



NUMERO DE PUBLICATION : 1002971A3

NUMERO DE DEPOT : 9000652

Classif. Internat.: B01J

Date de délivrance : 08 Octobre 1991

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d' invention, notamment l' article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d' invention, notamment l' article 28;

Vu le procès verbal dressé le 22 Juin 1990 à 15h00
à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : CATALYSTS AND CHEMICALS EUROPE
Place du Champ de Mars 2, 1050 BRUXELLES(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : VOSSWINKEL Philippe, BUREAU GEVERS S.A., Rue de
Livourne 7 - B-1050 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes
annuelles, pour : CATALYSEURS EN GRAINS AU COMPORTEMENT MECANIQUE AMELIORE ET PROCEDES
DE PREPARATION DE CES CATALYSEURS.

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité
de l' invention, sans garantie du mérite de l' invention ou de l' exactitude de
la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

Bruxelles, le 08 Octobre 1991
PAR DELEGATION SPECIALE :

MUYERS L.
Directeur

**"Catalyseurs en grains au comportement mécanique amélioré
et procédés de préparation de ces catalyseurs".**

5 La présente invention est relative à des catalyseurs en grains du type massique ou du type avec support imprégné ayant un comportement mécanique amélioré, c'est-à-dire présentant d'excellentes propriétés de résistance mécanique, ainsi qu'à des procédés de préparation de ces catalyseurs.

10 En ce qui concerne les catalyseurs massiques, la plupart des constituants essentiels du catalyseur sont généralement mélangés avant l'opération de mise en forme, c'est-à-dire avant l'opération de moulage par extrusion dans le cas de la préparation de catalyseurs extrudés ou avant l'opération de compression ou
15 tabletage pour la préparation de catalyseurs formés par compression. Pour ce qui est des catalyseurs du type imprégné, ceux-ci sont obtenus en traitant thermiquement un support inerte, qui est ensuite trempé dans une solution contenant le ou les éléments catalytiquement actifs.

20 Les catalyseurs massiques extrudés se présentent généralement sous la forme de cylindres, d'anneaux, d'anneaux cylindriques, éventuellement pourvus de cannelures dans les plans axiaux, ou encore de bâtonnets tandis que les catalyseurs massiques du type obtenu par compression se présentent généralement sous la forme de tablettes ou pastilles. Pour ce qui est des catalyseurs sur support, on peut utiliser n'importe quelle forme de support appropriée, telle que sphère, granule, anneau, cylindre creux ou plein, etc.

25 Les caractéristiques et les utilisations de ces catalyseurs sont bien connues et largement décrites dans la littérature, notamment dans "Applied Industrial Catalysis" de B.E. LEACH, volume 3, Academic Press, 1983 ou encore "Catalyst Handbook", 2ème édition, de M.V. TWIGG, Wolfe Publishing Ltd, 1989.

30 Ces catalyseurs sont utilisés dans les différentes étapes des grands procédés de l'industrie chimique, par exemple

comme catalyseurs de conversion à basses et hautes températures pour la production d'hydrogène à partir de monoxyde de carbone et de vapeur d'eau, étape importante notamment dans la synthèse de l'ammoniac. Ils interviennent également, entre autres, dans la
5 transformation de SO_2 en SO_3 pour la fabrication de l'acide sulfurique ou encore dans la déshydrogénation de l'éthylbenzène en styrène, intermédiaire de la synthèse du polystyrène. La formulation de tels catalyseurs, ainsi que leur mode de préparation sont décrits dans la littérature, par exemple dans "Catalyst Manufacture" de A.B.
10 STILVES (Marcel Dekker, 1983).

L'utilisation des catalyseurs en grains, qu'il s'agisse de cylindres, de pastilles, d'anneaux ou de toute autre forme, exige non seulement de bonnes performances en terme d'activité et de sélectivité mais également un comportement satisfaisant d'un point
15 de vue mécanique.

En effet, le catalyseur en fonctionnement dans un réacteur est soumis non seulement à la contrainte verticale du poids de la colonne du lit catalytique qu'il supporte mais également à des contraintes latérales par contraction du réacteur lors de son
20 arrêt ou au cours d'un choc thermique trop brutal. Une dépressurisation accidentelle du réacteur peut également constituer une source additionnelle de contraintes pour le catalyseur, qui doit être en mesure de résister à de tels accidents. Toute fracture du grain de catalyseur se traduit par la formation de poussières, qui provoquent une nette
25 augmentation de la résistance hydraulique. Le bon comportement d'un catalyseur vis-à-vis de telles contraintes peut être évalué par la mesure à l'écrasement grain par grain, au moyen d'une presse équipée d'un piston mobile. Pour des cylindres ou des anneaux extrudés, ainsi que pour des pastilles cylindriques, la charge est appliquée
30 le long d'une génératrice et la mesure est qualifiée de résistance à la pression latérale (RPL). Les grains de catalyseur ont également tendance à s'éroder progressivement par frottement les uns contre les autres, soit pendant le transport du catalyseur et les diverses opérations de manutention qu'il subit jusqu'à son installation dans le réacteur,
35 soit au cours de son utilisation en raison du mouvement relatif des

grains les uns par rapport aux autres. Ce mouvement résulte des fluctuations hydrauliques locales et est observé dans tous les réacteurs, y compris ceux dits "à lit fixe". La formation excessive de poussières aboutit rapidement au colmatage du réacteur, ce qui nécessite soit
5 le remplacement de la charge de catalyseur, soit son tamisage. La résistance à l'abrasion et à l'attrition est généralement déterminée par le test du tube tournant, méthode dite de Spence et bien connue dans la technique (voir Catalyse de contact; J.F. Le Page, édition Technip 1978).

10 Lorsque le catalyseur se présente sous la forme de tablettes ou pastilles cylindriques, la résistance à l'écrasement peut être améliorée, en principe, par l'utilisation de pression plus élevée lors de la compression ou du tablettage. Toutefois, ce procédé conduit normalement à une diminution du volume poreux, ainsi qu'à
15 une modification de la distribution de la taille des pores, ce qui se traduit généralement par une perte, parfois considérable, de l'activité et de la sélectivité du catalyseur. D'autre part, ce procédé n'est pas applicable à la fabrication des catalyseurs moulés par extrusion.

20 Une autre solution réside dans l'addition d'un liant minéral destiné à améliorer les caractéristiques mécaniques du catalyseur mis en forme. Ainsi, à titre d'exemple, on citera le brevet européen n° 0 126 425 qui concerne l'addition d'oxyde de magnésium pour les catalyseurs de conversion à haute température à base d'oxydes
25 de fer et de chrome. L'addition de ce type de liant ne se fait toutefois que pour certains catalyseurs très spécifiques et a donc une application limitée.

L'un des buts essentiels de la présente invention consiste, par conséquent, à remédier aux inconvénients précités, et à présenter des catalyseurs en grains, aussi bien du type massique
30 qu'avec support imprégné, dont le comportement mécanique est sensiblement amélioré comparativement aux catalyseurs classiques. On entend par le "comportement mécanique" les propriétés générales de résistance mécanique, c'est-à-dire par exemple les résistances
35 à l'écrasement, à l'abrasion et à l'attrition des catalyseurs.

A cet effet, suivant l'invention, lorsqu'il s'agit d'un catalyseur massique, il comprend une matière fibreuse, dont le pourcentage en poids est de l'ordre de 0,5 à 20 %, de préférence de 2 à 10 % par rapport au poids du catalyseur, tandis que lorsqu'il s'agit d'un catalyseur du type avec support imprégné, le pourcentage en poids de matière fibreuse est de l'ordre de 0,5 à 90 %, et de préférence de 2 à 50 % par rapport au poids du support.

Suivant une forme de réalisation avantageuse de l'invention, la matière fibreuse se compose de fibres d'origine minérale, de fibres d'origine organique ou d'un mélange de ces fibres d'origine minérale et organique, ces fibres ayant une longueur de l'ordre de 0,1 à 50 mm, de préférence de l'ordre de 1 à 10 mm et un diamètre de l'ordre de 0,1 à 500 micromètres, de préférence de 0,1 à 100 micromètres.

Suivant une forme de réalisation particulièrement avantageuse, les fibres minérales comprennent de la silice, de l'alumine, de la silico-alumine, de l'oxyde de titane, du carbure de silicium ou tout élément métallique compatible avec l'activité du catalyseur, tel que du cuivre ou du fer. A cet égard, on citera en particulier comme fibres minérales les fibres de verre (silice) et comme fibres organiques les fibres de carbone.

La présente invention concerne également des procédés de préparation des catalyseurs en grains suivant l'invention.

D'autres détails et particularités de l'invention ressortiront de la description donnée ci-après, à titre d'exemple non limitatif, de catalyseurs de type massique ou de type imprégné, ainsi que de procédés de préparation de ces catalyseurs.

Ainsi qu'on l'a déjà précisé précédemment, le but de l'invention consiste à renforcer les caractéristiques mécaniques générales des catalyseurs en grains classiques, aussi bien du type massique que du type imprégné, c'est-à-dire les catalyseurs formés par moulage par extrusion et par compression ou tablettage, tels que, par exemple, des cylindres, des anneaux, des anneaux cylindriques comportant éventuellement des cannelures dans les plans axiaux (moulage par extrusion) et des tablettes ou pastilles (compression

ou tablettage), ainsi que les catalyseurs obtenus par imprégnation d'un support inerte, par exemple sous la forme de sphères, granules, anneaux, cylindres. Pour cela, on incorpore dans la masse du catalyseur (catalyseur massique), des fibres, dont le pourcentage en poids est de l'ordre de 0,5 à 20 %, et de préférence de 2 à 10 % par rapport au poids du catalyseur. Pour les catalyseurs avec support imprégné, les fibres sont ajoutées avant la mise en forme du support, et elles constituent environ 0,5 à 90 %, et de préférence environ 2 à 50 % du poids du support. Ces fibres, d'une longueur comprise entre 0,1 et 50 mm, et de préférence de l'ordre de 1 à 10 mm et d'un diamètre compris entre 0,1 et 500 micromètres, et de préférence de l'ordre de 0,1 à 100 micromètres, peuvent être d'origine minérale comme, par exemple, de la silice, de l'alumine, de la silico-alumine, de l'oxyde de titane, du carbure de silicium, ou d'origine organique, par exemple du carbone. Si l'on utilise des fibres métalliques comme fibres minérales, tout élément métallique compatible avec l'activité du catalyseur ou ne modifiant pas de façon défavorable la réaction catalytique peut être utilisé à cet égard. Comme on le verra dans les exemples ci-après, des résultats particulièrement intéressants ont été obtenus avec des fibres de verre et des fibres de carbone. On pourra également envisager d'utiliser des mélanges de fibres minérales et de fibres organiques.

Suivant l'invention, les fibres, pour la préparation des catalyseurs extrudés, par exemple sous la forme de cylindres, anneaux, bâtonnets, sont généralement incorporées dans la masse catalytique juste avant l'étape de mise en forme ou de moulage par extrusion, par exemple lors de la préparation de la pâte destinée à être extrudée. Ces fibres peuvent également être ajoutées préalablement au constituant catalytiquement actif du catalyseur, par exemple au cours de sa précipitation à partir d'une solution contenant un de ses sels précurseurs. Lorsque le catalyseur est préparé par tablettage, pastillage, c'est-à-dire par compression, les fibres sont de préférence ajoutées à la masse catalytique préparée avant l'étape de compression, c'est-à-dire à la poudre obtenue par broyage et séchage des différents ingrédients catalytiques. Enfin, pour ce

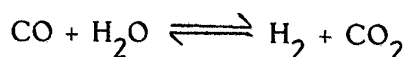
qui est des catalyseurs constitués par un support imprégné, les fibres seront ajoutées avant la mise en forme du support. A cet égard, comme on l'a déjà mentionné, on peut utiliser n'importe quelle forme de support appropriée au type de réaction catalytique envisagée, telle que sphères, granules, anneaux, cylindres, etc.

Les exemples suivants illustrent de manière non limitative la préparation de catalyseurs suivant l'invention, leur utilisation et leurs propriétés mécaniques avantageuses comparativement à des catalyseurs classiques.

10 Préparation d'un catalyseur de conversion à basse température
à base d'oxydes de cuivre et de zinc,
sous la forme de cylindres extrudés.

Ce catalyseur est destiné à la production d'hydrogène à partir de monoxyde de carbone, selon la réaction dite de conversion :

15



réaction généralement conduite entre 177 et 287°C.

Exemple 1

20 Préparation du catalyseur de conversion à basse
température, sous la forme de cylindres extrudés
renforcés par l'addition de 2 % de fibres de verre

Le constituant catalytiquement actif proprement dit, est obtenu par précipitation d'un mélange intime d'hydroxycarbonates de cuivre et de zinc, à partir d'une solution des complexes aminés de ces éléments. La concentration en chacun des ions métalliques dans la solution est voisine de 0,5 mole/litre. On réalise la précipitation par décomposition thermique des complexes aminés soit par injection directe de vapeur dans la solution, soit par chauffage au moyen d'un serpentín. On filtre ensuite le précipité d'hydroxycarbonates et on le sèche entre 100 et 120°C, de façon à obtenir une matière telle que la perte au feu pendant une heure à 540°C soit comprise entre 20 et 25 %. Le rapport zinc sur cuivre de cette matière est

35

compris entre 1 et 1,1. Dans un mélangeur Z (à bras mobiles), on additionne 1143 parties de cette matière à 169 parties de monohydrate d'alumine (70 % d' Al_2O_3), 20 parties de fibres de verre (longueur de 6 mm; diamètre de 11 micromètres) et 5 parties d'un agent organique destiné à améliorer la plasticité de la pâte à extruder. Après un mélange à sec pendant 30 minutes, on ajoute progressivement (en 30 minutes) 154 parties d'eau déminéralisée. On poursuit le mélange pendant 90 minutes. La pâte est extrudée en cylindres d'un diamètre de 4,5 mm et d'une longueur de 10 à 12 mm, qui sont ensuite séchés pendant 15 heures à 120°C et calcinés pendant 20 minutes à 360°C.

Exemple 2

Préparation du catalyseur de conversion à basse température sous la forme de cylindres extrudés renforcés par l'addition de 5 % de fibres de verre

La préparation du catalyseur a été réalisée comme dans l'Exemple 1, à l'exception que l'on a effectué le mélange avec 50 parties de fibres de verre et que l'on a ajouté 280 parties d'eau déminéralisée à la place de 140 parties.

Exemple 3

Préparation du catalyseur de conversion à basse température sous la forme de cylindres extrudés renforcés par l'addition de 10 % de fibres de verre

La préparation du catalyseur a été réalisée comme dans l'Exemple 1, à l'exception que l'on a effectué le mélange avec 100 parties de fibres de verre et que l'on a ajouté 270 parties d'eau déminéralisée.

Exemple 4

Préparation du catalyseur de conversion à basse température sous la forme de cylindres extrudés renforcés par l'addition de 2 % de fibres de carbone

On procède comme dans l'Exemple 1, à l'exception que l'on ajoute 20 parties de fibres de carbone (longueur de 3 mm; diamètre de 7 micromètres) et que l'on mélange à sec pendant 15 minutes. On ajoute ensuite progressivement 218 parties d'eau déminéralisée (en 30 minutes). Le mélange est poursuivi pendant 60 minutes

avant d'être extrudé, séché et calciné comme décrit dans l'Exemple 1.

Exemple Comparatif 1

Préparation du catalyseur témoin de conversion

à basse température sous la forme de

5 **cylindres extrudés sans addition de fibres**

La préparation du catalyseur a été réalisée comme dans l'Exemple 1, à l'exception que l'on n'a pas additionné de fibres.

Tableau 1

10 **Comparaison des caractéristiques des catalyseurs**
des Exemples 1 à 4 et du catalyseur témoin

Catalyseur	Teneur en fibres (% poids)	Nature des fibres (1)	RPL sur catalyseur neuf (kg/mm moyen) (2)	RPL sur catalyseur réduit (kg/mm) (3)	Attrition (%) (4)
Ex. 1	2	FV	0,71	0,15	12
Ex. 2	5	FV	0,75	0,21	10
15 Ex. 3	10	FV	0,80	0,23	9
Ex. 4	2	FC	0,76	0,20	10
20 Ex. comp. 1	0	-	0,6	0,09	14

Légende du Tableau 1 :

25 (1) FV = fibres de verre

- Longueur : 3 à 6 mm; diamètre : 11 micromètres

FC = fibres de carbone

- Longueur : \pm 3 mm; diamètre : 7 micromètres

30 (2) La résistance à la pression latérale (RPL) du catalyseur neuf a été déterminée avec des cylindres de 10 à 12 mm de longueur, au moyen d'un appareil commercial pour mesure de la résistance à l'écrasement. Afin de parfaire la comparaison, les résultats sont exprimés par unité de longueur des cylindres.

35 (3) La résistance à la pression latérale (RPL) du catalyseur, c'est-à-dire dans les conditions normales de son utilisation, a été

déterminée dans les mêmes conditions que ci-dessus mais après réduction du catalyseur sous hydrogène à 204°C. Le catalyseur réduit est ensuite refroidi sous azote et passivé sous atmosphère d'un mélange de 0,4 % oxygène dans l'azote avant de procéder à la mesure.

5

- (4) La résistance à l'attrition est déterminée selon la méthode ASTM 4058 avec deux tambours symétriques par rapport à l'axe de rotation. Le diamètre de ces tambours est de 40 mm et leur longueur est de 300 mm. La prise d'échantillon est de 25 g par tambour. Les résultats sont exprimés en % en poids de matière sous la forme de particules de dimensions inférieures à 3,35 mm, obtenues après 600 rotations à la vitesse de 60 tours/minute.

10

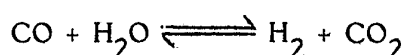
On notera que les catalyseurs de l'invention ont une résistance à la pression latérale sensiblement plus élevée. Ils résistent donc à une plus forte pression pour un écrasement des grains similaire. De plus, leur résistance à l'attrition se révèle également supérieure à celle du catalyseur témoin.

15

Préparation d'un catalyseur à base d'oxydes de fer et de chrome, pour la conversion de CO à haute température

20

Ce catalyseur est destiné à la production d'hydrogène à partir de monoxyde de carbone, selon la réaction :



25

à des températures comprises entre 350 et 390°C.

Exemple 5

Préparation du catalyseur de conversion à haute température sous la forme de cylindres extrudés renforcés par l'addition de 4 % de fibres de verre

30

La matière catalytique de base est un mélange de 91 % d'oxyde de fer et de 11 % d'oxyde de chrome, obtenu par coprécipitation en milieu alcalin au départ de solutions de sulfate ferreux et de bichromate de sodium, comme décrit, par exemple, dans le brevet européen n° 0 126 425. On additionne progressivement

35

(en 15 minutes) 24 parties de fibres de verre à 180 parties de matière catalytique calcinée dans un four à bande (15 minutes à 150°C + 15 minutes à 280°C + 15 minutes à 325°C), de manière à avoir une perte au feu (60 minutes à 540°C) de 3,5 %. Dans un mélangeur à meules on introduit 500 parties de gâteau obtenu par précipitation des sels de fer et de chrome, tel que décrit ci-dessus. La perte au feu (à 540°C pendant 60 minutes) de ce gâteau est de 40 %. On additionne ensuite progressivement, pendant 20 minutes, le mélange fibres de verre-matière calcinée préparé antérieurement, ainsi que 3,6 parties de graphite naturel. L'opération est poursuivie pendant 10 minutes avant l'addition de 60 litres d'eau. Le mélange est extrudé en cylindres de 4 mm de diamètre et de 11 mm de long avant calcination au four à bande : 15 minutes à 150°C + 15 minutes à 280°C + 15 minutes à 325°C, suivie d'une recalcination : 20 minutes à 350°C + 20 minutes à 400°C + 20 minutes à 450°C.

Exemple 6

Préparation du catalyseur de conversion à haute température sous la forme de cylindres extrudés renforcés par l'addition de 5 % de fibres de verre

La préparation du catalyseur a été réalisée dans les mêmes conditions que celles décrites dans l'Exemple 5, à l'exception que l'on a additionné 30 parties de fibres de verre à la place de 24 parties.

Exemple Comparatif 5

Préparation du catalyseur témoin de conversion à haute température sous la forme de cylindres extrudés sans addition de fibres de verre

La préparation du catalyseur a été réalisée dans les mêmes conditions que celles décrites dans l'Exemple 5, à l'exception que l'on n'a pas ajouté de fibres de verre.

Tableau 2
Comparaison des caractéristiques des catalyseurs
des Exemples 5 et 6 et du catalyseur témoin

Catalyseur	Teneur en fibres (% poids)	Nature des fibres (1)	RPL sur catalyseur neuf (kg/mm long.) (2)	Attrition (%) (3)
Ex. 5	4	FV	0,8	5,0
Ex. 6	5	FV	1,0	3,7
Ex. comp. 5	0	-	0,5	6,0

Légende du Tableau 2 :

(1) FV = fibres de verre

(2) La résistance à la pression latérale (RPL) du catalyseur neuf a été déterminée avec des cylindres de 8 à 10 mm de longueur. Les résultats sont exprimés par unité de longueur des cylindres extrudés.

(3) La résistance à l'attrition est déterminée selon la méthode ASTM 4058 avec un tambour de 165 mm de diamètre et de 184 mm de longueur, muni d'une plaque de déflexion de 25 mm de largeur. La prise d'échantillon est de 100 g. Les résultats sont exprimés en % en poids de matière sous la forme de particules de dimensions inférieures à 3,35 mm, obtenues après 600 rotations à la vitesse de 60 tours/minute.

Comme dans le cas précédent, les catalyseurs de l'invention ont également une plus forte résistance à la pression latérale et une meilleure résistance à l'attrition que celles du catalyseur témoin.

Il est bien entendu que la présente invention n'est en aucune façon limitée aux formes de réalisation décrites et que bien des modifications peuvent y être envisagées sans sortir du cadre du présent brevet.

REVENDEICATIONS

- 5 1. Catalyseur en grains du type massique au comportement mécanique amélioré, caractérisé en ce qu'il comprend une matière fibreuse, dont le pourcentage en poids est de l'ordre de 0,5 à 20 % par rapport au poids du catalyseur.
2. Catalyseur suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la matière fibreuse constitue de 2 à 10 % du poids du catalyseur.
- 10 3. Catalyseur en grains du type avec support imprégné au comportement mécanique amélioré, caractérisé en ce qu'il comprend une matière fibreuse, dont le pourcentage en poids est de l'ordre de 0,5 à 90 % par rapport au poids du support.
- 15 4. Catalyseur suivant la revendication 3, caractérisé en ce que la matière fibreuse constitue de 2 à 50 % du poids du support.
- 20 5. Catalyseur suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la matière fibreuse se compose de fibres d'origine minérale, de fibres d'origine organique ou d'un mélange de ces fibres.
- 25 6. Catalyseur suivant la revendication 5, caractérisé en ce que les fibres minérales comprennent de la silice, de l'alumine, de la silico-alumine, de l'oxyde de titane, du carbure de silicium, du cuivre ou du fer.
- 30 7. Catalyseur suivant la revendication 5, caractérisé en ce que les fibres organiques sont des fibres de carbone.
- 35 8. Catalyseur suivant l'une quelconque des revendications 5 à 7, caractérisé en ce que les fibres ont une longueur de l'ordre de 0,1 à 50 mm et un diamètre de l'ordre de 0,1 à 500 micromètres.
9. Catalyseur suivant la revendication 8, caractérisé en ce que la longueur et le diamètre des fibres sont respectivement de l'ordre de 1 à 10 mm et de 0,1 à 100 micromètres.
10. Procédé de préparation d'un catalyseur massique suivant l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, amené sous une forme moulée par extrusion, telle que cylindre, anneau, bâtonnet,

caractérisé en ce que l'on ajoute la matière fibreuse à la masse catalytique obtenue avant l'étape de moulage par extrusion.

5 11. Procédé de préparation d'un catalyseur massique
suivant l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, amené sous une
forme moulée par extrusion, telle que cylindre, anneau, bâtonnet,
caractérisé en ce que l'on obtient le constituant catalytiquement
actif du catalyseur par précipitation à partir d'une solution contenant
un de ses sels précurseurs, on ajoute la matière fibreuse à la solution
au cours de la précipitation dudit constituant catalytiquement actif
10 et on effectue les opérations classiques de filtration, séchage, mélange
permettant d'obtenir la masse catalytique, qui est alors moulée par
extrusion à la forme appropriée.

15 12. Procédé de préparation d'un catalyseur massique
suivant l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, amené sous une
forme obtenue par compression, telle que tablette, pastille, caractérisé
en ce que l'on ajoute la matière fibreuse à la masse catalytique
obtenue avant l'étape de compression.

20 13. Procédé de préparation d'un catalyseur avec
support suivant l'une ou l'autre des revendications 3 et 4, caractérisé
en ce qu'on ajoute la matière fibreuse avant la mise en forme du
support, ledit support ayant une forme appropriée, telle que sphère,
granule, anneau, cylindre.

25 14. Utilisation du catalyseur suivant l'une ou l'autre
des revendications 1 et 2 et/ou préparé suivant l'une quelconque
des revendications 10 à 12, pour la production d'hydrogène à partir
de monoxyde de carbone à des températures allant de 177 à 390°C.

30

35

V. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Citation du document, avec indication, si nécessaire, des passages pertinents	N° des revendications visées
X	US, A, 4362651 (E.F. SCHWARZENBEK) 7 décembre 1982 voir revendications	1-5,8,9
Y	--	7
Y	FR, A, 2521873 (ASAHI KASEI KOGYO) 26 août 1983 voir revendications	7
Y	GB, A, 1150434 (SOCIÉTÉ GÉNÉRALE DES PRODUITS RÉFRACTAIRES) 30 avril 1969 voir revendications 1,2	6

* Catégories spéciales de documents cités :

A: document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent	T : document ultérieur cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
E: document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date	X: document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive.
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)	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 la même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
O: document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens	℘: document qui fait partie de la même famille de brevets
P: document publié avant la date de dépôt international, mais postérieur à la date de priorité revendiquée	

VI. CERTIFICATION	
Date d'achèvement effectif de la recherche de type international 22 février 1991	Date d'expédition du rapport de recherche de type international
Administration chargée de la recherche internationale	Signature d'un fonctionnaire autorisé <i>Simon F. Brightwell</i> S. Brightwell

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL
RELATIF A LA DEMANDE NO.

BE 9000652

SN 16531

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

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 13/03/91

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

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US-A- 4362651	07-12-82	Aucun	
FR-A- 2521873	26-08-83	JP-A- 58146446	01-09-83
		AU-A- 8649882	01-09-83
		CA-A- 1173816	04-09-84
		DE-A- 3229905	01-09-83
GB-A- 1150434	30-04-69	BE-A- 679698	03-10-66
		LU-A- 50933	20-06-66
		NL-A- 6605417	24-10-66

EPO FORM P0475

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