



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1005219A3

NUMERO DE DEPOT : 09100025

Classif. Internat. : B01J C07C

Date de délivrance le : 01 Juin 1993

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 Janvier 1991 à 11H00 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : SOLVAY (Société Anonyme)
rue du Prince Albert 33, B-1050 BRUXELLES(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : MARCKX Frieda, SOLVAY - Département Prop. Indus., Rue de Ransbeek, 310 - 1120 BRUXELLES.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : COMPOSITION CATALYTIQUE POUR L'OXYCHLORATION ET PROCEDE D'OXYCHLORATION DE L'ETHYLENE UTILISANT UNE TELLE COMPOSITION.

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) demandeurs(s).

Bruxelles, le 01 Juin 1993
PAR DELEGATION SPECIALE :

G. DE CUYPERE
Secrétaire d'administration

Composition catalytique pour l'oxychloration et procédé
d'oxychloration de l'éthylène utilisant une telle composition

La présente invention se rapporte à une composition catalytique pour l'oxychloration et à un procédé d'oxychloration de l'éthylène utilisant une telle composition catalytique.

L'oxychloration, c'est-à-dire la chloration d'hydrocarbures par du chlorure d'hydrogène en présence d'air ou d'oxygène, constitue une réaction connue de longue date qui s'effectue habituellement en présence de catalyseurs constitués par des sels métalliques déposés sur des supports inertes tels que des alumines, des gels de silice, des oxydes mixtes ou encore des argiles ou autres supports d'origine naturelle. Industriellement, le catalyseur est utilisé le plus fréquemment en lit fluide mais peut aussi être employé en lit fixe. Comme sels métalliques, on utilise le plus souvent des halogénures tels que le chlorure de cuivre. Lorsqu'il est utilisé seul, le chlorure de cuivre présente toutefois l'inconvénient d'être relativement volatil, ce qui entraîne une chute de l'activité catalytique et du rendement de la réaction d'oxychloration, inacceptable dans les installations industrielles.

Il est bien connu d'améliorer les performances des catalyseurs d'oxychloration constitués de chlorure de cuivre sur support par ajout de chlorures de métaux alcalins, de métaux alcalino-terreux ou de terres rares (lanthanides). L'addition de chlorures de métaux alcalins est réputée augmenter la sélectivité de la réaction, notamment en limitant les réactions parallèles d'oxydation de l'éthylène en CO et CO₂. Le chlorure de magnésium est utilisé notamment en vue d'améliorer la fluidisation du catalyseur.

Des compositions catalytiques pour l'oxychloration comprenant simultanément des chlorures de cuivre, de magnésium et de métaux alcalins sur support inerte ont déjà été proposées.

Le brevet US-A-3624170 (TOYO SODA) décrit une composition

catalytique ternaire à base des chlorures de cuivre, de sodium et de magnésium (en des quantités spécifiques), laquelle permettrait d'éviter en outre la désactivation causée par la contamination de Fe_2Cl_6 qui serait présent lorsque des réacteurs en acier inoxydable sont utilisés.

La demande EP-A-0375202 (ICI) décrit une composition catalytique ternaire à base des chlorures de cuivre, de magnésium et de potassium.

La demande EP-A-0255156 (SOLVAY) décrit des compositions catalytiques ternaires contenant un mélange des chlorures de cuivre, de magnésium et d'un métal alcalin choisi parmi le sodium ou le lithium utilisés dans des proportions précises qui permettent d'atteindre un très bon rendement dans un procédé en lit fluide d'oxychloration de l'éthylène en 1,2-dichloréthane, en réduisant simultanément la corrosion des réacteurs en acier inoxydable, grâce, notamment à une réduction du collage et du mottage des grains de catalyseur. Ce document enseigne que, pour les compositions ternaires contenant les chlorures de cuivre, de magnésium et de sodium à titre de métal alcalin, un rapport atomique Na/Cu supérieur à 0,2/1 conduit à des problèmes de corrosion du réacteur. Par contre, si le lithium est utilisé à titre de métal alcalin, aucun phénomène de corrosion n'apparaît dans une large gamme de rapports atomiques Li/Cu. Cependant, les exemples montrent l'apparition de problèmes de collage et de mottage du catalyseur avec les compositions contenant du lithium dans un rapport Li/Cu supérieur à 0,6.

Il a récemment été observé que même les compositions apparemment fluidisables et stables de l'art antérieur présentent, après quelques mois d'exploitation industrielle, une tendance au collage sur la paroi du réacteur, ce qui constitue un obstacle important à leur utilisation, alors que ces compositions catalytiques ternaires offrent par ailleurs d'excellentes performances au point de vue de l'activité et de la sélectivité de la réaction d'oxychloration. Toute diminution de la quantité de chlorure de lithium dans la composition catalytique ternaire en vue d'éviter ces problèmes de collage provoque malencontreusement une chute de

la sélectivité et donc, du rendement en 1,2-dichloréthane.

On a maintenant trouvé une composition catalytique particulièrement performante qui permet d'atteindre un rendement élevé sans plus rencontrer de phénomènes de collage ou de mottage du catalyseur, ni de corrosion du réacteur. Cette composition catalytique convient particulièrement bien pour les procédés d'oxychloration en lit fluide.

La présente invention concerne une composition catalytique d'oxychloration comprenant des chlorures de cuivre, de magnésium et de lithium déposés sur un support inerte, caractérisée en ce qu'elle contient en outre au moins un chlorure de métal alcalin autre que le lithium. Elle concerne aussi un procédé d'oxychloration de l'éthylène en 1,2-dichloréthane caractérisé en ce que la réaction d'oxychloration est catalysée par la composition catalytique selon l'invention.

De manière surprenante, il a été observé que des compositions catalytiques contenant, en plus des chlorures de cuivre, de magnésium et de lithium, au moins un chlorure de métal alcalin autre que le lithium permettent d'atteindre un rendement encore jamais obtenu sans rencontrer les inconvénients exposés ci-dessus avec des compositions ternaires de l'art antérieur.

A titre d'exemples de chlorures d'autres métaux alcalins utilisables, on peut mentionner les chlorures de sodium, de potassium, de rubidium et de césium. On utilise néanmoins de préférence le chlorure de sodium, le chlorure de potassium et les mélanges de chlorure de sodium et de chlorure de potassium.

Les compositions catalytiques selon l'invention présentent généralement une teneur en cuivre, calculée sous forme métallique par rapport au poids total de la composition catalytique, d'au moins 30 g/kg et le plus souvent d'au moins 40 g/kg. Elle ne dépasse en général pas 90 g/kg et le plus souvent elle ne dépasse pas 70 g/kg. De préférence, la quantité de chlorure de cuivre est d'au moins 50 g/kg. De préférence, elle ne dépasse pas 65 g/kg.

La teneur des autres sels dans les compositions catalytiques peut aisément être déduite des teneurs en cuivre ainsi spéci-

fiées, en combinaison avec les rapports atomiques précisés ci-après.

Les proportions (exprimées en rapport atomique des métaux) dans lesquelles les chlorures de cuivre, de magnésium, de lithium et de l'autre ou des autres métaux alcalins sont mis en oeuvre sont définies comme suit.

- 5 - Le rapport atomique Mg/Cu est généralement d'au moins 0,1. Il est de préférence d'au moins 0,3. Ce rapport ne dépasse pas en général 1,5. Dans les compositions préférées, ce rapport Mg/Cu ne dépasse pas 1,0.
- 10 - Le rapport atomique Li/Cu est généralement d'au moins 0,01. Il est de préférence d'au moins 0,1. Dans les conditions les plus particulièrement préférées, il est d'au moins 0,15. Ce rapport ne dépasse pas en général 1,0. Dans les compositions préférées, ce rapport Li/Cu ne dépasse pas 0,8. Dans les conditions les plus particulièrement préférées, il ne dépasse pas 0,6.
- 15 - Le rapport atomique entre chacun des métaux alcalins autre que le lithium et le cuivre est généralement d'au moins 0,001. Il est de préférence d'au moins 0,01. Dans les conditions les plus particulièrement préférées, il est d'au moins 0,03. Ce rapport ne dépasse pas en général 0,8. Dans les compositions préférées, il ne dépasse pas 0,6. Dans les conditions les plus particulièrement préférées, il ne dépasse pas 0,4.
- 20 - Le rapport atomique entre chacun des métaux alcalins autre que le lithium et le lithium, est généralement compris entre 0,1 et 2,0. De préférence, ce rapport est compris entre 0,2 et 1,5.

Les compositions catalytiques selon l'invention sont donc caractérisées par des rapports atomiques Cu : Mg : Li : autre(s) métal(aux) alcalin(s) de 1 : 0,1-1,5 : 0,01-1,0 : 0,001-0,8.

30 Suivant un mode de réalisation préféré de la présente invention, le rapport atomique entre la somme de tous les métaux alcalins (y compris le lithium) et le cuivre ne dépasse pas 1,5. Dans les conditions particulièrement préférées, ce rapport ne dépasse pas 1,2. Dans les conditions les plus particulièrement préférées, il ne dépasse pas 0,8.

35 Le support utilisé pour les compositions catalytiques selon

l'invention est choisi parmi des supports inertes tels que des alumines, des gels de silice, des oxydes mixtes ou encore des argiles ou autres supports d'origine naturelle. De préférence, le support pour les compositions catalytiques de l'invention est une alumine. L'alumine mise en oeuvre dans les compositions catalytiques de l'invention peut être de toute origine et être obtenue selon tout procédé connu; on utilise habituellement des alumines de type η ou γ . De bons résultats ont été obtenus avec une alumine γ .

10 L'alumine généralement mise en oeuvre dans les compositions catalytiques de l'invention, présente un diamètre moyen des particules compris entre 10 et 200 μm et de préférence un diamètre moyen compris entre 20 et 120 μm .

La surface spécifique de l'alumine mesurée suivant la méthode B.E.T. est généralement comprise entre 50 m^2/g et 250 m^2/g . De bons résultats ont été obtenus avec une alumine dont la surface spécifique était comprise entre 100 m^2/g et 210 m^2/g .

20 Enfin, le volume poreux des alumines habituellement utilisées se situe entre 0,1 et 1 cm^3/g . De préférence, le volume poreux est compris entre 0,2 et 0,8 cm^3/g et de bons résultats ont été obtenus avec une alumine dont le volume poreux se situe entre 0,3 et 0,6 cm^3/g .

25 Il est à noter que l'alumine, de par sa nature et son mode de synthèse, contient une quantité plus ou moins grande d'atomes de métaux alcalins, notamment de sodium, pouvant être intégrés dans le réseau cristallin ou être liés sous une forme chimique quelconque. Selon la nature de l'alumine, celle-ci peut contenir classiquement de 20 à 5000 ppm de métaux alcalins. La présence de ces atomes de métaux alcalins que l'on peut plus aisément qualifier de "non lavables", n'entre pas en ligne de compte pour la détermination de la teneur en métaux alcalins dans les compositions catalytiques selon la présente invention, qui se rapporte uniquement aux métaux alcalins ajoutés sous forme de sels pour former la composition catalytique et pouvant être considérés
35 comme constituant des "métaux alcalins lavables". Ces sels alca-

lins ne sont pas liés chimiquement au support d'alumine et sont généralement introduits dans les compositions catalytiques par imprégnation de l'alumine avec les sels considérés. Cette imprégnation avec les sels alcalins désirés peut se faire, soit en même temps que l'imprégnation avec les autres sels, soit avant, soit après cette imprégnation.

Le mode d'obtention des compositions catalytiques selon l'invention n'est pas critique.

Les chlorures métalliques peuvent être introduits dans la composition catalytique soit directement sous forme de chlorures, par exemple par imprégnation du support à l'aide d'une solution renfermant un mélange de ces sels, soit sous forme d'autres composés des métaux, tels que les oxydes, les hydroxydes, les nitrates ou tout autre composé capable d'être transformé en chlorure dans les conditions dans lesquelles sont menées les réactions d'oxychloration.

Un mode d'obtention ayant donné de bons résultats consiste à imprégner une alumine avec une solution aqueuse renfermant les quantités adéquates des chlorures de cuivre, de magnésium, de lithium et des autres métaux alcalins désirés. On évite l'apparition d'une phase liquide non adsorbée par le solide en limitant le volume de la solution imprégnante à 70 à 100 % du volume poreux de la quantité d'alumine mise en oeuvre. Cette alumine imprégnée est ensuite séchée avant de l'introduire dans le réacteur d'oxychloration proprement dit.

Un autre mode de préparation utilisable pour préparer des compositions catalytiques selon l'invention consiste à mélanger deux compositions catalytiques différentes, par exemple une composition ternaire contenant du chlorure de cuivre, du chlorure de magnésium et du chlorure de lithium avec une composition catalytique binaire à base de chlorure de cuivre et de chlorure de potassium, en proportions telles que l'on obtienne globalement une composition catalytique selon l'invention contenant les chlorures de cuivre, de magnésium, de lithium et de potassium avec les quantités voulues des différents chlorures métalliques et les rapports atomiques souhaités. D'autres mélanges de compositions

catalytiques différentes peuvent être réalisés.

Les compositions catalytiques finales présentent généralement une surface spécifique B.E.T. comprise entre 25 m²/g et 200 m²/g et de préférence entre 50 et 150 m²/g. De bons résultats ont été obtenus avec des compositions catalytiques dont la surface spécifique B.E.T. est comprise entre 80 et 140 m²/g.

Les compositions catalytiques sont particulièrement avantageuses dans un procédé d'oxychloration dans lequel le catalyseur est sous forme de lit fluidisé, du fait d'un rendement amélioré. Elles peuvent aussi être mises en oeuvre dans un procédé d'oxychloration réalisé avec un catalyseur disposé en lit fixe, moyennant mise en forme appropriée des particules de catalyseur, par exemple sous forme de granules de quelques mm de diamètre.

L'oxygène moléculaire nécessaire à la réaction d'oxychloration est introduit dans le réacteur, soit dilué, par exemple sous forme d'air, soit pur. L'emploi d'oxygène pur est particulièrement avantageux, car il permet de recycler dans le réacteur les réactifs non convertis et il limite la quantité des gaz à traiter à la sortie du réacteur.

Les compositions catalytiques selon l'invention conviennent tout particulièrement pour un procédé d'oxychloration de l'éthylène en 1,2-dichloréthane dans lequel le catalyseur est sous forme de lit fluidisé et dans lequel l'oxygène est introduit sous forme pure.

Lorsque l'on opère avec un catalyseur disposé en lit fluidisé, la température à laquelle s'effectue la réaction d'oxychloration se situe habituellement entre 200 et 300 °C. De préférence, cette température est comprise entre 220 et 280 °C. Enfin, des bons résultats ont été obtenus avec une température située aux environs de 240 °C-270 °C.

La pression à laquelle est effectuée la réaction d'oxychloration n'est pas critique en elle-même. Habituellement, on opère avec des pressions comprises entre 0,1 et 1 MPa et de préférence avec des pressions comprises entre 0,1 et 0,8 MPa.

La vitesse de fluidisation des compositions catalytiques n'est pas critique en elle-même et dépend essentiellement de la

granulométrie du catalyseur et des dimensions de l'appareillage. Généralement, on opère avec des vitesses comprises entre 5 et 100 cm/s.

5 Enfin, le rapport des réactifs mis en oeuvre est le même que celui généralement utilisé dans les procédés antérieurs.

D'habitude, on opère avec un léger excès d'éthylène par rapport à la quantité d'HCl mise en oeuvre. Toutefois, les compositions catalytiques de l'invention permettent également de travailler au voisinage de la stœchiométrie, voire même en excès d'HCl.

10 L'invention se trouve plus amplement illustrée par les exemples suivants.

Les exemples annotés (c) se rapportent à des exemples donnés à titre comparatif.

Exemples 1 à 3

15 Un échantillon d'une composition catalytique correspondant à l'exemple 1(c) est préparé au départ d'une alumine gamma dont les caractéristiques sont les suivantes : surface spécifique = 186 m²/g; volume poreux = 0,38 cm³/g; poids spécifique par écoulement libre de 0,75 kg/dm³; diamètre moyen des particules = 50 µm. A
20 environ 800 g de cette alumine est ajoutée une solution aqueuse d'imprégnation comprenant à l'état dissous 162 g de CuCl₂.2H₂O, 143 g de MgCl₂.6H₂O et 21 g de LiCl. Le solide humide est ensuite chauffé à 150 °C. 1 kg de catalyseur est ainsi obtenu
25 du catalyseur, une teneur en cuivre de 60 g/kg, une teneur en magnésium de 17 g/kg et une teneur en lithium de 3,3 g/kg. Exprimée en rapport atomique, la proportion des différents métaux Cu : Mg : Li est de 1 : 0,74 : 0,50.

30 L'exemple 2 est préparé de la même manière, au départ de la même alumine imprégnée par des solutions aqueuses renfermant les différents chlorures métalliques désirés en quantités et proportions adéquates.

L'exemple 3 est préparé par mélange mécanique de deux compositions ternaires contenant l'une des chlorures de cuivre,
35 de magnésium et de lithium et l'autre des chlorures de cuivre, de magnésium et de sodium.

Le tableau 1 ci-après reprend les teneurs de ces 3 compositions catalytiques.

TABLEAU 1

Numéros des Exemples	Teneur en métaux (g/kg)				Proportions atomiques des métaux			
	Cu	Mg	Li	Na	Cu	Mg	Li	Na
1(c)	60	17	3,3	-	1	0,74	0,50	-
2	60	17	2,0	2,7	1	0,74	0,31	0,12
3	48	13,5	1,3	0,8	1	0,74	0,25	0,05

Exemples 4 à 6

5 225 cm³ des compositions catalytiques décrites dans les exemples 1 à 3, sont disposés dans un réacteur en Inconel 600, d'oxychloration de l'éthylène en lit fluide en 1,2-dichloréthane (DCEa)

10 Dans ce réacteur, les gaz réactifs sont introduits par le bas à travers un filtre métallique fritté. Les conditions opératoires dans lesquelles sont réalisés ces exemples sont les suivantes :

- débit des réactifs (lN/h) : C₂H₄ / HCl / Air : 84 / 160 / 260
- température : 255 °C
- 15 - pression : 0,6 MPa
- vitesse de fluidisation : 10 cm/s
- temps de contact : 5 s

20 Les rendements obtenus dans ces essais de laboratoire sont limités par le temps de séjour restreint de 5 s. La conversion de C₂H₄ est, dès lors, limitée dans tous les essais (les conditions de marche d'un réacteur industriel permettent d'atteindre des temps de séjour nettement plus longs : 10 à 80 s, et le plus souvent de 20 à 50 s afin d'assurer une meilleure conversion de l'éthylène). Les résultats de sélectivité obtenus sont cependant

25 tout à fait significatifs pour comparer les performances des différentes compositions catalytiques.

Les produits de réaction sont ensuite détendus jusqu'à la pression atmosphérique par une vanne de régulation de pression du réacteurs. Les produits de réaction sont ensuite refroidis dans

un piège maintenu à - 20 °C et les gaz non condensés sont lavés dans un scrubber à eau avant de balayer une ampoule de prélèvement. Le bilan des produits formés est effectué au départ d'analyses chromatographiques des produits liquide et gazeux
 5 recueillis et du titrage de l'acidité de la solution aqueuse recueillie au pied du scrubber.

La tendance au collage des compositions catalytiques est mesurée dans un réacteur micro-pilote fonctionnant dans les mêmes conditions opératoires que le réacteur décrit ci-dessus, mais
 10 muni d'un tube interne (doigt de gant) parcouru par une huile maintenue à une température inférieure à la température à laquelle est menée la réaction. La tendance au collage est déterminée visuellement par examen de ce tube interne après 20 heures de fonctionnement.

15 Les résultats des exemples 4 à 6 correspondant aux 3 essais réalisés avec les compositions catalytiques 1 à 3 sont rassemblés au Tableau 2.

TABLEAU 2

Numéros des Exemples	Origine des compositions catalytiques	Rendement DCEa par rapport à HCl (% mol)	Sélectivité par rapport à l'éthylène converti (% molaire)			Tendance au collage
			DCEa	EtCl	CO+CO2	
4(c)	Ex.1(c)	96,6	98,0	0,3	1,0	OUI
5	Ex.2	98,5	97,7	0,1	1,5	NON
6	Ex.3	97,1	98,0	0,2	1,0	NON

20 La composition catalytique de l'exemple 1 de comparaison, dont les résultats en oxychloration et en collage sont rapportés dans l'exemple 4, donne une très bonne sélectivité de l'éthylène en 1,2-dichloréthane mais provoque du collage sur les parois du réacteur. Par contre, les exemples 5 et 6 démontrent que les compositions selon l'invention permettent d'obtenir une très
 25 bonne sélectivité en 1,2-dichloréthane sans que des phénomènes de collage ne se manifestent.

RE V E N D I C A T I O N S

1 - Composition catalytique d'oxychloration comprenant des chlorures de cuivre, de magnésium et de lithium déposés sur un support inerte, caractérisée en ce qu'elle contient en outre au
5 moins un chlorure de métal alcalin autre que le lithium.

2 - Composition catalytique selon la revendication 1, caractérisée en ce que le chlorure de métal alcalin est choisi parmi les chlorures de sodium, de potassium et leurs mélanges.

3 - Composition catalytique selon la revendication 1, caractérisée en ce que le chlorure de métal alcalin est le chlorure de
10 sodium.

4 - Composition catalytique selon la revendication 1, caractérisée en ce que le chlorure de métal alcalin est le chlorure de potassium.

5 - Composition catalytique selon la revendication 1, caractérisée en ce que le chlorure de métal alcalin est un mélange de chlorure de sodium et de chlorure de potassium.
15

6 - Composition catalytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que sa teneur en cuivre
20 est comprise entre 30 et 90 g/kg.

7 - Composition catalytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée par des rapports atomiques Cu : Mg : Li : autre(s) métal(aux) alcalin(s) de 1 : 0,1-1,5 : 0,01-1,0 : 0,001-0,8

8 - Composition catalytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le rapport atomique entre la somme de tous les métaux alcalins et le cuivre ne dépasse pas 1,5.
25

9 - Composition catalytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que le support est une alumine.
30

10 - Procédé d'oxychloration de l'éthylène en 1,2-dichlor-
éthane, caractérisé en ce que la réaction d'oxychloration est
catalysée par une composition catalytique selon l'une quelconque
des revendications 1 à 9.

5 11 - Procédé d'oxychloration selon la revendication 10,
caractérisé en ce que la composition catalytique est sous forme
de lit fluidisé.

10 12 - Procédé d'oxychloration selon la revendication 10,
caractérisé en ce que la réaction d'oxychloration est effectuée
en présence d'oxygène pur.



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 9100025
BO 2701

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
Y	EP-A-278 922 (ENICHEM) * abrégé; revendications * * page 1, ligne 30 - ligne 61 * ----	1-12	B01J27/138 C07C17/156 C07C19/045
Y	FR-A-2 368 454 (DIAMOND SHAMROCK) * page 2, ligne 12 - ligne 39; revendications * ---	1-12	
D,A	EP-A-255 156 (SOLVAY & CIE) * abrégé; revendications * * page 1, ligne 28 - ligne 47 * ---	1-12	
A	EP-A-62 320 (KANEGAFUCHI KAGAKU KOGYO) * abrégé; revendications * -----	1-12	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			B01J C07C
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur	
LA HAYE		20 SEPTEMBRE 1991	
		LO CONTE C.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

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

BE 9100025
BO 2701

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

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

20/09/91

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-278922	17-08-88	JP-A- 63294949	01-12-88
FR-A-2368454	19-05-78	US-A- 4124534 BE-A- 859878 BE-A- 859879 DE-A- 2746943 JP-A- 53077890 JP-A- 53068705 NL-A- 7711490	07-11-78 19-04-78 19-04-78 27-04-78 10-07-78 19-06-78 24-04-78
EP-A-255156	03-02-88	FR-A- 2600643 JP-A- 63022528 US-A- 4910354	31-12-87 30-01-88 20-03-90
EP-A-62320	13-10-82	JP-C- 1217367 JP-A- 57165331 JP-B- 58051933 US-A- 4424143	17-07-84 12-10-82 19-11-83 03-01-84