

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 12.12.97.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 18.06.99 Bulletin 99/24.

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

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

71 Demandeur(s) : *ELF ATOCHEM SA Societe anonyme*
— FR.

72 Inventeur(s) : *FRANCES SYLVIE, DRIVON GILLES*
et LEDUC PHILIPPE.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire(s) :

54 PROCEDE DE PRODUCTION DE BROMURE D'HYDROGENE GAZEUX PUR ET DISPOSITIF POUR SA MISE
EN OEUVRE.

57 L'invention concerne un procédé de production de
bromure d'hydrogène gazeux pur par combustion directe du
brome dans l'hydrogène.

Ce procédé consiste à effectuer dans une enceinte (brû-
leur) un mélange intime d'hydrogène et d'un comburant
(air), à initier une flamme en sortie de ladite enceinte, et à
remplacer en partie ou en totalité le comburant par un cou-
rant de brome, préalablement vaporisé, avec un rapport mo-
laire H_2/Br_2 approprié pour entretenir à la sortie de ladite
enceinte et dans une zone dite de combustion une flamme
stable, permettant d'obtenir une combustion complète du
brome dans l'hydrogène. Les gaz de combustions sont re-
froidis.

Ce procédé est mis en oeuvre dans un appareillage
comprenant un brûleur, une chambre de combustion cons-
tituée de graphite imprégné et une zone de refroidissement
constituée par une enveloppe en acier dans laquelle sont
empilés des blocs de graphite imprégné.



**PROCEDE DE PRODUCTION
DE BROMURE D'HYDROGENE GAZEUX ET DISPOSITIF
POUR SA MISE EN OEUVRE.**

5 L'invention concerne un procédé de production de bromure d'hydrogène pur par combustion directe du brome dans l'hydrogène.

L'invention concerne également un dispositif pour la mise en oeuvre du procédé.

Dans le brevet US 2070263, on décrit une méthode pour obtenir
10 des solutions aqueuses d'acide bromhydrique qui consiste dans une première étape, à faire passer de l'hydrogène à travers du brome liquide maintenu à une température comprise entre 37°C et 42°C pour former un mélange de brome et d'hydrogène gazeux qui est brûlé à une température comprise entre 600°C et 850°C. En opérant de cette façon il est difficile
15 d'avoir un mélange intime de brome et d'hydrogène en des quantités stoechiométriques du fait des difficultés à pouvoir maintenir rigoureusement les températures et les équilibres thermodynamiques.

Il a également été observé, dans des dispositifs basés sur la combustion directe du brome dans l'hydrogène selon un rapport molaire
20 H_2/Br_2 supérieur à 1, et pour lesquels on ne mentionne aucune technique de mélange des réactifs, une instabilité de la flamme de combustion qui se manifeste notamment par un fort vacillement de celle-ci en sortie du brûleur allant jusqu'à un décrochage de la flamme ("blow off") dudit brûleur ce qui peut entraîner un risque d'explosion, une qualité du bromure
25 d'hydrogène gazeux produit fluctuante et un risque de retour de flamme.

De plus, de telles flammes s'allongent en formant des cônes présentant à la base des zones par lesquelles les réactifs sont susceptibles de s'échapper sans être brûlés.

Ceci perturbe la combustion du brome dans l'hydrogène et entraîne
30 notamment du brome résiduel dans les gaz de combustion ce qui est de nature à provoquer une diminution importante de la durée de vie des brûleurs, à limiter la gamme de matériaux utilisables et à dégrader la qualité du bromure d'hydrogène gazeux empêchant ainsi son utilisation comme réactif pour des synthèses en aval (réactions secondaires,
35 colorations des produits) ou bien pour la préparation de solutions pures d'acide bromhydrique.

Le brevet FR 2 365 516 propose un procédé permettant d'améliorer la stabilité de la flamme résultant de la combustion du brome

dans l'hydrogène en établissant un courant hélicoïdal de brome dans une enceinte cylindrique puis à injecter l'hydrogène radicalement vers l'extérieur dans le courant hélicoïdal de brome et à alimenter en continu avec le courant hélicoïdal de brome et d'hydrogène, une flamme à proximité de l'enceinte.

Ce procédé, en utilisant un excès molaire d'hydrogène de 2,6 %, conduit à un HBr gazeux contenant 300 ppm de brome en volume, ce qui provoque encore des colorations des produits de synthèse en aval ainsi que les inconvénients mentionnés précédemment.

10 En outre, la complexité du brûleur entraîne un manque de flexibilité. Ainsi, notamment, dans l'éventualité où l'on désire accroître la capacité dudit dispositif, on dispose plusieurs brûleurs côte à côte dans une même enceinte. Dans un tel montage, on ne peut éviter que les flammes des différents brûleurs montés en parallèle s'interfèrent et de plus cette
15 disposition est rédhibitoire pour obtenir une bonne répartition des réactifs. Cette configuration entraîne inévitablement un abaissement du taux de transformation du brome, complique la maîtrise du refroidissement de l'HBr formé et augmente les risques d'explosion.

Dans la demande de brevet DE 2738744, on décrit un dispositif
20 pour réaliser la combustion du brome dans l'hydrogène qui comprend une chambre de combustion, caractérisée par sa forme en tube et une coupe transversale qui s'agrandit graduellement à partir de l'orifice du conduit de ladite chambre de combustion. Ce dispositif présente l'inconvénient d'être peu flexible à faible allure, d'être sensible au retour de flamme et de fournir
25 une qualité médiocre d'HBr gazeux (2000 ppm en poids de brome).

On a maintenant trouvé un procédé de préparation de bromure d'hydrogène pur gazeux par combustion directe du brome dans l'hydrogène selon la réaction $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$, caractérisé en ce qu'il consiste à effectuer successivement les étapes ci-après :

- 30
- réaliser dans une enceinte un mélange intime d'hydrogène et d'un comburant,
 - initier une flamme en sortie de ladite enceinte,
 - remplacer en partie ou en totalité le comburant par un courant de brome, préalablement vaporisé, avec un rapport molaire H_2/Br_2
35 approprié pour entretenir à la sortie de ladite enceinte et dans une zone dite de combustion une flamme stable permettant d'obtenir une combustion complète du brome dans l'hydrogène,

➤ refroidir les gaz de combustion dans une zone de refroidissement, puis,

➤ récupérer un courant gazeux de bromure d'hydrogène sous une pression au moins égale à 1 bar absolu et de préférence sous une
5 pression comprise entre 1,3 bars absolus et 10 bars absolus et à une température au plus égale à 125°C et, de préférence, comprise entre 40°C et 125°C.

Selon la présente invention, on peut utiliser comme comburant tout mélange constitué par un gaz inerte vis à vis des réactifs de la réaction de
10 formation de HBr et par une quantité d'oxygène suffisante pour pouvoir conduire à un mélange combustible avec l'hydrogène. Comme gaz inerte, on pourra utiliser l'azote. De préférence, le comburant est de l'air.

Selon la présente invention, le comburant peut être remplacé en totalité ou en partie. Dans l'éventualité où une certaine quantité de
15 comburant est maintenue, cette quantité peut varier dans une large mesure laquelle est fonction notamment des impuretés organiques présentes dans le courant de brome gazeux d'alimentation, des caractéristiques dimensionnelles de l'appareillage et de l'utilisation aval de l'HBr produit.

L'hydrogène et le comburant sont introduits gazeux dans
20 l'enceinte. Lorsque la flamme est initiée, le comburant est remplacé par du brome gazeux introduit à une température supérieure à sa température d'ébullition et, de préférence, comprise entre 100°C et 160°C.

L'hydrogène sera avantageusement préchauffé à une température au plus égale à 150°C et, de préférence, comprise entre 60°C et 100°C.

25 La pression dans l'enceinte est au moins égale à 1 bar absolu, de préférence supérieure à 1,3 bars absolus et, plus encore comprise entre 1,8 bars absolus et 10 bars absolus.

On ne sortirait pas du cadre de l'invention si la pression était légèrement inférieure à la pression atmosphérique.

30 Le rapport molaire H_2/Br_2 est supérieur à 1. De préférence, le rapport molaire H_2/Br_2 est supérieur à 1 et inférieur à 1,5. La demanderesse a constaté que dans les conditions réactionnelles de la présente invention, le brome est consommé instantanément d'une façon quasi complète.

35 La réaction du brome et de l'hydrogène s'accompagne d'un dégagement de chaleur (12,3 Kcalories par mole de HBr gazeux formé) qui élève à plus de 1 600° C la température de la flamme de combustion dans des conditions adiabatiques.

Selon la présente invention, le refroidissement du bromure d'hydrogène formé commence dès sa formation dans la zone de combustion en fonction de l'excès de l'hydrogène et du refroidissement de la chambre de combustion, puis ensuite se poursuit dans une zone de refroidissement constituée d'une façon telle que la température baisse graduellement dans ces zones et avoisine 60°C, en sortie de la zone de refroidissement et, de préférence, est comprise entre 40° C et 125° C. Cette température de sortie peut être adaptée en fonction des contraintes des dispositifs en aval. La pression régnante dans ladite zone de refroidissement est, de préférence, comprise entre 1,3 bars absolus et 10 bars absolus.

Ce procédé peut être mis en oeuvre au moyen d'un dispositif tel que représenté schématiquement sur la figure 1.

Ce dispositif, comprend successivement :

- 15 - un brûleur (1) comprenant des moyens (2) pour introduire, le brome et/ou le comburant, des moyens (3) pour introduire l'hydrogène et des moyens pour mettre en contact lesdits réactifs,
- une chambre de combustion (4),
- des moyens (5) pour initier une flamme,
- 20 - des moyens (6) pour refroidir les gaz de combustion (HBr),
- des moyens d'évacuation (7 et 8) des gaz de combustion (HBr), et
- des organes de sécurité (9) et (10).

Selon la présente invention, le brûleur (1) est constitué d'une enceinte (E) verticale à l'intérieur de laquelle est placé un tube cylindrique vertical, tel que représenté sur la figure 2, constitué de :

- une partie supérieure cylindrique (A) ouverte de longueur L1 et de diamètre D1,
- une partie inférieure cylindrique (B) de longueur L2 et de diamètre D2, avec $D2 > D1$, laquelle partie inférieure (B) est terminée par une calotte sphérique (C). La partie (B) est munie d'orifices de préférence inclinés (F).

Les parties (A) et (B) sont réunies par un segment sphérique (S).

L'enceinte (E) est constituée de 4 zones successives :

- 35 - une zone cylindrique (F) de hauteur H1 et de diamètre D3,
- une zone tronconique convergente (G) de hauteur H2 et de diamètres respectivement D3 et D4 avec $D3 > D4$,
- une zone cylindrique (H) de hauteur H3 et de diamètre D4,

- une zone tronconique divergente (I), de hauteur H4 et de diamètres respectivement D4 et D5 avec $D4 < D5$, $H2 < H4$ et D5 étant avantageusement supérieur à D3.

Les valeurs L1, L2, D1, D2, D3, D4, D5, H1, H2, H3, H4 et le nombre d'orifices (F) déterminent la flexibilité du dispositif. L'homme de l'art adaptera ces valeurs à la capacité requise et aux contraintes d'exploitation de l'installation.

Selon la présente invention, le brome et/ou le comburant sont introduits par (2) directement dans le tube vertical à la partie supérieure de la partie cylindrique (A) et l'hydrogène est introduit par (3), de préférence d'une façon perpendiculaire au tube vertical et à l'intérieur du volume constitué par l'enceinte (E) et ledit tube vertical.

L'enceinte, ainsi que le tube vertical peuvent être constitués en matériaux réfractaires et inertes vis-à-vis des réactifs tels que silice ou quartz, ou bien encore en un métal ayant une résistance adaptée à la qualité des réactifs tel que le nickel.

Selon la présente invention, la base du brûleur émerge dans la chambre de combustion (4) qui est avantageusement refroidie.

Cette chambre de combustion est munie de moyens (5) pour initier la flamme. La flamme peut être initiée par un organe d'allumage apportant l'énergie nécessaire au démarrage. Ce peut être un petit brûleur auxiliaire par l'intermédiaire d'un hublot (non représenté sur la figure 1).

Cette chambre de combustion peut être constituée de graphite imprégné avec des résines phénoliques, des polymères fluorés ou du carbone avec une double enveloppe externe en acier dans laquelle peut circuler un fluide caloporteur.

Selon la présente invention, le graphite imprégné doit posséder des caractéristiques de résistance thermique, mécanique et chimique adaptées au procédé.

Cette chambre de combustion peut également comprendre un chemisage intérieur sur tout ou partie de la hauteur de ladite chambre. Ce chemisage peut être en quartz, en céramique ou tout autre matériau qui permet la réflexion des émissions rayonnantes de la flamme et qui favorise le confinement de la chaleur au sein de la chambre de combustion.

La zone de refroidissement (6) selon la présente invention est constituée par une enveloppe en acier dans laquelle se trouvent empilés des blocs en graphite imprégné.

Selon la présente invention, ces blocs, sont constitués de canaux axiaux dans lesquels les gaz de combustion circulent, et de canaux radiaux dans lesquels circule de l'eau ou une saumure froide ou un fluide caloporteur.

- 5 Selon la présente invention, le nombre de blocs à utiliser peut varier dans une large mesure. Il est calculé de façon à ce que la température des gaz de combustion arrivant dans le pot inférieur (8) soit au plus égale à 125°C et, de préférence comprise entre 40° C et 60° C.

 Selon la présente invention, les moyens d'évacuation (8) des gaz
10 de combustion (HBr) sont constitués par un pot inférieur, notamment en PVDF fretté avec une enveloppe externe en acier.

 Ce pot est équipé d'une sortie latérale (7) pour le gaz produit et d'organes de sécurité tel qu'un disque de rupture (9) qui est en liaison avec un pare-éclats (10).

- 15 Selon la présente invention, la chambre de combustion est avantageusement équipée d'un ou plusieurs hublots situés le plus proche de la flamme.

 Ces hublots peuvent notamment permettre le contrôle visuel ou instrumenté de la flamme et l'introduction des moyens d'allumage.

- 20 Ce procédé conforme à l'invention peut également être mis en oeuvre au moyen d'un dispositif particulier tel que représenté schématiquement sur les figures 3A et 3B.

 Dans ce dispositif, un étage de finition (11) pouvant être muni d'un circuit de contournement (12) (figure 3B) a été intercalé au sein de la zone
25 de refroidissement (6).

 Cet étage de finition est constitué par une enveloppe en acier vitrifié dans laquelle se trouve une charge catalytique tel que du charbon actif.

- Selon cette variante, la température des gaz entrant dans cet étage
30 de finition peut varier dans une large mesure. Elle est au plus égale à 300°C et, de préférence, comprise entre 200°C et 300°C.

 Ce procédé conforme à l'invention présente une grande flexibilité, tout en assurant une grande sûreté de fonctionnement et une bonne opérabilité.

- 35 Pour un dimensionnement donné de la chambre de combustion et de la zone de refroidissement on peut faire varier dans une grande mesure les débits d'entrée des réactifs. Ceci est permis par le fait que l'on peut changer aisément le brûleur.

Ce procédé présente aussi l'avantage de conduire à un bromure d'hydrogène très pur, ayant une teneur pondérale en brome au plus égale à 100 ppm, à une pression suffisante, ce qui permet de l'utiliser soit comme réactif en synthèse organique, soit pour préparer des solutions HBr pur
5 sans l'utilisation de moyens coûteux de recompression et de purification.

En outre, ce procédé permet d'obtenir des événements gazeux sans brome.

L'exemple qui suit illustre l'invention.

On utilise un générateur tel que représenté sur la figure 1,
10 comprenant :

- un brûleur, tel que schématisé sur la figure 2 constitué par une enceinte verticale en quartz (E) à l'intérieur de laquelle se trouve un tube vertical,
- une chambre de combustion de diamètre égal à 250 mm
15 constituée par du graphite imprégné carbone et de hauteur égale à 1200 mm.

Cette chambre est refroidie par de l'eau de température d'entrée égale à 28°C,

- une zone de refroidissement munie de 5 blocs en graphite
20 imprégné GRAPHYLOR® type HB commercialisé par la Société Carbone Lorraine refroidie par une circulation d'eau,
- un pot (8) en PVDF fretté,
- une évacuation (7)
- un disque de rupture (9) et un pare-éclats (10)

25 Le générateur est équipé de deux hublots, disposés sur les parois de la chambre de combustion au niveau de la partie basse du brûleur.

Le dimensionnement des équipements précédemment mentionnés ont été déterminés pour produire par jour une quantité de bromure d'hydrogène pur allant de 1,4 à 9,6 tonnes.

30 En régime établi, on alimente le brûleur avec les réactifs ci-après :

- Hydrogène :
 - débit : 5 kg/h
 - pression : 3 bars absolus
 - température : 80° C

35 La flamme est initiée au moyen du dispositif (5) constitué par un brûleur pilote H₂/air projetant une flamme par l'un des 2 hublots.

La flamme initiée, on substitue le courant d'air par un courant de brome gazeux :

- débit : 395 kg/h
- pression : 3 bars
- température : 140° C
- teneur en eau : < 0,01 %
- 5 - teneur en chlore : < 0,05 %

On peut observer par le hublot l'aspect de la flamme. Une cellule adaptée sur l'un des hublots permet de nous indiquer avec précision les proportions des réactifs de combustion (couleur de la flamme) et par suite nous permet d'ajuster les débits.

- 10 Le générateur fonctionne en continu produisant 400 kg/h d'HBr gazeux dont au moins 399,9 kg HBr pur sortant en (7) à 40°C et sous une pression de 1,8 bars absolus. Le bromure d'hydrogène obtenu est non coloré et contient en moyenne moins de 100 mg de brome par kg de HBr.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation de bromure d'hydrogène par combustion directe du brome dans l'hydrogène selon la réaction $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$, caractérisé en ce qu'il consiste à effectuer successivement les étapes ci-après :

- réaliser dans une enceinte un mélange intime d'hydrogène et d'un comburant,
- initier une flamme en sortie de ladite enceinte,
- 10 - remplacer en partie ou en totalité le comburant par un courant de brome, préalablement vaporisé, avec un rapport molaire H_2/Br_2 approprié pour entretenir à la sortie de ladite enceinte et dans une zone dite de combustion une flamme stable, permettant d'obtenir une combustion complète du brome dans l'hydrogène,
- 15 - refroidir les gaz de combustion dans une zone de refroidissement, puis,
- récupérer un courant gazeux de bromure d'hydrogène sous une pression au moins égale à un bar absolu et à une température au plus égale à 125°C et, de préférence comprise entre 40°C et 125°C.

20 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le comburant est remplacé en totalité par un courant de brome.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le comburant est remplacé en partie par un courant de brome.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le
25 comburant est de l'air.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la pression dans l'enceinte est au moins égale à 1 bar absolu, de préférence supérieure à 1,3 bars absolus et, plus encore, comprise entre 1,8 bars absolus et 10 bars absolus.

30 6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport molaire H_2/Br_2 est supérieur à 1 et inférieur à 1,5.

7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la pression régnante dans la zone de refroidissement est au moins égale à 1,3 bars absolus et, de préférence comprise entre 1,3 bars absolus et 10
35 bars absolus.

8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on récupère un courant gazeux de bromure d'hydrogène sous une pression

comprise entre 1,3 bars absolus et 10 bars absolus et à une température comprise entre 40°C et 60°C.

9. Dispositif permettant la mise en oeuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 8, ledit dispositif étant caractérisé en ce qu'il comprend successivement :

- un brûleur (1) comprenant des moyens (2) pour introduire le brome et/ou le comburant, des moyens (3) pour introduire l'hydrogène et des moyens pour mettre en contact lesdits réactifs,

- une chambre de combustion (4),

- des moyens (5) pour initier une flamme,

- des moyens (6) pour refroidir les gaz de combustion,

- des moyens d'évacuation (7 et 8) des gaz de combustion,

et,

- des organes de sécurité (9) et (10),

10. Dispositif selon la revendication 9, caractérisé en ce que le brûleur est constitué d'une enceinte verticale (E) à l'intérieur de laquelle est placé un tube cylindrique vertical constitué d'une partie supérieure cylindrique (A) ouverte de diamètre D1 reliée à une partie inférieure cylindrique (B) de diamètre D2, avec $D2 > D1$, par un segment sphérique (S), laquelle partie inférieure (B) comprend des orifices inclinés (F) et est terminée par une calotte sphérique (C).

11. Dispositif selon la revendication 10, caractérisée en ce que l'enceinte verticale (E) est constituée de 4 zones successives :

- une zone cylindrique (F) de hauteur H1 et de diamètre D3,

- une zone tronconique divergente (G) de hauteur H2 et de diamètres respectivement D3 et D4 avec $D3 > D4$,

- une zone cylindrique (H) de hauteur H3 et de diamètre D4, et

- une zone tronconique divergente (I), de hauteur H4 et de diamètre respectivement D4 et D5 avec $D4 < D5$, $H2 < H4$ et $D5 > D3$.

12. Dispositif selon la revendication 9 ou 10, caractérisé en ce que la base du brûleur émerge dans la chambre de combustion (4).

13. Dispositif selon la revendication 9, caractérisé en ce que la chambre de combustion (4) est constitué de graphite imprégné avec du carbone.

14. Dispositif selon la revendication 9 caractérisé en ce que la chambre de combustion comprend sur tout ou partie de la hauteur, un chemisage intérieur

15. Dispositif selon la revendication 9 caractérisé en ce que la zone de refroidissement est constitué par une enveloppe en acier dans laquelle se trouve empilés des blocs en graphite imprégné, lesdits blocs sont constitués de canaux axiaux dans lesquels les gaz de combustion 5 circulent et de canaux radiaux dans lesquels circule de l'eau.

16. Dispositif selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'un étage de finition, constitué par une double-enveloppe en acier dans laquelle se trouve une charge catalytique, est intercalé au sein de la zone de refroidissement (6).

10 17. Dispositif selon la revendication 16, caractérisé en ce que la charge catalytique est du charbon actif.

18. Dispositif selon la revendication 16, caractérisé en ce que la température des gaz entrant dans l'étage de finition est, au plus égale, à 300°C.

15 19. Bromure d'hydrogène obtenu selon l'une des revendications 1 à 9, ayant une teneur pondérale en brome au plus égale à 100 ppm.

1/3

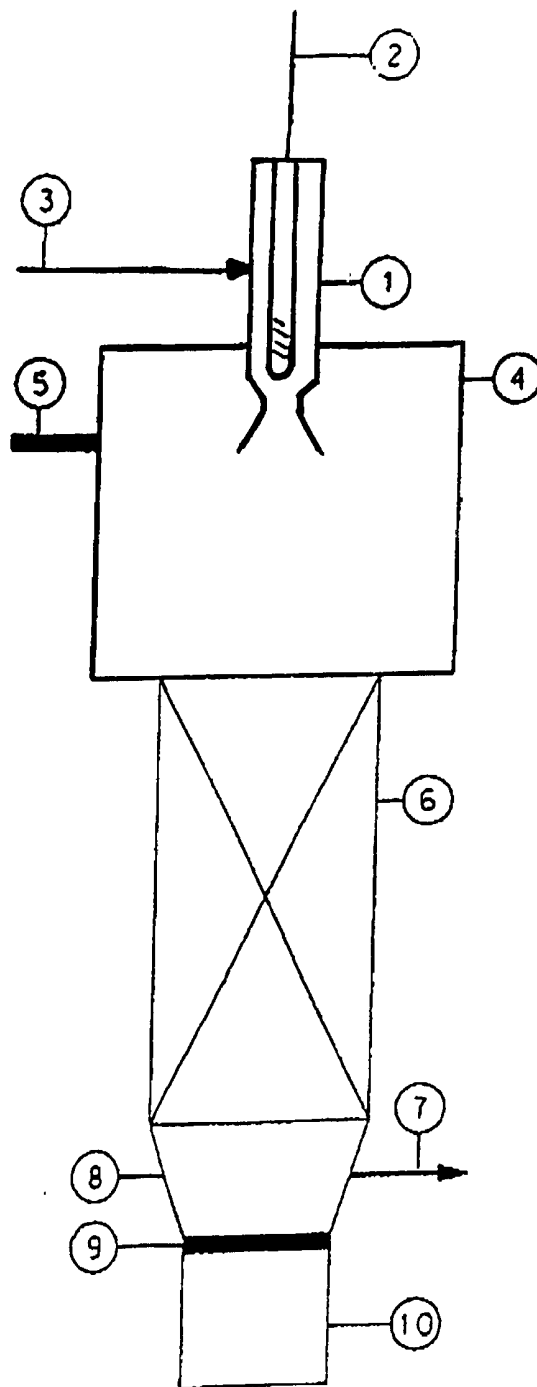


FIGURE 1

2/3

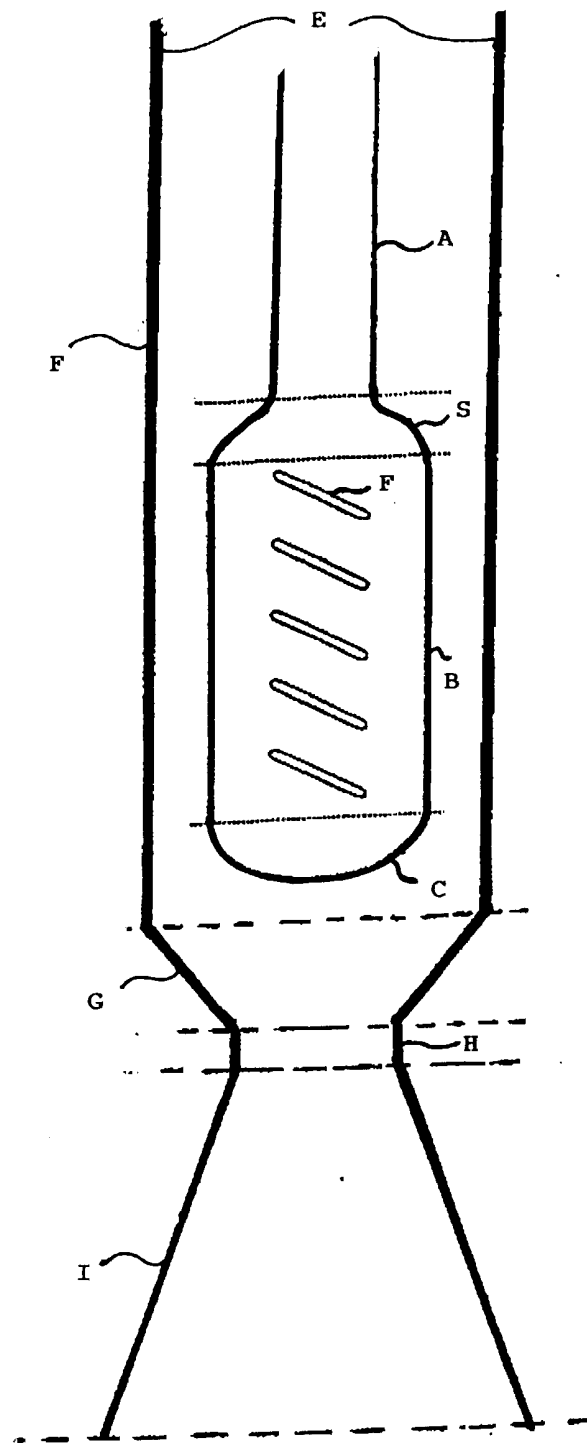


FIGURE 2

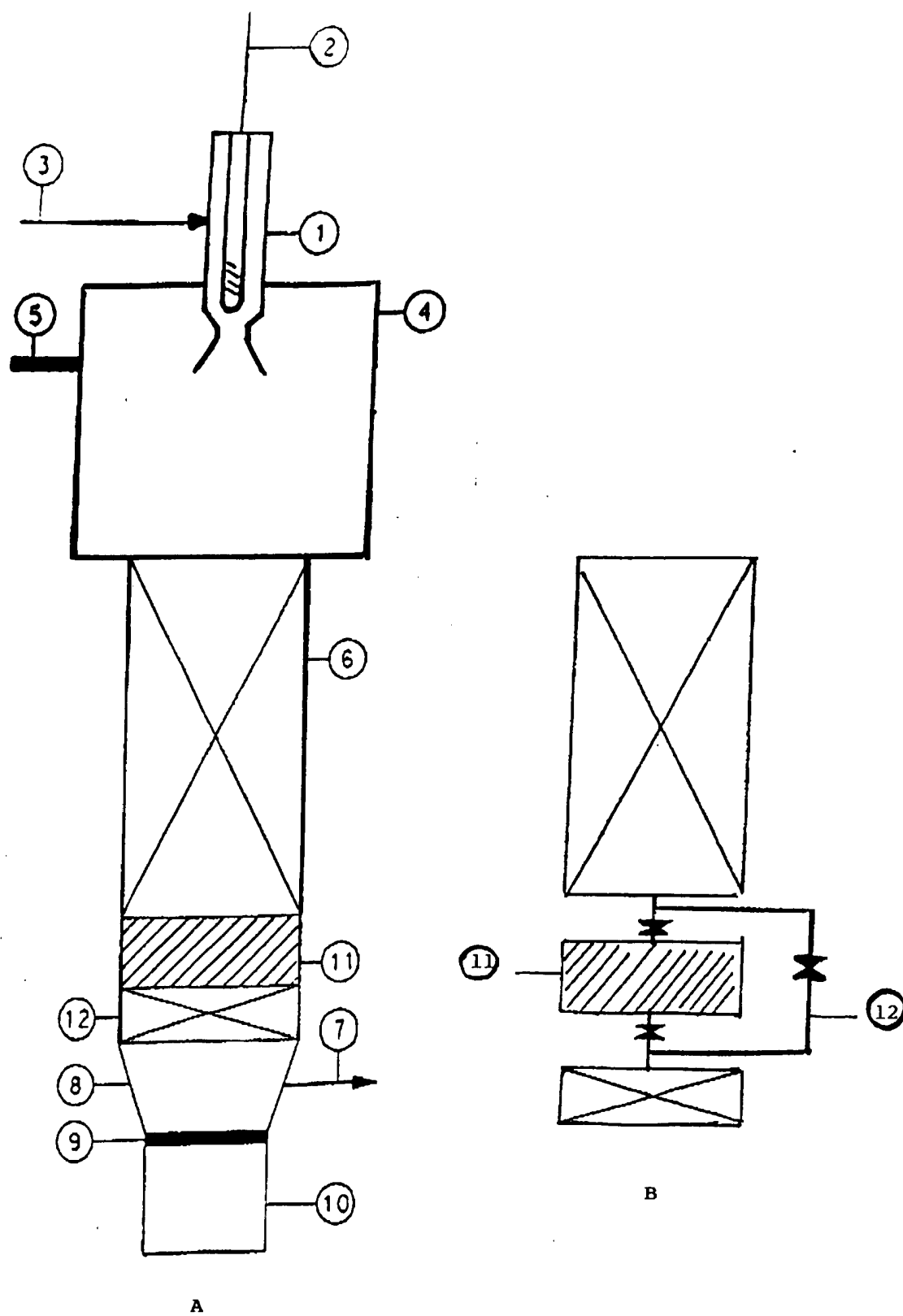


FIGURE 3

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 552147
FR 9715765

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
E	FR 2 750 412 A (LORRAINE CARBONE) 2 janvier 1998 * le document en entier * ---	1-19
X	WO 96 08442 A (TEISAN KK ;NAGAMURA TAKASHI (JP); TOMITA SHINJI (JP)) 21 mars 1996 * page 13, ligne 8 - page 18, ligne 2 * ---	19
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 248 (C-1198), 12 mai 1994 & JP 06 032601 A (ASAHI DENKA KOGYO KK), 8 février 1994 * abrégé * ---	19
D,X	DE 27 38 744 A (DYNAMIT NOBEL AG) 8 mars 1979 * le document en entier * ---	1-3,9
X	DE 428 225 C (J. D. RIEDEL AG) 11 janvier 1923 * le document en entier * ---	1,5,9
D,A	US 2 070 263 A (G. F. DRESSEL ET AL.) 9 février 1937 * le document en entier * ---	1-4,6,9
D,A	FR 2 365 516 A (ETHYL CORP) 21 avril 1978 * le document en entier * ---	1-4,6,9
A	EP 0 309 838 A (RUHRGAS AG) 5 avril 1989 * revendication 1; figures * -----	9,10
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C01B B01J F23D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
13 août 1998		Van der Poel, W
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- & : membre de la même famille, document correspondant		