

ROYAUME DE BELGIQUE

BREVET D'INVENTION



NUMERO DE PUBLICATION : 1002043A3

NUMERO DE DEPOT : 8800157

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

Classif. Internat.: B01J C07C C07B

Date de délivrance : 05 Juin 1990

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 11 Février 1988 à 14h45
à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : FINA RESEARCH S.A.
Zone Industrielle C, 6520 SENEFFE(BELGIQUE)

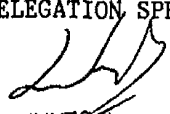
représenté(e)(s) par : FINA RESEARCH S.A. Dept. BREVETS, Zone Industrielle C
- 6520 FELUY.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE DE DESHYDROGENATION CATALYTIQUE D'HYDROCARBURES PARAFFINIQUES.

INVENTEUR(S) : De Clippeleir Georges, Petrus Huysegomstraat 5, 1600 Sint Pieters Leeuw (BE); Baumann Ofstad Elizabeth, Sandbunnveien 11, 1342 Jar (NO); Kvisle Steinar, Hegermannsgt 2-1, 0478 Oslo 4 (NO)

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 05 Juin 1990
PAR DELEGATION SPECIALE :


WUYTS L.
Directeur.

Procédé de déshydrogénation catalytique d'hydrocarbures paraffiniques

La présente invention se rapporte à un procédé de déshydrogénation catalytique d'hydrocarbures paraffiniques. En particulier, la présente invention concerne un procédé amélioré de déshydrogénation d'hydrocarbures paraffiniques ayant de 3 à 6 atomes de carbone. La présente invention se rapporte également au catalyseur utilisé pour réaliser le procédé.

La déshydrogénation catalytique des hydrocarbures est réalisée depuis de longues années et constitue un procédé catalytique important vu la demande croissante en produits déshydrogénés pouvant être valorisés sous les formes les plus diverses, comme les essences à haut indice d'octane, les matières plastiques en général et les caoutchoucs synthétiques.

De plus, vu la production croissante de LPG, il semble particulièrement intéressant d'en convertir une partie en produits déshydrogénés comme le propylène qui est particulièrement intéressant pour la formation de matières plastiques.

La déshydrogénation catalytique d'hydrocarbures s'effectue en présence de compositions catalytiques contenant du platine déposé sur

un support. Les compositions catalytiques peuvent également contenir d'autres métaux catalytiquement actifs comme l'étain ou l'indium et encore des promoteurs à base de métaux alcalins ou alcalino-terreux.

De tels procédés et compositions catalytiques ont été décrits comme notamment dans les brevets US 2 479 209, 2 602 772, 2 930 763, 3 531 543, 3 745 112, 3 892 657, 3 909 451 ou encore les brevets US 4 329 258, 4 363 721 et 4 430 517.

De plus dans la majorité de ces brevets, on préconise également la présence d'un halogène de manière à améliorer le rendement de la réaction de déshydrogénation.

Or, malgré tous les développements déjà proposés lorsqu'on les applique notamment à la déshydrogénation du propane, on ne parvient pas à dépasser un rendement de l'ordre de 30 à 35%, soit 70 à 81% par rapport à la conversion théorique tenant compte des contraintes thermodynamiques, lorsque l'on effectue la réaction à 600°C.

Il serait dès lors souhaitable de posséder un procédé de déshydrogénation d'hydrocarbures paraffiniques qui permette d'améliorer considérablement le rendement.

La présente invention a pour objet un procédé amélioré de déshydrogénation d'hydrocarbures paraffiniques ayant de 3 à 6 atomes de carbone en présence d'un catalyseur contenant au moins un métal du groupe du platine, un métal du groupe de l'étain et un promoteur.

La présente invention a également pour objet un procédé amélioré pour la déshydrogénation du propane en propylène en présence d'un catalyseur contenant au moins un métal du groupe du platine, un métal du groupe de l'étain et un promoteur du type métal alcalin ou alcalino-terreux, le dépôt d'au moins un métal du groupe du platine étant réalisé en deux étapes.

Le procédé de l'invention pour la déshydrogénation catalytique d'hydrocarbures paraffiniques ayant de 3 à 6 atomes de carbone, en présence d'un catalyseur consistant en un support d'alumine contenant au moins un métal noble du groupe du platine ainsi qu'un co-catalyseur et un promoteur, est caractérisé en ce qu'on fait passer la charge à déshydrogéner sur un catalyseur contenant de 0,1 à 2% en poids du métal noble du groupe du platine, de 0,1 à 2% en poids du métal du groupe de l'étain comme co-catalyseur et de 0,5 à 5% en poids d'un métal alcalin comme promoteur, ce catalyseur étant obtenu en .

soumettant le support d'alumine, contenant le co-catalyseur et calciné à une température comprise entre 450 et 520°C,

- à un premier traitement avec un composé de métal noble du groupe du platine, ce premier traitement étant suivi d'une calcination et d'une réduction en présence d'hydrogène à une température comprise entre 450 et 550°C,
- puis à un traitement intermédiaire pour déposer le promoteur, ce traitement intermédiaire étant suivi d'une calcination à une température comprise entre 400 et 500°C,
- et enfin à un second traitement avec un composé de métal noble du groupe du platine, ce second traitement étant suivi d'une calcination à une température ne dépassant pas 500°C, la déshydrogénation s'effectuant en présence de ce catalyseur à une température comprise entre 400 et 800°C, une pression comprise entre 0,001 et 10 atm. et une vitesse spatiale horaire en poids comprise entre 0,1 et 21.

Le procédé de la présente invention est applicable à la déshydrogénation des hydrocarbures paraffiniques ayant de 3 à 6 atomes de carbone, et en particulier à la déshydrogénation du propane et de l'isobutane.

La Demanderesse a trouvé d'une manière inattendue, qu'en appliquant le procédé de l'invention on parvenait à accroître considérablement le rendement de la réaction de déshydrogénation par rapport à l'équilibre thermodynamique, ce rendement pouvant dépasser 90% dans le cas du propane, lorsqu'il est déshydrogéné à une température d'environ 600°C.

Le catalyseur utilisé dans la présente invention comprend un support d'alumine, dans lequel on incorpore au moins un métal du groupe du platine, un métal du groupe de l'étain et un promoteur du type métal alcalin ou alcalino terreux.

L'alumine utilisée comme support possède généralement une surface spécifique comprise entre 150 et 350 m²/g et un volume poreux compris entre 0,2 et 1,2 ml/g.

Il est souhaitable d'utiliser une alumine dont la pureté est supérieure à 98,5% et dont la teneur en silice ne dépasse pas 1% et la teneur en fer ne dépasse pas 0,1%.

La Demanderesse a trouvé d'une manière inattendue que la façon et la séquence d'incorporation des composés de métaux catalytiques dans le support, ainsi que les conditions de calcination intermédiaire, avaient une importance très grande sur l'activité du catalyseur dans le cadre d'une réaction de déshydrogénation.

Ainsi, la Demanderesse a trouvé qu'en appliquant la séquence suivante de traitement d'un support d'alumine, on obtenait un catalyseur approprié pour être appliqué dans le procédé de l'invention.

On imprègne d'abord le support d'alumine avec un composé de métal du groupe de l'étain, de manière à obtenir une concentration de ce métal dans le catalyseur final comprise entre 0,1 et 2% en poids et de préférence de 0,15 à 1,0% en poids. Comme métal du groupe de

l'étain, on peut utiliser le germanium, l'étain ou le plomb ou des mélanges de ceux-ci.

Cependant, il est préférable d'utiliser l'étain. D'après un mode d'exécution de l'invention, on constitue un slurry formé d'alumine et d'une solution aqueuse de chlorure d'étain. On laisse sécher à une température de 80 à 100°C. On réduit ensuite en poudre le gâteau d'alumine contenant le chlorure d'étain et on en forme finalement des granulés que l'on calcine à une température comprise entre 450 et 520°C pendant 12 à 20 heures.

Le support ainsi formé est traité de manière à y incorporer au moins un composé métallique du groupe du platine. Selon la présente invention on traite le support de manière à y déposer dans une première étape, une petite fraction de la quantité totale du métal du groupe du platine qui doit finalement être présente. Généralement, la quantité de métal du groupe du platine que l'on dépose à ce stade est comprise entre 10 et 40% de la quantité totale de métal du groupe du platine. Le dépôt de ce métal peut être effectué au moyen de toute technique appropriée comme l'imprégnation. Généralement, lorsque l'on veut déposer du platine, on imprègne le support avec une solution aqueuse d'acide chloroplatinique. Après cette imprégnation, on soumet de nouveau le support imprégné à une calcination à une température comprise entre 450 et 525°C pendant 15 à 20 heures.

Ensuite, on soumet le support calciné à une réduction sous atmosphère d'hydrogène à une température comprise également entre 450 et 550°C; pendant environ 1 heure.

La Demanderesse a trouvé que cette étape de réduction était très importante et avait un effet bénéfique sur le rendement lors de la déshydrogénation d'hydrocarbures paraffiniques en présence de ce type de catalyseur.

Avant de procéder à un second traitement par un métal du groupe du platine, on effectue un traitement intermédiaire du support par un promoteur. Ce dernier peut être un métal alcalin choisi dans le groupe comprenant le césium, le rubidium, le potassium, le sodium ou le lithium, ou encore un métal alcalino-terreux choisi dans le groupe comprenant le calcium, le barium, le magnésium.

Ce métal alcalin ou alcalino-terreux se trouvera généralement sous forme d'oxyde sur le support, plutôt que sous sa forme métallique.

Le composé alcalin ou alcalino-terreux est de préférence bien dispersé sur le support. Généralement, la quantité de composé alcalin ou alcalino-terreux sur le support est comprise entre 0,5 et 5% en poids et plus particulièrement entre 0,8 et 2,5% en poids mesuré sous sa forme métallique. Le plus souvent, on dépose du potassium sur le support à raison de 0,8 à 2% en poids mesuré sous forme métallique.

Le composé alcalin peut être déposé sur le support selon toutes méthodes appropriées, comme l'imprégnation. On préfère cependant déposer le métal alcalin, en l'occurrence le potassium, par imprégnation du support avec une solution aqueuse de nitrate de potassium.

On soumet le support ainsi imprégné à une calcination à une température comprise entre 380 et 500°C de manière à décomposer le nitrate et à fixer l'oxyde du métal alcalin ou alcalino-terreux sur le support. Généralement, la calcination se poursuit pendant environ 3 à 7 heures dans l'air.

Selon la présente invention, on dépose finalement sur le support ainsi formé, une quantité suffisante d'un métal du groupe du platine de manière à avoir une teneur en métal du groupe du platine sur le support comprise entre 0,1 et 2% en poids et de préférence

entre 0,2 et 1% en poids. Le dépôt de ce métal peut être effectué au moyen de toute technique appropriée comme l'imprégnation. Mais à ce stade du traitement du support, il faut particulièrement éviter d'enlever les composés qui y sont déjà déposés. A cet effet, la Demanderesse a trouvé que pour cette seconde imprégnation d'un métal du groupe du platine, le plus souvent du platine, il était préférable d'utiliser une solution aqueuse d'un complexe du platine de formule générale $(PtL_2)X_2$ ou $(PtL_4)X_2$ dans lesquelles L représente un ligand choisi parmi NH_3 , $R-NH_2$ ou $NH_2 - R - NH_2$, avec R étant un radical alkyle ayant de 2 à 4 atomes de carbone, et où X est NO_3 ou un halogène. On préfère cependant utiliser une solution aqueuse du complexe aminé suivant $(Pt(NH_3)_4)Cl_2$.

Après cette imprégnation on soumet de nouveau le support ainsi imprégné à une calcination à une température comprise entre 450 et 525°C pendant 15 à 20 heures dans l'air.

Selon la présente invention, le catalyseur ainsi préparé peut être utilisé dans les procédés de déshydrogénation sans nécessiter l'utilisation d'autres promoteurs pour accroître la stabilité ou la sélectivité, mais il est entendu que les promoteurs usuels peuvent y être ajoutés sans pour autant que l'on sorte du cadre de cette invention.

Selon le procédé de l'invention, on met en contact une charge d'hydrocarbure paraffinique ayant de 3 à 6 atomes de carbone, de préférence une charge de propane, avec le catalyseur tel que décrit ci-dessus, dans des conditions de déshydrogénation. Cette mise en contact peut être réalisée dans un réacteur à lit fixe ou à lit mobile ou même à lit fluidisé, le procédé est le plus souvent conduit en continu, mais rien n'empêche de le réaliser en discontinu. La charge

d'hydrocarbures peut être traitée sous forme liquide, sous forme mixte liquide-vapeur ou également en phase vapeur. Généralement, on réalisera l'opération en phase vapeur.

Le procédé de déshydrogénation est généralement effectué à une température comprise entre 400 et 800°C, à une pression comprise entre 0,01 et 10 atmosphères et à une vitesse spatiale horaire en poids WHSV comprise entre 0,1 et 21.

Généralement, dans le cas du propane comme charge, la température est de l'ordre de 530 à 650°C et la pression comprise entre 0,5 et 3 atm et la WHSV comprise entre 1 et 10.

La charge peut être diluée avec des diluants gazeux usuels dans des rapports molaires compris le plus souvent entre 1 et 10 mole de diluant par mole de charge. Comme diluant, on utilise le plus souvent N₂, CO₂ ou H₂O.

La Demanderesse a également trouvé qu'il est plus intéressant d'utiliser une co-alimentation d'hydrogène avec la charge mais dans des rapports molaires beaucoup plus faibles, en l'occurrence compris entre 0,05 et 0,5 mole par mole de charge.

Rien n'empêche cependant de diluer la charge avec un autre diluant gazeux si on le désire.

Le courant effluent de la zone de déshydrogénation contient une partie de charge non convertie, de l'hydrogène et les produits de déshydrogénation. Cet effluent est tout d'abord refroidi et envoyé dans un séparateur pour en séparer l'hydrogène et récupérer une phase liquide riche en hydrocarbure déshydrogéné. On soumet ensuite cette dernière phase à une série de séparations de manière à récupérer le produit recherché, en l'occurrence le propylène lorsque l'on déshydrogénise une charge de propane, et la partie de charge non convertie est recyclée au réacteur.

Les exemples suivants sont donnés afin de mieux illustrer la présente invention, mais sans pour autant en limiter la portée.

Exemple 1

Préparation du catalyseur.

On a utilisé une alumine à 99,8% de pureté ayant une surface spécifique de $189 \text{ m}^2/\text{g}$ et un volume poreux de $0,94 \text{ ml/g}$.

On a tout d'abord imprégné cette alumine avec une solution aqueuse de SnCl_2 . On a réalisé l'imprégnation de manière à obtenir une teneur finale en étain de 0,49% en poids. Après cette imprégnation on a calciné le support à 500°C pendant 18 heures.

On a ensuite imprégné le support contenant l'étain avec une solution de H_2PtCl_6 de manière à déposer environ 0,15% de platine sur le support.

On a alors soumis le support à une nouvelle calcination à 500°C pendant 18 heures. On a laissé le support dans le four à 500°C et on y a fait passer un courant d'hydrogène pendant 1 heure de manière à effectuer une réduction.

On traite alors le support ainsi imprégné avec une solution de nitrate de potassium de manière à y déposer 1,00% en poids de potassium, calculé sur une base métallique.

Après cette imprégnation, on a soumis le support à une calcination pour fixer l'oxyde de métal alcalin sur le support, cette calcination étant réalisée à 400°C pendant 5 heures dans l'air.

Finalement, on réalise la seconde imprégnation du support avec un composé de platine pour obtenir une teneur finale en platine de 0,40% en poids. Pour réaliser cette imprégnation, on a mis le support en contact avec une solution aqueuse d'un complexe aminé de platine, en l'occurrence $(\text{Pt}(\text{NH}_3)_4)\text{Cl}_2$.

Après l'imprégnation on a calciné le support à 500°C pendant 18 heures dans l'air.

On a déshydrogéné une charge de propane en la faisant passer dans un réacteur en présence du catalyseur préparé ci-dessus, dans les conditions suivantes :

$T = 600^{\circ}\text{C}$

pression $\approx 1,1$ atm.

WHSV = 3

On a injecté avec la charge un courant d'hydrogène à raison de 0,1 mole/mole de charge.

On a récupéré le propylène dans le courant de sortie avec un rendement de 91.1% par rapport à l'équilibre thermodynamique dans ces conditions.

A titre de comparaison, on a préparé différents catalyseurs

Catalyseur A

On a effectué une seule imprégnation du platine.

Catalyseur B

On a effectué une seule imprégnation avec tous les métaux catalytiques et promoteurs.

Catalyseur C

On a effectué une calcination et une réduction après l'imprégnation avec du platine, mais pas de seconde imprégnation du platine.

Catalyseur D

On a effectué un dépôt du platine en 2 imprégnations, mais sans effectuer de calcination ni de réduction après la 1ère imprégnation.

Composition Sn Pt K	Imprégnation SnCl ₂ avec calcination à 500°C	1ère imprégnat. Pt	Calcination	Réduction	Imprégnat. KNO ₃ et calcin. 400° C	2ème imprégnat. et calcination Pt
Cat.A 1,06 0,46 0,61	oui	oui H ₂ PtCl ₆	500°C	non	oui	non
Cat.B 0,9 0,53 1,1	1 seule imprégnation avec tout et calcination à 500°C					
Cat.C 0,4 0,26 2,35	oui	oui	séchage 100°C	oui	oui	non
Cat.D 1,01 0,83 2,11	oui	oui (pas de calcination)	séchage 100°C	non	séchage 200°C	oui 500°C

On a testé ces catalyseurs comme décrit ci-dessus pour déshydrogérer une charge de propane selon les conditions opératoires identiques à celles décrites ci-dessus. Les résultats sont indiqués dans le tableau.

Rend./rend. Théor. Sélectivité

CAT A	60%	96,7
CAT B		
CAT C	83%	95,9
CAT D	60%	96,7

Exemple 2

On a préparé différents catalyseurs selon la méthode de l'invention.

L'alumine utilisée était identique à celle de l'exemple 1.

Exemple

	Composition		Imprégnation SnCl ₂ + Calc. 500°C	Imprégnation Pt	Calcination	Réduction	Imprégnation KNO ₃	Calcination
	Pt	Sn						
2	0.17	0.94	1.24	oui	H ₂ PtCl ₆	500°C	1h/500	oui 400
3	0.74	1.00	0.9	oui	H ₂ PtCl ₆	480	1h/500	oui 370
4	0.4	0.49	1.00	oui	H ₂ PtCl ₆	520	1h/500	oui 410
5	0.83	0.95	1.41	oui	H ₂ PtCl ₆	500	1h/500	oui 400

2ème Imprégnation		Calcination
Pt (*)		
2	oui	500/18 h
3	oui	520/16 h
4	oui	500/20 h
5	oui	500/18 h
(*)	(Pt(NH ₃) ₄)Cl ₂	

On a utilisé ces catalyseurs pour la déshydrogénation d'une charge de propane selon les conditions opératoires suivantes :

T : 600°C

Pression

WHSV : 3

H₂/HC : 0,1 mole/mole

Les résultats obtenus avec ces catalyseurs sont indiqués dans le tableau.

Tableau

Exemples -----	Rendement/théorie -----	Sélectivité -----
2	95.1	97,1
3	88.6	97
4	92.8	98,5
5	95.3	97.2

Exemple 6

On a utilisé le catalyseur préparé à l'exemple 4 pour l'appliquer à la déshydrogénation d'une charge n-butane dans les conditions suivantes

T° : 630°C

Pression : 2 atm.

LHSV : 5

H₂/HC : 0.4

Les résultats suivants ont été obtenus :

Rendement/théorie	Sélectivité
72%	94.5%

Alors qu'avec un catalyseur préparé selon l'exemple comparatif 1A, on a obtenu un rendement de 48% avec une sélectivité de 93.6%.

Revendications

1. Procédé de déshydrogénation catalytique d'hydrocarbures paraffiniques ayant de 3 à 6 atomes de carbone, en présence d'un catalyseur consistant en un support d'alumine contenant au moins un métal noble du groupe du platine ainsi qu'un co-catalyseur et un promoteur, caractérisé en ce que l'on fait passer la charge à déshydrogéner sur un catalyseur contenant de 0,1 à 2% en poids du métal noble du groupe du platine, de 0,1 à 2% en poids du métal du groupe de l'étain comme co-catalyseur et de 0,5 à 5% en poids d'un métal alcalin comme promoteur, ce catalyseur étant obtenu en soumettant le support d'alumine, contenant le co-catalyseur et calciné à une température comprise entre 450 et 520°C

- à un premier traitement avec un composé de métal noble du groupe du platine, ce premier traitement étant suivi d'une calcination et d'une réduction en présence d'hydrogène à une température comprise entre 450 et 550°C,

- puis à un traitement intermédiaire pour déposer le promoteur, ce traitement intermédiaire étant suivi d'une calcination à une température comprise entre 400 et 500°C,

- et enfin à un second traitement avec un composé de métal noble du groupe du platine, ce second traitement étant suivi d'une calcination à une température ne dépassant pas 500°C

la déshydrogénation s'effectuant en présence de ce catalyseur à une température comprise entre 400 et 800°C, une pression comprise entre 0,001 et 10 atm. et une vitesse spatiale horaire en poids comprise entre 0,1 et 21.

2. Procédé de déshydrogénation selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'on fait passer la charge à déshydrogéner sur un catalyseur contenant de 0,15 à 1% en poids d'un métal du groupe de

l'étain, de 0.2 à 1% en poids d'un métal du groupe du platine, et de 0.8 à 2.5% en poids d'un métal alcalin.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'on utilise le platine comme métal du groupe du platine.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que l'on utilise lors de la seconde imprégnation avec un métal du groupe du platine, un composé de formule générale $(PtL_2) X_2$ ou $(PtL_4) X_2$ dans laquelle L représente un ligand choisi parmi NH_3 , $R-NH_2$ ou $NH_2 - R - NH_2$, avec R étant un radical alkyle ayant de 2 à 4 atomes de carbone et où X représente NO_3 ou un halogène.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'on utilise $Pt(NH_3)_4Cl_2$ comme composé du platine lors de la seconde étape d'imprégnation.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le promoteur est choisi parmi les métaux alcalins et alcalino-terreux.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le promoteur est le potassium.

8. Procédé de déshydrogénation catalytique d'hydrocarbures paraffiniques ayant de 3 à 6 atomes de carbone, en présence d'un catalyseur consistant en un support d'alumine contenant au moins un métal noble du groupe du platine ainsi qu'un co-catalyseur et un promoteur, caractérisé en ce que l'on fait passer la charge à déshydrogéner sur un catalyseur contenant de 0,1 à 2% en poids de platine, de 0,1 à 2% en poids d'étain comme co-catalyseur et de 0,5 à 5% en poids de potassium comme promoteur, ce catalyseur étant obtenu en soumettant le support d'alumine contenant le co-catalyseur et calciné à une température comprise entre 450 et 520°C,

- à un premier traitement avec un composé de platine, ce premier traitement étant suivi d'une calcination et d'une réduction en présence d'hydrogène à une température comprise entre 450 et 550°C,
- puis à un traitement intermédiaire pour déposer le potassium comme promoteur, ce traitement intermédiaire étant suivi d'une calcination à une température comprise entre 400 et 500°C,
- et enfin à un second traitement avec un composé de platine, ce second traitement étant suivi d'une calcination à une température ne dépassant pas 500°C, la déshydrogénation s'effectuant en présence de ce catalyseur à une température comprise entre 400 et 800°C, une pression comprise entre 0,001 et 10 atm. et une vitesse spatiale horaire en poids comprise entre 0,1 et 21.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE

établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BE 8800157

BO 1790

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée
A	US-A-4 133 839 (HAYES) ---	
A	US-A-3 880 776 (BOX Jr. et al.) ---	
A	US-A-3 649 565 (F.C. WILHELM) ---	
D,A	US-A-3 909 451 (F.C. WILHELM) ---	
A	EP-A-0 100 222 (TEXACO) ---	
D,A	EP-A-0 020 240 (CFR) -----	
		CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
		B 01 J 23/62 B 01 J 37/00 C 07 C 5/32 C 07 B 35/02
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
		B 01 J C 07 C
Date d'achèvement de la recherche 09-10-1989		Examineur LO CONTE C.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		

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

BE 8800157
BO 1790

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 16/10/89
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- 4133839	09-01-79	Aucun	
US-A- 3880776	29-04-75	Aucun	
US-A- 3649565	14-03-72	US-A- 3755480	28-08-73
US-A- 3909451	30-09-75	US-A- 3851003 US-A- 3998900	26-11-74 21-12-76
EP-A- 0100222	08-02-84	US-A- 4409417 AU-A- 1712683 JP-A- 59033234	11-10-83 01-03-84 23-02-84
EP-A- 0020240	10-12-80	FR-A, B 2457318 AU-A- 5861680 CA-A- 1137964 JP-A- 56095338 US-A- 4329258 US-A- 4363721	19-12-80 27-11-80 21-12-82 01-08-81 11-05-82 14-12-82