



MINISTRE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1009465A3

NUMERO DE DEPOT : 09600389

Classif. Internat. : C07D

Date de délivrance le : 01 Avril 1997

**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 02 Mai 1996 à 14H30 à l'Office de la Propriété Industrielle

**ARRETE:**

ARTICLE 1.- Il est délivré à : DEGUSSA AKTIENGESELLSCHAFT  
Weissfrauenstrasse 9, D-60311 FRANKFURT(REPUBLIQUE FEDERALE D'ALLEMAGNE)

représenté(e)(s) par : VAN MALDEREN MICHEL, OFFICE VAN MALDEREN, BD. DE LA  
SAUVENIERE 85/043 - B 4000 LIEGE.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCÉDE DE FABRICATION DE €-CAPROLACTAME.

INVENTEUR(S) : Prof. Dr. Hölderich Wolfgang, Mannheimer Strasse 18 c, D-67227 Frankenthal (DE); Röseler Jörg, Gut steeg 7a, D-52074 Aachen (DE); Dr. Arntz Dietrich, Lorsbachstrasse 32, D-61440 Oberursel (DE)

PRIORITE(S) 04.05.95 DE DEA19516284 06.03.96 DE DEA19608660

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

Bruxelles, le 01 Avril 1997  
PAR DELEGATION SPECIALE :

  
WUYTS L  
Directeur.

Procédé de fabrication de  $\epsilon$ -caprolactame

## Description

5

La présente invention concerne un procédé amélioré de production de  $\epsilon$ -caprolactame à partir de cyclohexanone oxime en phase gazeuse par utilisation de catalyseurs MFI sur la surface desquels se trouvent des groupes OH agencés de manière symétrique.

10

Le  $\epsilon$ -caprolactame est d'une grande importance économique comme point de départ pour la synthèse de Nylon 6. Dans le procédé de production classique utilisé principalement de nos jours, du cyclohexanone oxime est converti en  $\epsilon$ -caprolactame sur de l'acide sulfurique fumant par la transformation de Beckman. L'inconvénient de ce procédé réside dans l'usage d'ammoniac nécessaire à la neutralisation de l'acide sulfurique, usage qui est associé à une production de sulfate d'ammonium pouvant aller jusqu'à 4,5 tonnes par tonne de caprolactame. Pour éviter ce produit intermédiaire non souhaité, on a tenté depuis le milieu des années 60 de réaliser la réaction par catalyse hétérogène.

15

20

25

On sait que le  $\epsilon$ -caprolactame peut être produit à partir de cyclohexanone oxime en phase gazeuse sur des catalyseurs solides, par exemple sur des zéolites de structure MFI.

30

35

Les zéolites X et Y et la mordénite de forme H ou dopées par des métaux de terres rares ou des métaux de transition se désactivent de manière extrêmement rapide. Sur ces catalyseurs se forment de manière accrue comme sous-produits, du 5-cyanopent-1-ène, du cyclohexanone et du cyclohexanol. On a proposé comme paramètres de traitement des températures inférieures à 400°C à pression atmosphérique. Par ailleurs, les solvants non polaires tels que le cyclohexane, le benzène ou le toluène sont plus avantageux que les solvants plus

fortement polaires.

Le blocage partiel des centres acides des zéolites HY par du Na n'a pas mené à une amélioration des résultats [M. Burquet et al., An. Chim. Ser. A 81 (1985), 259; A. Aucejo et al., Appl. Catal. 22 (1986) 187 et A. Corma et al., Zeolites 11 (1991) 593]. En fait, les auteurs constatent que, pour la transformation de Beckman, des centres acides de Brönsted fortement acides avec un  $pK_a \leq 1,5$  sont nécessaires et que le sous-produit réducteur de sélectivité, le 5-cyano-pent-ène, se forme autant sur les centres acides que sur les ions  $Na^+$ . Par ailleurs, les auteurs présumant que la désactivation du catalyseur zéolitique se fait par des sous-produits basiques tels que l'aniline et la méthylpyridine et non par formation de coke sur la surface du catalyseur, car, après la réaction, la couleur du catalyseur est encore presque blanche.

Pour éviter les inconvénients du vieillissement rapide des catalyseurs de zéolites X et Y, on a étudié de manière extensive des zéolites de type pentasil (structure MFI).

Dans les brevets EP 0 494 535 et EP 0 544 530, on considère également comme favorables des zéolites de structure MFI. Mais, ici, on favorise un rapport Si/M élevé de 5 à plus de 500, le métal pouvant être entre autres Al, B, Ga. Comme composants supplémentaires ou solvants, on cite des alcools et des éthers ainsi que de l'eau. L'addition maximum d'eau se situe à un niveau de 0,06 à 2,5 moles par mole d'oxime.

Les essais permettant d'améliorer le temps d'activité du catalyseur ont également visé à recouvrir la surface externe d'une zéolite de bore-MFI par des ions de Na pour neutraliser l'acidité sur la surface externe [P 0 086 543 (7.5.1986) Stamicarbon]. En mettant en oeuvre un mélange de cyclohexanone oxime, de toluène, d'anhydride carbonique et d'eau dans le rapport molaire de 1:3:7:1 à 340°C, on soumet le cyclohexanone oxime à

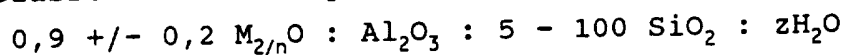
une conversion quantitative ce catalyseur. On indique une sélectivité pour le  $\epsilon$ -caprolactame de 58%. Le temps d'activité du catalyseur traité aux ions de Na se situe à 15 heures et est plus de trois fois aussi long que dans le cas de zéolites de bore-MFI non traitées. De même, sur ce catalyseur, le sous-produit 5-cyanopent-1-ène se forme en grande quantité, ce qui n'apporte aucun résultat satisfaisant.

Le but de l'invention est d'améliorer le procédé de production de  $\epsilon$ -caprolactame par la transformation de Beckman en phase gazeuse à l'aide de zéolites modifiées de type MFI à titre de catalyseurs.

L'objet de l'invention réside dans un procédé de production de  $\epsilon$ -caprolactame par la transformation de Beckman à partir de cyclohexanone oxime en phase gazeuse dans une plage de températures de 20 à 450°C sur des catalyseurs zéolitiques, caractérisé en ce que l'on utilise des zéolites MFI qui présentent à la surface, en raison de l'absence d'atomes de métaux centraux tels que Si, Al et B, des groupes OH qui sont agencés symétriquement les uns par rapport aux autres.

On connaît depuis longtemps dans l'état de la technique des silicates cristallins à structure MFI. Ils peuvent, d'une part, n'être constitués que de tétraèdres de  $\text{SiO}_4$ , mais, d'autre part, on peut compter parmi eux, dans la série, des aluminosilicates ou également des silicates dans lesquels d'autres atomes de métaux autres que l'aluminium sont intégrés à la structure du réseau.

La première synthèse d'un aluminosilicate à structure MFI a été citée dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 702 886 où on a choisi de le désigner par l'appellation de "zéolite ZSM-5". On a classée celle-ci comme zéolite pentasil pour la caractériser. Les domaines d'utilisation se situent dans les gammes des catalyseurs, des tamis moléculaires ou des dessiccants. La composition de cette classe de zéolite peut être décrite comme suit :



dans laquelle M représente un cation, n la charge de ce cation et z un nombre compris entre 0 et 40. La production de ce type de catalyseur se fait par synthèse hydrothermique. A cet effet, en règle générale, une source de silicium est dissoute avec une source d'aluminium en présence d'eau et du gabarit d'hydroxyde de tétrapropylammonium et le tout est amené à cristallisation en autoclave sous agitation ou dans des conditions statiques.

Des conditions de synthèse appropriées permettent d'obtenir une substitution isophorme de l'aluminium ou du silicium. Ces zéolites substituées sur le réseau et à structure MFI contiennent, par exemple, des éléments tri- ou bivalents, par exemple B, Ga, Fe, Cr, Be, As, Sb et Bi en lieu et place de l'aluminium ou des éléments quadrivalents, par exemple, Ge, Ti, Zr et Hf en lieu et place du silicium.

Les propriétés catalytiques sont conférées à cette matière en général par échange des ions de sodium, par exemple, par des protons ou des cations de métaux.

Une forme de réalisation particulière de production de zéolites réside dans une synthèse en l'absence d'alcali. La zéolite d'aluminosilicate peut, par exemple, être produite à partir d'un composé d'aluminium, de préférence  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ou  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , et d'un composant de silicium, de préférence du dioxyde de silicium hautement dispersé dans une solution d'amine aqueuse, en particulier une solution de 1,6-hexanediamine ou de 1,3-propanediamine ou de triéthylène triamine avec et sans addition d'alcalis ou d'alcalino-terreux à une température de 100 à 200°C sous pression autogène. Les aluminosilicates ainsi obtenus contiennent, en fonction du choix des quantités de matières utilisées, un rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 10 à 40.000. Ces fabrications sont décrites, par exemple, dans le document EP-0 007 081. Les zéolites d'aluminosilicates peuvent être également préparées dans un milieu étheré, par exemple, du diméthyléther de

diéthylène glycol, éventuellement du 1,4-butanediol, ou dans de l'eau.

5 La zéolite de borosilicate peut, par exemple, être synthétisée à 90 à 200°C sous pression autogène en faisant réagir un composé de bore, par exemple  $H_3BO_3$ , avec un composé de silicium, de préférence du dioxyde de silicium hautement dispersé, dans une solution d'amine aqueuse, en particulier une solution de 1,6-hexanediamine ou de 1,3-propanediamine ou de triéthylène tétramine avec  
10 et, en particulier, sans addition de métal alcalin ou de métal alcalino-terreux. Cela est décrit, par exemple, dans le document EP-0 007 081. Dans cette réaction, on peut utiliser comme solvant, en lieu et place d'une solution d'amine aqueuse, une solution étherée, par  
15 exemple avec du diméthyléther de diéthylène glycol, ou une solution alcoolique, par exemple avec du 1,6-hexanediol.

On obtient la zéolite de silicate de fer, par exemple, à partir d'un composé de fer, de préférence  
20  $Fe_2(SO_4)_3$ , et d'un composé de silicium, de préférence du dioxyde de silicium hautement dispersé, dans une solution d'amine aqueuse, en particulier une solution de 1,6-hexanediamine, avec et sans addition de métal alcalin ou de métal alcalino-terreux à une température de 100 à  
25 200°C sous pression autogène, comme décrit par exemple dans le document EP-0 007 081.

On préfère particulièrement les zéolites de silicates d'aluminium, de bore et de fer de type pentasil  
30 ainsi que les zéolites isotactiques décrites dans les documents DE-OS 30 06 471, EP-0 034 727 et EP-0 046 504.

Les tamis moléculaires ainsi produits peuvent être moulés en boudins ou en pastilles après leur  
isolation, leur séchage à 100 à 160°C, de préférence à  
35 110°C, et leur calcination à 450 à 600 °C, de préférence à 550°C, avec un agent liant dans le rapport de 90:10 à 40:60 % en poids. Comme agents liants, on peut utiliser divers oxydes d'aluminium, de préférence de la boehmite,

des silicates d'aluminium amorphes avec un rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 25:75 à 95:5, de préférence 75:25, du dioxyde de silicium, de préférence du  $\text{SiO}_2$  hautement dispersé, des mélanges de  $\text{SiO}_2$  hautement dispersés et de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hautement dispersé, du  $\text{TiO}_2$  hautement dispersé ainsi que de l'argile. Après moulage, les extrudats ou les ébauches sont séchés à  $110^\circ\text{C}$  pendant 16 heures et calcinés à  $550^\circ\text{C}$  pendant 6 heures.

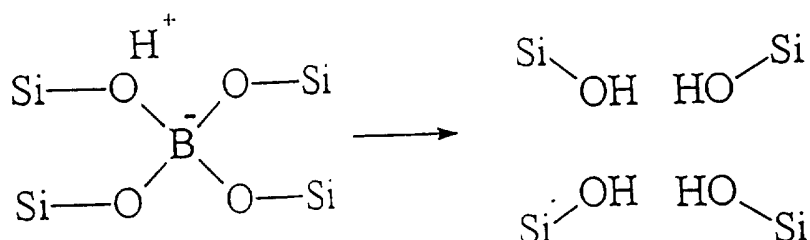
Il s'avère particulièrement avantageux de préparer ces catalyseurs en moulant le tamis moléculaire isolé directement après séchage et en le soumettant pour la première fois après le moulage à une calcination. Mais les tamis moléculaires peuvent également être utilisés sous forme pure, sans liant, sous la forme de boudins ou de pastilles. Ce moulage se fait par addition d'agents d'extrusion ou de peptisation, tels que, par exemple, de la méthylcellulose, de l'hexaéthylcellulose, de l'acide oxalique, de l'acide nitrique, de l'ammoniaque, des amines, des silico-esters, du graphite ou leurs mélanges. A partir des zéolites moulées en boudins, on peut obtenir le calibre particulière souhaité du catalyseur par broyage et tamisage. Pour utilisation dans des lits fluidisés, on utilisera des calibres granulaires entre 0,1 et 0,6 mm, tandis que, pour utilisation dans des lits fixes, on utilisera des calibres granulaires entre 1 à 5 mm; dans des réacteurs discontinus en phase liquide, on utilisera de préférence des poudres.

L'adéquation particulière des zéolites MFI utilisées selon l'invention se fait par un post-traitement qui suit des procédés de fabrication connus. Cela a pour effet de produire, sur la surface interne comme sur la surface externe des zéolites, des "poches" de groupes OH agencées de manière symétrique.

Par un traitement approprié, on élimine les atomes de Si ou d'autres atomes de métaux tels que B, Fe, Ga du réseau cristallin oxydé, les liaisons oxygène qui se libèrent de cette manière étant saturées par des ions

d'hydrogène. On préfère utiliser comme précurseurs des zéolites de boresilicates.

5 S'il s'agit d'un élément à triple liaison, par exemple B, qui est éliminé par dissolution, on obtient des groupes silanol également agencés de manière symétrique selon la représentation suivante :



Les groupes OH des "poches" liés par formation de ponts d'hydrogène seront décelés, par exemple, par des tests FT-IR.

10 La formation des poches de silanol n'est cependant pas uniquement limitée aux zéolites de bore.

On a constaté non sans surprise que l'agencement géométrique ainsi que le comportement d'acide faible des quatre groupes silanol à la surface des cristaux de zéolite avaient un effet particulièrement favorable sur la transformation de cyclohexanone oxime en  $\epsilon$ -caprolactame en phase gazeuse.

15 Le calibre approprié des cristallites pour le procédé selon la présente invention est inférieur à 5  $\mu\text{m}$ , de préférence inférieur à 2  $\mu\text{m}$ , mieux encore inférieur à 1  $\mu\text{m}$ . Une plage de 0,05 à 0,5  $\mu\text{m}$  se révèle extrêmement avantageuse.

25 S'il s'agit de zéolites MFI à haute teneur en silicate, par exemple un silicalite de structure monoclinique, cette structure est convertie en structure orthorhombique par traitement basique à des températures élevées. La conversion de structure peut être détectée par exemple par diffractométrie de rayons X.

A cet effet, le catalyseur est amené en contact

avec une solution de sels d'ammonium (nitrate, chlorure) et/ou une solution d'ammoniaque aqueuse, par exemple, dans un flacon agitateur ou dans un autoclave sous pression autogène à une température de 20 à 150°C, de préférence 60 à 150°C. Ensuite, le catalyseur ainsi obtenu est séché à une température de 110°C pendant 12 heures. On obtient ainsi une structure cristalline orthorhombique avec les poches de groupes hydroxyle actifs décrites.

Dans le cas de zéolites MFI contenant du bore, une possibilité essentielle de la modification réside dans ce que la matière zéolitique - moulée ou non - est soumise à un traitement par des acides tels que l'acide chlorhydrique, l'acide fluorhydrique, l'acide phosphorique et/ou par de la vapeur d'eau. On procède par exemple en traitant des zéolites sous forme pulvérulente avec de l'acide phosphorique 0,5 à 3 N pendant 0,5 à 10 heures à une température de 40 à 100°C. Après le traitement, on lave à l'eau, on sèche à 80 à 100°C pendant 0,5 à 10 heures et on calcine à une température de 350 à 650°C pendant 1 à 10 heures. Selon une autre procédure, on traite les zéolites, avant ou après leur moulage, par des agents liants, par exemple, pendant 1 à 3 heures à des températures de 60 à 80°C, avec un acide chlorhydrique aqueux à 3 à 25 % en poids, en particulier à 12 à 20 % en poids. Ensuite, la zéolite ainsi traitée est lavée à l'eau, séchée et calcinée à une température de 400 à 500°C.

Une modification préférée des zéolites MFI sera à présent décrite.

Lorsque la poudre zéolitique est traitée à la vapeur d'eau, il convient d'opérer à une température de 300 à 650°C, bien mieux encore à une température de 400 à 500°C, sur une période de temps de 0,5 à 3 heures, de préférence 1 à 2 heures, et d'utiliser un mélange d'azote ou d'air et de vapeur d'eau avec une pression partielle de la vapeur d'eau de 0,01 à 1 bar, de préférence de 0,05

à 0,8 bar, bien mieux encore de 0,1 à 0,5 bar. Ce traitement peut être suivi d'un traitement à l'acide, par exemple, avec de l'acide chlorhydrique aqueux à une valeur du pH comprise entre 4 et 6, de préférence 5 à 6. La zéolite ainsi traitée est lavée à l'eau et séchée à 110°C pendant 16 heures.

Une autre forme de réalisation préférée est la calcination des zéolites sous oxygène à une température de 450 à 600°C, de préférence à une température de 500 à 550°C, en particulier lorsque l'on part de zéolites de bore et de Fe. Dans ce cas, il se produit une démétallisation, c'est-à-dire une expulsion des éléments de la structure du réseau. Ils restent en tant que composants amorphes sous forme oxydée dans les pores.

Après séchage à une température de 100 à 150°C, de préférence de 110 à 120°C, et calcination à une température de 450 à 600°C, de préférence de 500 à 550°C, les zéolites peuvent être pastillées ou extrudées avec un agent liant dans le rapport de 90:10 à 40:60 % en poids. On peut utiliser comme agent liants divers oxydes d'aluminium, de préférence de la boehmite, des aluminosilicates amorphes avec un rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 25:75 à 95:5, de préférence 75:25, du dioxyde de silicium, de préférence du  $\text{SiO}_2$  hautement dispersé et des mélanges constitués de  $\text{SiO}_2$  hautement dispersé et de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hautement dispersé ainsi que de l'argile. Après moulage, les extrudats ou ébauches sont séchés à 110°C pendant 16 heures et calcinés à 550°C pendant 16 heures.

Mais il est également possible de soumettre les zéolites à une calcination pour la première fois après le moulage.

Lorsque les zéolites sont utilisées sans agent liant sous forme de boudins ou de pastilles, on peut utiliser des agent de peptidisation pour stabiliser le moulage. A cet effet conviennent, par exemple, la méthylcellulose, l'acide stéarique, l'amidon de pommes de terre, l'acide formique, l'acide oxalique, l'acide

acétique, l'acide nitrique, l'ammoniaque, des amines, des silico-esters et du graphite ou leurs mélanges.

5 La pression d'exploitation se situe entre 0,01 à 1 bar, de préférence entre 0,05 et 0,5 bar, bien mieux encore entre 0,08 et 0,25 bar. Une plage de températures étroite autour de 300°C et en particulier inférieure à 300°C est particulièrement favorable à une pression de 0,08 à 0,25 bar.

10 La charge du catalyseur en cyclohexanone oxime, exprimée par la "Weight Hourly Space Velocity" (kg/h d'oxime par kg de catalyseur), atteint WHSV = 0,1 à 10 h<sup>-1</sup>, de préférence 0,2 à 5 h<sup>-1</sup>. L'eau est utilisée de préférence dans un rapport supérieur à 2,5 moles : 1 (oxime). La réaction peut être réalisée en lit fixe comme  
15 en lit fluidisé.

Dans le procédé en lit fixe, on mélange les matières de départ en règle générale avant qu'elles ne soient acheminées dans la zone réactionnelle via un évaporateur. On peut utiliser comme catalyseurs ici des  
20 corps pastillés ou extrudés dont les calibres granulaires moyens peuvent se situer entre 0,5 et 5 mm.

Dans le procédé à lit fluidisé, les composants individuels peuvent être acheminés, en mélange ou séparément, via un pré-évaporateur ou directement dans la  
25 couche fluidisée. En l'occurrence, une matière fluidisée sous forme extrudée avec des diamètres moyens de 80 à 250 µm se révèle particulièrement favorable.

Lorsque la conversion se situe en dessous d'une valeur établie après une durée d'essai déterminée,  
30 l'activité du catalyseur peut être régénérée par une re-calcination. La température de régénération est de 350 à 650°C, de préférence de 400 à 550°C, bien mieux encore de 450 à 500°C. Le temps de régénération dépend de l'activité résiduaire du catalyseur et se situe entre 16  
35 heures et 96 heures. A cet effet, on peut utiliser de l'oxygène pur, de l'air ou, non sans surprise, également de l'azote pur. Lorsqu'on utilise de l'azote comme gaz

régénérateur, le temps de traitement est plus long que lorsqu'on utilise de l'air.

Les exemples suivants permettent d'expliquer le procédé selon l'invention.

5 Description des catalyseurs

Catalyseur A

Fraction	(g)
SiO <sub>2</sub> (Aerosil 200 )	64,0
B(OH) <sub>3</sub>	12,2
Hexaméthylènediamine	800,0
(solution à 50 % dans de l'eau)	

La solution d'hexaméthylènediamine est versée préalablement dans un b cher de PE. On y ajoute sous agitation l'acide borique et on agite assez longtemps pour que cet acide se dissolve compl tement. Cette solution est placée dans un autoclave à agitateur et le SiO<sub>2</sub> est ajouté sous agitation dans un laps de temps de 10 minutes. On synthétise dans l'autoclave fermé pendant 14 jours à 170 C avec une vitesse d'agitation de 50 tpm. Après refroidissement de la fraction, celle-ci est retirée de l'autoclave. La solution qui surnage est décantée avec précaution et la matière solide qui subsiste est appliquée sur un filtre et lavée à fond avec de l'eau désionisée. Le produit est séché pendant 12 heures à 110 C et ensuite calciné sous air pendant 12 heures à 550 C.

Façonnage

100 g de la poudre de catalyseur sont mélangés intimement avec un agent auxiliaire de moulage et 100 g d'eau. Le mélange est extrudé en boudins de 2 mm de diamètre sous une pression de 80 bars. Les boudins sont séchés à 110 C pendant 12 heures et calcinés à 550 C pendant 12 heures. Un broyage sur un crible ayant la largeur de mailles souhaitée et une séparation de la fraction fine amènent les particules de catalyseur à la granulométrie correcte.

Catalyseur B

	Fraction	(g)
	Sol de silice (Ludox)	79,6
	Triméthylester d'acide borique	3,9
5	Hydroxyde de tétrapropylammonium	22,2
	Eau désionisée	89,0
	Solution d'ammoniaque (25 % en poids)	72,0

Le sol de silice, TPAOH, l'eau désionisée et la source de bore sont versés dans un autoclave à agitateur.

10 La solution d'ammoniaque est ajoutée à cette suspension. On synthétise dans l'autoclave fermé pendant 7 jours à 185°C avec une vitesse d'agitation de 100 tpm. Après refroidissement de la fraction, celle-ci est retirée de l'autoclave. La solution surnageante est décantée avec  
15 précaution et la matière solide subsistant est appliquée sur un filtre et lavée à fond avec de l'eau désionisée. Le produit est séché à 110°C pendant 12 heures et ensuite calciné sous air à 550°C pendant 12 heures.

Façonnage

20 Le façonnage se fait comme pour le catalyseur A.

Catalyseur C

	Fraction	(g)
	SiO <sub>2</sub> (Aerosil)	8,0
25	B(OH) <sub>3</sub>	3,39
	Bromure de tétrapropylammonium	8,61
	Fluorure d'ammonium	2,47
	Eau désionisée	168,0

30 L'eau désionisée est versée au préalable dans un bécher de PTFE de 200 ml. L'acide borique est dissous dans l'eau sous agitation. Ensuite, on ajoute d'abord le fluorure d'ammonium, puis le TPABr. Enfin, on introduit le SiO<sub>2</sub> sous agitation. On synthétise dans l'autoclave fermé pendant 8 jours à 186°C. Après refroidissement, la  
35 solution surnageante est décantée avec précaution et la matière solide subsistant est appliquée sur un filtre et lavée à fond avec de l'eau désionisée. Le produit est

séché à 110°C pendant 12 heures et ensuite calciné sous air à 550°C pendant 12 heures.

Façonnage

Le façonnage se fait comme pour le

5 catalyseur A.

Catalyseur D

Disponible dans le commerce sous l'appellation HZSM-5 avec un rapport Si/Al de 54; ZEOCAT PZ-2/54H de la firme Hetikon.

10 Catalyseur E

Catalyseur disponible dans le commerce à la firme Degussa; Aerosil 200

Caractérisation : SiO<sub>2</sub>

Catalyseur F

15	Fraction	(g)
	Orthosilicate de tétraéthyle	500
	Ethanol	1070
	Hydroxyde de tétra-n-propylammonium (solution à 10 % dans de l'eau)	1120

20 L'orthosilicate de tétraéthyle, l'hydroxyde de tétra-n-propylammonium et l'éthanol sont mélangés de manière intensive pendant 120 minutes dans un autoclave d'acier de 5 litres. Ensuite, le couvercle est fermé et la solution est amenée à cristallisation sous forte

25 agitation à 105°C. Au bout de 96 heures, la synthèse est arrêtée, le catalyseur lavé, séché à 110°C pendant 16 heures et calciné à 550°C pendant 12 heures. On obtient ainsi le silicalite.

Façonnage

30 Le façonnage se fait comme pour le catalyseur A.

Catalyseur G

35 5 g du catalyseur non moulé F ont été agités à température ambiante pendant une heure dans un flacon à un col de 100 ml avec un mélange de 5 g d'une solution de nitrate d'ammonium aqueuse (à 7,5 %) et de 10 g d'ammoniaque aqueux (à 28 %). Le catalyseur a été séparé

par filtration et a été soumis à la même procédure trois autres fois. Ensuite, la poudre a été lavée et séchée. On l'a convertie en pastilles et broyée en particules d'un calibre granulométrique de 1 à 1,6 mm.

5 Catalyseur H

Préparation comme pour le catalyseur G. Mais le traitement a été réalisé dans un autoclave à 90°C sous pression autogène.

Catalyseur I

10 5 g du catalyseur pulvérulent B sont balayés dans un tube de céramique de 4 cm de diamètre à 400°C pendant 2 heures par un mélange d'azote et de vapeur d'eau. La fraction massique de l'eau se situe à 50 %.  
Après le traitement à la vapeur d'eau, le catalyseur est  
15 agité dans un flacon à un col de 100 ml dans une solution de HCl aqueuse (pH 6) à température ambiante pendant 24 heures. Le séchage est réalisé ensuite. La poudre séchée est pastillée et broyée en particules d'un calibre granulométrique de 1 à 1,6 mm.

20 Catalyseur J

La préparation et le façonnage de ce catalyseur se font comme pour le catalyseur I. Le traitement à la vapeur d'eau est cependant réalisé sous pression à 550°C.

Après le traitement à la vapeur d'eau, le  
25 catalyseur est agité dans un flacon à un col . 100 ml dans une solution de HCl aqueuse (pH 6) à température ambiante pendant 24 heures. Ensuite, le séchage et le façonnage se font comme pour le catalyseur I.

30 Description de l'installation d'essai équipée d'un réacteur à lit fixe

Les essais catalytiques dans le lit fixe ont été réalisés dans un réacteur tubulaire ayant une diamètre interne de 6 mm. La zone réactionnelle se trouvait dans un four qui présentait une température  
35 uniforme sur toute la section réactionnelle. A l'extrémité de la zone réactionnelle, une grille empêchait l'entraînement des particules de catalyseur. Du

cyclohexanone oxime a été mélangé aux solvants et éventuellement à des composants supplémentaires dans un récipient de préparation et acheminés dans le pré-évaporateur via une pompe de minidosage. Là, le mélange a été mêlé au gaz véhiculaire et acheminé dans le réacteur sous forme gazeuse. Les produits réactionnels ont été collectés dans un piège de refroidissement, refroidi par de l'azote liquide, décongelés et soumis à une analyse chromatographique en phase gazeuse. Les bilans massiques se situaient à plus de 99 %.

Tableau 1 : Influence de la température et de la réduction de pression

Exemple	Catalyseur	Temp.	Pression	WHSV	Conversion	Sélectivité
1*	A	350°C	1 atm	0,25 h <sup>-1</sup>	100 % 1)	61 %
2*	D	350°C	1 atm	0,25 h <sup>-1</sup>	99,6 % 2)	50,5 %
3*	A	300°C	1 atm	0,25 h <sup>-1</sup>	100 % 3)	57,4 %
4*	A	250°C	1 atm	0,25 h <sup>-1</sup>	100 % 4)	54,4 %
5*	A	380°C	1 atm	0,25 h <sup>-1</sup>	100 % 5)	47 %
6	A	350°C	0,1 bar	0,25 h <sup>-1</sup>	99 %	76 %
7	A	300°C	0,1 bar	0,25 h <sup>-1</sup>	96 %	92 %

Mélange de toluène/cyclohexanone oxime à raison de 9:1 parties en poids

Flux d'azote de 5 l/h

\* Exemples comparatifs

1) conversion après 2 heures, conversion inverse après 8 heures < 1 %

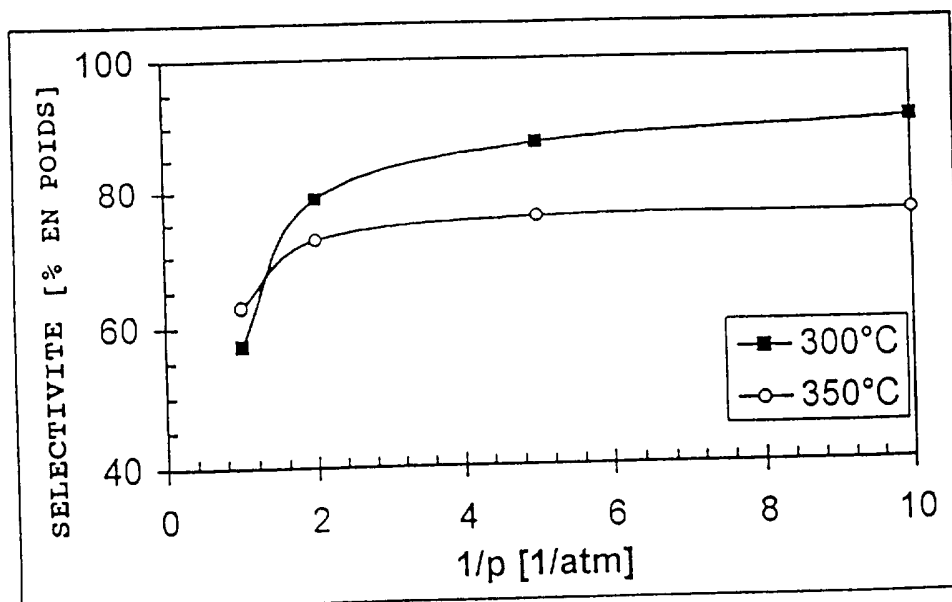
2) conversion après 2 heures, conversion inverse après 8 heures environ 26 %

3) conversion après 2 heures, conversion inverse après 8 heures de 22 %

4) conversion après 2 heures, conversion inverse après 8 heures de 92 %.

Exemple 8

Diagramme 1 : Influence de la réduction de pression à 300°C et à 350°C

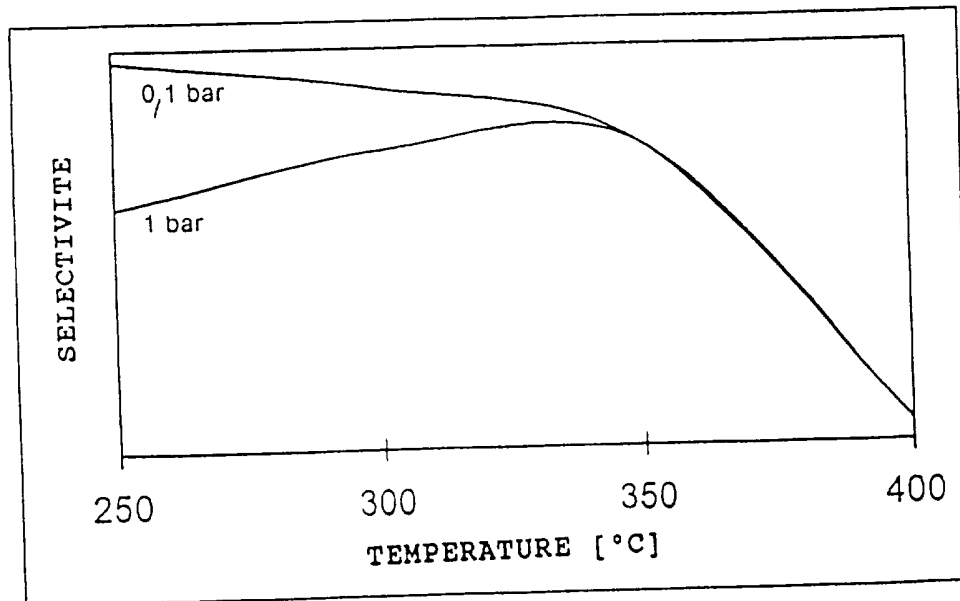


Catalyseur A;  $WHSV = 0,25 \text{ h}^{-1}$ ;  $T = 2 \text{ h}$ ;

5 Toluène/oxime = 9 : 1

Exemple 9

Diagramme 2 : Influence de la température à 0,1 et 1 bar



Courbe qualitative de l'influence de la pression et de la température sur la sélectivité

5

Exemples 10 à 12

Tableau 2 : Influence du temps de séjour et de la pression sur la réaction

Exemple	Pression	Courant d'azote	Temps de séjour	Sélectivité
10	1,0 bar abs	5 l/h	1,1 s	62,9 %
11	1,0 bar abs	30,9 l/h	0,4 s	68,0 %
12	0,2 bar abs	3,8 l/h	0,4 s	75,9 %

10

Catalyseur A;  $WHSV = 0,25 \text{ h}^{-1}$ ;  $T = 2 \text{ h}$ ;  
Toluène/oxime = 9 : 1

Exemples 13 à 17

Tableau 3 : Influence de divers solvants sur la réaction à 300°C et sous dépression

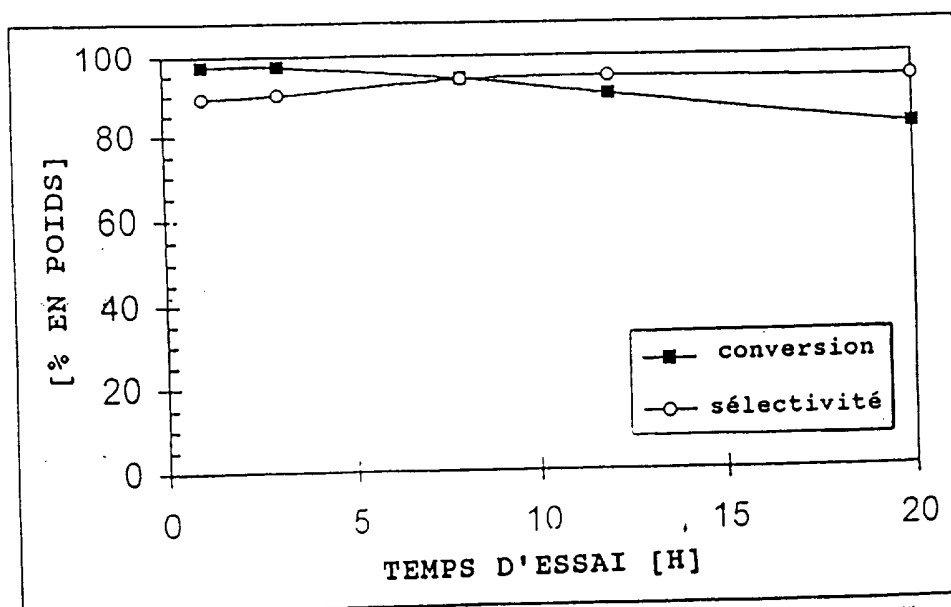
Exemple	Solvant (LM)	Conversion 2 h (%)	Sélect. 2 h (%)	Conversion 8 h (%)	Sélect. 8 h (%)
13	Toluène	98,2	90,8	38,5	81,0
14	Benzène	100	87,8	44,8	81,9
15	Méthanol	97,1	93,4	53,3	91,2
16	Ethanol	97,3	89,3	94,1	94,0
17	Tert. butanol	100	91,0	99,0	90,2

5

10 Catalyseur A; T = 300°C; P = 0,1 bar; WHSV = 0,25 h<sup>-1</sup>;  
LM/oxime = 9 : 1

Exemple 18

Diagramme 3 : Evolution de la conversion et de la sélectivité sur une période de 20 heures



15

Catalyseur A; T = 300°C; P = 0,1 bar; WHSV = 0,25 h<sup>-1</sup>;  
Ethanol/Oxime = 9 : 1

Exemples 19 à 24

Tableau 4 : Influence de l'addition d'eau et de la dépression en présence d'éthanol

Exemples	19	20	21	22
5 Addition d'eau [moles/mole d'oxime]	0	0,62	3,1	6,2
Conversion (t = 1 h)	97,3 %	97,8 %	97,8 %	99,2 %
Sélectivité	92 %	92 %	92 %	93 %
10 Inversion de conversion après 8 h	3 %	1,5 %	< 1 %	< 1 %

Catalyseur A; T = 300°C; P = 0,1 bar; WHSV = 0,25 h<sup>-1</sup>;  
Ethanol/oxime = 9 : 1

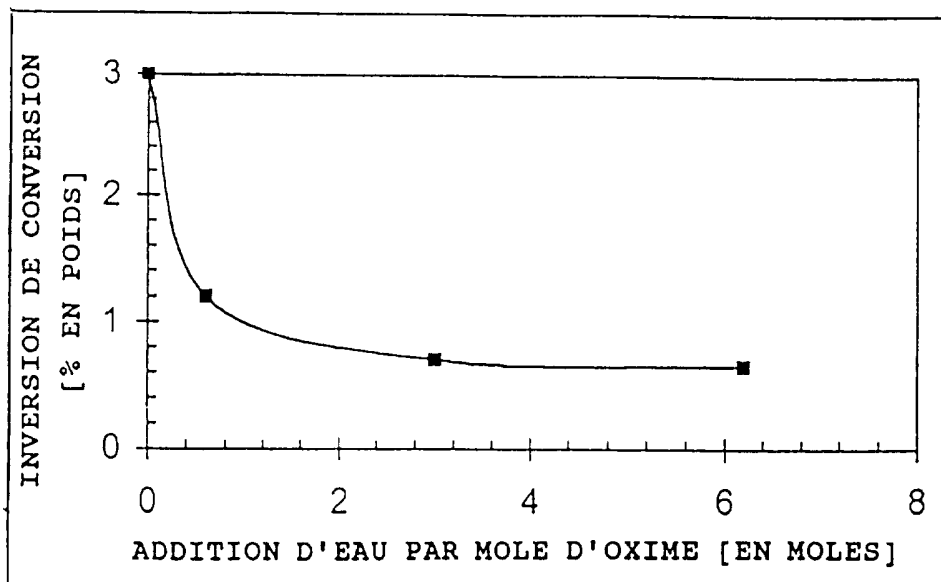
Tableau 5 : Influence de l'addition d'eau et de la dépression en présence de méthanol

Exemples	23	24
15 Addition d'eau [moles/mole d'oxime]	0	3
Conversion (t = 1 h)	97,1 %	97,4 %
Sélectivité	92 %	92 %
20 Inversion de conversion après 8 h	44 %	4 %

Catalyseur A; T = 300°C; P = 0,1 bar; WHSV = 0,25 h<sup>-1</sup>;  
Méthanol/Oxime = 9 : 1

Exemple 25

Diagramme 4 : Influence de l'eau sur le temps d'activité du catalyseur



Catalyseur A; T = 300°C; P = 0,1 bar; WHSV = 0,25 h<sup>-1</sup>;

5 Ethanol/Oxime = 9 : 1

Exemples 26 à 28

Tableau 6 : Influence de la granulométrie des cristallites

Catalyseur	Calibre des cristallites	Temps d'essai [h]	Conversion [% en poids]	Sélectivité [% en poids]
A	<< 1 mm	1	99,8	87,8
		6	99,8	89,3
B	10-20 mm	1	53,8	62,8
		6	23,3	72,2
C	10x100 mm	1	43,1	64,7
		6	21,3	64,9

10

Catalyseur A; T = 350°C; P = 1 atm; WHSV = 0,25 h<sup>-1</sup>;

15 Ethanol/Oxime = 9 : 1

Exemple 29

L'exemple montre la régénération par de l'oxygène.

Tableau 7 : Conversion et sélectivité après plusieurs cycles de régénération

5

Jours d'essai	Temps d'essai [h]	Conversion (% en poids)	Sélectivité [% en poids]
1	1	98,6	88,5
	6	98,4	91,3
2	1	99,3	88,9
	6	98,9	91,7
5	1	99,7	89,0
	6	97,8	93,0
10	1	99,6	91,1
	6	97,5	92,3
15	1	97,8	89,2
	6	97,2	90,7
20	1	98,8	91,2
	6	96,9	92,0

10

Catalyseur A

15

Conditions d'essai : T = 300°C; P = 0,1 bar; WHSV = 0,25 h<sup>-1</sup>

LM = Ethanol

Conditions de régénération : T = 500 °C; P = 1 atm:

Courant d'air = 5 l/h; t = 16 h

Exemple 30

L'exemple montre la régénération par de l'azote

Tableau 8 : Conversion et sélectivité après plusieurs cycles de régénération

Jours d'essai	Temps d'essai [h]	Conversion [% en poids]	Sélectivité [% en poids]
1	1	98,7	88,6
	6	95,1	90,7
2	1	94,1	90,0
	6	93,7	92,3
3	1	91,1	89,0
	6	89,6	91,3
4	1	87,6	91,0
	6	85,5	92,3
Temps de régénération élevé à 40 h			
5	1	96,3	79,5
	6	90,9	93,7
Température de régénération élevée à 500°C, temps de régénération 16 h			
6	1	100	86,0
	6	97,5	91,1

Catalyseur A

Conditions d'essai : T = 300 °C; P = 0,1 bar; WHSV = 0,25 h<sup>-1</sup>; LM = éthanol

Conditions de régénération: T = 500°C; P = 1 atm; courant d'air = 5 l/h; t = 16 heures

Exemples 31\* et 32\*

Tableau 9 : Conversion et sélectivité sur des catalyseurs à haute teneur en silice

Catalyseur	E	E	F	F
Temps d'essai [h]	Conversion [% en poids]	Sélectivité [% en poids]	Conversion [% en poids]	Sélectivité [% en poids]
1	32,8	54,0	46,9	29,8
3	23,3	62,9	40,1	26,8
6	18,4	64,1	33,3	24,4

T = 300°C; P = 0,1 bar; WHSV = 0,25 h<sup>-1</sup>; LM = éthanol

## Exemples comparatifs

Exemples 33 et 34

Le catalyseur F a été traité comme suit :

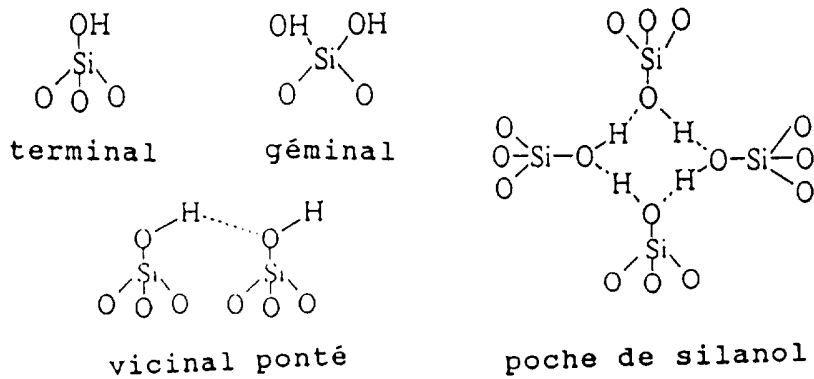
Les particules de catalyseur ont été agitées à trois reprises pendant une heure dans une solution d'ammoniaque aqueuse et de nitrate d'ammonium, lavées et séchées à 110°C. Ce traitement a été réalisé, d'une part, dans un flacon à un col à température ambiante (exemple 33) et, d'autre part, dans un autoclave à 90°C sous pression autogène (exemple 34). Les résultats des essais, qui ont été obtenus avec les catalyseurs traités, sont représentés dans le tableau 10.

Tableau 10 : Conversion et sélectivité des zéolites MFI (silicalites) modifiées à haute teneur en silice

Catalyseur	G	G	H	H
Temps d'essai [h]	Conversion [% en poids]	Sélectivité [% en poids]	Conversion [% en poids]	Sélectivité [% en poids]
2	57,7	19,8	76,0	93,1
4	49,0	19,5	74,6	92,3
6	23,3	14,7	67,1	91,8

T = 300°C; P = 0,1 bar; WHSV = 0,25 h<sup>-1</sup>; LM = éthanol

Caractérisation des catalyseurs E, F, G, H par FT-IR



5

Fréquences des groupes silanol individuels en FT-IR :

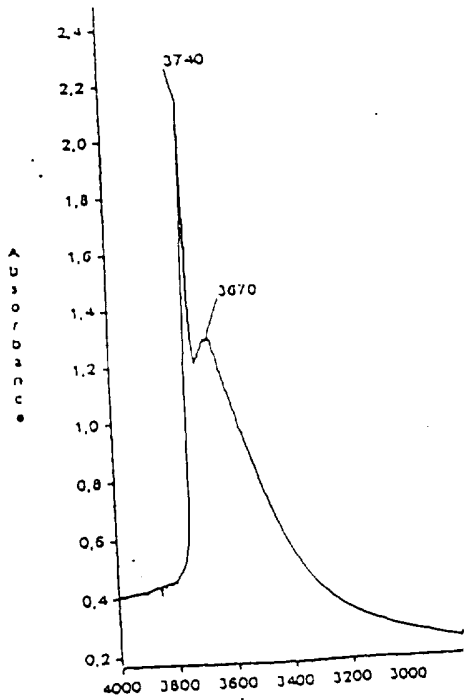
terminal  $\hat{f} n = 3745 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$

géminal  $\hat{f} n = 3725 \text{ cm}^{-1}$

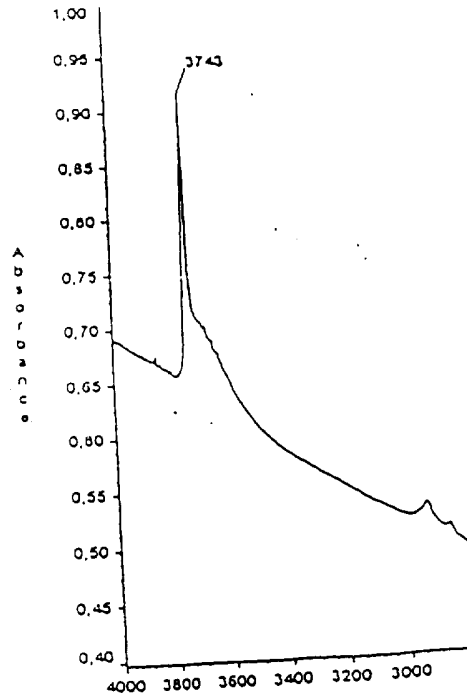
5 pontage vicinal  $\hat{f} n = 3725 \text{ et } 3500 \text{ cm}^{-1}$

poche de silanol  $\hat{f} n = 3500 \text{ cm}^{-1}$

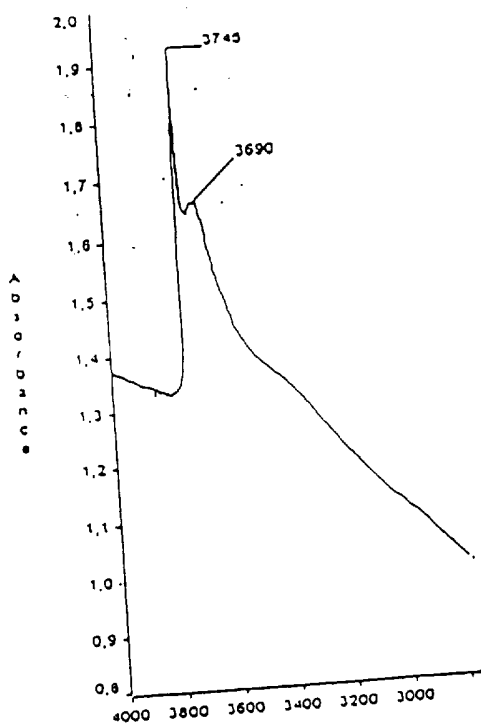
Catalyseur E



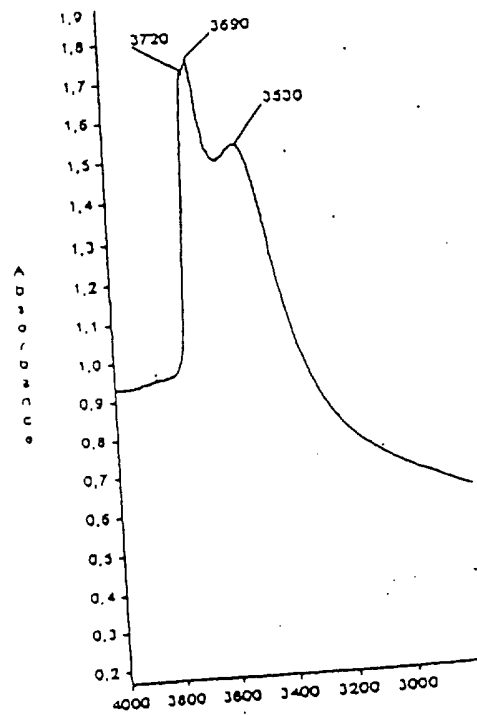
Catalyseur F



Catalyseur G



Catalyseur H



Exemples 35 à 37

Ces exemples montrent l'influence de la vapeur d'eau et du traitement à l'acide sur l'activité catalytique et la sélectivité.

5 Tableau 11 : Traitement du catalyseur à la vapeur d'eau (2 h) et par une solution de HCl aqueuse (pH 4; 24 heures)

Catalyseur	Température de traitement	Temps d'essai [h]	Conversion [% en poids]	Sélectivité [% en poids]
B	non traité	1	32,8	56,8
		3	22,3	51,9
		6	19,8	51,1
I	400°C	1	48,0	61,9
		3	26,4	60,9
		6	18,7	68,9
J	500°C	1	47,6	66,9
		3	29,2	65,9
		6	21,2	68,8

10

T = 350°C; P = 1 atm; WHSV = 0,25 h<sup>-1</sup>; LM = éthanol

Description de l'installation d'essai équipée d'un réacteur à lit fluidisé

15

Dans le procédé à lit fluidisé, on a utilisé un réacteur à lit fluidisé avec un diamètre interne de 51 mm et une zone de fluidisation de 600 mm. Les catalyseurs étaient disposés sur une fritte de verre avec des largeurs de pores inférieures à 30 mm. Du cyclohexanone oxime a été mélangé aux solvants et éventuellement à des composants supplémentaires dans un récipient de

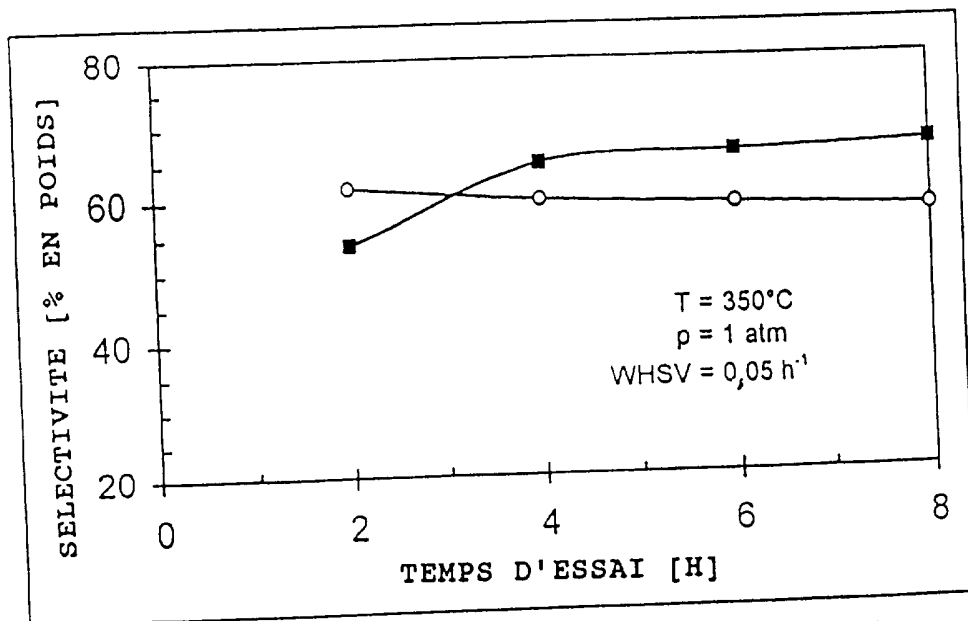
20 préparation et le tout acheminé au pré-évaporateur via une pompe de minidosage. Ici, le mélange a été mêlé au gaz véhiculaire et acheminé au réacteur sous forme

25 gazeuse. Mais le mélange pouvait également être pulvérisé directement dans la zone de fluidisation. Les produits réactionnels ont été acheminés sur un réfrigérant d'eau

et ensuite les fractions non condensées ont été collectées dans un piège de refroidissement refroidi par de l'azote liquide. A des fins d'analyse, un courant de gaz partiel a été prélevé directement de la zone de décantation du réacteur à lit fluidisé et soumis à une chromatographie en phase gazeuse.

Exemples 38 et 39

Diagramme 5 : Influence de l'introduction d'éduit sur la sélectivité pour le  $\epsilon$ -caprolactame



10

Catalyseur A; LM = Ethanol

○ : introduction de l'éduit via le pré-évaporateur (exemple 38)

■ : injection directe dans le lit fluidisé (exemple 39)

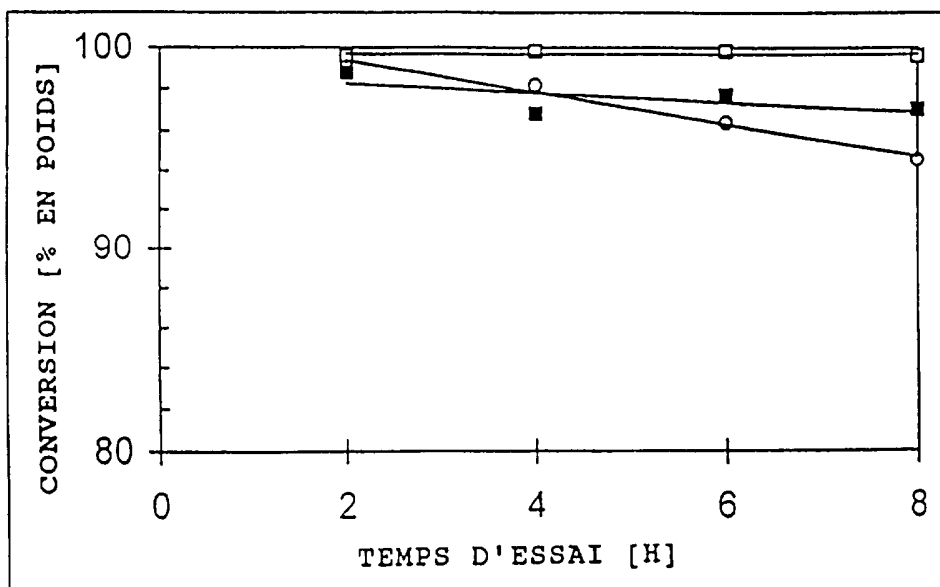
La conversion atteint dans les deux exemples

15

100 % en poids.

Exemples 40 à 42

Diagramme 6 : Influence de la température sur la conversion du cyclohexanone oxime

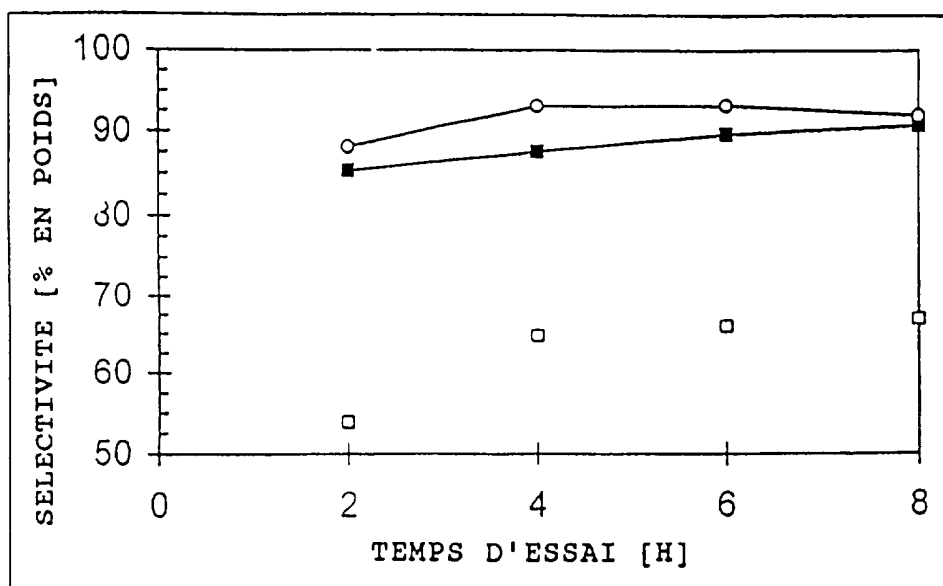


Catalyseur A; P = 1 atm; WHSV = 0,05 h<sup>-1</sup>; z = 8,2; LM = Ethanol

5

□ 350°C (exemple 40) ■ 325°C (exemple 41) ○ 300°C (exemple 42)

Diagramme 7 : Influence de la température sur la sélectivité pour le ε-caprolactame



Catalyseur A; P = 1 atm; WHSV = 0,05 h<sup>-1</sup>; z = 8,2; LM = Ethanol

□ 350°C (exemple 40) ■ 325°C (exemple 41) ○ 300°C (exemple 42)

5 Exemples 43 à 45

Tableau 12 : Conversion et sélectivité par addition d'eau à l'éduit

Exemple	Addition d'eau [moles/mole d'oxime)	Temps d'essai [h]	Conversion [% en poids]	Sélectivité [% en poids]
43	0	1	97,8	88,0
		8	95,9	91,1
44	3,1	1	99,5	88,0
		8	96,9	92,1
45	6,3	1	99,3	87,2
		8	98,4	92,5

10

Catalyseur A; T = 350°C; P = 1 atm; WHSV = 0,08 h<sup>-1</sup>; z = 12,8; LM = Ethanol

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

1. Procédé de préparation de  $\epsilon$ -caprolactame par transformation de Beckmann de cyclohexanone oxime en phase gazeuse dans une plage de températures de 250 à 450°C sur des catalyseurs de zéolites, caractérisé en ce qu'on utilise des zéolites MFI, qui présentent, à la surface, en raison de l'absence d'atomes métalliques centraux, des groupes OH qui sont agencés symétriquement les uns par rapport aux autres.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les atomes métalliques centraux proviennent du groupe formé par Si, Al, B, Fe, Ga, Cr, Be, As, Sb, Ge, Ti, Zr ou Hf.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise une zéolite orthorhombique qui n'est conçue qu'à partir de tétraèdres de silicium, avec une structure MFI.
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise comme précurseur une zéolite MFI substituée par des atomes de B.
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le rapport Si:B se situe entre 5 à 40:1.
6. Procédé selon les revendications 4 et 5, caractérisé en ce que les zéolites MFI à base de bore ont été synthétisées à l'aide de diamines et de triamines en l'absence d'alcali.
7. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le calibre particulaire principal des cristaux de zéolites MFI est plus petit que 5  $\mu\text{m}$ .
8. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on utilise par mole de cyclohexanone oxime plus de 2,5 moles d'eau.
9. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la réaction

est réalisée sous une pression dans la plage de 0,01 à 1 bar et à une température de 280 à 310°C.

10. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'on achemine les éduits directement dans la zone fluidisée lorsqu'on utilise un procédé à lit fluidisé.

11. Procédé de préparation de catalyseurs zéolitiques susceptibles d'être utilisés dans des procédés selon les revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on met en contact des zéolites MFI à haute teneur en silicates (silicalites) de structure monoclinique, à 20 à 150°C et sous pression autogène, dans un autoclave, avec une solution de sels d'ammoniac et/ou une solution d'ammoniaque aqueuse, on sépare le produit orthorhombique après la réaction et on le sèche.

12. Procédé de préparation de catalyseurs zéolitiques susceptibles d'être utilisés dans des procédés selon les revendications 1, 4 et 5, caractérisé en ce qu'on traite à la vapeur d'eau des zéolites MFI contenant du bore à une température de 300 à 650°C et éventuellement on effectue ensuite un traitement acide à une valeur de pH de 4 à 6.

13. Procédé de préparation de catalyseurs zéolitiques susceptibles d'être utilisés dans des procédés selon les revendications 1, 4 et 5, caractérisé en ce qu'on traite des zéolites MFI contenant du bore, à une température de 60 à 80°C, avec un acide aqueux à 3 à 25 % en poids, on lave ensuite et on sèche à 400-500°C.

14. Procédé selon les revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'on calcine sous oxygène des zéolites de type MFI contenant du bore à des températures comprises entre 500 et 700°C.

15. Procédé de régénération de catalyseurs zéolitiques selon les revendications 11 à 14, caractérisé en ce qu'on effectue la régénération des catalyseurs avec de l'azote pur dans une plage de températures de 400 à 650°C.



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

BO 6052  
BE 9600389

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.6)
D,A	EP-A-0 494 535 (SUMITOMO CHEMICAL CO) 15 Juillet 1992 * le document en entier *	1-15	C07D201/04
D,A	EP-A-0 544 530 (SUMITOMO CHEMICAL CO) 2 Juin 1993 * le document en entier *	1-15	
D,A	EP-A-0 034 727 (BASF AG) 2 Septembre 1981 * le document en entier *	1-15	
D,A	EP-A-0 046 504 (BASF AG) 3 Mars 1982 * le document en entier *	1-15	
D,A	EP-A-0 007 081 (BASF AG) 23 Janvier 1980 * le document en entier *	11-14	
X	EP-A-0 259 526 (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 16 Mars 1988 * page 2, ligne 26 - ligne 46 * * page 3, ligne 5 - ligne 24 * * page 6, ligne 16 - ligne 45 *	11-13	
A	EP-A-0 570 136 (MOBIL OIL CORP) 18 Novembre 1993 * le document en entier *	1-15	C07D
X	DD-A-261 747 (KARL-MARX-UNIVERSITÄT LEIPZIG) 9 Novembre 1988 * le document en entier *	11-14	
X,P	APPL. CATAL., A (1996), 136(2), 249-63 CODEN: ACAGE4;ISSN: 0926-860X, XP000576670 SINGH, PUYAM S. ET.AL.: "Vapor phase Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime over SAPO-11 molecular sieve" * page 253 *	1-14	
		-/--	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
19 Juillet 1996		Kissler, B	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 01.82 (P04C48)



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

BO 6052  
BE 9600389

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.6)
X	J. CATAL. (1992), 137(1), 252-6 CODEN: JCTLA5; ISSN: 0021-9517, XP000576024 THANGARAJ, A. ET AL: "Catalytic properties of titanium silicalites. IV. Vapor-phase Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime" * le document en entier *	1-10	
X	ZEOLITES (1993), 13(2), 128-38 CODEN: ZEOLD3; ISSN: 0144-2449, 1993, XP000576671 DE RUITER, R. ET AL: "Calcination and deboronation of boron-containing [B]- MFI single crystals" * le document en entier *	11-14	
X	SYNTH. MICROPOROUS MATER. (1992), ISSUE 1,, 167-89. EDITOR(S): OCCELLI, MARIO L.; ROBSON, HARRY E. PUBLISHER: VAN NOSTRAND REINHOLD, NEW YORK, N. Y. CODEN: 58FWA8, 1992, XP002008926 DE RUITER, R. ET AL: "On the accessibility of the zeolite MFI structure for T atom introducing reagents" * le document en entier *	11-14	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		19 Juillet 1996	Kissler, B
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		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	
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			

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C48)

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

BO 6052  
BE 9600389

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

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

19-07-1996

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0494535	15-07-92	JP-A- 5009180	19-01-93
		US-A- 5403801	04-04-95
		US-A- 5212302	18-05-93
-----	-----	-----	-----
EP-A-0544530	02-06-93	JP-A- 5201965	10-08-93
		US-A- 5304643	19-04-94
-----	-----	-----	-----
EP-A-0034727	02-09-81	DE-A- 3006471	27-08-81
		JP-B- 1027978	31-05-89
		JP-C- 1542115	31-01-90
		JP-A- 56129608	09-10-81
		US-A- 4401637	30-08-83
-----	-----	-----	-----
EP-A-0046504	03-03-82	DE-A- 3031557	25-03-82
-----	-----	-----	-----
EP-A-0007081	23-01-80	DE-A- 2830787	31-01-80
		US-A- 4456582	26-06-84
-----	-----	-----	-----
EP-A-0259526	16-03-88	JP-A- 63085013	15-04-88
-----	-----	-----	-----
EP-A-0570136	18-11-93	US-A- 5292880	08-03-94
		US-A- 5242676	07-09-93
		AU-B- 3713593	18-11-93
		CA-A- 2094947	12-11-93
		JP-A- 6056419	01-03-94
-----	-----	-----	-----
DD-A-261747		AUCUN	
-----	-----	-----	-----