



(51) Classification internationale des brevets :

C10G 65/04 (2006.01) C09D 11/12 (2006.01)
C10G 73/02 (2006.01) C10G 45/44 (2006.01)
C10G 45/02 (2006.01) C10G 65/08 (2006.01)
C10G 45/64 (2006.01) C10G 65/12 (2006.01)
C10G 45/58 (2006.01) C08K 5/01 (2006.01)
C10M 101/02 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2013/075989

(22) Date de dépôt international :

9 décembre 2013 (09.12.2013)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1261848 10 décembre 2012 (10.12.2012) FR

(71) Déposant : TOTAL MARKETING SERVICES

[FR/FR]; 24, Cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).

(72) Inventeurs : AUBRY, Christine; 14 chemin de l'Auberde-

rie, F-78160 Marly Le Roi (FR). GRASSO, Giacomo; Rue
Bosquet, 81, Saint Gilles, B-1060 Bruxelles (BE). DATH,
Jean Pierre; Rue d'Ath, 53, B-7970 Beloeil (BE).

(74) Mandataire : HIRSCH & ASSOCIES; 58, Avenue Mar-
ceau, F-75008 Paris (FR).

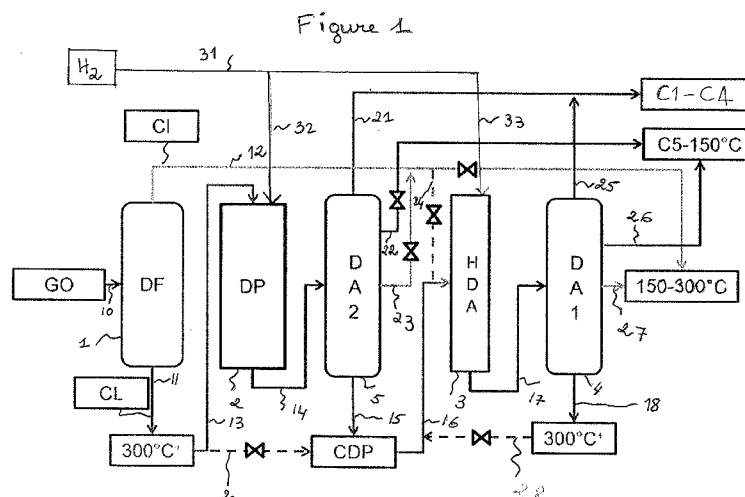
(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, 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, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

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

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : METHOD FOR OBTAINING HYDROCARBON SOLVENTS HAVING A BOILING TEMPERATURE HIGHER
THAN 300°C AND A POUR POINT LOWER THAN OR EQUAL TO -25°C

(54) Titre : PROCEDE D'OBTENTION DE SOLVANTS HYDROCARBONES DE TEMPERATURE D'EBULLITION SUPER-
IEURE A 300°C ET DE POINT D'ECOULEMENT INFERIEUR OU EGAL A -25°C



(57) Abstract : A method for obtaining hydrocarbon solvents having a sulphur content lower than 10 ppm, an aromatics content lo-
wer than 500 ppm, an initial boiling temperature higher than or equal to 300°C and a final boiling temperature lower than or equal to
500°C, for a cutting interval of 100°C at most, comprising the steps of: - dewaxing a hydrocarbon cut having a boiling temperature
higher than 300°C from the distillation of a gas oil cut, - hydrodearomatising all or part of the dewaxed effluent in the presence of a
catalyst comprising alumina based nickel at a pressure varying between 60 and 200 bars and a temperature varying between 80 and
250°C, - recovering the dewaxed and dearomatised cut, - distilling the dewaxed and dearomatised cut, into cuts, - recovering at least
one cut at 300°C+ having a pour point lower than -25°C, said cut having a distillation interval lower than 100°C.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]

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

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

Publiée :

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

Un procédé d'obtention de solvants hydrocarbonés de teneur en soufre inférieure à 10 ppm, de teneur en aromatiques inférieure à 500 ppm, de température d'ébullition initiale supérieure ou égale à 300°C et de température d'ébullition finale inférieure ou égale à 500°C, pour un intervalle de coupe d'au plus 100°C, comprenant les étapes : - de déparaffinage d'une coupe hydrocarbonée de température d'ébullition supérieure à 300°C issue de la distillation d'une coupe gazole, - d'hydrodésaromatisation de tout ou partie de l'effluent déparaffiné en présence d'un catalyseur comprenant du nickel sur base alumine à une pression variant de 60 à 200 bars et une température variant 80 et 250°C, - de récupération de la coupe déparaffinée et désaromatisée, - de distillation en coupes de la coupe déparaffinée et désaromatisée, - récupération d'au moins une coupe 300°C+ de point d'écoulement inférieur à -25°C, cette coupe présentant un intervalle de distillation inférieur à 100°C.

PROCEDE D'OBTENTION DE SOLVANTS HYDROCARBONES DE
TEMPERATURE D'EBULLITION SUPERIEURE A 300°C ET DE POINT
D'ÉCOULEMENT INFÉRIEUR OU ÉGAL A -25°C

5

La présente invention a pour objet un procédé d'obtention de solvants hydrocarbonés dépourvus de composés aromatiques et de soufre, de température d'ébullition supérieure à 300°C et dont le point d'écoulement est fortement abaissé jusqu'à - 25°C et moins. Ce procédé est particulièrement adapté au traitement de
10 coupes gazoles obtenues par distillation et raffinage du pétrole brut. La présente invention concerne également le dispositif de mise en œuvre du procédé, les produits obtenus par le procédé et enfin l'application comme solvant des dits produits, notamment dans des environnements froids nécessitant un point d'écoulement très bas. Ces solvants sont utilisables comme fluides de forage, lubrifiants pour l'industrie y
15 compris automobile, le travail des métaux, comme entrant dans la composition de produits phytosanitaires, des encres et des huiles d'extension pour les mastics et les joints, et comme abaisseurs de viscosité pour formulations à base de résine et de pâtes à base de polychlorure de vinyle (PVC).

La nature chimique et la composition des fluides connus de l'homme du métier
20 varient considérablement selon l'application envisagée et la matière d'origine des produits. Ainsi, certains sont d'origine pétrolière, d'autres sont issus de la chimie par polymérisation et/ou oligomérisation d'oléfines. Pour les produits d'origine pétrolière , l'intervalle de distillation mesuré par l'ASTM D-86 ou ASTM D 2887 (choix selon le point initial ou final d'ébullition demandé en dessous de 270 °C ou au-dessus ou 400°C), le
25 point d'écoulement mesuré par l'ASTM D 5950 (en référence à l'ASTM D97 3-points), la viscosité, la densité, les teneurs en soufre et en aromatiques, la densité, le point d'aniline mesuré par ASTM D-611, le mode de production de ces hydrocarbures, notamment la nature de la matière première distillée en coupes, et le point éclair constituent des caractéristiques importantes qui permettent de les distinguer et
30 d'adapter ces produits aux différentes applications envisagées.

Ces fluides hydrocarbonés ont souvent des gammes de points d'ébullition étroites entre le Point initial d'ébullition (IBP) et le Point final d'ébullition (FBP). Ces gammes sont choisies en fonction de l'application envisagée. L'étroitesse de celles-ci permet de disposer d'un point d'inflammation et/ou point éclair précis, paramètres importants pour des raisons de sécurité. Une gamme de coupe étroite permet en outre d'obtenir une viscosité mieux définie, une stabilité améliorée de celle-ci et des caractéristiques d'évaporation adaptées aux applications nécessitant une étape de séchage de durée contrôlée: elle favorise également l'obtention de coupes hydrocarbonées de tension de surface mieux définie, dont le point d'aniline et le pouvoir solvant sont plus précis.

10 Cependant ce ne sont pas toujours les seules à prendre en compte, d'autres pouvant être prioritaires selon les applications visées.

Pour être appliqués comme solvants dans différentes applications, ces fluides doivent être purifiés. La purification consiste typiquement en étapes d'hydrodésulfuration (et/ou hydrocraquage) et/ou d'hydrogénation pour réduire la teneur en soufre, la teneur en azote et/ou éliminer les hydrocarbures aromatiques, les oléfines et/ou cycles non saturés en les transformant en naphthènes. Les fluides hydrocarbonés ainsi purifiés sont majoritairement aliphatiques, ils contiennent des paraffines normales, des isoparaffines et des naphthènes. Pour ce type de fluide déaromatisé, le produit hydrocarboné qui a été désulfuré et/ou déazoté, puis fractionné, peut être hydrogéné pour saturer la totalité des hydrocarbures aromatiques qui sont présents. L'hydrogénation peut aussi être réalisée avant le fractionnement final.

15 20

Les utilisateurs ont d'abord recherché essentiellement des fluides hydrocarbonés contenant de faibles concentrations en hydrocarbures aromatiques et des teneurs en soufre extrêmement faibles, dont les coupes ont des points initiaux d'ébullition plus élevés pour tenir compte des conditions environnementales ou de sécurité.

25

Il est possible de traiter des gazoles issus de distillation directe dont le point final d'ébullition (FBP) est de 320°C pour obtenir des produits déaromatisés de point d'écoulement inférieur ou égal à 0°C. Le traitement de coupes de distillation de points finaux d'ébullition plus élevés, par exemple supérieurs à 350°C est tout aussi facile mais ne permet pas d'atteindre des points d'écoulement suffisamment bas dans la coupe lourde supérieure à 330°C après déaromatisation. En outre, la teneur en hydrocarbures

30

aromatiques, notamment en polyaromatiques, est plus élevée. La présence de tels composés dans les hydrocarbures a des effets nocifs sur les catalyseurs d'hydrogénation dont la durée de vie est raccourcie et la performance limitée. Parfois, un traitement complémentaire d'hydrogénation est nécessaire pour diminuer encore la teneur en soufre de ces produits. Ainsi, le traitement de ces coupes grève notablement l'économie des procédés d'hydrogénation en augmentant considérablement la consommation d'hydrogène et les coûts de renouvellement du catalyseur qui se désactive rapidement.

Maintenant, ces fluides hydrocarbonés doivent en outre présenter un bon compromis entre une viscosité élevée et de bonnes propriétés à froid, c'est-à-dire un point d'écoulement très bas, par exemple inférieur à -25°C et même inférieur à -30°C, un pouvoir solvant élevé, notamment pour l'application encre d'imprimerie nécessitant la dissolution de résines, mais aussi des composés visqueux ou solides entrant dans la composition des fluides de forage. Ces fluides hydrocarbonés utilisés comme huiles d'extension pour la fabrication des mastics à base de silicone doivent également présenter une bonne compatibilité avec les polymères siliconés et aussi le pouvoir d'abaisser la viscosité de certains polymères comme les PVC lorsqu'ils sont utilisés dans la fabrication des pâtes PVC ou Plastisols. Ces fluides hydrocarbonés entrant également dans la composition de produits phytosanitaires doivent de même présenter une viscosité et un degré de pureté compatibles avec les contraintes de toxicité et de phytotoxicité qu'implique cet usage.

Il est également connu d'obtenir ces fluides à partir de composés issus de la distillation sous vide, notamment de gazoles sous vide ou vapocraqués qui peuvent alors être soumis à d'autres procédés comme le craquage catalytique couplé à une hydrogénation (hydrodésulfuration, hydrodéaromatisation) comme il est décrit dans le brevet EP1447437 ou encore par hydrocraquage couplé à une hydrogénation, tels que décrits dans les brevets WO03/074634 et WO03/074635. Ces procédés d'hydrocraquage ou de craquage catalytique favorisent la concentration d'aromatiques, notamment d'aromatiques polycycliques dans les coupes 200 à 450°C en sortie de ces unités, ces aromatiques se transformant en naphtènes, plus particulièrement en naphtènes polycycliques très concentrés, par hydrogénation du cycle aromatique.

Cependant, les exigences en nouveaux fluides moins toxiques ou moins volatils de viscosité modérément élevée a conduit la demanderesse à utiliser comme fluides des hydrocarbures déparaffinés pour ses applications solvants comme il est décrit dans la demande de brevet WO2010/103245. Ces fluides sont obtenus à partir d'unités d'hydrodéparaffinage de différentes coupes gazoles issues d'autres unités de raffinage et de les distiller pour en faire des fluides hydrodéparaffinés aux intervalles de coupe appropriés, éventuellement après leur avoir fait subir des traitements de purification en vue de l'élimination du soufre et des hydrocarbures aromatiques. Ces fluides hydrodéparaffinés doivent satisfaire les mêmes caractéristiques de pureté que ceux requis pour les produits issus du pétrole brut comme la teneur en soufre mesurée par ASTM D5453 inférieure à 10 ppm, et une faible concentration en composés aromatiques, bien moins que 300 ppm. En outre ses caractéristiques sont identiques sinon meilleures que celles des produits issus du pétrole. Ces produits présentent un point final d'ébullition (FBP) supérieur à 300°C.

Cependant, tous les critères ne sont pas satisfaits sur toutes les coupes et en particulier sur les coupes de température initiale d'ébullition (IBP) supérieure à 300°C. En effet, bien que satisfaisant aux caractéristiques de teneur en soufre, de point éclair, d'aromatiques et de point d'aniline, ces coupes présentent un point d'écoulement très élevé souvent supérieur à -10°C, et même à 0°C ce qui les rend inutilisables dans un environnement froid à des températures inférieures à -25°C, et même inférieures à -30°C. Ces coupes sont particulièrement recherchées pour les applications forage, encres et dans les matériaux type mastic.

Pour résoudre ce problème, la Demanderesse a décidé de mettre en œuvre un procédé d'hydrodéparaffinage particulier consistant à améliorer le point d'écoulement de des coupes de température d'ébullition initiale (IBP) supérieure ou égale à 300°C déterminée par l'ASTM D 86, indépendamment des autres coupes.

Parmi les procédés d'hydrodéparaffinage, il existe deux procédés l'un favorisant la transformation des paraffines en isoparaffines par un procédé très isomérisant avec très peu de craquage des paraffines normales et l'autre basé sur le craquage doux des hydrocarbures traités, en particulier des paraffines normales.

Le procédé d'hydrodéparaffinage favorisant l'isomérisation des oléfines se fait en présence d'un catalyseur d'isomérisation à base de zéolithe, par exemple une ZSM5 supportant des métaux de transition ou une ZSM48 supportant des métaux de type platine/palladium à une température variant de 200 à 500°C sous une pression d'hydrogène variant de 25 à 200 bars. Le traitement d'hydrofinissage est obtenu également sous pression d'hydrogène en présence d'un catalyseur sur base d'oxydes métalliques supportant du nickel, du molybdène, du cobalt, du palladium, du tungstène et des couples de ces métaux.

Ces procédés d'hydrodéparaffinage très poussés sont utilisés pour la préparation de Diesel ou d'huiles hydrodéparaffinées à partir de coupes hydrocarbonées lourdes issues de l'unité de craquage catalytique des distillats sous-vide (craquage catalytique fluidisé (FCC (Fluid Catalytic Cracking))), telles que les coupes d'huiles légères de recyclage (LCO (Light Cycle Oil) ou de résidus du pétrole (slurry) ou encore de gazoles hydrocraqués permettant d'abaisser les points d'écoulement, sans pour autant atteindre des points d'écoulement inférieurs à -25°C, notamment sur les coupes au-delà de 300°C comme ceux décrits par exemple dans les demandes de brevets et brevets WO2009/154324, WO2009/011479, EP665283, US6517704 ou encore US6340430. On notera que ces traitements sont réalisés sur des coupes larges d'intervalles de coupe correspondant aux grades huiles et Diesel classiques, désirés. On obtient des coupes hydrocarbonées dites naphthéniques mais dont la teneur en aromatiques est supérieure à 0,1% en poids, voire supérieure à 10% en poids (selon la méthode analytique IP391 : détermination par HPLC). Le traitement dit « d'hydrofinissage » utilisé après l'hydrodéparaffinage ne permet pas de convertir ces aromatiques en naphthènes. Dans ces procédés, l'hydrodéparaffinage « isomérisant » en présence de catalyseurs à base de platine/palladium sur support zéolithique/alumine est préféré à l'hydrodéparaffinage avec craquage.

Le procédé d'hydrodéparaffinage favorisant le craquage doux des paraffines normales à chaînes longues présentes dans la charge, est décrit dans les brevets US4781906, US4842717 et US5997727. Il vise l'abaissement comme l'autre procédé, du point d'écoulement des gazoles par traitement de la totalité de la coupe gazole en présence d'un catalyseur à base de silicalites supportant éventuellement du nickel et/ou

un couple nickel/tungstène sous hydrogène à une température variant de 350 à 450°C et sous une pression de 1 à 80 bars. Ce procédé a été en particulier appliqué sur une coupe gazole de température d'ébullition supérieure à 300°C mais pour un intervalle de coupe excédant 100°C et l'abaissement du point d'écoulement n'a pas permis d'atteindre une température inférieure ou égale à -25°C, le point d'écoulement avoisinant seulement 0°C.

La présente invention vise l'abaissement du point d'écoulement à une température inférieure ou égale à -25°C, pour les solvants issus de coupes gazoles (GO) de point d'ébullition initial supérieur ou égal à 300°C selon la norme ASTM D 86, par la mise en œuvre d'un procédé permettant de façon intégrée de produire des solvants déaromatisés de température d'ébullition supérieure à 300°C, de moins de 100°C d'intervalle de coupe et contenant moins de 500 ppm d'aromatiques, désulfurés à moins de 10 ppm de soufre et dont le pouvoir solvant mesuré par son point d'aniline est amélioré. L'invention vise également l'intégration du dit procédé dans un procédé de préparation de toutes les coupes utilisables comme solvant, de température d'ébullition comprise entre 200 et 500°C et d'intervalle de coupe inférieur à 100°C.

Dans la présente description de l'invention, les températures d'ébullition, points initiaux et finaux de distillation des coupes, sont mesurées selon la norme ASTM D 86.

La présente invention a donc pour objet un procédé d'obtention de solvants hydrocarbonés de teneur en soufre inférieure à 10 ppm, de teneur en aromatiques inférieure à 500 ppm, de température d'ébullition initiale supérieure ou égale à 300°C et de température d'ébullition finale inférieure ou égale à 500°C, déterminées selon la norme ASTM D86, pour un intervalle de coupe d'au plus 100°C, et de point d'écoulement inférieur à -25°C selon la norme ASTM D5950 comprenant les étapes :

- de déparaffinage d'une coupe hydrocarbonée de température d'ébullition initiale supérieure à 300°C issue de la distillation d'une coupe gazole obtenue par tous procédés de raffinage de pétrole brut, et récupération de tout ou partie de l'effluent déparaffiné,

- d'hydrodéaromatisation de tout ou partie de l'effluent déparaffiné, en présence d'un catalyseur comprenant du nickel sur base alumine, à une pression variant de 60 à 200 bars et une température variant de 80 à 250°C, le dit effluent déparaffiné étant

éventuellement et préalablement désulfuré si sa teneur en soufre est supérieure à 15 ppm,

- de récupération de la coupe déparaffinée, éventuellement désulfurée, et déaromatisée,

5 - de distillation en coupes étroites de la dite coupe déparaffinée, éventuellement désulfurée, et déaromatisée,

- et enfin de récupération d'au moins une coupe 300°C+ de point d'écoulement inférieur à -25°C utilisable comme solvant, cette coupe présentant un intervalle de distillation inférieur à 100°C.

10 On entend par coupe 300°C+, les coupes distillant au-delà de 300°C selon la norme ASTM D 86.

Un tel procédé présente l'avantage de préparer des coupes hydrocarbonées lourdes de températures d'ébullition initiales supérieures à 300°C appelées coupes 300°C+, mais aussi de préparer concomitamment d'autres coupes de températures
15 d'ébullition initiales inférieures à 300°C répondant aux spécifications des solvants hydrocarbonés sans aromatiques et sans soufre. Ce résultat est obtenu en intégrant des procédés connus dans un enchaînement nouveau permettant la séparation et le mélange des flux avant et après traitement.

On entend par charge constituée par une coupe gazole obtenue par tous
20 procédés de raffinage, en particulier une coupe choisie parmi les gazoles de distillation atmosphérique, les gazoles de distillation sous vide, les gazoles hydrocraqués, les gazoles de craquage catalytique, les gazoles de viscoréduction, les gazoles de cokage, les gazoles issus de gaz de gisement, les gazoles désasphaltés, les gazoles issus de l'hydrotraitement des coupes lourdes (Résidu Atmosphérique et gazole de distillation
25 sous vide ou VGO), les gazoles de teneur en soufre supérieure à 15 ppm étant nécessairement désulfurés par hydrotraitement et/ou hydrocraquage avant traitement selon le procédé de l'invention. On ne sortirait pas du cadre de l'invention si cette charge était issue de plusieurs coupes gazoles référencés dans la liste ci-dessus.

La coupe hydrocarbonée de température d'ébullition supérieure ou égale à 300°C
30 est obtenue par séparation de la coupe gazole en deux coupes, une coupe légère (CI) de température finale d'ébullition inférieure à 300°C et au moins une coupe lourde (CL)

de température initiale d'ébullition supérieure ou égale à 300°C, chaque coupe présentant un intervalle de température d'ébullition entre 300°C et 500°C et un intervalle de distillation de préférence inférieur à 85°C.

L'étape de déparaffinage traitant la dite coupe lourde (CL) comprend au moins
5 une première section de craquage doux en présence d'un catalyseur à base de silicalite, de rapport silice/alumine supérieur à 130, de préférence supérieur à 150, comprenant de 0 à 10 % en poids d'au moins un métal du groupe VIII et éventuellement de 0 à 10% en poids d'un métal du groupe VI, et de préférence une deuxième section
10 d'hydrogénation des oléfines en présence d'un catalyseur à base de silice, d'alumine et/ou de silice/alumine comprenant de 0,1% à 10% en poids d'un métal du groupe VIII et de 0,1 à 20% d'un métal du groupe VI.

Afin de ne pas favoriser le cokage de la charge et des effluents produits, ni même l'isomérisation des oléfines formées, l'étape de déparaffinage comprendra au moins
15 deux sections de craquage doux alternées avec de préférence deux sections d'hydrogénation des oléfines formées au cours des dits craquages. La première section de craquage permet de craquer les produits sans provoquer de formation de coke, la section d'hydrogénation permettant de saturer des oléfines produites, sans réaction
20 secondaire d'isomérisation, la seconde section de craquage permet de continuer le craquage tandis que la dernière section d'hydrogénation est une section de finition pour la saturation des oléfines.

Plus spécifiquement, le catalyseur de déparaffinage est choisi parmi les silicalites de rapport silice/alumine supérieur à 200, ces silicalites pouvant supporter du nickel seul
ou un couple nickel/tungstène et en ce que le catalyseur d'hydrogénation d'oléfines est une alumine supportant un couple métallique choisi parmi les couples
25 cobalt/molybdène, nickel/tungstène, cobalt/tungstène et nickel/molybdène.

L'étape de déparaffinage est réalisée sous pression d'hydrogène, à une température variant de 150 à 450°C sous une pression totale variant de 10 à 400 bars, de préférence à une température variant de 280 à 380°C et une pression variant de 20 à 200 bars.

30 L'effluent déparaffiné obtenu à l'étape de déparaffinage est envoyé à l'étape de séparation supplémentaire placée avant l'étape d'hydrodésaromatisation. Cet effluent

déparaffiné est séparé en au moins deux effluents, une coupe hydrocarbonée de C1 à C4 (hydrocarbures comprenant de 1 à 4 carbones), et une coupe déparaffinée (ou CDP) dont au moins une partie distille au-dessus de 300°C et présente un point d'écoulement inférieur ou égal à -25°C. On ne sortirait pas du cadre de l'invention, si les coupes
5 séparées étaient plus nombreuses et ne correspondaient pas exactement aux coupes spécifiées ci-dessous.

De façon optionnelle selon le type de produit désiré, l'effluent déparaffiné peut être séparé en deux coupes, trois coupes ou quatre coupes déparaffinées ;

- une coupe hydrocarbonée de C1 à C4 et une coupe hydrocarbonée de plus de
10 5 atomes de carbone (ou C5+),

- ou une coupe hydrocarbonée de C1 à C4 et deux coupes hydrocarbonées, l'une distillant de C5 à 150°C (ou C5-150 correspondant à une coupe essence) et l'autre distillant au-delà de 150°C (ou 150°C+),

- ou une coupe hydrocarbonée de C1 à C4 et trois coupes hydrocarbonées, la
15 première distillant de C5 à 150°C (ou C5-150), la seconde distillant de 150 à 300°C (ou 150-300 correspondant à une coupe de gazole léger) et la troisième distillant au-delà de 300°C (ou 300°C+),

En ce qui concerne la coupe 300°C+, il peut s'agir d'une ou plusieurs coupes distillant au-delà de 300°C (ou 300°C+),

20 En sortie de l'étape de séparation supplémentaire, la coupe déparaffinée de température d'ébullition initiale la plus élevée issue de l'effluent déparaffiné est envoyée à l'étape d'hydrodésaromatisation, celle-ci comprenant une ou plusieurs sections d'hydrodésaromatisation.

Par exemple, si l'effluent déparaffiné est séparé en deux coupes seulement, la
25 coupe hydrocarbonée de plus de 5 atomes de carbone (ou C5+) est envoyée à l'étape d'hydrodésaromatisation. Si l'effluent déparaffiné est séparé en trois coupes, la coupe distillant au-delà de 150°C (ou 150°C+) est envoyée à l'étape d'hydrodésaromatisation. Enfin, si l'effluent déparaffiné est séparé en quatre coupes, c'est la coupe distillant au-delà de 300°C (ou 300°C+) qui est envoyée à l'étape d'hydrodésaromatisation.
30 Eventuellement, la coupe légère (Cl) issue de la séparation de la coupe gazole en deux

coupes est mélangée en tout ou partie à la coupe déparaffinée envoyée à l'étape d'hydrodésaromatisation.

Cependant, dans une variante du dit procédé, les coupes (C5-150) et (150-300) pourraient être désaromatisées dans l'unité d'hydroaromatisation seules ou en mélange
5 avec tout ou partie des autres coupes séparées dans la dite étape de séparation supplémentaire.

Dans une variante du procédé selon l'invention, la coupe lourde (CL) issue de la séparation de la coupe gazole en au moins deux coupes peut être envoyée pour une partie au moins à l'étape de déparaffinage, l'autre partie étant mélangée à la coupe
10 déparaffinée récupérée à la sortie de l'étape de séparation de l'effluent déparaffiné et envoyée à l'étape d'hydrodésaromatisation. Cette variante permet notamment d'ajuster la température du point d'écoulement de la dite coupe. De préférence, la totalité de la coupe lourde (CL) est envoyée à l'étape de déparaffinage.

En sortie de la dernière étape de distillation atmosphérique, la coupe 300°C+ de
15 point d'écoulement inférieur à -25°C est récupérée en totalité pour les applications envisagées ou au moins partiellement, une partie au moins pouvant être recyclée dans la coupe déparaffinée envoyée à l'étape d'hydrodésaromatisation, ce recycle permettant avantageusement de diminuer encore la teneur en aromatiques de cette coupe.

Dans un mode de réalisation du procédé de l'invention, les étapes de
20 déparaffinage et hydrodésaromatisation sont réalisées dans une même capacité ou dans des capacités différentes. De préférence, ces étapes sont conduites à la même pression variant de 60 à 200 bars sous atmosphère d'hydrogène, à une température variant de 150 à 450°C, de préférence variant de 280 à 380°C pour l'étape de déparaffinage et à une température variant de 80 à 250°C pour l'étape d'hydrodésaromatisation, la
25 température de l'effluent déparaffiné étant ajustée avant l'étape d'hydrodésaromatisation par injection d'au moins un composé liquide ou gazeux de température inférieure d'au moins 50°C à celle de l'effluent déparaffiné.

Pour cet ajustement de la température, le composé liquide ou gazeux est choisi parmi l'hydrogène, la coupe légère (Cl) issue de température d'ébullition inférieure à
30 300°C et la coupe 300°C+ de point d'écoulement inférieur à -25°C récupérée après distillation des effluents déparaffinés, éventuellement désulfurés, et désaromatisés.

Un deuxième objet de l'invention est le dispositif de mise en œuvre du procédé comprenant :

- une unité de séparation (DF) en communication avec un réacteur de déparaffinage (R1) ;

5 - un réacteur de déparaffinage (R1) comportant au moins deux lits catalytiques pour la section de craquage doux (S1) et pour la section d'hydrogénation des oléfines (S2), ledit réacteur de déparaffinage étant alimenté par une coupe hydrocarbonée de température d'ébullition supérieure à 300°C (ou 300°C+) issue de l'unité de séparation (DF) en deux coupes 150°-300°C (ou 150-300) et 300°C+ par distillation d'une coupe gazole issue de tous procédés de raffinage du pétrole brut ;

10 - au moins un réacteur d'hydrodésaromatisation (R2) en communication avec d'une part le réacteur de déparaffinage (R1) et d'autre part au moins une tour de distillation atmosphérique (DA1),

- au moins une tour de distillation atmosphérique (DA1).

15 .

Dans un mode préféré, la coupe 300°C+ est issue d'une capacité de séparation (DF) disposée en amont du réacteur de déparaffinage (R1) séparant une coupe gazole issue de tous procédés de raffinage du pétrole brut, en deux coupes 150°-300°C (ou 150-300) et 300°C+.

20 Dans un mode préféré, le dispositif selon l'invention comprend une unité de séparation en deux coupes ou plus (DA2) disposée sur la conduite de sortie des effluents issus du réacteur de déparaffinage (R1).

Par exemple, l'effluent déparaffiné peut être distillé dans l'unité de distillation DA2 en deux coupes, trois coupes ou quatre coupes déparaffinées ;

25 - une coupe hydrocarbonée de C1 à C4 et une coupe hydrocarbonée de plus de 5 atomes de carbone (ou C5+),

- ou une coupe hydrocarbonée de C1 à C4 et deux coupes hydrocarbonées, l'une distillant de C5 à 150°C (ou C5-150) et l'autre distillant au-delà de 150°C (ou 150°C+)

30 -ou une coupe hydrocarbonée de C1 à C4 et trois coupes hydrocarbonées, la première distillant de C5 à 150°C (ou C5-150), la seconde distillant de 150 à 300°C (ou 150-300) et la troisième distillant au-delà de 300°C (ou 300°C+).

Dans un mode particulier de l'invention, les réacteurs de déparaffinage et d'hydrodésaromatisation constituent un seul même réacteur, les lits catalytiques étant répartis en deux sections, la section de déparaffinage (SR1) et la section de désaromatisation (SR2), ces deux sections étant séparées par une cavité (30) permettant le mélange de l'effluent déparaffiné avec les composés liquides ou gazeux destinés à ajuster la température des effluents entrant dans la section de désaromatisation. Cette cavité (30) peut être vide ou remplie en tout ou partie par des matériaux inertes favorisant le mélange des gaz et des liquides.

Ces effluents sont choisis de préférence parmi l'hydrogène et/ou le recycle des coupes C1 et/ou 300°C+ de point d'écoulement inférieur à -25°C récupérés après la tour de distillation atmosphérique (DA1).

Un troisième objet de l'invention est la coupe 300°C+ obtenue selon le procédé de l'invention, de point d'écoulement inférieur à -25°C de point initial d'ébullition supérieur à 300°C et de température finale d'ébullition inférieure ou égale à 500°C, d'intervalle de coupe inférieur à 100°C, de teneur en soufre inférieure à 10 ppm et de teneur en aromatiques inférieure à 500 ppm et qui contient plus de 30% en poids de composés naphthéniques et moins de 10% en poids de normales paraffines, de préférence moins de 5% en poids. Les composés mononaphthéniques représentent plus de 20% du poids des composés naphthéniques.

De préférence, cette coupe présente un intervalle de coupe inférieur ou égal à 85°C, de préférence une teneur en soufre inférieure à 5ppm et une teneur en aromatiques inférieure à 300 ppm, ces préférences pouvant être atteintes indépendamment les unes des autres ou en combinaison.

Bien entendu par coupe 300°C+ récupérée on entend une ou plusieurs coupes 300°C+, de température d'ébullition comprises entre 300°C et 450°C et de largeur de coupe inférieure ou égale à 75°C, de préférence inférieure à 65°C.

Ces ou cette coupe(s) 300°C+ présentent un point d'écoulement inférieur à -30°C, une viscosité cinématique à 40°C inférieure ou égale à 15 mm²/g, de préférence variant de 5 à 10 mm²/g et un point d'aniline inférieur à 120°C, de préférence inférieur à 100°C, ces caractéristiques pouvant être atteintes seules ou en combinaison.

Ces ou cette coupe(s) 300°C+ comprennent moins de 35% en poids d'hydrocarbures ayant une longueur de chaîne supérieure à 22 atomes de carbone, et plus de 65% en poids d'hydrocarbures ayant une longueur de chaîne inférieure à 22 atomes de carbone.

5 De préférence, la coupe 300°C+ présente un point d'écoulement inférieur ou égal à -40°C.

Dans un mode de réalisation, la coupe 300°C+ présente un point initial d'ébullition supérieur ou égal à 330°C.

10 Dans un mode de réalisation, la coupe 300°C+ présente un pourcentage de naphènes polycycliques inférieur à 20%, de préférence inférieur à 10%.

Un quatrième objet de l'invention est l'utilisation de la (ou des) coupe(s) 300°C+ comme solvant dans les applications phytosanitaires, encres et mastic ou encore comme fluide pour le travail des métaux. Ces applications nécessitent des points d'écoulements bas tout en présentant des qualités de pureté et de caractère non VOC
15 (ou volatil organic compounds en français composés organiques volatiles) important pour des utilisations en milieux domestiques.

Pour décrire l'invention de façon plus précise, des figures représentant les différentes formes de mise en œuvre de l'invention sont données en appui à la présente description.

20 La figure 1 représente le dispositif de l'invention pour lequel deux réacteurs séparés (R1) et (R2) sont représentés respectivement pour les étapes de déparaffinage et de déaromatisatron.

La figure 2 représente le dispositif de l'invention pour lequel un seul réacteur est représenté renfermant deux sections distinctes, (SR1) et (SR2) respectivement pour les
25 étapes de déparaffinage et de déaromatisatron, une cavité (30) séparant ces dites sections.

La figure 3 représente les sections de craquage doux et d'hydrotraitement contenues dans le réacteur de déparaffinage R1 ou SR1 dans les figures 1 et 2.

Dans la figure 1, une charge de gazole (GO) issue de tous procédés de raffinage
30 du pétrole brut est introduite par la conduite (10) dans le séparateur permettant une distillation fractionnée DF référencé (1) où elle est séparée en deux coupes, une coupe

légère (Cl) évacuée de DF par la conduite (12) et une coupe lourde CL évacuée de DF par la conduite (11).

Cette coupe lourde CL est envoyée dans le réacteur de déparaffinage R1 référencé (2) alimenté en parallèle par de l'hydrogène arrivant par les conduites (31), puis (32). La totalité de l'effluent déparaffiné est dirigée par la conduite (14) dans une
5 unité de distillation atmosphérique DA2 référencée (5). Deux, trois ou quatre effluents sont distillés selon le choix de valorisation envisagé, seule la coupe déparaffinée CDP évacuée par la conduite (15) est envoyée à l'étape de déaromatisation.

Par exemple, l'effluent déparaffiné peut être distillé dans l'unité de distillation DA2
10 en deux coupes, trois coupes ou quatre coupes déparaffinées ;

- une coupe hydrocarbonée de C1 à C4 encore appelée "fuel gas" évacuée par la conduite (21) et une coupe hydrocarbonée de plus de 5 atomes de carbone (ou C5+) évacuée par la conduite (15) vers le réacteur R2 de déaromatisation référencé (3),

- ou une coupe hydrocarbonée de C1 à C4 évacuée par la conduite (21) et deux
15 coupes hydrocarbonées, l'une distillant de C5 à 150°C (ou C5-150) évacuée par la conduite (22) et l'autre distillant au-delà de 150°C (ou 150°C+) évacuée par la conduite (15) vers le réacteur R2 de déaromatisation référencé (3),

- ou une coupe hydrocarbonée de C1 à C4 évacuée par la conduite (21) et trois
20 coupes hydrocarbonées, la première distillant de C5 à 150°C (ou C5-150) évacuée par la conduite (22), la seconde distillant de 150 à 300°C (ou 150-300) évacuée par la conduite (23) et la troisième distillant au-delà de 300°C (ou 300°C+ évacuée par la conduite (15) vers le réacteur R2 de déaromatisation référencé (3).

La coupe CDP évacuée par la conduite (15) est envoyée par la conduite (16) dans le réacteur R2 référencé (3) alimenté parallèlement par de l'hydrogène issu de la
25 conduite (31) via la conduite (33).

L'effluent déparaffiné et déaromatisé est récupéré en sortie du réacteur R2 (3) par la conduite (17) et dirigé vers une unité de distillation DA1 référencée (4) pour y être distillé en au moins quatre coupes :

- la (ou les) coupes 300°C+ récupérées via la conduite (18),
- la coupe (150-300) évacuée par la conduite (27),
- la coupe (C5-150) évacuée par la conduite (26),

- et la coupe C1-C4 ou "fuel gas" évacuée par la conduite (25).

Dans un certain mode de mise en œuvre, la coupe légère récupérée par la conduite (12) en sortie du séparateur DF (1) peut être introduite en tout ou partie via la conduite (24) dans l'effluent CDP avant son entrée dans le réacteur R2 (3).

5 En outre, les coupes (C5-150) en sortie des distillations DA1 et DA2 peuvent être avantageusement mélangées de même que les coupes (150-300) avec tout ou partie de la coupe légère CI dans la conduite (12) puis en sortie de la distillation DA1 (4).

Dans certains modes préférés, la coupe lourde CL en sortie du séparateur DF (11) n'est envoyée que partiellement vers le réacteur R1 (2), une partie de la dite coupe
10 envoyée par la conduite (20) étant mélangée avec l'effluent déparaffiné CDP.

De même, si la teneur en aromatiques est trop élevée dans la coupe 300°C+ ou que la viscosité de l'effluent CDP est insuffisante, une partie de la coupe 300°C+ en sortie de la distillation DA1 (4) est recyclée via la conduite (28) dans la conduite (16) dirigeant l'effluent CDP dans le réacteur R2 (3).

15 La figure 2 se différencie de la figure 1 en ce qu'un seul réacteur (5) est représenté pour les étapes de déparaffinage et de déaromatisation contenant deux sections, une de déparaffinage SR1 référencée (2) et une section de déaromatisation SR2 référencée (3) ces deux sections étant séparées par une cavité (30). Dans cette figure, une charge de gazole (GO) issue de tous procédés de raffinage du pétrole brut
20 est introduite par la conduite (10) dans le séparateur DF référencé (1) où elle est séparée en deux coupes, une coupe légère (CI) évacuée de DF (1) par la conduite (12) et une coupe lourde CL évacuée de DF (1) par la conduite (11).

La coupe lourde CL est envoyée dans la section SR1 (2) du réacteur (5) alimenté en parallèle par de l'hydrogène arrivant par les conduites (31), puis (32) pour y être
25 déparaffinée. Toute la coupe déparaffinée est envoyée vers la section SR2 (3), éventuellement après avoir été mélangée dans la cavité (30) séparant les deux sections avec de l'hydrogène complémentaire arrivant par la conduite (33). Cette injection d'hydrogène est utile à la réaction de déaromatisation mais a aussi pour fonction
30 d'ajuster la température d'entrée de la charge ou coupe déparaffinée dans la section SR2 (3) par trempe (ou quench) permettant d'abaisser la température en entrée de la section SR2 (3).

Dans un mode particulier de l'invention, il est également possible d'injecter tout ou partie de la coupe légère (Cl) via la conduite (24) dans la cavité (30) pour être déaromatisée comme la coupe lourde (CL) déparaffinée. La quantité d'hydrogène sera ajustée en conséquence ainsi que la température d'entrée dans la section SR2 (3).

5 Comme dans la figure 1, l'effluent déparaffiné et déaromatisé est récupéré en sortie du réacteur (5) par la conduite (17) et dirigé vers une unité de distillation DA1 référencée (4) pour y être distillé en au moins quatre coupes :

- la (ou les) coupes 300°C+ récupérées via la conduite (18),
- la coupe (150-300) évacuée par la conduite (27),
- 10 - la coupe (C5-150) évacuée par la conduite (26),
- et la coupe C1-C4 ou "fuel gas" évacuée par la conduite (25).

De même, si la teneur en aromatiques est trop élevée dans la (ou les) coupe(s) 300°C+, une partie de la coupe 300°C+ en sortie de la distillation DA1 (4) est recyclée via la conduite (28) dans la cavité (30) du réacteur (5) pour y être une nouvelle fois
15 déaromatisée dans la section SR2 du dit réacteur (5).

La figure 3 représente une coupe du réacteur de déparaffinage (2) de la figure 1 ou de la section de déparaffinage SR1(2) du réacteur (5). Cette coupe présente la répartition en couches des catalyseurs de déparaffinage (S1) et d'hydrotraitement (S2). S1 est préférablement choisi parmi les catalyseurs d'hydrodéparaffinage à craquage
20 doux, sur base silicalite supportant éventuellement du nickel et éventuellement du tungstène comme le KF1102 commercialisé par la société ALBEMARLE. S2 est un catalyseur d'hydrotraitement classique sur base d'un support d'oxyde métallique, alumine, silice, silice/alumine supportant des métaux du groupe (VIII), de type nickel, cobalt, molybdène, tungstène, de préférence des couples de type nickel/molybdène,
25 nickel/cobalt et cobalt/molybdène. S2 peut être du KF647 vendu également par ALBEMARLE. Dans un mode préféré de l'invention, la première et la troisième couches sont remplies de catalyseur S1 de déparaffinage et constituent les plus gros volumes (31% et 46% volume), Les deuxième et quatrième couches ne sont remplies que de S2 occupant chacune un volume de 11,5 %. Dans cette figure 3, la coupe lourde (CL) à
30 déparaffiner est introduite dans le réacteur (2) de la figure 1 par la conduite (13),

l'hydrogène est injecté par la conduite (32) et l'effluent déparaffiné est récupéré par la conduite (14).

Les performances de la présente invention vont être maintenant illustrées dans la suite de la présente description, mais ces exemples ne viseront pas à en limiter la portée.

EXEMPLE 1

Le présent exemple décrit la préparation d'une coupe déparaffinée et déaromatisée selon l'invention, de température initiale d'ébullition supérieure à 300°C et dont le point d'écoulement est inférieur à -30°C.

On opère comme décrit dans la figure 1 en utilisant dans le réacteur de déparaffinage (2) les catalyseurs décrits ci-dessus pour la figure 3. Dans le réacteur de déaromatisation, on utilise un catalyseur nickel sur alumine, la quantité de nickel étant supérieure à 10% en poids et la surface spécifique étant supérieure à 140mm²/g.

La température de réaction dans le réacteur de déparaffinage est de 305 °C sous une pression de 30 barg, avec une Vitesse Volume Horaire (VVH) définie correspondant au ratio débit de volume de charge (m³/h) sur volume de catalyseur (m³/h) de 1h⁻¹ et une couverture d'hydrogène de 250 NI (NL : litre normal) d'hydrogène par litre de charge hydrocarbonée. Dans le réacteur de déaromatisation, la température est de 245 °C, sous une pression de 160 barg, une couverture d'hydrogène de 250 NI d'hydrogène par litre de charge hydrocarbonée et un vvh de 0,4 h⁻¹. Les caractéristiques des produits depuis le début à la fin de la chaîne de réaction sont données dans le tableau 1 ci-après.

TABLEAU 1

Caractéristiques	GO avant DF	Coupe 300°C+		
		Avant R1 (2)	Après DA2	Après R2 et DA1
% poids Aromatiques	17,5	9,8	13,8	127ppm
% poids n-paraffines	21,5	27,7	6,3	4,5
% poids Isoparaffines	35	38,4	42,7	47,1
% poids Naphtènes totaux	25,8	24,1	34,4	48,3
% poids mononaphtenes	20,8	23,2	-	35,8
% poids oléfines ASTM D2710 (gBr ₂ /100g échantillon)	0,52	0,35	0,7	<0,05
% poids Saturés<C9	<0,09	0	<0,1	<0,1
Viscosité à 40°C (mm ² /g), ASTM D445	4,5	7,7	8,7	8,7
Soufre (ppm) ASTM D5453	2	2,4	3,9	<1
Azote (ppm) par chemiluminescence	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Coupe distillation (°C) ASTM D86	236-365	296,8- 369,3	327,9- 371,4	314-367,3

Point d'écoulement (°C) ASTM D5950 en référence à D97 (3-points)	- 4	+ 12	- 40	- 40
Point d'aniline (°C) ASTM D-611	-	-	-	98,7

On constate donc que par le procédé de l'invention, on obtient des fluides hydrocarbonés dépourvus d'aromatiques et de tous types de polluants, utilisables comme solvant, de coupe de distillation supérieure à 300°C et dont le point d'écoulement est bien inférieur à -30°C. On notera que la quantité en naphènes est très supérieure à 40% en poids dans ces hydrocarbures, la quantité en mononaphènes étant très supérieure à 20% en poids. Les dits polluants correspondent notamment aux oléfines, aux composés soufrés et aux composés azotés.

EXEMPLE 2

Le présent exemple compare les caractéristiques des produits obtenus dans l'exemple 1 référencé X avec celles des produits obtenus à partir d'hydrodéparaffinage majoritairement isomérisant de coupes gazoles ou un gazole hydrocraqué et hydrodéaromatisé. Ces produits issus de l'art antérieur sont référencés respectivement T1 et T2.

Les caractéristiques comparées sont données dans le tableau 2 ci-après.

TABLEAU 2

Caractéristiques	X	T1	T2
ppm en poids des aromatiques	127	264	70
% poids n-paraffines	4,5	0,1	16
% poids Isoparaffines	47,1	74,2	59,9
% poids Naphtènes totaux	48,3	24,8	24,1
% poids mononaphtènes	35,8	18,9	22,4
Soufre (ppm) par méthode UV	<1	<1	<1
Viscosité à 40°C (mm ² /g), ASTM D445	8,7	10,3	6,1
Coupe distillation (°C), ASTM D86	314-367	334-378	305-347
Point d'écoulement (°C), ASTM D5950 en référence à D97 (3-points)	-40	-35	0
Point d'aniline (°C), ASTM D611	98,7	108	101

On notera que le déparaffinage permet de diminuer le point d'écoulement de la coupe de point d'ébullition supérieure à 300°C à moins de -30°C. On notera que comparativement entre les coupes X et T1, la teneur en mononaphtènes est très

différente, pour X celle-ci étant supérieur à 20% et même supérieure à 30% en poids tandis qu'elle reste très inférieure à 20% en poids pour T1. La réduction du point d'aniline pour la coupe X indique une amélioration du pouvoir solvant.

REVENDICATIONS

1. Procédé d'obtention de solvants hydrocarbonés de teneur en soufre inférieure à 10 ppm, de teneur en aromatiques inférieure à 500 ppm, de température d'ébullition initiale supérieure ou égale à 300°C et de température d'ébullition finale inférieure ou égale à 500°C, déterminées selon la norme ASTM D86, pour un intervalle de coupe d'au plus 100°C, et de point d'écoulement inférieur à -25°C selon la norme ASTM D5950 comprenant les étapes :

- de déparaffinage (2) d'une coupe hydrocarbonée de température d'ébullition supérieure à 300°C issue de la distillation d'une coupe gazole obtenue par tous procédés de raffinage de pétrole brut, et récupération de tout ou partie de l'effluent déparaffiné (14),

- d'hydrodésaromatisation (3) de tout ou partie de l'effluent déparaffiné, en présence d'un catalyseur comprenant du nickel sur base alumine, à une pression variant de 60 à 200 bars et une température variant 80 et 250°C, le dit effluent déparaffiné étant préalablement désulfuré si sa teneur en soufre est supérieure 15 ppm,

- de récupération de la coupe déparaffinée, éventuellement désulfurée, et désaromatisée,

- de distillation (DA1) en coupes de la dite coupe déparaffinée et désaromatisée,

- et enfin de récupération d'au moins une coupe 300°C+ de point d'écoulement inférieur à -25°C utilisable comme solvant, cette coupe présentant un intervalle de distillation inférieur à 100°C.

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la coupe gazole obtenue par tous procédés de raffinage est choisie parmi les gazoles de distillation atmosphériques, les gazoles de distillation sous vide, les gazoles hydrocraqués, les gazoles de craquage catalytique, les gazoles de viscoréduction, les gazoles de cokage et les gazoles désasphaltés, les gazoles de teneur en soufre supérieure à 15 ppm étant désulfurés par hydrotraitement et/ou hydrocraquage.

3. Procédé selon l'une des revendication 1 à 2 caractérisé en ce que la coupe hydrocarbonée de température d'ébullition supérieure ou égale à 300°C est obtenue par séparation (DF) de la coupe gazole en deux coupes, une coupe légère (Cl) de

température d'ébullition inférieure à 300°C et au moins une coupe lourde (CL) de température d'ébullition initiale et finale supérieures ou égale à 300°C.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que l'étape de déparaffinage comprend au moins une première section de craquage doux en présence d'un catalyseur à base de silicalite, de rapport silice-alumine supérieur à 130, comprenant de 0 à 10% en poids d'au moins un métal du groupe VIII, et éventuellement de 0 à 10% en poids d'un métal du groupe VI, et de préférence une deuxième section d'hydrogénation des oléfines en présence d'un catalyseur à base de silice, alumine et/ou de silice/alumine comprenant de 0,1% à 10% en poids d'un métal du groupe VIII et de 0,1 à 20% d'un métal du groupe VI.

5. Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que l'étape de déparaffinage comprend au moins deux sections de craquage doux (S1) alternées avec de préférence deux sections d'hydrogénation (S2) des oléfines.

6. Procédé selon les revendications 4 et 5 caractérisé en ce que le catalyseur de déparaffinage est choisi parmi les silicalites de rapport silice/alumine supérieur à 200, ces silicalites supportant du nickel seul ou un couple nickel/tungstène et en ce que le catalyseur d'hydrogénation d'oléfines est une alumine supportant un couple métallique choisi parmi les couples cobalt/molybdène, nickel/tungstène, cobalt/tungstène et nickel/molybdène.

7. Procédé selon l'une des revendications 4 à 6 caractérisé en ce que l'étape de déparaffinage est obtenue sous pression d'hydrogène, à une température variant de 150 à 450°C sous une pression totale variant de 10 à 400 bars, de préférence à une température variant de 280 à 380°C et une pression variant de 20 à 200 bars.

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'effluent déparaffiné envoyé dans une étape de séparation (DA2) avant d'atteindre l'étape d'hydrodésaromatisation, est séparé en au moins deux effluents, une coupe hydrocarbonée de C1 à C4 (21), et au moins une coupe déparaffinée (15) dont une partie distillant au-dessus de 300°C présente un point d'écoulement inférieur ou égal à -25°C.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'effluent déparaffiné est séparé en deux coupes, trois coupes ou quatre coupes déparaffinées ;

- une coupe hydrocarbonée de C1 à C4 (21) et une coupe hydrocarbonée de plus de 5 atomes de carbone (ou C5+) (15),

- ou une coupe hydrocarbonée de C1 à C4 (21) et deux coupes hydrocarbonées, l'une distillant de C5 à 150°C (ou C5-150) (22) et l'autre distillant au-delà de 150°C (ou 150°C+) (15)

-ou une coupe hydrocarbonée de C1 à C4 (21) et trois coupes hydrocarbonées, la première distillant de C5 à 150°C (ou C5-150) (22), la seconde distillant de 150 à 300°C (ou 150-300) (23) et la troisième distillant au-delà de 300°C (ou 300°C+) (15).

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que la coupe déparaffinée de température de distillation initiale la plus élevée issue de l'effluent déparaffiné est envoyée à l'étape d'hydrodéaromatisation, celle-ci comprenant une ou plusieurs sections d'hydrodéaromatisation.

11. Procédé selon l'une des revendications 3 à 10 caractérisé en ce que la coupe légère (Cl) issue de la séparation de la coupe gazole en deux coupes est mélangée (24) en tout ou partie à la coupe déparaffinée (CDP) envoyée à l'étape d'hydrodéaromatisation.

12. Procédé selon l'une des revendications 3 à 10, caractérisé en ce que la coupe lourde (CL) issue de la séparation de la coupe gazole en au moins deux coupes est envoyée pour une partie au moins, à l'étape de déparaffinage l'autre partie étant mélangée (20) à la coupe déparaffinée récupérée à la sortie de l'étape de séparation de l'effluent déparaffiné et envoyée à l'étape d'hydrodéaromatisation.

13. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la coupe 300°C+ de point d'écoulement inférieur à -25°C récupérée après la dernière étape de distillation atmosphérique est récupérée en totalité ou partiellement en recyclant (28) au moins une partie dans la coupe déparaffinée envoyée à l'étape d'hydrodéaromatisation.

14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que les étapes de déparaffinage et hydrodéaromatisation sont conduites à la même pression

variant de 60 à 200 bars sous hydrogène, à une température variant de 150 à 450°C, de préférence variant de 280 à 380°C pour l'étape de déparaffinage et à une température variant de 80 à 250°C pour l'étape d'hydrodésaromatisation, la température de l'effluent déparaffiné étant ajustée avant l'étape d'hydrodésaromatisation par injection (33) d'au moins un composé liquide ou gazeux de température inférieure d'au moins 50°C à celle de l'effluent déparaffiné.

15. Procédé selon la revendication 14 caractérisé en ce que le composé liquide ou gazeux est choisi parmi l'hydrogène, la coupe légère (Cl) issue de température d'ébullition inférieure à 300°C et la coupe 300°C+ de point d'écoulement inférieur à -25°C récupérée après distillation des effluents déparaffinés, éventuellement désulfurés et désaromatisés.

16. Procédé selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que les étapes de déparaffinage et d'hydrodésaromatisation sont réalisées dans un même réacteur, les lits catalytiques étant séparés par une cavité (30) permettant le mélange de l'effluent déparaffiné avec les composés liquides ou gazeux, hydrogène ou recycle des coupes Cl (24) et 300°C+ de point d'écoulement inférieur à -25°C récupérée (28) après la tour de distillation atmosphérique (DA1).

17. Dispositif de mise en œuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 16 comprenant :

- une unité de séparation (DF) en communication avec un réacteur de déparaffinage (R1) ;

- un réacteur de déparaffinage (R1) comportant au moins deux lits catalytiques pour la section de craquage doux (S1) et pour la section d'hydrogénation des oléfines (S2), ledit réacteur de déparaffinage étant alimenté par une coupe hydrocarbonée de température d'ébullition supérieure à 300°C (ou 300°C+) issue de l'unité de séparation (DF) en deux coupes 150°-300°C (ou 150-300) et 300°C+ par distillation d'une coupe gazole issue de tous procédés de raffinage du pétrole brut ;

- au moins un réacteur d'hydrodésaromatisation (R2) en communication avec d'une part le réacteur de déparaffinage (R1) et d'autre part au moins une tour de distillation atmosphérique (DA1),

- au moins une tour de distillation atmosphérique (DA1).

18. Dispositif selon la revendication 17 caractérisé en ce qu'il comprend une unité de séparation en deux coupes ou plus (DA2) disposée sur la conduite de sortie des effluents déparaffinés issus du réacteur de déparaffinage (R1).

19. Coupe (300°C+) de point d'écoulement inférieur à -25°C, de point initial d'ébullition supérieur à 300°C et de température finale d'ébullition inférieure ou égale à 500°C, d'intervalle de coupe inférieur à 100°C, de teneur en soufre inférieure à 10 ppm et de teneur en aromatiques inférieure à 500 ppm obtenue par le procédé selon l'une des revendications 1 à 16 caractérisée en ce qu'elle contient plus de 30% en poids de composés naphténiques, et moins de 10% en poids de normales paraffines, les composés mononaphténiques représentant plus de 20% du poids des composés naphténiques.

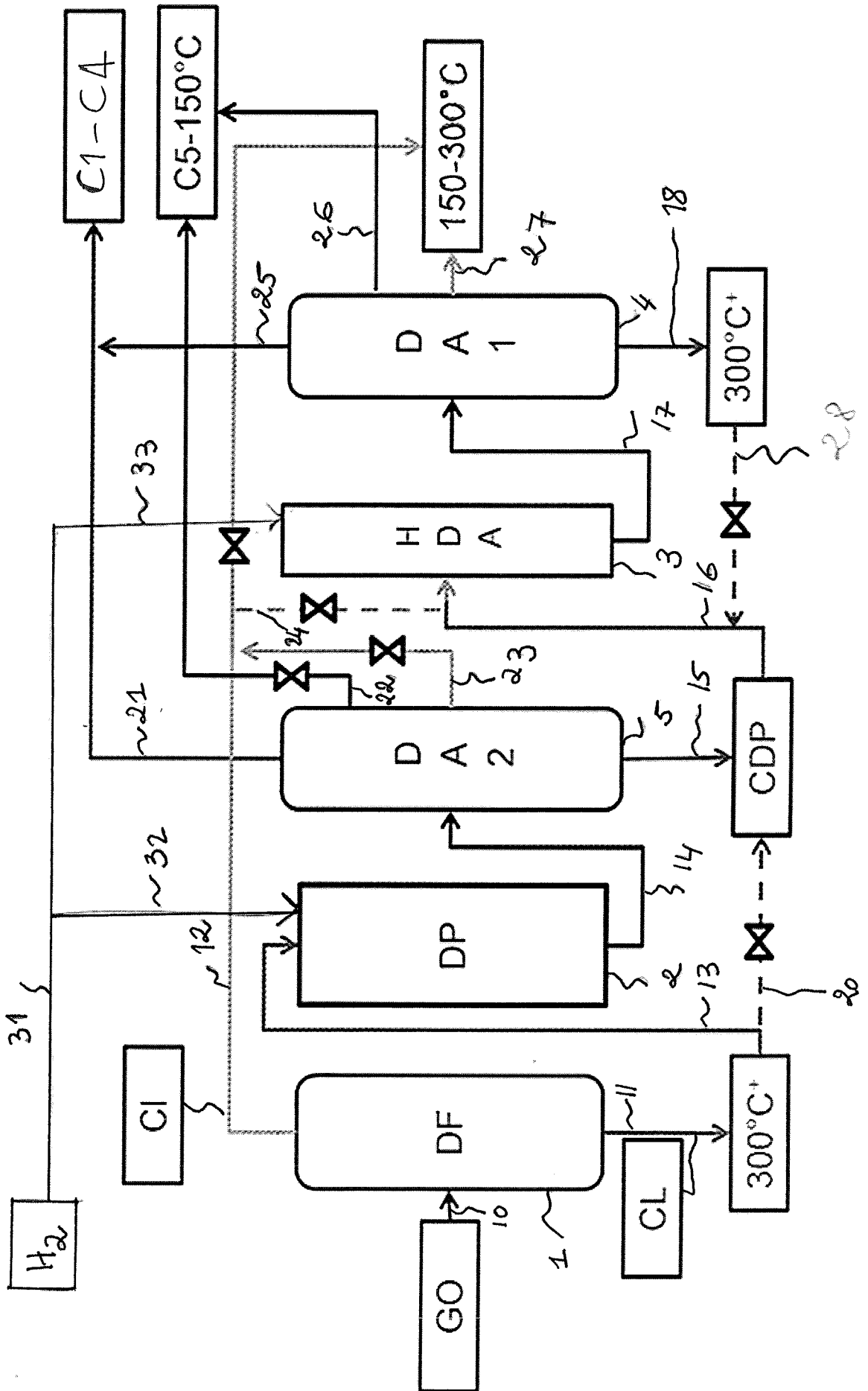
20. Coupe selon la revendication 19, comprenant moins de 5% en poids de normales paraffines.

21. Coupe selon la revendication 19 ou 20 caractérisée en ce que le point d'écoulement est inférieur à -30°C, la viscosité cinématique à 40°C est inférieure ou égale à 15 mm²/g, de préférence variant de 5 à 10 mm²/g et le point d'aniline est inférieur à 120°C.

22. Coupe selon l'une des revendications 19 à 21, caractérisée en ce qu'elle comprend moins de 35% en poids d'hydrocarbures ayant une longueur de chaîne supérieure à 22 atomes de carbone, et plus de 65% en poids d'hydrocarbures ayant une longueur de chaîne inférieure à 22 atomes de carbone.

23. Utilisation de la coupe selon l'une des revendications 19 à 22, comme solvant dans les applications phytosanitaires, encres et mastic ou encore comme fluide pour le travail des métaux.

Figure 1



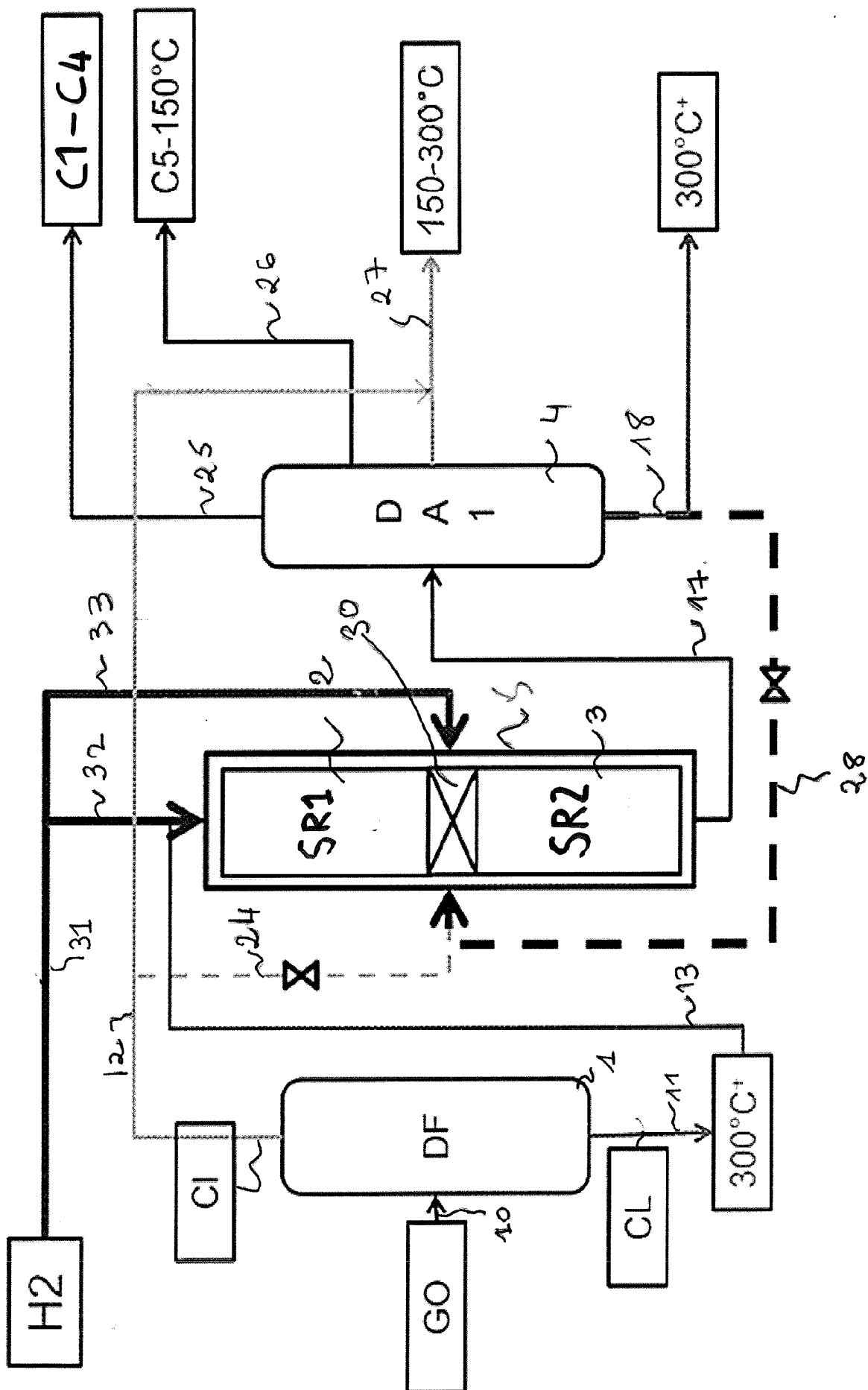


Figure 2

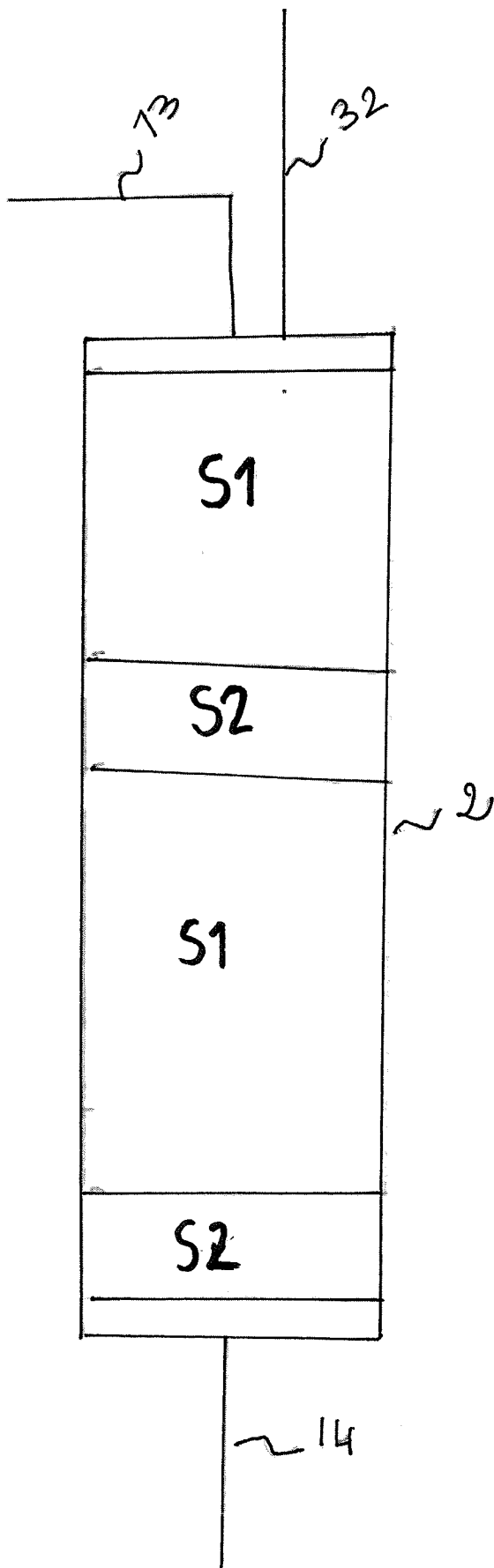


Figure 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/075989

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C10G65/04 C10G73/02 C10G45/02 C10G45/64 C10G45/58 C10M101/02 C09D11/12 C10G45/44 C10G65/08 C10G65/12 C08K5/01																										
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) C09D C10M C10G B01J C08K																										
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 <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>FR 2 943 070 A1 (TOTAL RAFFINAGE MARKETING [FR]) 17 September 2010 (2010-09-17) cited in the application the whole document</td> <td>1,2, 17-23</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>1,2</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>3-10, 12-16</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>US 2003/211949 A1 (GUYOMAR PIERRE-YVES [BE] ET AL) 13 November 2003 (2003-11-13) cited in the application paragraphs [0002] - [0008], [0015], [0025] - [0026], [0037], [0041] - [0045]</td> <td>1,2,17, 18</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>21</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">----- -/-</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	FR 2 943 070 A1 (TOTAL RAFFINAGE MARKETING [FR]) 17 September 2010 (2010-09-17) cited in the application the whole document	1,2, 17-23	Y		1,2	A		3-10, 12-16	X	US 2003/211949 A1 (GUYOMAR PIERRE-YVES [BE] ET AL) 13 November 2003 (2003-11-13) cited in the application paragraphs [0002] - [0008], [0015], [0025] - [0026], [0037], [0041] - [0045]	1,2,17, 18	Y		1-16	A		21		----- -/-	
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																								
X	FR 2 943 070 A1 (TOTAL RAFFINAGE MARKETING [FR]) 17 September 2010 (2010-09-17) cited in the application the whole document	1,2, 17-23																								
Y		1,2																								
A		3-10, 12-16																								
X	US 2003/211949 A1 (GUYOMAR PIERRE-YVES [BE] ET AL) 13 November 2003 (2003-11-13) cited in the application paragraphs [0002] - [0008], [0015], [0025] - [0026], [0037], [0041] - [0045]	1,2,17, 18																								
Y		1-16																								
A		21																								
	----- -/-																									
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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		Date of mailing of the international search report																								
10 March 2014		21/03/2014																								
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 Marchand, Karin																								

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2013/075989

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	WO 2011/061576 A1 (TOTAL RAFFINAGE MARKETING [FR]; AUBRY CHRISTINE [FR]; NOKERMAN JOELLE) 26 May 2011 (2011-05-26) figure 1 page 11 - page 16	17,18 1,8-10, 12 21
X Y A	----- US 6 517 704 B1 (CARROLL MICHAEL B [US] ET AL) 11 February 2003 (2003-02-11) abstract figures 1-2 columns 4-6,8-16	17,18 7,14 1-6, 8-13,15, 16
Y	----- FR 2 593 512 A1 (LABOFINA SA [BE]) 31 July 1987 (1987-07-31) "la présente [...] de ces charges"; page 1, paragraph 1 "La demanderesse [...] dans l'état de la technique"; page 3 - page 4 "on peut aussi traiter [...] à 530°C"; page 6 - page 7 " la température à l'entrée [...] 30 à 60 bar"; page 7 "Le procédé de la présente [...] par le procédé de l'invention"; page 7 - page 8 "Le catalyseur utilisé [...] 220-300 SiO ₂ "; page 4 "Bien que la silicate [...] mélanges de liant et de silicalite"; page 4 - page 5	2-7
X Y	----- US 6 340 430 B1 (WOOD BRIAN MURRAY [US]) 22 January 2002 (2002-01-22) paragraphs [0014] - [0016], [0023] - [0029], [0036], [0046], [0048], [0054], [0057] - [0059], [0061] figure 1	17 3,6,7, 11-16
Y	----- US 4 428 825 A (WARD JOHN W [US] ET AL) 31 January 1984 (1984-01-31) claims 21-23 column 2, lines 19-21,24,49-53,59 column 2, line 61 - column 3, line 2 column 4, lines 26-31 column 5, lines 5-10 -----	4,6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/075989

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2943070	A1	17-09-2010	AR 076111 A1 18-05-2011
		AU 2010222752 A1 29-09-2011	
		CN 102356145 A 15-02-2012	
		CO 6410268 A2 30-03-2012	
		CU 20110171 A7 21-06-2012	
		EC SP11011298 A 31-10-2011	
		EP 2406356 A2 18-01-2012	
		FR 2943070 A1 17-09-2010	
		JP 2012520370 A 06-09-2012	
		KR 20120006484 A 18-01-2012	
		SG 174263 A1 28-10-2011	
		US 2012010109 A1 12-01-2012	
		WO 2010103245 A2 16-09-2010	
US 2003211949	A1	13-11-2003	AU 2003219005 A1 16-09-2003
		BR 0308191 A 21-12-2004	
		CA 2478195 A1 12-09-2003	
		CN 1639303 A 13-07-2005	
		EP 1481038 A2 01-12-2004	
		EP 2439254 A2 11-04-2012	
		US 2003211949 A1 13-11-2003	
		WO 03074634 A2 12-09-2003	
WO 2011061576	A1	26-05-2011	CN 102712856 A 03-10-2012
		EP 2501784 A2 26-09-2012	
		KR 20120117786 A 24-10-2012	
		RU 2012120281 A 27-12-2013	
		TW 201139647 A 16-11-2011	
		US 2013001127 A1 03-01-2013	
		WO 2011061576 A1 26-05-2011	
		WO 2011061716 A2 26-05-2011	
US 6517704	B1	11-02-2003	AU 1165302 A 21-05-2002
		AU 2002211653 B2 11-05-2006	
		CA 2425899 A1 16-05-2002	
		EP 1341877 A1 10-09-2003	
		JP 2004514022 A 13-05-2004	
		KR 20030045186 A 09-06-2003	
		US 6517704 B1 11-02-2003	
		WO 0238705 A1 16-05-2002	
FR 2593512	A1	31-07-1987	BE 905454 A1 18-03-1987
		DE 3641453 A1 30-07-1987	
		FR 2593512 A1 31-07-1987	
		GB 2185753 A 29-07-1987	
		IT 1197935 B 21-12-1988	
		LU 86269 A1 03-09-1987	
		NL 8602553 A 17-08-1987	
		US 4842717 A 27-06-1989	
US 6340430	B1	22-01-2002	NONE
US 4428825	A	31-01-1984	NONE

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2013/075989

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C10G65/04 C10G73/02 C10G45/02 C10G45/64 C10G45/58 C10M101/02 C09D11/12 C10G45/44 C10G65/08 C10G65/12 C08K5/01				
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) C09D C10M C10G B01J C08K				
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 2 943 070 A1 (TOTAL RAFFINAGE MARKETING [FR]) 17 septembre 2010 (2010-09-17) cité dans la demande	1,2, 17-23		
Y	le document en entier	1,2		
A		3-10, 12-16		
X	US 2003/211949 A1 (GUYOMAR PIERRE-YVES [BE] ET AL) 13 novembre 2003 (2003-11-13) cité dans la demande	1,2,17, 18		
Y	alinéas [0002] - [0008], [0015], [0025]	1-16		
A	- [0026], [0037], [0041] - [0045]	21		
	----- -/-			
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> 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 10 mars 2014		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 21/03/2014		
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 Marchand, Karin		

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2011/061576 A1 (TOTAL RAFFINAGE MARKETING [FR]; AUBRY CHRISTINE [FR]; NOKERMAN JOELLE) 26 mai 2011 (2011-05-26)	17,18
Y	figure 1	1,8-10,
A	page 11 - page 16	12
	-----	21
X	US 6 517 704 B1 (CARROLL MICHAEL B [US] ET AL) 11 février 2003 (2003-02-11)	17,18
Y	abrégé	7,14
A	figures 1-2	1-6,
	colonnes 4-6,8-16	8-13,15, 16

Y	FR 2 593 512 A1 (LABOFINA SA [BE]) 31 juillet 1987 (1987-07-31)	2-7
	"la présente [...] de ces charges";	
	page 1, alinéa 1	
	"La demanderesse [...] dans l'état de la technique";	
	page 3 - page 4	
	"on peut aussi traiter [...] à 530°C";	
	page 6 - page 7	
	" la température à l'entrée [...] 30 à 60 bar";	
	page 7	
	"Le procédé de la présente [...] par le procédé de l'invention";	
	page 7 - page 8	
	"Le catalyseur utilisé [...] 220-300 SiO ₂ ";	
	page 4	
	"Bien que la silicate [...] mélanges de liant et de silicalite";	
	page 4 - page 5	

X	US 6 340 430 B1 (WOOD BRIAN MURRAY [US]) 22 janvier 2002 (2002-01-22)	17
Y	alinéas [0014] - [0016], [0023] - [0029], [0036], [0046], [0048], [0054], [0057] - [0059], [0061]	3,6,7, 11-16
	figure 1	

Y	US 4 428 825 A (WARD JOHN W [US] ET AL) 31 janvier 1984 (1984-01-31)	4,6
	revendications 21-23	
	colonne 2, ligne 19-21,24,49-53,59	
	colonne 2, ligne 61 - colonne 3, ligne 2	
	colonne 4, ligne 26-31	
	colonne 5, ligne 5-10	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2013/075989

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2943070	A1	17-09-2010	AR 076111 A1	18-05-2011
			AU 2010222752 A1	29-09-2011
			CN 102356145 A	15-02-2012
			CO 6410268 A2	30-03-2012
			CU 20110171 A7	21-06-2012
			EC SP11011298 A	31-10-2011
			EP 2406356 A2	18-01-2012
			FR 2943070 A1	17-09-2010
			JP 2012520370 A	06-09-2012
			KR 20120006484 A	18-01-2012
			SG 174263 A1	28-10-2011
			US 2012010109 A1	12-01-2012
			WO 2010103245 A2	16-09-2010
US 2003211949	A1	13-11-2003	AU 2003219005 A1	16-09-2003
			BR 0308191 A	21-12-2004
			CA 2478195 A1	12-09-2003
			CN 1639303 A	13-07-2005
			EP 1481038 A2	01-12-2004
			EP 2439254 A2	11-04-2012
			US 2003211949 A1	13-11-2003
			WO 03074634 A2	12-09-2003
WO 2011061576	A1	26-05-2011	CN 102712856 A	03-10-2012
			EP 2501784 A2	26-09-2012
			KR 20120117786 A	24-10-2012
			RU 2012120281 A	27-12-2013
			TW 201139647 A	16-11-2011
			US 2013001127 A1	03-01-2013
			WO 2011061576 A1	26-05-2011
			WO 2011061716 A2	26-05-2011
US 6517704	B1	11-02-2003	AU 1165302 A	21-05-2002
			AU 2002211653 B2	11-05-2006
			CA 2425899 A1	16-05-2002
			EP 1341877 A1	10-09-2003
			JP 2004514022 A	13-05-2004
			KR 20030045186 A	09-06-2003
			US 6517704 B1	11-02-2003
			WO 0238705 A1	16-05-2002
FR 2593512	A1	31-07-1987	BE 905454 A1	18-03-1987
			DE 3641453 A1	30-07-1987
			FR 2593512 A1	31-07-1987
			GB 2185753 A	29-07-1987
			IT 1197935 B	21-12-1988
			LU 86269 A1	03-09-1987
			NL 8602553 A	17-08-1987
			US 4842717 A	27-06-1989
US 6340430	B1	22-01-2002	AUCUN	
US 4428825	A	31-01-1984	AUCUN	