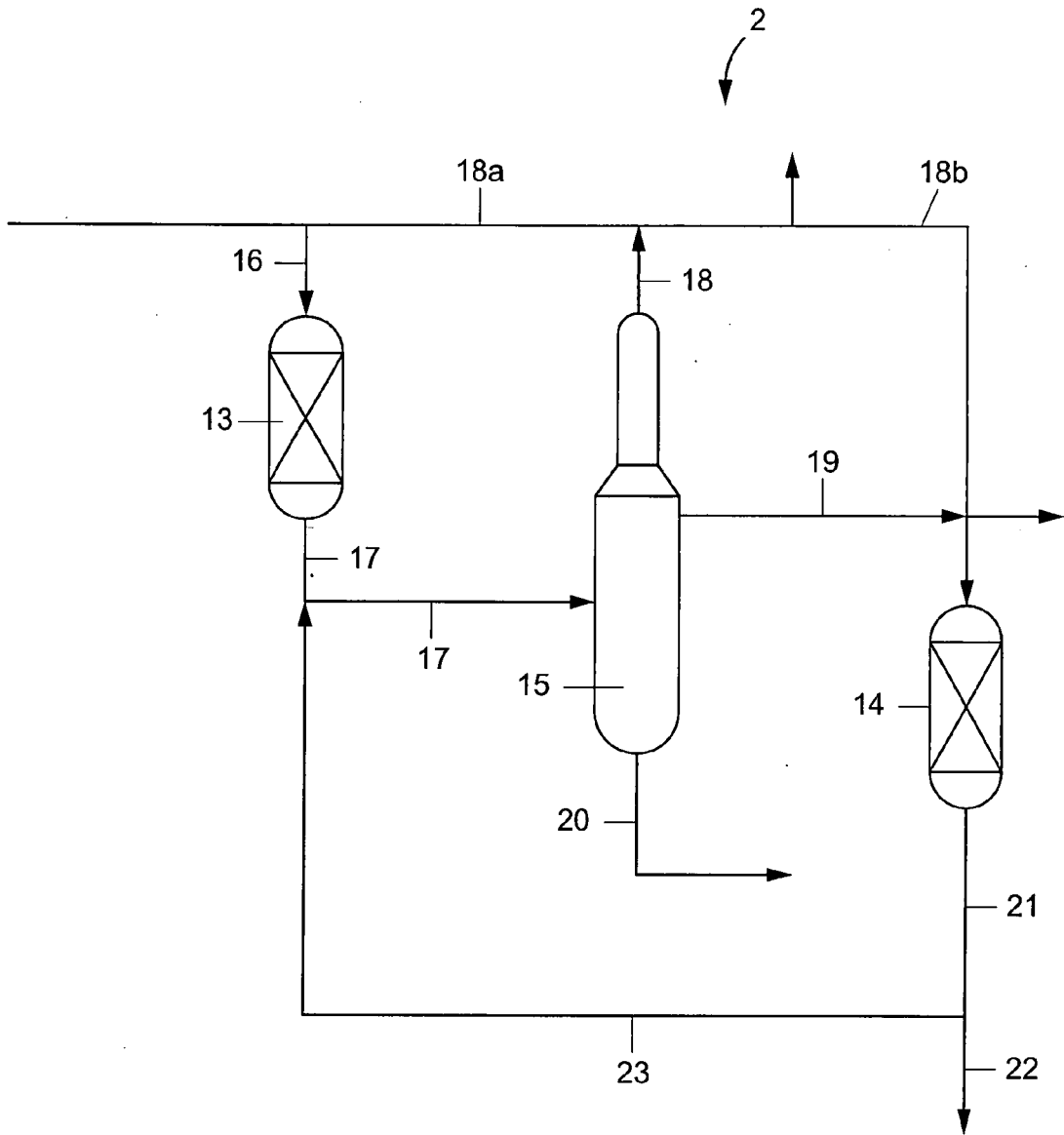
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé par le fait qu'il** comprend en outre une étape 4) de séparation du produit obtenu à l'issue de l'étape d'oligomérisation 3) en une coupe légère, une coupe intermédiaire et une coupe lourde, lesdites coupes légère, intermédiaire et lourde ayant la même définition que dans la revendication 1.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé par le fait qu'il** comprend en outre le recyclage d'au moins une partie de la coupe légère obtenue à l'étape 4) vers l'étape 3) d'oligomérisation.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé par le fait que** de la coupe gazole (21) issue du second réacteur d'oligomérisation (14) est mélangée à la coupe gazole issue du premier réacteur d'oligomérisation (13) et introduite dans la colonne de séparation (15).

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé par le fait que** la séparation de l'étape 2) et éventuellement de l'étape 4), est réalisée par distillation dans une colonne à paroi interne.







DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
A,D	US 4 855 524 A (HARANDI ET AL) 8 août 1989 (1989-08-08) * revendication 1; figure 4 * * colonne 18, ligne 56 - colonne 19, ligne 30 * * colonne 26, ligne 17 - colonne 27, ligne 2 *	1-9	INV. C07C2/02 C10G50/00
A	US 6 846 965 B1 (SCHULZ RALF ET AL) 25 janvier 2005 (2005-01-25) * figure 1 * * colonne 5, ligne 8-28,45-55 * * colonne 6, ligne 42-48,54-58 * * colonne 7, ligne 18-24 * * colonne 7, ligne 60 - colonne 8, ligne 18 *	1-9	
A	US 4 487 985 A (TABAK ET AL) 11 décembre 1984 (1984-12-11) * revendication 1; figure 1 * * colonne 1, ligne 16-33 * * colonne 4, ligne 10-33 *	1-9	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
A	US 2004/181105 A1 (HEIDEMANN THOMAS ET AL) 16 septembre 2004 (2004-09-16) * figure 1; exemple 1 *	1-9	C07C C10G
A	US 4 897 245 A (HSIA ET AL) 30 janvier 1990 (1990-01-30) * figure 1 * * colonne 2, ligne 65 - colonne 3, ligne 8 * * colonne 3, ligne 54 - colonne 4, ligne 34 * * colonne 4, ligne 57-60 *	1-9	
A	EP 0 539 126 A2 (NESTE OY [FI]) 28 avril 1993 (1993-04-28) * revendications 1,7-9,11-13 *	1-9	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche Munich		Date d'achèvement de la recherche 27 octobre 2006	Examineur Harf, Julien
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

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

EP 06 29 0881

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

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

27-10-2006

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4855524	A	08-08-1989	AUCUN	
US 6846965	B1	25-01-2005	DE 19922038 A1 WO 0069795 A1 EP 1177160 A1 JP 2002544246 T	16-11-2000 23-11-2000 06-02-2002 24-12-2002
US 4487985	A	11-12-1984	AU 574096 B2 AU 3236684 A BR 8404255 A CA 1230619 A1 DE 3477190 D1 EP 0136026 A2 JP 60071689 A NZ 209173 A ZA 8406637 A	30-06-1988 28-02-1985 23-07-1985 22-12-1987 20-04-1989 03-04-1985 23-04-1985 06-03-1987 30-04-1986
US 2004181105	A1	16-09-2004	DE 10310483 A1 EP 1457475 A2	23-09-2004 15-09-2004
US 4897245	A	30-01-1990	AUCUN	
EP 0539126	A2	28-04-1993	AT 141636 T DE 69212950 D1 DE 69212950 T2 FI 88682 B	15-09-1996 26-09-1996 20-02-1997 15-03-1993

EPO FORM P0480

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

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

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

Documents brevets cités dans la description

- EP 536912 A [0009]
- US 4855524 A [0010]
- US 4926003 A [0010]
- US 4230533 A [0054]
- US 5339648 A [0054]
- US 5755933 A [0054]
- US 20040204614 A1 [0054]
- US 20040210092 A [0054]

Littérature non-brevet citée dans la description

- **SCHULTZ** et al. *CEP Magazine*, Mai 2002, 64-71 [0054]