

ROYAUME DE BELGIQUE

BREVET D'INVENTION



MINISTRE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1001878A3

NUMERO DE DEPOT : 8900419

Classif. Internat.: B01J C01B

Date de délivrance : 03 Avril 1990

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

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 18 Avril 1989 à 14h15
à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : VSESOJUZNY NAUCHNO-ISSLEDOVATELSKY INSTITUT
TEKHNICHESKOGO UGLERODA; INSTITUT KATALIZA SIBIRSKOGO OTDELENIA AKADEMII NAUK SSSR
ulitsa 5 Kordnaya 29, OMSK(UNION SOVIETIQUE);prospekt Akademika Lavrentieva 5,
NOVOSIBIRSK (UNION SOVIETIQUE)

représenté(e)s par : KEUTERICKX Joseph, OFFICE PARETTE (Fred. Maes),
Avenue d'Auderghem 33 Bte 4 - 1040 - BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : MATERIAU CARBONE POREUX.

INVENTEUR(S) : Surovikin Vitaly Fedorovich, ulitsa Lermontova 20, kv. 80, Omsk (SU); Plaxin Georgy Valentinovich, ulitsa Rokossovskogo 8, korpus 2, kv. 105, Omsk (SU); Semikolenov Vladimir Alexandrovich, ulitsa Vyazemskogo 2, kv. 11, Novosibirsk (SU); Likholobov Vladimir Alexandrovich, ulitsa Detsky prospekt 8, kv. 9, Novosibirsk (SU); Ermakov Jury Ivanovich, Morskoï prospekt 50, kv. 15, Novosibirsk (SU)

Priorité(s) 19.04.88 SU SUA 4443666

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

Bruxelles, le 03 Avril 1990
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS
Directeur

"Matériau carboné poreux"

La présente invention concerne la chimie physique et a notamment pour objet un matériau carboné poreux.

L'invention peut être utilisée dans la
5 production d'adsorbants au carbone et de catalyseurs destinés à être utilisés dans différents procédés chimiques.

On connaît des matériaux carbonés poreux (charbons actifs) utilisés en tant que porteurs ou
10 adsorbants. Les charbons actifs sont obtenus à partir du charbon de bois, par son formage avec des liants et ensuite carbonisation du liant et activation à haute température au gaz et à la vapeur. Par exemple, de grosses particules de
15 carbone de faible surface spécifique sont mélangées avec du brai de houille broyé. Le mélange est ensuite granulé sous forme de sphères, séché, carbonisé et activé à la vapeur. L'utilisation de ces charbons en tant que porteurs ou adsorbants est
20 limitée à cause des médiocres caractéristiques de résistance mécanique, de la haute teneur en cendres et d'une trop grande répartition des pores par dimension avec une part importante de pores de plus de 2nm (US, A, 3533961)

25 On connaît un matériau carboné poreux constitué par une matrice tridimensionnelle formée de particules sphériques de noir de carbone qui sont réunies par un liant carboné. Ce matériau carboné poreux est caractérisé par un volume total
30 des pores d'au moins $0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$, une surface spécifique de plus de $100 \text{ m}^2/\text{g}$ et une répartition étroite des pores par dimension, dans laquelle 45 % au moins de leur surface totale sont occupés par

des pores de 2 nm ou plus et le maximum de répartition se trouve dans le domaine de 4 à 6 nm (US, A, 4029600).

Ce matériau carboné poreux présente un
5 inconconvénient qui réside dans sa faible résistance mécanique comparable à celle des charbons actifs. La résistance mécanique du matériau carboné contenant jusqu'à 50 % en poids d'un liant n'est que de 6 à 6,5 fois supérieure à celle du noir de
10 carbone granulé sans liant. En outre, on risque d'introduire des impuretés, en même temps que le liant, au cours de l'obtention de ce matériau carboné. En particulier, un liant à base de polymères d'alcool furfurylique peut contenir du
15 soufre qui est un fort poison catalytique. Dans le matériau carboné, plus de 40 % de la surface spécifique sont occupées par des pores d'une taille de 2 à 20 nm. D'autre part, comme il ressort de l'antériorité citée, le maximum de répartition des
20 pores se trouve dans l'intervalle de dimensions de 2,5 à 19 nm. Donc, le matériau carboné connu présente des caractéristiques de résistance mécanique médiocres et a un faible volume des pores de plus de 20 nm, dont le rôle dans les processus
25 de transfert de masse au cours de la catalyse et de l'adsorption est très important.

On s'est donc proposé de créer un matériau carboné poreux présentant de meilleures caractéristiques de résistance mécanique et un
30 volume plus important de pores de plus de 20 nm.

Ce problème est résolu grâce à un matériau carboné poreux sous forme d'une matrice tridimensionnelle d'un volume des pores de 0,2 à 1,7 cm³/g, caractérisé en ce que la matrice est
35 formée de couches de carbone qui sont incurvées,

d'une épaisseur de 10 à 1000 nm, d'un rayon de courbure de 1 à 1000 nm, d'une densité réelle de 1,80 à 2,10 g/cm³, d'une densité aux rayons X de 2,112 à 2,236 g/cm³ et en ce que la répartition de
5 pores par dimension a son maximum entre 20 et 200 nm.

Il est recommandé que la répartition des pores par dimension ait un maximum supplémentaire entre 4 et 20 nm de dimension des pores.

10 Le matériau carboné poreux selon l'invention présente des caractéristiques de résistance mécanique qui sont plus élevées et un volume qui est plus grand des pores de plus de 20 nm.

15 En outre, le matériau carboné poreux selon l'invention est thermostable et conserve sa structure poreuse jusqu'à 1000-1500°C sous atmosphère inerte, il n'est pas pyrophore et sa teneur en impuretés minérales et en soufre est
20 assez faible.

Le matériau selon l'invention peut avoir un maximum de répartition supplémentaire, où les pores ont une taille de 4 à 20 nm. Dans ce cas, le matériau selon l'invention a une structure
25 biporeuse : par exemple, les gros pores sont formés des couches courbes de carbone et les petits pores sont contenus dans les couches courbes du matériau carboné.

Le matériau carboné poreux selon
30 l'invention réunit les avantages de présenter une grande surface adsorbante formée des pores de 4 à 20 nm et de pouvoir transporter rapidement les molécules réactives par les gros pores de 20 à

200 nm, ce qui augmente d'avantage son efficacité par rapport aux adsorbants monoporeux. Le matériau carboné poreux selon l'invention peut être obtenu sous la forme de poudres finement pulvérisées, de
5 granules ou de particules de configurations variées (granules sphériques, pastilles, batonnets, paille, etc.) et de granulométries différentes.

Le matériau carboné poreux peut être utilisé en tant que porteur pour l'obtention d'une
10 gamme de catalyseurs à support à différents composants actifs, par exemple des métaux du groupe VIII de la classification périodique des éléments : palladium, platine, nickel, cobalt, etc., ou d'autres matériaux actifs et leurs composés.

15 Actuellement, on a obtenu, avec le matériau carboné poreux selon l'invention, des catalyseurs essayés dans les réactions chimiques suivantes :

- procédés d'hydrogénation sélective (du trifluorure de nitrobenzène en trifluorure d'amino-
20 benzène, d'orthonitrophénol en ortho-aminophénol d'aldéhyde crotonique; d'acide benzoïque en acide benzoïque).

- épuration hydraulique d'oléfines pour éliminer les composés acétyléniques, d'acide
25 téréphtalique pour éliminer le paracarboxybenzal-déhyde, des fractions du pétrole pour éliminer les composés sulfureux;

- oxydation des composés sulfureux dans la production de la cellulose; acétoxylation de
30 l'éthylène dans la production des glycols;

- procédés d'obtention d'anilines à partir de phénols.

Les catalyseurs à base du porteur carboné selon l'invention peuvent également être utilisés
35 dans d'autres procédés chimiques.

Les caractéristiques techniques du matériau carboné poreux selon l'invention sont les suivantes :

- aspect : poudre ou granules
- 5 arrondis, diamètre, mm 0,1 à 10,0
- masse volumique non tassée, g/cm³ 0,2 à 1,0
- résistance à l'écrasement, MPa 2,0 à 80,0
- 10 - surface spécifique en adsorption d'argon, m²/g 20 à 1200
- teneur en cendres, %, maximum 1,0

15 Selon les résultats de la microscopie électronique par transmission et à balayage, le matériau carboné poreux selon l'invention se compose d'une matrice tridimensionnelle formée de couches incurvées de carbone d'une épaisseur de 10 20 à 1000 nm et d'un rayon de courbure de 10 à 1000 nm. Ce matériau carboné poreux présente une densité réelle de 1,80 à 2,10 g/cm³ et une densité aux rayons X de 2,112 à 2,236 g/cm³.

La matrice formée par les couches incurvées 25 de carbone, d'un rayon de courbure de 10 à 1000 nm, permet d'obtenir une répartition étroite des pores par dimension et a un maximum de répartition qui se trouve entre 20 et 200 nm.

Un matériau carboné poreux sous la forme 30 d'une matrice ayant des couches incurvées de carbone d'une épaisseur inférieure à 10 nm et d'un rayon de courbure inférieur à 10 nm aurait des caractéristiques médiocres d'utilisation, par exemple, une faible résistance mécanique, réduisant 35 la durée de vie des adsorbants et des catalyseurs.

D'autre part, un matériau carboné poreux sous la forme d'une matrice ayant des couches de carbone d'une épaisseur supérieure à 1000 nm et un rayon de courbure de plus de 1000 nm posséderait de
5 mauvaises caractéristiques d'adsorption et un faible volume des pores.

Donc, le matériau carboné poreux selon l'invention, réalisé sous la forme d'une matrice, ayant des couches incurvées de carbone d'une
10 épaisseur de 10 à 1000 nm et d'un rayon de courbure de 10 à 1000 nm, est caractérisé par une efficacité maximale grâce au rapport optimal des caractéristiques d'adsorption et de résistance mécanique.

Dans les procédés d'adsorption et de
15 catalyse conditionnés, dans une grande mesure par les processus de transfert de masse des agents en réaction, les matériaux poreux les plus efficaces sont ceux dont la taille de pores est comprise entre 20 et 200 nm, puisque c'est dans cette gamme
20 que les processus de transfert de masse des molécules réactives sont les plus efficaces et où les porteurs à carbone possèdent en même temps de bonnes caractéristiques d'adsorption.

Les pores de plus de 200 nm remplissent
25 essentiellement les fonctions de transport, leur surface étant très faible en comparaison avec la surface totale des pores du matériau selon l'invention, et ces surfaces diminuent les caractéristiques de résistance mécanique du
30 matériau. Dans le cas d'un adsorbant monoporeux aux pores de moins de 20 nm, l'efficacité d'utilisation de la surface et des composants actifs qu'elle porte diminue à cause de la complication croissante de la diffusion intrinsèque.

L'utilisation du matériau carboné poreux selon l'invention d'une densité réelle de 1,80 à 2,10 g/cm³ et d'une densité aux rayons X de 2,112 à 2,236 g/cm³ permet d'obtenir une résistance
5 mécanique maximale ainsi que la nature spécifique de la surface, qui contribuent à améliorer les propriétés adsorbantes des matériaux et des adsorbants ainsi que les caractéristiques d'utilisation des catalyseurs (activité,
10 sélectivité, stabilité).

L'obtention d'un matériau carboné poreux d'une densité réelle de plus de 2,10 g/cm³ et d'une densité aux rayons X supérieure à 2,236 g/cm³ présente quelques difficultés, car dans ce cas, les
15 valeurs de densité seront voisines de celles théoriquement possibles (respectivement 2,260 et 2,267 g/cm³) pour la variété donnée du matériau carboné.

Un matériau carboné poreux d'une densité
20 réelle inférieure à 1,80 g/cm³ d'une densité aux rayons X inférieure à 2,112 g/cm³ serait d'une faible résistance mécanique à cause des nombreux défauts apparaissant dans sa microstructure. En outre, le grand nombre de défauts (et la phase
25 amorphe du carbone) détériore les caractéristique d'utilisation du matériau carboné ainsi que l'activité des composants dont il sert de support.

Le matériau carboné poreux selon l'invention peut être obtenu dans n'importe quel
30 type de réacteur à des températures de 750 à 1200°C, doté de dispositifs pour l'agitation des particules (lit fluidisé, agitation mécanique, lit mobile, etc.).

La couche agitée et chauffée à 750-1200°C du matériau carboné de départ (du noir de carbone, par exemple) sous la forme de granules ou de poudre, est mise en contact avec des composés carbonés sous la forme de gaz ou de vapeur, en particulier avec des hydrocarbures. La pyrolyse qui se produit provoque la précipitation du carbone pyrolytique à la surface du matériau carboné. On introduit ensuite, dans la couche sous agitation du matériau carboné, un activant sous forme de gaz-vapeur, au lieu des composés carbonés, par exemple de la vapeur d'eau ou un mélange air-vapeur et l'on poursuit le traitement du matériau carboné avec cet activant jusqu'à ce que le matériau carboné poreux selon l'invention se forme. On détermine ensuite les caractéristiques de structure et les caractéristiques de résistance mécanique du matériau carboné poreux obtenu.

Le rayon de courbure et l'épaisseur des couches de carbone sont alors mesurés par la méthode de microscopie électronique.

Le volume poreux et la répartition totale des pores par dimension sont déterminés par la méthode de porosimétrie à mercure.

La résistance relative à l'écrasement est déterminée comme le rapport de la résistance mécanique du matériau poreux selon l'invention et de la résistance mécanique des granules du noir de carbone formé (pour un diamètre de particules de 12 nm) obtenus dans des conditions analogues à celles spécifiées dans l'une des solutions techniques connues (US, A, 4029600). Une résistance à l'écrasement des granules de noir de carbone

égale à 0,25-0,30 MPa a été prise pour l'unité au cours de déterminations de la résistance mécanique relative des matériaux carbonés.

Les catalyseurs obtenus à base du matériau carboné poreux selon l'invention ont été essayés dans deux réactions modèles d'hydrogénation de l'acide benzoïque en acide benzoïque et de trifluorure de nitrobenzène en trifluorure d'aminobenzène.

- 10 Les catalyseurs destinés à la réaction d'hydrogénation de l'acide benzoïque ont été préparés comme suit : la suspension aqueuse à 20°C du porteur carboné est additionnée de la quantité calculée de la solution d'acide
- 15 palladium-chlorhydrique, le pH de la solution est ensuite porté à 8,5 et le palladium est réduit au formiate de sodium pendant 1 heure à une température de 60°C. Le catalyseur est lavé à l'eau pour éliminer les ions de chlore, puis est séché.
- 20 La teneur des catalyseurs en palladium est de 2% en poids. Les essais d'activité du catalyseur sont effectués dans un autoclave à une température de 170°C et à une pression d'hydrogène de 1,8 MPa. La charge de l'acide benzoïque est de 10 g, la charge
- 25 du catalyseur est de 0,2 g. L'activité est déterminée à partir de la quantité adsorbée d'hydrogène en fonction du temps pour une conversion de 50% de l'acide benzoïque, et est exprimée par l'unité suivante : g d'acide
- 30 benzoïque/g du catalyseur.minute.

Le catalyseur destiné à une réaction d'hydrogénation du trifluorure de nitrobenzène a été préparé en appliquant de l'acétate de palladium à la surface du matériau poreux selon l'invention;

35 le palladium est ensuite réduit par l'acide

formique et le catalyseur est lavé et séché; la teneur du catalyseur en palladium est de 4 % en poids.

Les essais d'activité du catalyseur ont été
5 faits comme suit. Un autoclave est chargé de 0,2 g du catalyseur et de 10 g de trifluorure de nitrobenzène et on effectue une hydrogénation à une pression constante d'hydrogène de 2,0 MPa et à une température de 80°C. L'activité du catalyseur
10 est évaluée à partir de la vitesse d'adsorption de l'hydrogène qui a rapportée à 1 kg du catalyseur, pour une conversion du trifluorure de nitrobenzène égale à 50 %, et est exprimée par les unités suivantes : mole-g d'hydrogène/g du
15 catalyseur.minute.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui va suivre d'exemples non limitatifs de sa réalisation avec référence au dessin annexé représentant les courbes intégrales
20 de répartition des pores par dimensions, avec l'axe des abscisses comme logarithme de la dimension des pores et l'axe des ordonnées comme volume poreux spécifique.

Exemple 1.

25 Le matériau carboné poreux selon l'invention, sous la forme d'une matrice tridimensionnelle d'un volume des pores de $1,7 \text{ cm}^3/\text{g}$, formée de couches incurvées de carbone d'une épaisseur de 20 à 500 nm et d'un rayon de
30 courbure de 20 à 500 nm, d'une densité réelle de $2,028 \text{ g/cm}^3$, d'une densité aux rayons X de $2,217 \text{ g/cm}^3$ et avec un maximum de répartition des pores par dimension égal à 100 nm, est obtenu dans un réacteur à quartz d'un diamètre intérieur de

90 mm. Le réacteur est chargé de 100 g. de noir de carbone d'une granulométrie de 20 nm de préférence et est mis en rotation à une vitesse angulaire de 2π rad/mn. Le réacteur chargé du noir de carbone
5 est chauffé à 900°C à l'aide d'un réchauffeur électrique extérieur et la couche de noir de carbone, sans cesse agitée, est additionnée, au débit de 176 l/h, d'un mélange propane-butane à une teneur en butane de 50 % en poids. Au bout d'une
10 heure de traitement du noir de carbone, on introduit, au lieu du mélange propane-butane, de la vapeur d'eau à un débit spécifique de 1 kg/kg de carbone pendant 1 heure. On obtient ainsi le matériau carboné poreux selon l'invention. Les
15 résultats de son analyse de structure et de ses caractéristiques de résistance mécanique sont résumés au tableau suivant les exemples. Sa répartition des pores par dimension est représentée par la courbe 1.

20 Exemple 2.

Le matériau carboné poreux selon l'invention, sous la forme d'une matrice tridimensionnelle d'un volume des pores de $0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$, formée de couches incurvées de carbone
25 d'une épaisseur de 100 à 500 nm et d'un rayon de courbure de 10 à 500 nm, d'une densité réelle de $2,10 \text{ g/cm}^3$ et d'une densité aux rayons X de $2,236 \text{ g/cm}^3$, avec un maximum de répartition des pores par dimension égal à 20 nm, est obtenu,
30 analysé et essayé comme à l'exemple 1, sauf que la durée du traitement du noir de carbone par le mélange propane-butane est de 6 heures et que le traitement à la vapeur d'eau est de une demi-heure.

Les résultats de l'analyse de structure et des caractéristiques de résistance mécanique du matériau carboné poreux selon l'invention ainsi obtenu sont indiqués au tableau qui suit. La
5 répartition des pores par dimension est représentée par la courbe 2.

Exemple 3.

Le matériau carboné poreux selon l'invention, sous la forme d'une matrice tridimen-
10 sionnelle d'un volume des pores de $1,54 \text{ cm}^3/\text{g}$, formée de couches incurvées de carbone d'une épaisseur de 50 à 1000 nm et d'un rayon de courbure de 150 à 700 nm, d'une densité réelle de $1,80 \text{ g/cm}^3$, d'une densité aux rayons X de
15 $2,112 \text{ g/cm}^3$ et avec un maximum de répartition des pores par dimension égal à 200 nm, est obtenu, analysé et essayé comme à l'exemple 1, sauf que la durée du traitement du noir de carbone par le mélange propane-butane est de une demi-heure. Les
20 résultats de l'analyse de structure et des caractéristiques de résistance mécanique du matériau carboné poreux selon l'invention ainsi obtenu sont indiqués au tableau qui suit.

Exemple 4.

25 Le matériau carboné poreux selon l'invention, sous la forme d'une matrice tridimensionnelle d'un volume des pores de $1,6 \text{ cm}^3/\text{g}$ formée par de couches incurvées de carbone d'une épaisseur de 10 à 300 nm et d'un rayon de courbure
30 de 10 à 1000 nm, d'une densité réelle de $2,00 \text{ g/cm}^3$ et d'une densité aux rayons X de $2,212 \text{ g/cm}^3$ et une répartition des pores par dimension dont le maximum est égal à 150 nm est obtenu, analysé et essayé
comme à l'exemple 1 sauf que la durée du traitement
35 du noir de carbone au mélange propane-butane est de

2 heures. Les résultats de l'analyse de structure et les caractéristiques de résistance mécanique du matériau carboné poreux ainsi obtenu sont résumés sur le tableau ci-dessous.

5 Exemple 5.

Le matériau carboné poreux selon l'invention, sous la forme d'une matrice tridimensionnelle d'un volume des pores de $0,22 \text{ cm}^3/\text{g}$ formée de couches incurvées de carbone d'une épaisseur de 50 à 500 nm et d'un rayon de courbure de 10 à 100 nm, d'une densité réelle de $1,97 \text{ g/cm}^3$ et d'une densité aux rayons X de $2,193 \text{ g/cm}^3$ et ayant une répartition des pores par dimension qui a son maximum à 48 nm et un maximum supplémentaire à 4 nm est obtenu, analysé et essayé comme à l'exemple 1, sauf que le temps du traitement du noir de carbone par le mélange propane-butane est de 5 heures. Les résultats de l'analyse de structure et des caractéristiques de résistance mécanique du matériau carboné poreux selon l'invention ainsi obtenu sont spécifiés au tableau qui suit.

Exemple 6.

Le matériau carboné poreux selon l'invention, sous la forme d'une matrice tridimensionnelle dont le volume des pores est de $0,93 \text{ cm}^3/\text{g}$, formée de couches incurvées de carbone d'une épaisseur de 10 à 500 nm et d'un rayon de courbure de 20 à 500 nm, d'une densité réelle de $2,00 \text{ g/cm}^3$ et d'une densité aux rayons X de $2,210 \text{ g/cm}^3$ avec une répartition des pores par dimension ayant son maximum à 48 nm et un maximum supplémentaire à 5 nm est obtenu, analysé et essayé comme à l'exemple 1 sauf que la durée de traitement du noir de carbone par le mélange propane-butane

est de 5 heures et celle du traitement à la vapeur d'eau est de 7 heures. Les résultats de l'analyse de structure et les caractéristiques de résistance mécanique du matériau carboné poreux selon

- 5 l'invention ainsi obtenu sont résumés au tableau ci-dessous.

La répartition des pores par dimension est représentée par la courbe 3.

Exemple 7.

- 10 Le matériau carboné poreux selon l'invention, sous la forme d'une matrice tridimensionnelle d'un volume des pores de $1,23 \text{ cm}^3/\text{g}$, constituée de couches incurvées de carbone d'une épaisseur de 20 à 900 nm et d'un
- 15 rayon de courbure de 20 à 500 nm, d'une densité réelle de $1,99 \text{ g/cm}^3$, d'une densité aux rayons X de $2,221 \text{ g/cm}^3$ et d'une répartition des pores par dimension ayant son maximum à 200 nm et un maximum supplémentaire à 20 nm, est obtenu, analysé et
- 20 essayé comme à l'exemple 1, sauf que la durée du traitement du noir de carbone par le mélange propane-butane est de 5 heures et celle du traitement à la vapeur d'eau est de 2 heures. Les résultats de l'analyse de structure et des
- 25 caractéristiques de résistance mécanique du matériau carboné poreux selon l'invention ainsi obtenu sont résumés sur le tableau ci-dessous. La répartition des pores par dimension est représentée par la courbe 4.

08900419

Tableau

No. d'ex.	Durée du traitement, heures	au mélange propane-butane	à la vapeur d'eau	Résistance relative à l'écrouement	Volume des pores cm^3/g	Épaisseur de la couche, nm	Rayon de courbure de la couche, nm
1	1	1	1	43	1,70	20-500	20-500
2	6	0,5	0,5	160	0,21	100-500	10-500
3	0,5	1	1	14	1,54	50-1000	150-700
4	2	1	1	38	1,60	10-300	10-1000
5	5	1	1	167	0,22	50-500	10-100
6	5	7	7	47	0,93	10-500	20-500
7	5	2	2	126	1,23	20-900	20-500

08900419

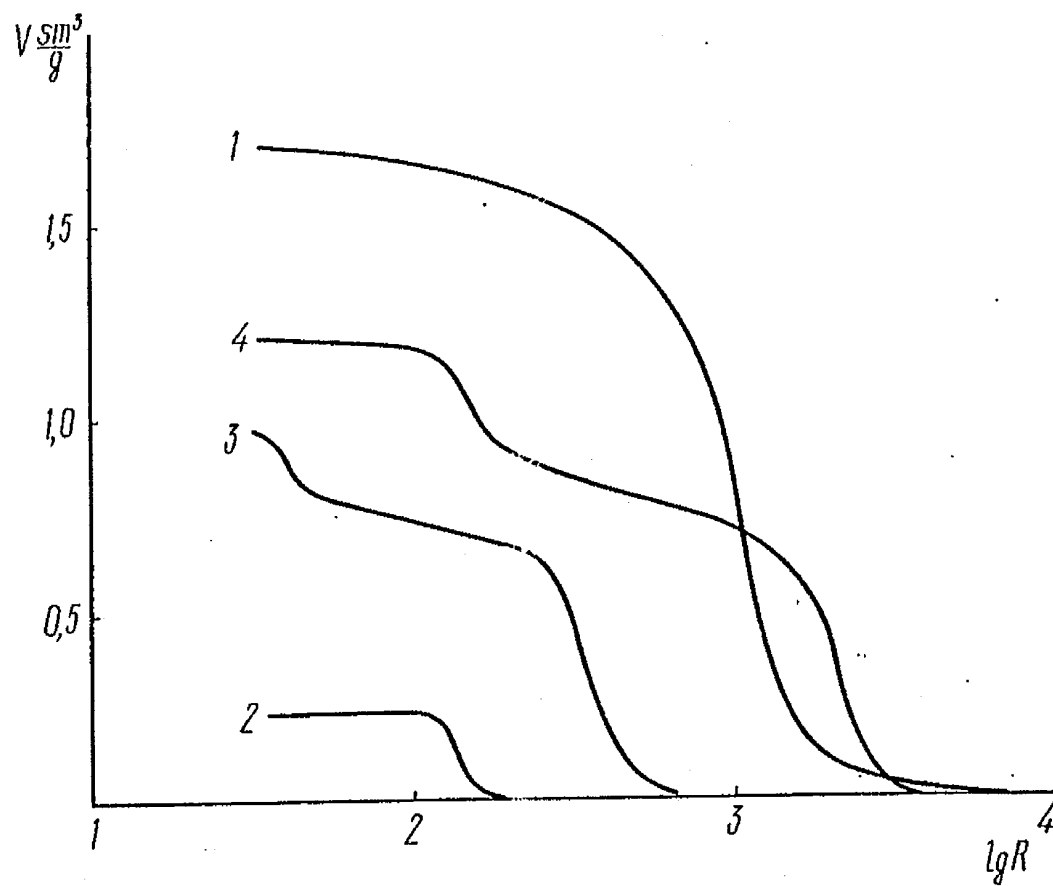
Tableau (suite)

No. d'ex.	Maximum de répartition des pores par dimension, nm	Densité, g/cm ³		Activité du catalyseur dans la réaction d'hydrogénation	
		réelle	aux rayons X	de l'acide benzoïque, g/g.mn	du trifluorure de nitrobenzène, mole-g/g.mn
1	100	2,02	2,217	0,24	0,063
2	20	2,10	2,236	0,12	0,016
3	200	1,80	2,112	0,14	0,040
4	150	2,00	2,212	0,20	0,051
5	4,48	1,97	2,193	0,33	0,047
6	5,48	2,00	2,210	0,35	0,068
7	20,200	1,99	2,221	0,23	0,066

REVENDICATIONS

1. Matériau carboné poreux sous la forme
d'une matrice tridimensionnelle d'un volume des
pores de 0,2 à 1,7 cm³/g, caractérisé en ce que
ladite matrice est formée de couches incurvées de
5 carbone d'une épaisseur de 10 à 1000 nm et d'un
rayon de courbure de 10 à 1000 nm, en ce que la
densité réelle du matériau est de 1,80 à
2,10 g/cm³ et sa densité aux rayons X est de 2,112
à 2,236 g/cm³ et en ce que la répartition des
10 pores par dimensions a son maximum entre 20 et
200 nm.

2. Matériau selon la revendication 1
caractérisé en ce que la répartition des pores par
dimension a un maximum supplémentaire entre 4 et
15 20 nm.





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 8900419
BO 1540

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.4)
A	EP-A-0 191 373 (AMERICAN CYANAMID) ---		B 01 J 21/18
A	EP-A-0 133 778 (BRITISH PETROLEUM) ---		B 01 J 20/20
A	US-A-4 081 370 (J.L. SCHMITT) ---		C 01 B 31/08
A	US-A-4 122 040 (J.J. McCAROLL) ---		
A	US-A-3 978 000 (J.L. SCHMITT) -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			B 01 J C 01 B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
06-08-1989		THION M.A.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

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

BE 8900419
BO 1540

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 23/08/89
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A- 0191373	20-08-86	US-A- 4591578	27-05-86
		JP-A- 61222538	03-10-86
		US-A- 4687784	18-08-87
EP-A- 0133778	06-03-85	AU-B- 564744	27-08-87
		AU-A- 3132584	07-02-85
		CA-A- 1209804	19-08-86
		DE-A- 3472786	25-08-88
		JP-A- 60060902	08-04-85
		US-A- 4510071	09-04-85
US-A- 4081370	28-03-78	US-A- 4029600	14-06-77
US-A- 4122040	24-10-78	GB-A- 1471233	21-04-77
		GB-A- 1468441	23-03-77
		BE-A- 832993	02-03-76
		CA-A- 1057730	03-07-79
		DE-A, C 2538346	11-03-76
		DE-C- 2560504	18-02-88
		FR-A, B 2282940	26-03-76
		JP-A- 51125693	02-11-76
		JP-A- 59083919	15-05-84
		JP-A- 59080617	10-05-84
		NL-A- 7510229	04-03-76
		US-A- 4055628	25-10-77
US-A- 3978000	31-08-76	CA-A- 1100721	12-05-81
		CA-A- 1097312	10-03-81
		GB-A- 1536715	20-12-78
		JP-A- 51116193	13-10-76
		NL-A- 7602909	21-09-76
		US-A- 4031137	21-06-77