

12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22) Date de dépôt : 31.08.01.

30) Priorité :

43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 07.03.03 Bulletin 03/10.

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

60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

71) Demandeur(s) : CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE CNRS Etablissement public à caractère scientifique et technologique — FR et AMTEC GMBH — DE.

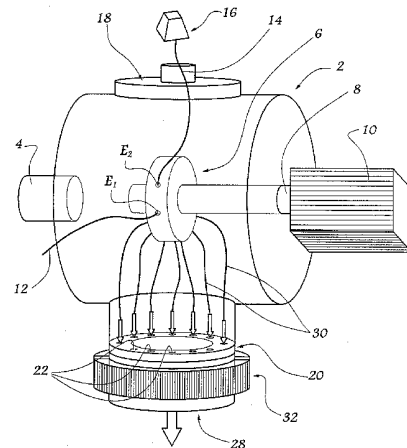
72) Inventeur(s) : MIRODATOS CLAUDE, SCHUURMAN YVES, HAYAUD CHRYSTELLE, HOLZWARTH ARNOLD, FARRUSSENG DAVID et RICHTER THOMAS.

73) Titulaire(s) :

74) Mandataire(s) : CABINET LAVOIX LYON.

54) PROCEDE ET INSTALLATION D'EVALUATION DES CARACTERISTIQUES DE CATALYSEURS.

57) Selon ce procédé, on dispose en parallèle différents échantillons de catalyseurs (en 20), et on teste ces différents échantillons les uns après les autres, selon des méthodes cinétiques transitoires.



La présente invention concerne un procédé et une installation d'évaluation des caractéristiques de catalyseurs.

L'invention vise une évaluation rapide de ces caractéristiques de catalyseurs, en vue de leur optimisation ou de la découverte de nouveaux matériaux catalytiques.

Elle se rapporte plus spécifiquement à la catalyse de type hétérogène, dans laquelle il est fait appel à un catalyseur en phase solide, alors que la réaction chimique, accélérée par ce catalyseur, met en œuvre des réactifs en phases gazeuse et/ou liquides.

Il existe un nombre important de processus chimiques industriels, pour lesquels la recherche n'a découvert aucun catalyseur véritablement approprié, en dépit d'efforts considérables. Ceci s'explique par le fait que les catalyseurs hétérogènes, en phase solide, constituent des systèmes particulièrement complexes, possédant de nombreux paramètres qu'il est difficile d'identifier, donc d'optimiser.

La découverte de nouveaux catalyseurs nécessite de tester de nombreuses compositions, susceptibles de se révéler effectivement avantageuses, dans le cadre de procédés industriels. A cet égard, deux approches différentes sont déjà connues.

La première solution consiste à évaluer différents catalyseurs, par l'intermédiaire de méthodes cinétiques, à l'état stationnaire. A cet effet, il s'agit de faire passer, au travers d'un catalyseur donné, un flux continu de réactifs, puis de faire varier de façon progressive les différents paramètres opératoires de la réaction (température, pressions partielles et totales, débit).

Ce procédé d'évaluation présente cependant certains inconvénients. En effet, il n'est pas d'une efficacité

suffisante, en termes d'informations obtenues quant aux différents catalyseurs testés. De plus, il se révèle particulièrement long à mettre en œuvre.

A titre d'alternative, il est connu d'évaluer les performances des catalyseurs par des méthodes cinétiques de type transitoire. A cet effet, il s'agit d'introduire une perturbation ponctuelle dans le flux de réactifs alimentant le catalyseur testé et d'analyser en sortie du réacteur catalytique la réponse ou relaxation du système, c'est-à-dire son retour à un état stationnaire.

Ces méthodes transitoires peuvent être mises en œuvre sous vide, comme dans le cadre de l'analyse temporelle des produits, ou « Temporal Analysis of Products » (TAP). Cette opération consiste à diriger, vers le catalyseur testé, au moins une impulsion d'un réactif, dont la durée est particulièrement restreinte, par exemple inférieure à 1 ms.

En aval du lit de catalyseur, on obtient alors, notamment via un spectromètre de masse, une courbe de réponse, à partir de laquelle on peut déduire certaines caractéristiques du catalyseur.

Cette première méthode transitoire est par exemple connue de J.T. Gleaves, G.S. Jablonski, P. Phanawadii, Y. Schuurman Appl. Catal. A 160 (1997) 55.

Il existe d'autres méthodes transitoires, qui peuvent être mises en œuvre à des pressions supérieures ou égales à la pression atmosphérique.

Ainsi, on connaît l'analyse de l'état stationnaire par cinétique transitoire, ou « Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis » (SSITKA). Un tel procédé est par exemple décrit par S.L. Shannon, J.G. Goodwin, Chem. Rev 95 (1995) 677 ; S.L. Shannon, J.G. Goodwin, Appl. Catal. 151 (1997) 3.

Ce procédé connu consiste à évaluer les performances d'un catalyseur, en le maintenant dans des conditions

d'état stationnaire, par alimentation d'un flux continu de gaz réactifs. A un moment donné du test, il s'agit de remplacer l'un des réactifs, au moyen de son équivalent isotopique (marquage par un isotope stable d'un ou
5 plusieurs atomes de la molécule de réactif).

L'impulsion constituée par ce changement de réactif permet d'accéder à certaines caractéristiques du catalyseur testé, moyennant l'étude d'une courbe de réponse ou de relaxation obtenue en aval, notamment via un spectromètre
10 de masse, comme dans le cas de l'analyse temporelle des produits décrite ci-dessus.

A titre d'alternative au procédé SSITKA, il est également possible de modifier brutalement la composition du fluide passant au travers du catalyseur testé. Dans ce
15 cas, le réactif de remplacement n'est pas un isotope de celui utilisé primitivement, mais possède une réactivité chimique totalement différente.

Ceci provoque alors une perturbation chimique du système catalytique, de sorte que la réaction ne s'opère
20 pas dans des conditions d'état stationnaire, contrairement au SSITKA. Ces expérimentations sont dites transitoires par échelons, ou « Step Transient ».

L'évaluation de catalyseurs, par des méthodes cinétiques transitoires, regroupe également d'autres
25 techniques connues. Il s'agit, entre autres, de la désorption par température programmée, ou « Temperature Programmed Desorption » (TPD), de la réaction par température programmée, ou « Temperature Programmed Reaction » (TPRx), ainsi que de l'oxydation ou de la
30 réduction par température programmée, ou « Temperature Programmed Oxidation or Reduction » (TPO et TPR).

Les méthodes cinétiques transitoires, décrites ci-dessus, sont avantageuses par rapport à celles mises en oeuvre à l'état stationnaire, en ce qu'elles permettent une

meilleure discrimination entre différents mécanismes réactionnels possibles.

Ainsi, elles apparaissent plus utiles en vue d'extraire des informations relatives à ces mécanismes, telles que la nature des étapes de réaction élémentaires qui y sont impliquées, ainsi que les constantes de vitesse correspondantes.

L'invention se propose de mettre en œuvre un procédé d'évaluation des caractéristiques d'un catalyseur, faisant appel à des méthodes cinétiques transitoires, dont les performances soient améliorées par rapport à l'art antérieur, notamment en ce qui concerne le nombre d'informations obtenues, relatives aux catalyseurs testés.

A cet effet, elle a pour objet un procédé d'évaluation des caractéristiques de catalyseurs, dans lequel on dispose en parallèle différents échantillons de catalyseurs, et on teste ces différents échantillons les uns après les autres, selon des méthodes cinétiques transitoires.

Selon d'autres caractéristiques de l'invention :

- on teste ces différents échantillons selon des méthodes cinétiques transitoires, en dirigeant un écoulement perturbé d'au moins un gaz réactif vers chaque échantillon testé ;

- on dirige l'écoulement perturbé en envoyant, vers chaque échantillon de catalyseur placé sous vide, au moins une impulsion d'au moins un gaz réactif ;

- l'impulsion possède une durée inférieure à 10 ms, de préférence inférieure à 1 ms, et en ce que chaque échantillon est placé à une pression inférieure à 10 mbar, de préférence inférieure à 1 mbar ;

- on soumet tous les échantillons testés à une unique phase de prétraitement, de façon simultanée ;

- lorsqu'on dirige la ou chaque impulsion vers un échantillon de catalyseur donné, on laisse les autres échantillons de catalyseur au repos ;

5 - après avoir fait s'écouler chaque gaz réactif au voisinage de chaque échantillon de catalyseurs, on dirige ce ou ces gaz réactif(s) vers un unique appareil d'analyses ;

10 - on dirige, vers un échantillon de catalyseur donné, tout d'abord un premier gaz réactif puis un second gaz réactif de remplacement, à une pression supérieure ou égale à la pression atmosphérique ;

- le second gaz est un isotope du premier gaz ;

- le second gaz possède une réactivité différente de celle du premier gaz ;

15 - lorsqu'on alimente un échantillon de catalyseur donné avec le premier gaz réactif ou le second gaz réactif, on alimente les autres échantillons de catalyseur au moyen respectivement du second gaz réactif, ou du premier gaz réactif ; et

20 - lorsqu'on alimente un échantillon de catalyseur donné avec le premier gaz réactif ou le second gaz réactif, on alimente les autres échantillons de catalyseur au moyen d'un gaz inerte.

25 L'invention a également pour objet une installation pour la mise en œuvre du procédé tel que défini ci-dessus, qui comprend des moyens de réception de plusieurs échantillons de catalyseurs, placés en parallèle, et des moyens permettant de diriger un écoulement perturbé vers chaque échantillon de catalyseur, de façon à pouvoir le
30 tester selon des méthodes cinétiques transitoires.

Selon d'autres caractéristiques de l'invention :

- les moyens de réception sont placés sous vide et les moyens permettant de diriger l'écoulement perturbé

comprennent des moyens de création d'au moins une impulsion d'au moins un gaz réactif ;

- les moyens de création d'une impulsion sont reliés à des moyens d'alimentation unique, qui sont mis en communication, de façon sélective, avec des moyens de distribution qui débouchent dans les moyens de réception ;

- les moyens d'alimentation unique débouchent dans l'entrée d'alimentation d'une vanne d'alimentation, cette vanne possédant en outre plusieurs sorties dont chacune se trouve en communication avec un moyen de distribution correspondant, chaque sortie pouvant être reliée sélectivement à ladite entrée d'alimentation ;

- la vanne d'alimentation possède en outre une entrée de prétraitement, apte à être reliée à toutes les sorties de la vanne, exceptée la sortie en communication avec l'entrée d'alimentation ;

- les moyens de réception sous vide comprennent un réacteur annulaire creusé de plusieurs logements de réception d'un échantillon de catalyseur correspondant ;

- les moyens de réception sous vide possèdent une sortie unique, apte à être reliée avec un appareil d'analyses ;

- les moyens de réception sont disposés à une pression supérieure ou égale à la pression atmosphérique, alors que les moyens permettant de diriger l'écoulement perturbé comprennent des moyens d'alimentation en premier gaz réactif, des moyens d'alimentation en un second gaz réactif, ainsi que des moyens permettant de remplacer l'un desdits premiers ou seconds gaz réactifs par l'autre de ces gaz réactifs ;

- les moyens d'alimentation en premier gaz réactif débouchent dans une première entrée d'une vanne d'alimentation, alors que les moyens d'alimentation en second gaz réactif débouchent dans une seconde entrée de

cette vanne, cette seconde entrée étant reliée sélectivement à une sortie donnée, en communication avec un logement appartenant aux moyens de réception, apte à recevoir un échantillon de catalyseur donné, alors que la
5 première entrée est reliée à toutes les autres sorties de la vanne, qui sont en communication avec les autres logements desdits moyens de réception ;

- les moyens d'alimentation en premier gaz réactif débouchent dans une première entrée d'une vanne quatre
10 voies, alors que les moyens d'alimentation en second gaz réactif débouchent dans une seconde entrée de cette vanne quatre voies, cette vanne possédant en outre une sortie d'évacuation, ainsi qu'une sortie d'alimentation mise en communication sélective avec un logement donné des moyens
15 de réception ;

- des moyens d'alimentation en gaz inerte débouchent dans une première entrée d'une vanne d'alimentation, alors que la sortie d'alimentation débouche dans une seconde
20 entrée de cette vanne, cette seconde entrée étant reliée sélectivement à une sortie donnée en communication avec un logement appartenant aux moyens de réception, apte à recevoir un échantillon de catalyseur donné, alors que la première entrée est reliée à toutes les autres sorties de
25 logements des moyens de réception ;

- la sortie des moyens de réception est reliée à une vanne d'évacuation, mise en communication de façon sélective avec un appareil d'analyse ; et

- la vanne d'évacuation possède une sortie d'analyses,
30 mise en communication avec un appareil d'analyses, cette sortie d'analyses pouvant être mise en communication de façon sélective avec une entrée donnée de cette vanne, ainsi qu'une sortie d'évacuation, mise en communication avec les autres.

L'invention va être décrite ci-après, en référence aux dessins annexés donnés uniquement à titre d'exemples non limitatifs, dans lesquels :

- la figure 1 est une vue en perspective, illustrant
5 une installation permettant la mise en œuvre d'une première variante de réalisation du procédé d'évaluation des performances de catalyseurs, conforme à l'invention,

- la figure 2 est une vue schématique illustrant une vanne équipant l'installation de la figure 1,

10 - la figure 3 est une vue en coupe longitudinale de l'installation représentée à la figure 1,

- la figure 4 regroupe une série de courbes, illustrant un exemple de mise en œuvre pratique du procédé de l'invention, par l'intermédiaire de l'installation
15 représentée aux figures 1 à 3,

- la figure 5 est une vue en perspective, illustrant une installation permettant la mise en œuvre d'une seconde variante de réalisation du procédé d'évaluation des performances de catalyseurs, conforme à l'invention ; et

20 - les figures 6, 6A et 7 sont des vues schématiques, illustrant deux variantes de fonctionnement de l'installation illustrée à la figure 5.

L'installation représentée sur les figures 1 à 3 comprend une chambre à vide, désignée dans son ensemble par
25 la référence 2. Cette chambre est pourvue d'une tubulure axiale 4, apte à coopérer avec des moyens de mise sous vide, de type classique, qui ne sont pas représentés.

A l'intérieur de la chambre 2 est logée une vanne 6, qui est équipée d'un arbre 8, susceptible d'entrer en
30 rotation sous l'effet d'un moteur 10. Cette vanne 6 est conforme à l'une de celles commercialisées par la société VALCO sous la référence SC.

Comme le montre la figure 2, la vanne 6 possède douze orifices S_1 à S_{12} , susceptibles de constituer des sorties ou

des entrées de cette vanne. Par ailleurs, il est prévu deux orifices supplémentaires E_1 et E_2 , susceptibles de constituer respectivement des entrées ou des sorties. Dans le présent exemple, les orifices S_1 à S_{12} forment des sorties, alors que les orifices E_1 et E_2 forment des entrées.

En fonction de la position de l'arbre 8, l'entrée E_2 est en communication avec une seule des sorties S_1 à S_{12} , en l'occurrence avec celle S_{12} sur la figure 2. En revanche, l'entrée E_1 est mise en communication avec toutes les autres sorties, à savoir celles S_1 à S_{11} sur cette figure 2.

Par ailleurs, une conduite 12 met en communication l'entrée E_1 avec une source, non représentée, permettant l'alimentation en un gaz inerte, destiné au prétraitement.

De plus, une conduite 14 met en communication l'entrée E_2 avec un réservoir 16, représenté schématiquement, permettant l'alimentation en gaz réactif, comme cela sera décrit dans ce qui suit. A cet effet, la ligne d'alimentation 14 traverse, de façon étanche, un couvercle 18 dont est munie la chambre sous vide 2.

Le réservoir 16 est muni de vannes à haute vitesse, non représentées, qui sont aptes à générer des impulsions de gaz réactif, dont la durée est de l'ordre du milliseconde, voire inférieure à cette valeur.

Dans l'exemple décrit et représenté, le réservoir 16 permet l'alimentation en un seul gaz réactif. Cependant, il peut être prévu de réaliser des impulsions successives, faisant appel à au moins deux gaz réactifs différents.

La chambre 2 reçoit également, dans sa partie inférieure, opposée au réservoir 16, un réacteur désigné dans son ensemble par la référence 20. Ce dernier, de forme annulaire, comprend douze canaux périphériques 22, susceptibles de recevoir des échantillons de catalyseurs.

A cet effet, chaque canal est fermé, à sa partie inférieure, par un fond non représenté, apte à retenir la phase solide de ce catalyseur, tout en laissant s'écouler librement le gaz réactif. Par ailleurs, il est prévu un couvercle annulaire 24, percé de douze ouvertures 26, dont chacune est mise en communication avec un canal 22 correspondant.

Les sorties des différents canaux 22 sont réunies, de manière à former une sortie axiale unique 28. Cette dernière, qui est maintenue sous vide, est mise en communication avec un appareil d'analyses de type connu, par exemple un spectromètre de masse, ou bien un chromatographe en phase gazeuse.

Chaque canal 22 est mis en communication avec la vanne 6. A cet effet, douze lignes 30 s'étendent entre l'un des orifices S_1 à S_{12} de cette vanne, et l'une des ouvertures 26 pratiquées dans le couvercle 24.

Enfin, des moyens de chauffage 32 du réacteur 20 sont prévus. Ces moyens de chauffage, qui sont annulaires, sont disposés à la périphérie de ce réacteur, au voisinage de la partie supérieure de ce dernier.

La mise en œuvre de l'installation décrite aux figures 1 et 3 va maintenant être explicitée.

Il s'agit tout d'abord de disposer, dans onze des douze canaux 22, différents types de catalyseurs. Le dernier canal de ce réacteur n'est pas rempli, ou seulement d'un matériau inerte de type quartz, ce qui permet de constituer une référence pour analyser le parcours (distribution des temps de résidence) d'une impulsion de gaz réactif en absence de réaction.

Il s'agit ensuite d'opérer un prétraitement des onze catalyseurs logés dans le réacteur 20. A cet effet, l'entrée E_2 , qui permet l'alimentation en gaz réactif, est

mise en communication avec la sortie S_{12} , mise en communication avec le canal non rempli par le catalyseur.

Dans ces conditions, les onze autres orifices S_1 à S_{11} sont mis en communication avec l'entrée E_1 . Ceci permet
5 alors d'admettre un gaz de prétraitement dans ces différents canaux, via l'entrée E_1 et les onze sorties S_1 à S_{11} .

Puis, une fois ce prétraitement achevé, on fait tourner l'arbre 8, de manière à mettre en communication la
10 sortie S_1 avec l'entrée E_2 . Ainsi, l'entrée E_1 se trouve désormais en communication avec les sorties S_2 à S_{12} .

On cesse alors l'alimentation en gaz de prétraitement, via la ligne 12 et l'entrée E_1 . En revanche, on génère une impulsion de gaz réactif, provenant du réservoir 16, qui
15 est dirigée dans un premier canal 22 du réacteur 20, via l'entrée E_2 et la sortie S_1 . Ceci permet alors d'obtenir, de façon connue, une courbe représentative du catalyseur reçu dans le canal considéré, par l'intermédiaire de l'appareil d'analyses.

20 Une fois que le premier catalyseur a été testé, on continue à faire pivoter l'arbre 8, de manière à mettre désormais en communication l'entrée E_2 avec la sortie S_2 . De la sorte, il est alors possible d'évaluer un autre catalyseur, reçu dans le second canal alimenté par cette
25 sortie S_2 .

L'évaluation des onze types de catalyseurs se fait ainsi de façon successive.

Un exemple précis de mise en œuvre de l'installation des figures 1 à 3 est consigné à la figure 4. Dans cet
30 exemple, onze catalyseurs, de type zéolite, sont disposés dans des canaux correspondants du réacteur 20.

Un de ces échantillons est prévu en double, afin de s'assurer de la reproductibilité de la mesure. Par ailleurs, le dernier canal a été rempli au moyen de

particules de quartz, de manière à corriger les données relatives au passage à travers le réacteur, sans adsorption.

Puis, un mélange de 50% de néon et 50% d'éthane, en
5 masse, a été dirigé vers ces échantillons. La durée des impulsions correspondantes est de quelques millisecondes.

Les courbes de la figure 4 illustrent les réponses des différents catalyseurs aux impulsions du mélange précité, à 100°C. Le temps est consigné en abscisses alors qu'est
10 porté en ordonnées un écoulement normalisé.

Cette méthode d'évaluation, par analyse temporelle des produits, permet d'observer des différences dans le degré d'adsorption des différents échantillons de catalyseur. Ainsi, elle permet d'accéder à l'enthalpie d'adsorption de
15 ces différents catalyseurs, par variation de la température.

Il est à noter que les zéolites sont particulièrement utilisées en tant que catalyseurs de craquage catalytique, permettant de convertir des fractions pétrolières lourdes
20 en fractions plus légères, telles que des essences. De la sorte, les propriétés d'adsorption de ces zéolites jouent un rôle important dans les performances globales de ce type de procédés.

L'évaluation par méthode cinétique transitoire est
25 donc tout particulièrement adaptée, pour de tels catalyseurs. A titre de comparaison, ces propriétés d'adsorption ne peuvent pas être déduites à partir d'expériences menées à l'état stationnaire, avec un écoulement continu de gaz réactifs, puisque ces derniers ne
30 subissent aucune transformation.

La figure 5 représente une installation pour la mise en œuvre d'une variante de réalisation de l'invention.

Cette installation comprend tout d'abord une vanne supérieure 106, analogue à celle 6 décrite précédemment.

Cette vanne 106 en diffère cependant, en ce sens qu'elle possède seize orifices S'_1 à S'_{16} , constituant des sorties dans le présent exemple.

Par ailleurs, cette vanne 106 est équipée de deux orifices E'_1 et E'_2 , constituant des entrées. Elle est équipée d'un arbre 108, susceptible d'entrer en rotation sous l'effet d'un moteur 110.

L'installation comporte également un réacteur annulaire 120, dans lequel sont creusés seize canaux 122, s'étendant verticalement dans l'exemple décrit. Ce réacteur 120 est interposé entre deux plaques cylindriques 124, 124', alors que sont prévus des fixateurs, non représentés, permettant d'assujettir mutuellement ce réacteur et ces deux plaques.

Le réacteur annulaire 120 est entouré de moyens de chauffage 132 annulaires, alors que chaque plaque est creusée de lignes de refroidissement non représentées, permettant de réduire les phénomènes d'échauffement.

Seize ouvertures traversantes 126, 126', s'étendant verticalement, sont ménagées dans chaque plaque 124, 124'. Il est à noter que chaque ouverture 126, réalisée dans la plaque supérieure 124, débouche dans un canal en regard 122, qui se trouve lui-même en communication avec une ouverture 126' en regard, réalisée dans la plaque inférieure 124'.

Il est également prévu une vanne inférieure 107, analogue à celle supérieure 106. Cependant, dans l'exemple décrit, les seize orifices E''_1 à E''_{16} , dont est munie cette vanne 107, sont utilisés en tant qu'entrées, alors que les deux orifices S''_1 et S''_2 de cette même vanne sont utilisés en tant que sorties. Cette vanne 107 est apte à entrer en rotation sous l'effet d'un arbre 109, entraîné par un moteur 111.

Seize lignes 130 permettent de mettre en communication chaque sortie S'_1 à S'_{16} de la vanne 106, avec l'une correspondante des ouvertures 126, réalisées dans la plaque supérieure. Seize lignes supplémentaires 131 s'étendent
5 entre l'une des ouvertures 126' ménagées dans la plaque inférieure 124', et l'une correspondante des entrées E''_1 à E''_{16} de cette vanne.

Un premier mode d'alimentation en gaz réactifs de l'installation de la figure 5 va maintenant être décrit en
10 référence aux figures 6 et 6A.

On rappellera tout d'abord que, conformément à ce qui a été décrit pour la vanne 6, l'entrée E'_2 de la vanne 106 se trouve en communication avec une seule des sorties S'_1 à S'_{16} , alors que l'entrée E'_1 est en communication avec
15 toutes les autres sorties.

Par ailleurs, l'entrée E'_1 est alimentée, via une ligne l, au moyen d'un premier gaz réactif, qui peut être par exemple du monoxyde d'azote $N^{14}O^{16}$. L'entrée E'_2 est alimentée, via une ligne L, en un autre gaz réactif, qui
20 constitue un isotope du premier, par exemple du monoxyde d'azote sous sa forme isotopique $N^{15}O^{18}$.

La sortie S''_1 de la vanne inférieure 107 est mise en communication, selon une flèche F, avec un appareil d'analyses non représenté, qui est par exemple un
25 spectromètre de masse, ou un chromatographe en phase gazeuse. L'autre sortie S''_2 de cette vanne 107 assure, pour sa part, une fonction de rejet des gaz réactifs en direction de l'atmosphère, matérialisé par la flèche F'.

Il est à noter que chaque sortie S'_1 à S'_{16} de la vanne supérieure 106 est mise en communication, via les lignes
30 130 et 131, les ouvertures 126 et 126', ainsi que les canaux 122, avec une entrée correspondante E''_1 à E''_{16} de la vanne inférieure 107.

On suppose que, à un instant donné (figure 6), l'entrée E'_2 se trouve en communication avec la sortie S'_1 . Ainsi, le premier canal 122_1 du réacteur 120, alimenté par cette sortie S'_1 , reçoit le gaz réactif isotopique, alors
5 que les autres canaux sont alimentés au moyen du premier gaz réactif.

Par ailleurs, ce gaz réactif isotopique, s'écoulant par la sortie S'_1 , est admis par l'entrée E''_1 et se trouve dirigé vers l'appareil d'analyses, via la sortie S''_1 . Les
10 gaz réactifs non isotopiques sont quant à eux envoyés à l'atmosphère, via les entrées E''_2 à E''_{16} , ainsi que la sortie S''_2 .

Si on désire produire une impulsion dans le second canal 122_2 , alimenté par la sortie S'_2 , on fait tourner la
15 vanne 106, au moyen de l'arbre 108, de sorte que l'entrée E'_2 se trouve désormais en communication avec cette sortie S'_2 (figure 6A). Dans ce cas, les autres sorties S'_1 et S'_3 à S'_{16} , ainsi que les canaux qu'elles alimentent, reçoivent le premier gaz réactif, non isotopique.

Par ailleurs, il s'agit de faire tourner la vanne
20 inférieure 107, en même temps que la vanne supérieure 106 et selon un sens de rotation inverse.

De la sorte, l'entrée E''_2 de cette vanne 107, reliée au second canal 122_2 , se trouve en communication avec la
25 sortie S''_1 , et donc l'appareil d'analyses.

Les autres entrées E''_1 et E''_3 à E''_{16} sont désormais en communication avec la sortie S''_2 , de sorte que le gaz réactif non isotopique, admis à ces entrées, se trouve rejeté à l'atmosphère.

La figure 7 illustre un autre mode d'alimentation en
30 gaz réactifs, de l'installation de la figure 5.

Comme le montre cette figure 7, la ligne 1 d'alimentation en gaz réactif non isotopique, ainsi que la ligne L d'alimentation en gaz réactif isotopique,

débouchent dans deux entrées d'une vanne quatre voies 113, de type connu. Une première sortie de cette vanne 113 permet le rejet vers l'atmosphère, par une ligne 115, alors que son autre sortie est mise en communication avec
5 l'entrée E'_2 de la vanne supérieure 106, via une ligne 117.

Sur la figure 7, la vanne quatre voies 113 met en communication la ligne 1 avec la ligne 117, de sorte que l'entrée E'_1 est alimentée en gaz réactif non isotopique. Il en va de même de la sortie S'_1 , ainsi que du catalyseur reçu
10 dans le premier canal 122_1 du réacteur 120.

Par ailleurs, une ligne supplémentaire 119, véhiculant du gaz inerte, est mise en communication avec l'entrée E'_1 de la vanne 106, et donc les sorties S'_2 à S'_{16} de cette dernière. De la sorte, les échantillons de catalyseur reçus
15 dans les autres canaux du réacteur sont alimentés en un tel gaz inerte, qui est par exemple de l'hélium ou de l'argon.

Si on désire produire une impulsion au niveau du catalyseur reçu dans le premier canal 122_1 , il s'agit de faire basculer la vanne quatre voies 113, de manière à
20 mettre la ligne 117 en communication avec la ligne L, assurant l'alimentation en gaz réactif isotopique. De la sorte, le gaz réactif non isotopique, primitivement dirigé vers le catalyseur, sera rejeté à l'atmosphère par la ligne 115.

Si on désire tester le second catalyseur, reçu dans le second canal 122_2 du réacteur 120, il s'agit de faire basculer la vanne supérieure 106, de manière à mettre en communication la sortie S'_2 avec l'entrée E'_2 , tout en maintenant la vanne quatre voies 113 dans sa position de la
30 figure 7. Ce second canal, primitivement alimenté en gaz inerte, reçoit donc désormais du gaz réactif non isotopique, alors que les autres canaux sont alimentés en gaz inerte.

On fait ensuite basculer la vanne quatre voies, comme décrit précédemment, de manière à alimenter la ligne 117 en gaz réactif isotopique. Dans ces conditions, le catalyseur présent dans ce second canal 122_2 se trouve désormais en contact avec le gaz réactif isotopique, ce qui permet de lui faire subir une perturbation.

Aux figures 5 à 7, il a été décrit un exemple d'évaluation de catalyseurs, faisant appel à une méthode cinétique transitoire du type isotopique (SSITKA). A titre de variante, on peut également procéder à des méthodes transitoires par échelons. Dans cette optique, les lignes d'alimentation L et $\underline{1}$ véhiculent des gaz réactifs dont les compositions sont totalement différentes, et qui ne constituent donc pas de simples variantes isotopiques.

L'invention permet de réaliser les objectifs précédemment mentionnés.

En effet, l'invention permet d'augmenter le nombre d'échantillons de catalyseurs qui peuvent être testés dans un temps donné, tout en tirant parti de l'efficacité des méthodes d'évaluation de type transitoire.

Ainsi, elle garantit une meilleure compréhension, en ce qui concerne les effets induits par les variations de la composition et de la structure des catalyseurs, sur les différentes étapes élémentaires d'une réaction donnée.

De la sorte, l'invention est à même d'assurer un complément satisfaisant aux techniques combinatoires connues, qui ont pour but la découverte de nouveaux catalyseurs ou l'optimisation de catalyseurs existants, établissant des relations entre des informations concernant la composition et la structure des catalyseurs et les paramètres globaux de la réaction catalytique, tels que la sélectivité, la conversion, le rendement, le mécanisme et les paramètres cinétiques intrinsèques de la réaction comme

les constantes de vitesses intrinsèques (nombre de rotation des sites actifs, énergie d'activation, etc...).

REVENDEICATIONS

1. Procédé d'évaluation des caractéristiques de catalyseurs, dans lequel on dispose en parallèle (en 20 ;
5 120) différents échantillons de catalyseurs, et on teste ces différents échantillons les uns après les autres, selon des méthodes cinétiques transitoires.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on teste ces différents échantillons selon des méthodes
10 cinétiques transitoires, en dirigeant (par 14, 30 ; $\underline{1}$, L, 130) un écoulement perturbé d'au moins un gaz réactif vers chaque échantillon testé.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'on dirige l'écoulement perturbé en envoyant (par 14,
15 30), vers chaque échantillon de catalyseur placé sous vide, au moins une impulsion d'au moins un gaz réactif.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que ladite impulsion possède une durée inférieure à 10 ms, de préférence inférieure à 1 ms, et en ce que chaque
20 échantillon est placé à une pression inférieure à 10 mbar, de préférence inférieure à 1 mbar

5. Procédé selon la revendication 3 ou 4, caractérisé en ce qu'on soumet tous les échantillons testés à une unique phase de prétraitement (par 12), de façon
25 simultanée.

6. Procédé selon l'une des revendications 3 à 5, caractérisé en ce que, lorsqu'on dirige la ou chaque impulsion vers un échantillon de catalyseur donné, on laisse les autres échantillons de catalyseur au repos.

30 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 6, caractérisé en ce que, après avoir fait s'écouler chaque gaz réactif au voisinage de chaque échantillon de catalyseurs, on dirige ce ou ces gaz réactif(s) vers un unique appareil d'analyses.

8. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'on dirige, vers un échantillon de catalyseur donné, tout d'abord un premier gaz réactif (par l), puis un second gaz réactif (par L) de remplacement, à une pression supérieure ou égale à la pression atmosphérique.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le second gaz est un isotope du premier gaz.

10. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le second gaz possède une réactivité différente de celle du premier gaz.

11. Procédé selon l'une des revendications 8 à 10, caractérisé en ce que, lorsqu'on alimente un échantillon de catalyseur donné avec le premier gaz réactif ou le second gaz réactif, on alimente les autres échantillons de catalyseur au moyen respectivement du second gaz réactif, ou du premier gaz réactif.

12. Procédé selon l'une des revendications 8 à 10, caractérisé en ce que, lorsqu'on alimente un échantillon de catalyseur donné avec le premier gaz réactif ou le second gaz réactif, on alimente les autres échantillons de catalyseur au moyen d'un gaz inerte.

13. Installation d'évaluation des caractéristiques de catalyseurs, pour la mise en œuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant des moyens de réception (20 ; 120) de plusieurs échantillons de catalyseurs, placés en parallèle, et des moyens (6, 14, 16 ; 106, l, L) permettant de diriger un écoulement perturbé vers chaque échantillon de catalyseur, de façon à pouvoir le tester selon des méthodes cinétiques transitoires.

14. Installation selon la revendication 13, caractérisée en ce que les moyens de réception (20) sont placés sous vide et en ce que les moyens permettant de diriger l'écoulement perturbé comprennent des moyens (16)

de création d'au moins une impulsion d'au moins un gaz réactif.

15 15. Installation selon la revendication 14, caractérisée en ce que les moyens de création d'une impulsion sont reliés à des moyens d'alimentation unique (14), qui sont mis en communication, de façon sélective, avec des moyens de distribution (30) qui débouchent dans les moyens de réception (20).

10 16. Installation selon la revendication 15, caractérisée en ce que les moyens d'alimentation unique (14) débouchent dans l'entrée d'alimentation (E_2) d'une vanne d'alimentation (6), cette vanne possédant en outre plusieurs sorties (S_1-S_{12}) dont chacune se trouve en communication avec un moyen de distribution correspondant 15 (30), chaque sortie pouvant être reliée sélectivement à ladite entrée d'alimentation (E_2).

17. Installation selon la revendication 16, caractérisée en ce que la vanne d'alimentation (6) possède en outre une entrée de prétraitement (E_1), apte à être 20 reliée à toutes les sorties de la vanne, exceptée la sortie en communication avec l'entrée d'alimentation.

18. Installation selon l'une des revendications 14 à 17, caractérisée en ce que les moyens de réception sous vide comprennent un réacteur annulaire (20) creusé de 25 plusieurs logements (22) de réception d'un échantillon de catalyseur correspondant.

19. Installation selon l'une des revendications 14 à 18, caractérisée en ce que les moyens de réception sous vide (20) possèdent une sortie unique (28), apte à être 30 reliée avec un appareil d'analyses.

20. Installation selon la revendication 13, caractérisée en ce que les moyens de réception (120) sont disposés à une pression supérieure ou égale à la pression atmosphérique, alors que les moyens permettant de diriger

l'écoulement perturbé (1, L, 106) comprennent des moyens d'alimentation (1) en premier gaz réactif, des moyens d'alimentation (L) en un second gaz réactif, ainsi que des moyens (106) permettant de remplacer l'un desdits premiers
5 ou seconds gaz réactifs par l'autre de ces gaz réactifs.

21. Installation selon la revendication 20, caractérisée en ce que les moyens d'alimentation (1) en premier gaz réactif débouchent dans une première entrée (E'₁) d'une vanne d'alimentation (106), alors que les moyens
10 d'alimentation (L) en second gaz réactif débouchent dans une seconde entrée (E'₂) de cette vanne, cette seconde entrée étant reliée sélectivement à une sortie donnée (S'₂), en communication avec un logement (122₂) appartenant aux moyens de réception (120), apte à recevoir un échantillon
15 de catalyseur donné, alors que la première entrée (E'₁) est reliée à toutes les autres sorties (S'₁, S'₃-S'₁₆) de la vanne, qui sont en communication avec les autres logements (122₁, 122₃-122₁₆) desdits moyens de réception.

22. Installation selon la revendication 20,
20 caractérisée en ce que les moyens d'alimentation (1) en premier gaz réactif débouchent dans une première entrée d'une vanne quatre voies (113), alors que les moyens d'alimentation (L) en second gaz réactif débouchent dans une seconde entrée de cette vanne quatre voies (113), cette
25 vanne possédant en outre une sortie d'évacuation (115), ainsi qu'une sortie d'alimentation (117) mise en communication sélective avec un logement donné (122₁) des moyens de réception (120).

23. Installation selon la revendication 22,
30 caractérisée en ce que des moyens d'alimentation (119) en gaz inerte débouchent dans une première entrée (E'₁) d'une vanne d'alimentation (106), alors que la sortie d'alimentation (117) débouche dans une seconde entrée (E'₂) de cette vanne, cette seconde entrée étant reliée

sélectivement à une sortie donnée (S'_1) en communication avec un logement (122_1) appartenant aux moyens de réception (120), apte à recevoir un échantillon de catalyseur donné, alors que la première entrée (E'_1) est reliée à toutes les autres sorties ($S'_2-S'_{16}$) de la vanne, qui sont en communication avec les autres logements (122_2-122_{16}) des moyens de réception.

24. Installation selon l'une des revendications 20 à 23, caractérisée en ce que la sortie des moyens de réception (120) est reliée à une vanne d'évacuation (107), mise en communication de façon sélective avec un appareil d'analyse.

25. Installation selon la revendication 24, caractérisée en ce que la vanne d'évacuation possède une sortie d'analyses (S''_1), mise en communication avec un appareil d'analyses, cette sortie d'analyses pouvant être mise en communication de façon sélective avec une entrée donnée (E''_2) de cette vanne, ainsi qu'une sortie d'évacuation (S''_2), mise en communication avec les autres entrées ($E''_1, E''_3-E''_{16}$) de cette vanne.

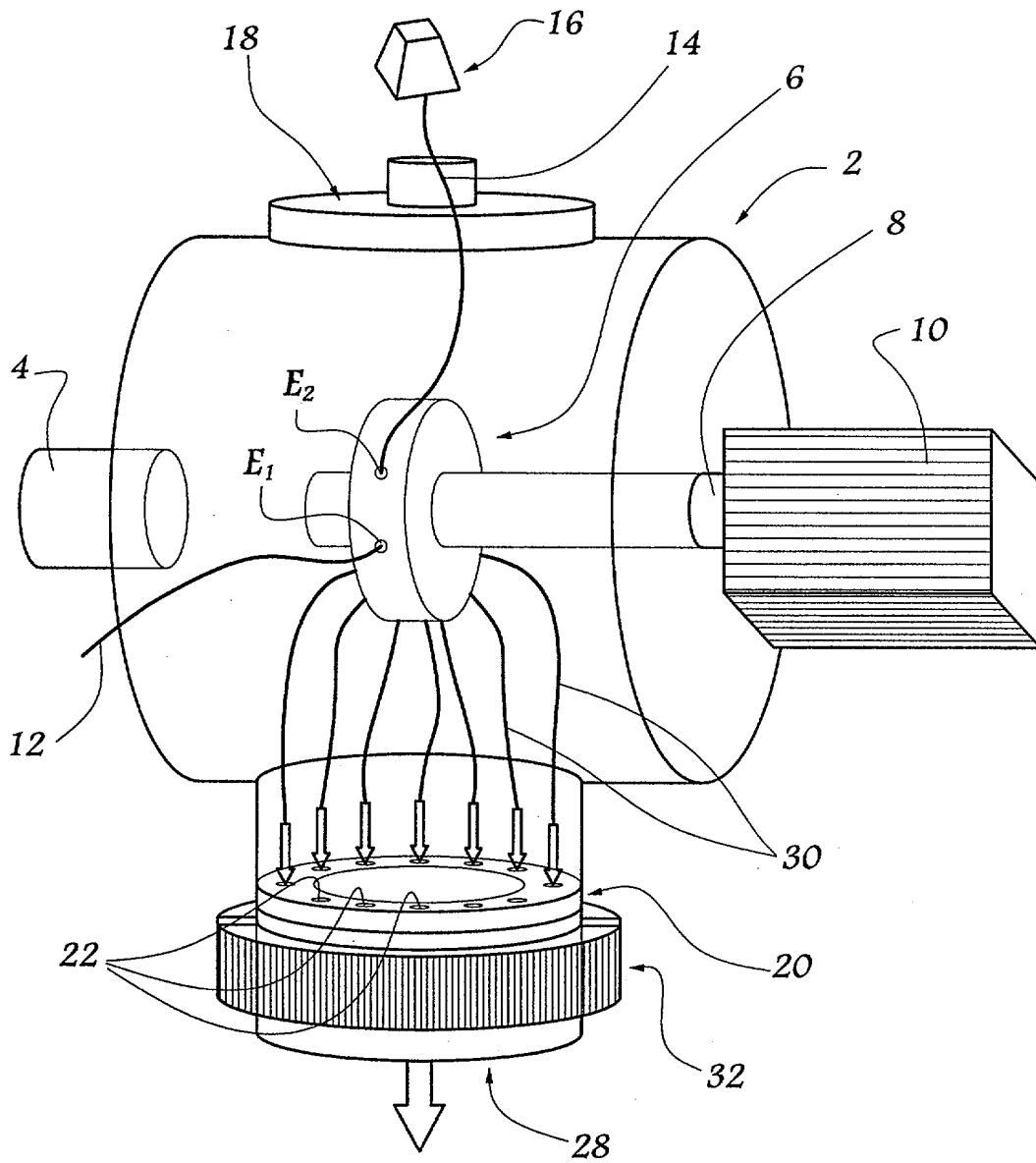


Fig. 1

2/5

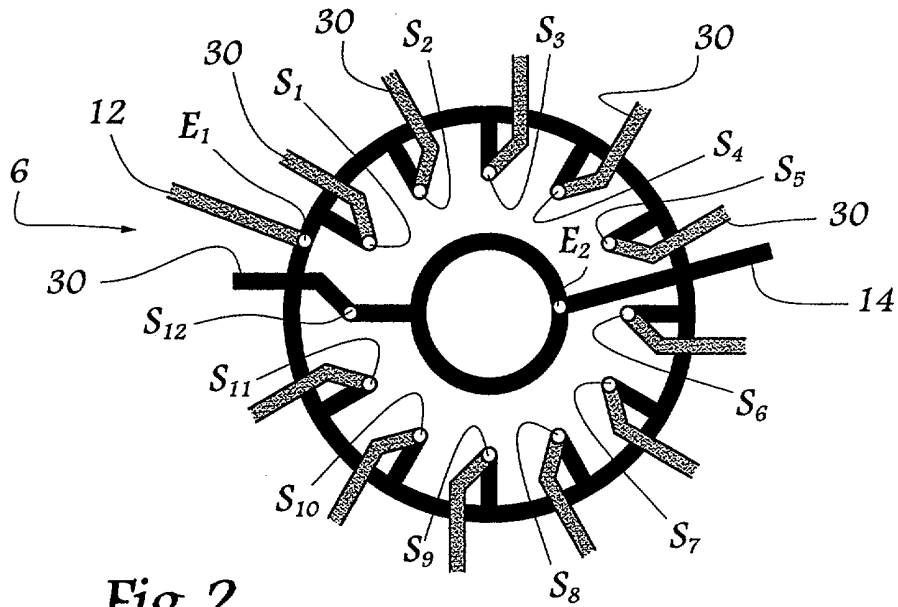


Fig. 2

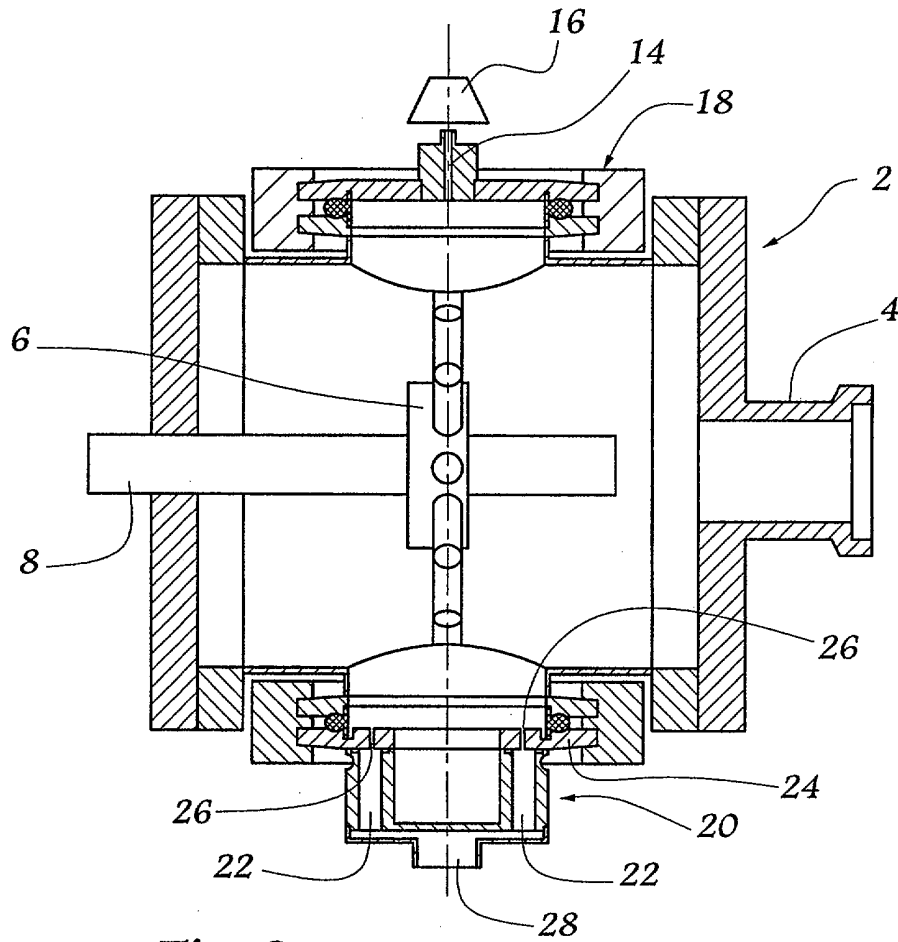


Fig. 3

3/5

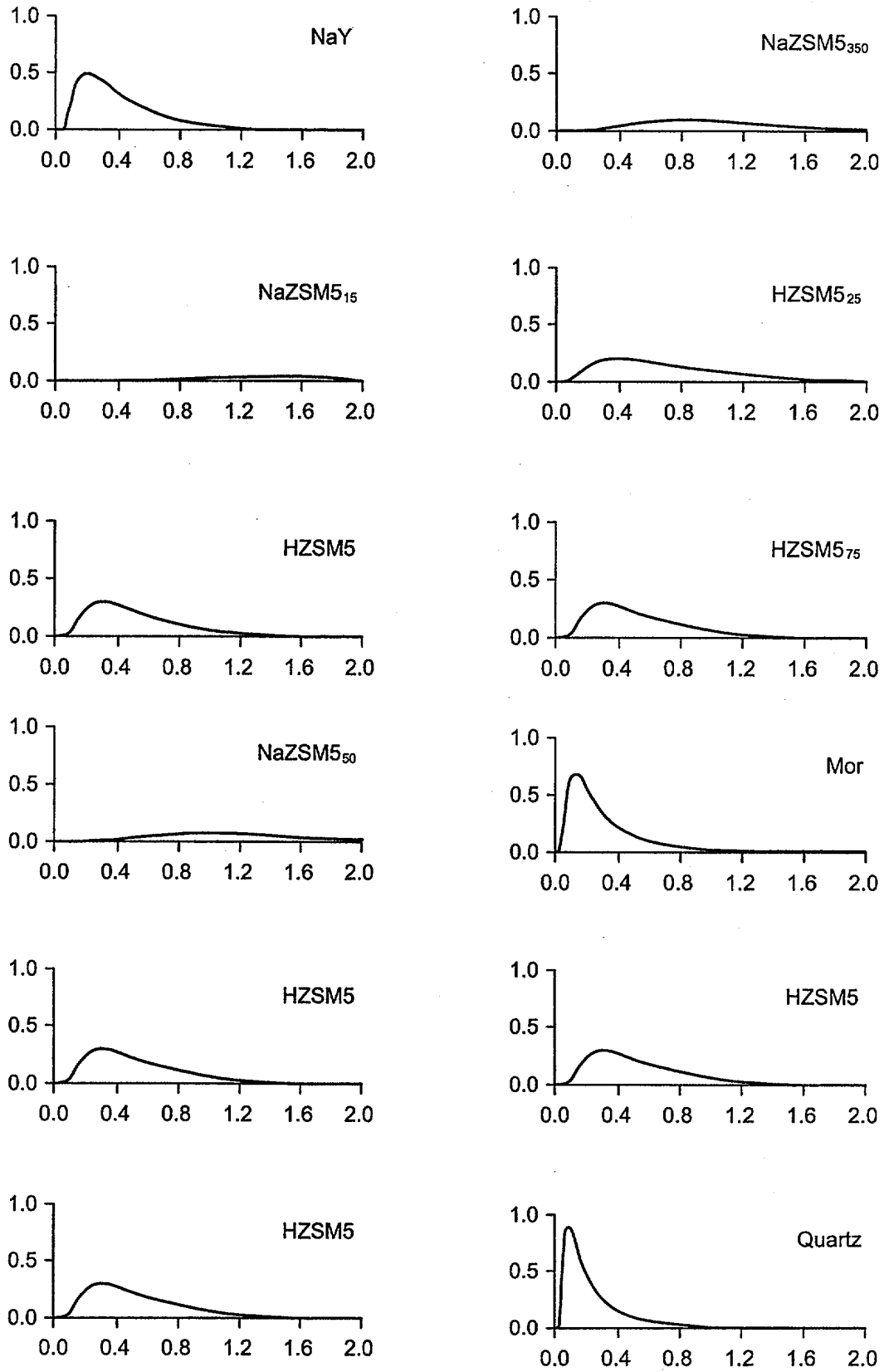


Fig.4

4/5

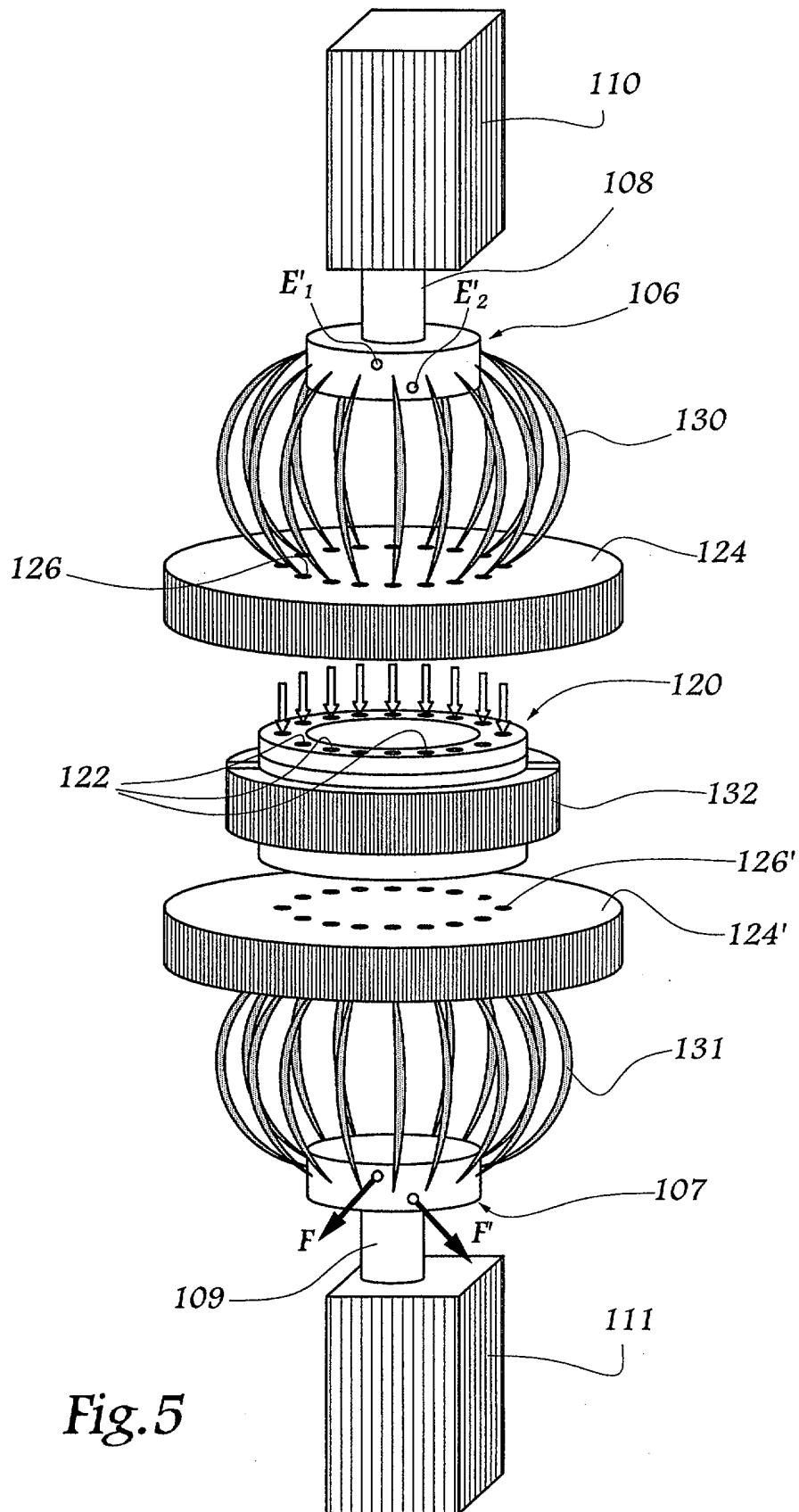


Fig. 5

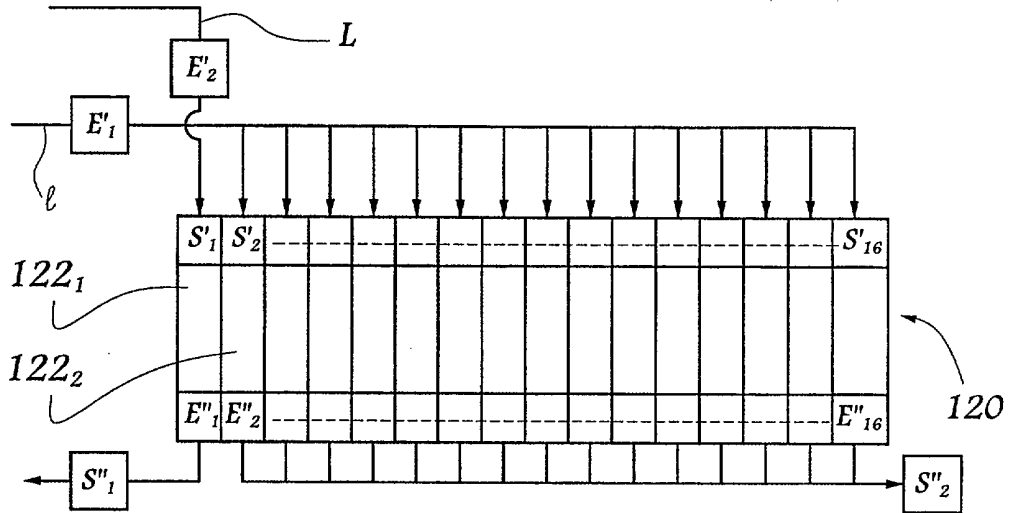


Fig. 6

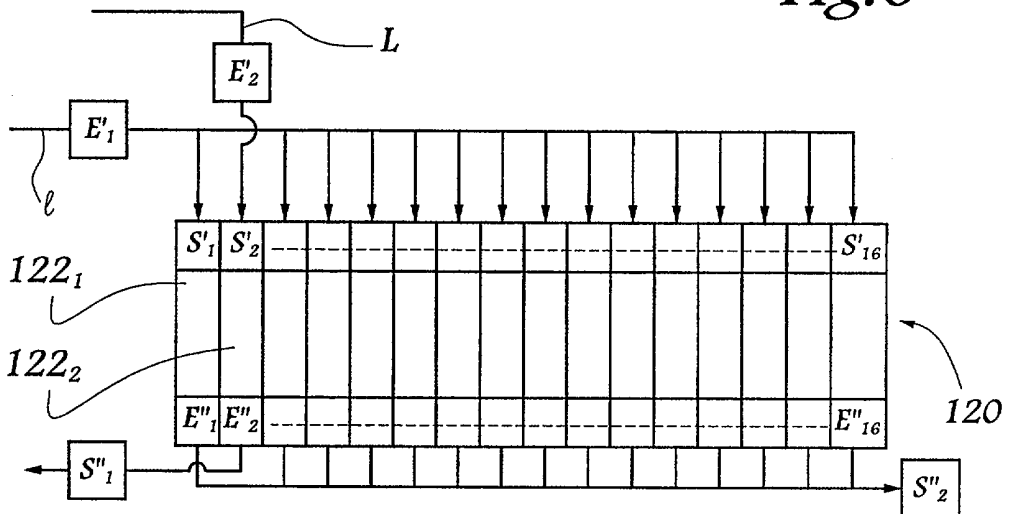


Fig. 6A

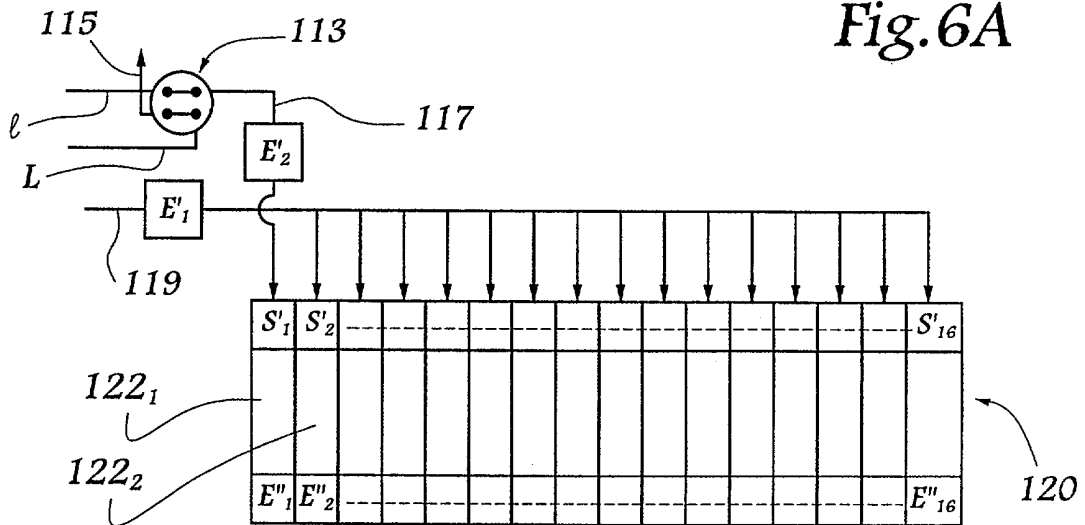


Fig. 7

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 606777
FR 0111348

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	EP 1 014 087 A (AGENCY IND SCIENCE TECHN) 28 juin 2000 (2000-06-28)	1,7,13, 18,19	G01N31/10
Y	* le document en entier *	2,3,5,8, 10	
Y	--- LAMBERT JR J M: "TEMPORAL ANALYSIS OF PRODUCTS OF CARBON SURFACE REACTIONS-10 YEARS LATER" CARBON, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHING, NEW YORK, NY, US, vol. 29, no. 6, 1991, pages 805-808, XP000307485 ISSN: 0008-6223 * page 805 *	2,3,5,8, 10	
A	--- FR 2 763 693 A (EXXON PRODUCTION RESEARCH CO) 27 novembre 1998 (1998-11-27) * le document en entier *	1-25	
A	--- WO 01 59463 A (CORMA CANOS AVELINO ;UNIV VALENCIA POLITECNICA (ES); CONSEJO SUPER) 16 août 2001 (2001-08-16) * le document en entier *	1-25	
A	--- DE 198 09 477 A (SCHUETH FERDI) 16 septembre 1999 (1999-09-16) * le document en entier *	1-25	
A	--- US 5 340 745 A (RICE NORMAN M ET AL) 23 août 1994 (1994-08-23) * le document en entier *	1,13	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			G01N
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		7 juin 2002	Joyce, D
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
<p>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</p>			
<p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons</p> <p>..... & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0111348 FA 606777**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 07-06-2002
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1014087	A	28-06-2000	JP	2000193622 A	14-07-2000
			EP	1014087 A2	28-06-2000
FR 2763693	A	27-11-1998	FR	2763693 A1	27-11-1998
			US	6074610 A	13-06-2000
WO 0159463	A	16-08-2001	ES	2166310 A1	01-04-2002
			WO	0159463 A1	16-08-2001
DE 19809477	A	16-09-1999	DE	19809477 A1	16-09-1999
US 5340745	A	23-08-1994	US	5521095 A	28-05-1996
			US	5593892 A	14-01-1997
			AT	166593 T	15-06-1998
			CA	2128723 A1	19-08-1993
			WO	9315829 A1	19-08-1993
			DE	69318825 D1	02-07-1998
			DE	69318825 T2	25-02-1999
			EP	0626882 A1	07-12-1994
			ES	2115753 T3	01-07-1998
			JP	7503405 T	13-04-1995