PCT ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets 5 :		(11) Numéro de publication internationale:
B01J 23/62	A1	WO 92/10289
		(43) Date de publication internationale: 25 juin 1992 (25.06.92)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR91/00992

(22) Date de dépôt international: 10 décembre 1991 (10.12.91)

(30) Données relatives à la priorité:
90/15546 10 décembre 1990 (10.12.90) FR

(71) Déposant *(pour tous les Etats désignés sauf US)*: INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE [FR/FR]; 4, avenue de Bois-Préau, F-92502 Rueil-Malmaison (FR).

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants *(US seulement)* : TRAVERS, Christine [FR/FR]; 25 bis, rue des Coudreaux, F-92500 Rueil-Malmaison (FR). MARTINO, Germain [FR/FR]; Bâtiment Condé, 80, avenue F.-Lefèbvre, F-78300 Poissy (FR).

(74) Représentant commun: INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE; 4, avenue de Bois-Préau, F-92502 Rueil-Malmaison (FR).

(81) Etats désignés: AT (brevet européen), BE (brevet européen), CH (brevet européen), DE (brevet européen), DK (brevet européen), ES (brevet européen), FR (brevet européen), GB (brevet européen), GR (brevet européen), IT (brevet européen), JP, LU (brevet européen), MC (brevet européen), NL (brevet européen), SE (brevet européen), US.

Publiée
Avec rapport de recherche internationale.
Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.

(54) Title: CHLORINATED ALUMINA-BASED CATALYST AND ITS USE IN NORMAL C_4-C_6 PARAFFINS

(54) Titre: CATALYSEUR A BASE D'ALUMINE CHLOREE ET SON UTILISATION EN ISOMERISATION DES PARAFFINES NORMALES C_4-C_6

(57) Abstract

Eta chlorinated alumina-based catalyst comprising platinum and germanium or tin as well as chlorine. For use in a process for isomerizing a normal C_4-C_6 paraffin-rich filler without hydrogen recycling.

(57) Abrégé

Catalyseur à base d'alumine éta chlorée comprenant du platine et du germanium ou de l'étain, ainsi que du chlore. Utilisation dudit catalyseur dans un procédé d'isomérisation d'une charge riche en paraffines normales C_4-C_6 sans recyclage d'hydrogène.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	**ES**	Espagne	**MG**	Madagascar
AU	Australie	**FI**	Finlande	**ML**	Mali
BB	Barbade	**FR**	France	**MN**	Mongolie
BE	Belgique	**GA**	Gabon	**MR**	Mauritanie
BF	Burkina Faso	**GB**	Royaume-Uni	**MW**	Malawi
BG	Bulgarie	**GN**	Guinée	**NL**	Pays-Bas
BJ	Bénin	**GR**	Grèce	**NO**	Norvège
BR	Brésil	**HU**	Hongrie	**PL**	Pologne
CA	Canada	**IT**	Italie	**RO**	Roumanie
CF	République Centrafricaine	**JP**	Japon	**SD**	Soudan
CG	Congo	**KP**	République populaire démocratique de Corée	**SE**	Suède
CH	Suisse			**SN**	Sénégal
CI	Côte d'Ivoire	**KR**	République de Corée	**SU+**	Union soviétique
CM	Cameroun	**LI**	Liechtenstein	**TD**	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	**LK**	Sri Lanka	**TG**	Togo
DE	Allemagne	**LU**	Luxembourg	**US**	Etats-Unis d'Amérique
DK	Danemark	**MC**	Monaco		

+ Toute désignation de "SU" produit ses effets dans la Fédération de Russie. On ignore encore si une telle désignation produit ses effets dans les autres Etats de l'ancienne Union soviétique .

CATALYSEUR A BASE D'ALUMINE CHLOREE ET SON UTILISATION EN ISOMERISATION DES PARAFFINES NORMALES C_4-C_6

La présente invention concerne un nouveau catalyseur bimétallique à base d'alumine chlorée et sa mise en oeuvre dans un procédé d'isomérisation de paraffines normales $C_4 - C_6$ ne nécessitant pas de recyclage d'hydrogène.

De par la suppression, notamment à des fins écologiques, des alkyls de plomb dans les essences, l'isomérisation des paraffines normales de 4 à 6 atomes de carbone revêt actuellement une importance considérable dans l'industrie pétrolière.

L'isomérisation du n-butane permet de produire de l'isobutane pour l'alkylation aliphatique des oléfines et la synthèse du MTBE (méthyl tertiobutyl éther), permettant respectivement de produire un alkylat d'indice d'octane élevé incorporable au pool essence et de fournir du MTBE utilisé comme dope d'octane.

L'isomérisation des paraffines normales $C_5 - C_6$ permet de transformer ces paraffines de faible indice d'octane en isoparaffines d'indice d'octane élevé.

Trois types différents de catalyseurs sont traditionnellement utilisés pour réaliser cette réaction d'isomérisation :

- les catalyseurs de type Friedel et Crafts, tels que le chlorure d'aluminium, qui sont utilisés à des basses températures (environ 20 à 130°C) ;

- les catalyseurs à base de métal du groupe VIII sur alumine halogénée, qui sont utilisés à des températures moyennes (environ 150°C) ;

- les catalyseurs zéolithiques comprenant un métal du groupe VIII déposé sur une zéolithe, qui sont utilisés à des températures élevées (250°C et plus) ; ces catalyseurs conduisent à des gains d'octane moindres, mais présentent l'avantage d'être plus faciles de mise en oeuvre et plus résistants aux poisons ; néanmoins, de par leur plus faible acidité, ils ne peuvent pas être employés pour l'isomérisation du n-butane.

De nombreux brevets ont pour objet des catalyseurs monométalliques à base

de platine déposé sur une alumine halogénée, ces catalyseurs étant utilisés dans des procédés d'isomérisation de paraffines normales dans lesquels les rapports molaires hydrogène/hydrocarbures (H_2/HC) sont relativement élevés afin de prévenir la désactivation par cokage liée aux réactions secondaires ou à la présence temporaire de soufre : par exemple, dans US-A-2 906 798, H_2/HC est supérieur à 0,17 ; dans US-A-2 993 398 et US-A-3 791 960, H_2/HC est compris respectivement entre 0,2 et 10 et entre 0,1 et 15 ; dans US-A-4 113 789 et US-A-4 149 993, H_2/HC est égal à environ 0,2.

Plus récemment, il a été revendiqué dans US-A-4 804 803 la mise en oeuvre d'un catalyseur monométallique plus résistant à la désactivation, en particulier en présence de soufre, dans un procédé d'isomérisation de paraffines normales sans recyclage d'hydrogène, avec des rapports molaires H_2/HC dans l'effluent inférieurs à 0,05 ; ces faibles rapports minimisent le coût du procédé, puisqu'ils ne nécessitent pas de dispositif de séparation d'hydrogène et de compresseur pour le recycler.

L'objet de la présente invention est notamment l'utilisation d'un nouveau catalyseur bimétallique (comprenant au moins deux métaux) à base d'alumine chlorée présentant, outre une activité et une sélectivité importantes, une résistance au cokage et donc une stabilité considérablement accrues, permettant de le mettre en oeuvre dans un procédé d'isomérisation de paraffines normales $C_4 - C_6$ ne nécessitant pas de recyclage d'hydrogène, avec une durée de cycle plus élevée.

Le catalyseur selon l'invention est à base d'alumine éta
chlorée, comprenant 0,01 à 0,4 % de préférence 0,015 à 0,025 %, en poids d'un métal du groupe IV A de la classification périodique des éléments, tel que l'étain ou le germanium, de préférence l'étain, 0,05 à 0.6 %, de préférence 0.15 à 0,4 %, en poids d'un métal du groupe VIII de la classification périodique des éléments.

de préférence le platine, et 1 à 12 %, de préférence 4 à 10 %, en poids de chlore.

L'alumine préférée est l'alumine éta, qui conduit à un catalyseur régénérable du fait notamment de sa plus grande facilité de chloration liée à sa surface spécifique élevée d'environ 400m^2/g (R.G.MC CLUNG, J.S. SOPKO et al. 1990, NPRA, Annual Meeting San Antonio).

Le catalyseur selon l'invention peut être préparé par différentes méthodes d'imprégnation de l'alumine, mais l'invention n'est pas limitée à une méthode particulière. L'opération d'imprégnation consiste par exemple à mettre en contact l'alumine et une solution aqueuse ou organique d'un composé du métal ou des métaux choisis, le volume de ladite solution étant en excès par rapport au volume de rétention de l'alumine ou égal à ce volume.

Le métal du groupe VIII, de préférence le platine, est ainsi généralement déposé sur l'alumine par échange anionique avec une solution d'acide hexachloroplatinique ; d'autres composés que cet acide, comme le chloroplatinate d'ammoniumn, l'acide bromoplatinique ou le chlorure de platine peuvent également être utilisés.

Le métal du groupe IV A, en général l'étain ou le germanium, peut être déposé sur l'alumine déjà préimprégnée par le métal du groupe VIII, et éventuellement calcinée et/ou réduite, en solution aqueuse ou en solution hydrocarbonée. Ce métal peut être introduit par l'intermédiaire de composés tels que les chlorures, les nitrates, les sulfates, les acétates, les complexes aminés d'étain ou de germanium en solution aqueuse et des alkyl ou aryl métaux d'étain ou de germanium tels que le tétrabutyl étain, le tétraméthyl étain, le diphényl étain, le tétrapropyl germanium, le diphényl germanium en solution hydrocarbonée.

Une fois les métaux fixés sur l'alumine, le catalyseur subit avantageusement un traitement d'activation sous hydrogène à haute température, par exemple

à une température comprise entre environ 300 et 500°C, afin d'obtenir une phase métallique active. La procédure de ce traitement sous hydrogène consiste par exemple en une montée lente de la température sous courant d'hydrogène jusqu'à la température maximale de réduction comprise généralement entre environ 300 et 500°C, de préférence entre environ 340 et 470°C, suivie d'un maintien de cette température pendant 1 à 6 heures, de préférence pendant 1,5 à 4,5 heures.

La chloration de l'alumine est effectuée en dehors de ou directement dans l'unité d'isomérisation par tout agent chlorant connu de l'homme du métier, tel que par exemple le tétrachlorure de carbone, le dichloroéthane, le dichloropropane. par exemple à une température comprise entre environ 200 et 350°C.

Le catalyseur selon l'invention est avantageusement mis en oeuvre dans un procédé d'isomérisation d'une charge riche en paraffines normales $C_4 - C_6$ sans recyclage d'hydrogène, ce qui constitue un autre objet de l'invention.

Le terme "riche" signifie que la charge contient au moins 50 %, de préférence au moins 80 %, de paraffines normales $C_4 - C_6$. Les charges préférées sont constituées essentiellement de paraffines normales $C_4 - C_6$. Ces charges sont par exemple du n-butane ou/et des coupes $C_5 - C_6$ par exemple issues de la distillation directe ou du réformage catalytique.

La charge est avantageusement séchée soigneusement et contient de préférence moins de 0.2 ppm d'eau et moins de 0,5 ppm de soufre et d'azote du fait de la sensibilité à l'eau et aux impuretés des catalyseurs au platine à base d'alumine chlorée. Pour atteindre de telles teneurs. on peut notamment utiliser des adsorbants spécifiques bien connus de l'homme du métier.

Dans le procédé d'isomérisation selon l'invention un mélange constitué de la charge et d'hydrogène est mis au contact dans une zone de réaction avec au

moins un catalyseur conforme à l'invention et décrit précédemment dans des conditions d'isomérisation.

Les conditions opératoires d'isomérisation dans la zone de réaction, en particulier la température, dépendent notamment de la charge à traiter. Les isoparaffines étant favorisées à basse température, d'un point de vue thermodynamique, le catalyseur sera d'autant plus performant qu'il travaillera à basse température. La température dans la zone de réaction est habituellement comprise entre 40 et 230°C. Dans les cas où la charge contient essentiellement du n-butane ou essentiellement des paraffines normales $C_4 - C_6$, la température est habituellement comprise entre 130 et 230°C, de préférence entre 140 et 220°C. Dans les cas où la charge contient essentiellement des paraffines normales $C_5 - C_6$, l'isomérisation est plus facile à réaliser et la température est alors habituellement comprise entre 40 et 190°C, de préférence entre 70 et 170°C. La pression dans la zone de réaction peut varier dans un domaine assez large ; elle est habituellement comprise entre 10 et 50 bars, de préférence entre 15 et 35 bars. Le débit de charge dans la zone de réaction peut également varier dans un domaine relativement large ; la vitesse spatiale est ainsi habituellement comprise entre 0.4 et 15 h^{-1}, de préférence entre 1 et 5 h^{-1}.

Une concentration en chlore dans la zone de réaction est maintenue entre 20 et 1000 ppm, de préférence entre 50 et 300 ppm ; en effet, afin de maintenir la teneur en chlore du catalyseur et donc son acidité, il est nécessaire d'injecter en continu dans la zone de réaction, par exemple par l'intermédiaire de la charge, un promoteur de chlore, tel que notamment le tétrachlorure de carbone, le chlorure d'hydrogène.

La quantité d'hydrogène mélangée à la charge est telle que l'effluent que l'on soutire de la zone de réaction possède un rapport molaire hydrogène/hydrocarbures

(H_2/HC) inférieur à 0,05.

Le rapport molaire hydrogène/hydrocarbures (H_2/HC) de la charge est alors très faible, généralement inférieur à 0,1, ceci étant rendu possible notamment par la résistance au cokage améliorée du catalyseur utilisé.

L'effluent issu de la zone de réaction est séparé en un mélange d'hydrocarbures $C_4 - C_6$ comprenant les isoparaffines $C_4 - C_6$ obtenues et éventuellement les paraffines normales $C_4 - C_6$ non encore converties et un mélange gazeux contenant l'hydrogène (et des hydrocarbures légers), ledit mélange gazeux étant éliminé du procédé sans recyclage d'hydrogène. Le coût du procédé est très réduit car il ne nécessite pas de dispositif de séparation d'hydrogène et de compresseur pour le recycler. Les paraffines normales $C_4 - C_6$ non converties et contenues dans l'effluent issu de la zone de réaction sont généralement recyclées au moins en partie vers ladite zone de réaction.

La zone de réaction peut éventuellement comprendre au moins deux réacteurs en série dans lesquels les températures sont différentes, la température dans le second réacteur étant généralement inférieure à celle du premier réacteur.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

Les performances catalytiques sont exprimées par :

– les rapports $\frac{iC_x}{(i+n)C_x}$ où x = 4,5 ou 6, iC_x représente la quantité d'isoparaffines à x atomes de carbone dans l'effluent et (i + n) C_x représente la quantité d'isoparaffines et de paraffines normales à x atomes de carbone dans l'effluent,

– et les approches à l'équilibre sur les différents isomères définies comme suit :

$$AEQi_x = \frac{\left(\frac{iC_x}{(i+n)C_x}\right) \quad dans \quad l'effluent}{\left(\frac{iC_x}{(i+n)C_x}\right) \quad \acute{a} \quad l'équilibre}$$

avec i_x = isoparaffine à x atomes de carbone (x = 4,5 ou 6).

EXEMPLE 1 : Catalyseur A (conforme à l'invetion)

Après calcination préalable de l'alumine éta, on dépose sur celle-ci 0,3 % de platine par échange anionique avec de l'acide hexachloroplatinique en présence d'HCl comme agent compétiteur ; le solide ainsi préparé est calciné, puis réduit à 350°C. 200 ppm d'étain sont ensuite déposés en portant à reflux pendant 5 heures sous gaz inerte dans une solution d'heptane contenant du tetrabutyl étain le solide préparé précédemment. La solution est ensuite éliminée puis remplacée par une solution d'heptane fraiche. Le solide est lavé pendant 2 heures à reflux dans cette solution. La solution est ensuite éliminée, puis le solide est séché dans un évaporateur rotatif.

Le solide ainsi préparé est chargé dans un réacteur puis réduit directement à l'intérieur du réacteur à 450°C pendant 4 heures. On procède ensuite à la chloration, à une température de 280°C, par injection de CCl_4 à raison de $0,3\ cm^3$ de CCl_4 par gramme de catalyseur. La teneur en chlore sur le catalyseur final est alors de l'ordre de 6 % poids.

EXEMPLE 2 : Catalyseur B (non conforme à l'invention).

Le catalyseur B diffère du catalyseur A préparé dans l'exemple 1 uniquement en ce qu'il ne contient pas d'étain. Les étapes de dépôt de platine, de traitements thermiques et de chloration sont identiques à celles décrites dans l'exemple 1.

EXEMPLE 3 : Test d'isomérisation de paraffines normales $C_5 - C_6$.

Les catalyseurs A et B préparés précédemment sont chacun testés en isomérisation d'une charge formée d'environ 60 % de paraffines normales C_5 et 40 % de paraffines normales C_6, ladite charge contenant 100 ppm de CCl_4 exprimés en poids de chlore pour maintenir la teneur en chlore du catalyseur utilisé.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- Température : 150°C ;
- Pression : 20 bars ;
- v.v.h. : $2h^{-1}$;
- H_2/HC (dans l'effluent) : 0,05.

Les performances obtenues après 24 et 2160 heures de fonctionnement sont reportées dans le tableau 1 : si le catalyseur A ne se désactive pratiquement pas, on constate au contraire une désactivation importante du catalyseur B.

EXEMPLE 4 : Test d'isomérisation de n-butane.

Les catalyseurs A et B préparés précédemment sont chacun testés en isomérisation d'une charge de n-butane, contenant 100 ppm de CCl_4 exprimés en poids de chlore.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- Température : 200°C ;
- Pression : 20 bars ;
- v.v.h : $2h^{-1}$;
- H_2/HC (dans l'effluent) : 0,05.

Les performances obtenues après 24 et 2160 heures de fonctionnement sont reportées dans le tableau 2 : si le catalyseur A ne se désactive pas, on constate au contraire une désactivation importante du catalyseur B.

EXEMPLE 4 :

Le catalyseur B préparé précédemment est testé dans les mêmes conditions que celles utilisées dans l'exemple 3, sauf que le rapport H_2/HC (dans l'effluent) est plus élevé et égal à 1.

Les performances obtenues après 24 et 2160 heures de fonctionnement sont reportées dans le tableau 3 : on ne constate pratiquement aucune désactivation du catalyseur B.

TABLEAU 1

	Catalyseurs			
	A		B	
	Après 24 h.	Après 2160 h.	Après 24 h.	Après 2160 h.
$iC_5/(i+n)C_5$	0,762	0,760	0,762	0.70
$iC_6/(i+n)C_6$	0,895	0,890	0,895	0,78
AEQ i_5 (%)	95,3	95,0	95,3	87,5
AEQ 22 DMC_4 (%)	87,8	87,0	87,8	75,0
Craquage (% poids) (réaction secondaire)	3,05	2,0	3,2	2,5

(avec 22 DMC_4 = 2,2 diméthylbutane)

TABLEAU 2

	Catalyseurs			
	A		B	
	Après 24 h.	Après 2160 h.	Après 24 h.	Après 2160 h.
$iC_4/(i+n)C_4$	0,5	0,5	0,5	0,4
AEQ i_4 (%)	100	100	100	80
Craquage (% poids) (réaction secondaire)	2,2	2,0	2,5	2,2

TABLEAU 3

	Catalyseur B	
	Après 24 h.	Après 2160 h.
$iC_5/(i+n)C_5$	0,762	0,760
$iC_6/(i+n)C_6$	0,895	0,890
AEQ i_5 (%)	95,3	95,0
AEQ 22 DMC_4 (%)	87,8	87,0
Craquage (% poids) (réaction secondaire)	3,2	3,0

REVENDICATIONS

1- Catalyseur à base d'alumine éta chlorée, comprenant 0,01 à 0,4 % en poids d'un métal du groupe IV A de la classification périodique des éléments, 0,05 à 0,6 % en poids d'un métal du groupe VIII de la classification périodique des éléments et 1 à 12 % en poids de chlore.

2- Catalyseur selon la revendication 1, dans lequel la teneur pondérale en métal du groupe IV A est comprise entre 0,015 et 0,25 %, la teneur pondérale en métal du groupe VIII est comprise entre 0,15 et 0,4 % et la teneur pondérale en chlore est comprise entre 4 et 10 %.

3- Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 2, dans lequel ledit métal du groupe VIII est le platine.

4- Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel ledit métal du groupe IV A est le germanium ou l'étain.

5- Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel ledit métal du groupe IV A est l'étain.

6- Procédé d'isomérisation d'une charge riche en paraffines normales C_4-C_6 sans recyclage d'hydrogène dans lequel :

- un mélange constitué de ladite charge et d'hydrogène est mis au contact dans une zone de réaction avec au moins un catalyseur selon l'une des revendications 1 à 6 dans des conditions d'isomérisation,

- une concentration en chlore dans ladite zone de réaction est maintenue entre 20 et 1000 ppm,

- la quantité d'hydrogène mélangé à ladite charge est telle que l'effluent issu de la zone de réaction possède un rapport molaire hydrogène/hydrocarbures inférieur à 0,05,

- l'effluent issu de la zone de réaction est séparé en un mélange d'hydrocarbures C_4-C_6 comprenant des isoparaffines C_4-C_6 et en un mélange gazeux contenant l'hydrogène, ledit mélange gazeux étant éliminé du procédé sans recyclage de l'hydrogène.

7- Procédé selon la revendication 6, dans lequel le rapport molaire hydrogène/hydrocarbures de la charge est inférieur à 0,1.

8- Procédé selon l'une des revendications 6 et 7, dans lequel dans la zone de réaction la température est comprise entre 40 et 230° C, la pression est comprise entre 10 et 50 bars et la vitesse spatiale est comprise entre 0,4 et 15 h^{-1}.

9- Procédé selon l'une des revendication 6 à 8, dans lequel les paraffines normales C_4-C_6 non converties et contenues dans l'effluent issu de la zone de réaction sont recyclées au moins en partie vers ladite zone de réaction.

10- Procédé selon l'une des revendications 6 à 9, dans lequel ladite zone de réaction comprend au moins deux réacteurs en série.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/FR 91/00992

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) [6]

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int.Cl.[5] B01J23/62

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched [7]

Classification System	Classification Symbols
Int.Cl.[5]	B01J

Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched [8]

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT [9]

Category *	Citation of Document, [11] with indication, where appropriate, of the relevant passages [12]	Relevant to Claim No. [13]
X	FR,A,2 545 380 (SOCIETE FRANCAISE DES PRODUITS POUR CATALYSE) 9 November 1984, see claims 1-13 see example 1 see page 2, line 26 - line 32 see page 5, line 25 - line 30	1-6
X	US,A,4 964 975 (T. H. CHAO) 23 October 1990, see claim 1	1-5
A	FR,A,2 137 320 (UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY) 29 December 1972	
X	US,A,3 919 340 (J.HAYES) 11 November 1975 see claims 1-8 see example 1 see column 1,line 53 - line 57	1-6,8,9
Y		7

* Special categories of cited documents: [10]

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report
7 May 1992 (07.05.92)	13 May 1992 (13.05.92)
International Searching Authority	**Signature of Authorized Officer**
EUROPEAN PATENT OFFICE	

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)

Category *	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No
A	DE,B,1 276 611 (UNIVERSAL OIL PRODUCTS) 5 September 1968	
Y	US,A,4 804 803 (R. J. SCHMIDT) 14 February 1989, cited in the application see claims 1-5	7

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. FR 9100992 SA 54782

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 07/05/92
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-2545380	09-11-84	NL-A- 8401418	03-12-84
		US-A- 4548918	22-10-85
US-A-4964975	23-10-90	None	
FR-A-2137320	29-12-72	None	
US-A-3919340	11-11-75	US-A- 3839193	01-10-74
		US-A- 3962360	08-06-76
		US-A- 3969425	13-07-76
		US-A- 3900386	19-08-75
		US-A- 3939102	17-02-76
		US-A- 3936369	03-02-76
DE-B-1276611		GB-A- 823010	
		NL-C- 99407	
		NL-A- 223552	
US-A-4804803	14-02-89	AU-B- 609575	02-05-91
		AU-A- 2969089	16-08-90

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT/FR 91/00992

Demande Internationale No

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) [7]

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

CIB 5 B01J23/62

II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée[8]

Système de classification	Symboles de classification
CIB 5	B01J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté[9]

III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS[10]

Catégorie °	Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire,[12] des passages pertinents[13]	No. des revendications visées [14]
X	FR,A,2 545 380 (SOCIETE FRANCAISE DES PRODUITS POUR CATALYSE) 9 Novembre 1984 voir revendications 1-13 voir exemple 1 voir page 2, ligne 26 - ligne 32 voir page 5, ligne 25 - ligne 30	1-6
X	US,A,4 964 975 (T. H. CHAO) 23 Octobre 1990 voir revendication 1	1-5
A	FR,A,2 137 320 (UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY) 29 Décembre 1972	
X	US,A,3 919 340 (J. HAYES) 11 Novembre 1975 voir revendications 1-8 voir exemple 1 voir colonne 1, ligne 53 - ligne 57	1-6,8,9
Y		7

-/--

° Catégories spéciales de documents cités:[11]

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

IV. CERTIFICATION

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
07 MAI 1992	13. 05. 92
Administration chargée de la recherche internationale	**Signature du fonctionnaire autorisé**
OFFICE EUROPEEN DES BREVETS	THION M.A.

1

III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS [14] (SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR LA DEUXIEME FEUILLE)

Catégorie °	Identification des documents cités, [16] avec indication, si nécessaire des passages pertinents [17]	No. des revendications visées [18]
A	DE,B,1 276 611 (UNIVERSAL OIL PRODUCTS) 5 Septembre 1968	

Y	US,A,4 804 803 (R. J. SCHMIDT) 14 Février 1989 cité dans la demande voir revendications 1-5	7

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.

FR 9100992
SA 54782

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale 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. 07/05/92

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
FR-A-2545380	09-11-84	NL-A-	8401418	03-12-84
		US-A-	4548918	22-10-85
US-A-4964975	23-10-90	Aucun		
FR-A-2137320	29-12-72	Aucun		
US-A-3919340	11-11-75	US-A-	3839193	01-10-74
		US-A-	3962360	08-06-76
		US-A-	3969425	13-07-76
		US-A-	3900386	19-08-75
		US-A-	3939102	17-02-76
		US-A-	3936369	03-02-76
DE-B-1276611		GB-A-	823010	
		NL-C-	99407	
		NL-A-	223552	
US-A-4804803	14-02-89	AU-B-	609575	02-05-91
		AU-A-	2969089	16-08-90

EPO FORM P0472