

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 08.07.97.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 15.01.99 Bulletin 99/02.

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) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
— FR.

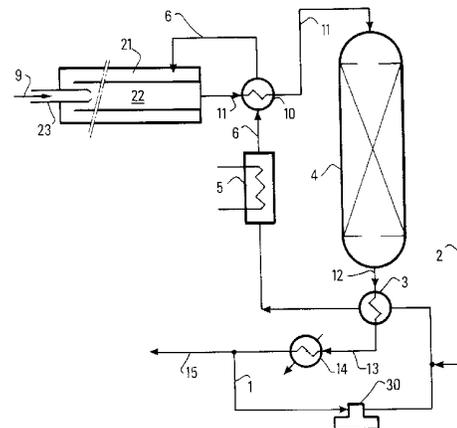
72 Inventeur(s) : BUSSON CHRISTIAN et DES-
CHAMPS ANDRE.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire(s) :

54 DISPOSITIF DE VAPORISATION DU SOUFRE ET PROCEDE DE SYNTHESE DE SULFURE D'HYDROGENE.

57 Procédé de synthèse de sulfure d'hydrogène utilisant un dispositif de vaporisation (7) du soufre qui comprend deux conduits sensiblement coaxiaux (21, 22) séparés. Le mélange d'hydrogène et de sulfure d'hydrogène frais prélevé par une ligne (1) circule d'abord à contre-courant par rapport au sens de circulation du soufre puis dans le sens de circulation du soufre dans le conduit (22). La température de ce mélange d'hydrogène et de sulfure d'hydrogène frais arrivant dans le vaporiseur (7) est telle que le soufre en fines gouttelettes introduit par le conduit (23) passe intégralement et très rapidement à l'état gazeux dans ce mélange. Le mélange est ensuite introduit par la ligne (11) dans le réacteur de synthèse de sulfure d'hydrogène (4).



La présente invention concerne un dispositif de vaporisation du soufre et un procédé de synthèse de sulfure d'hydrogène. Le sulfure d'hydrogène ne se stockant pas, il est utile de posséder un dispositif qui permet de produire sur demande du sulfure d'hydrogène en quantité choisie.

5

Le soufre cristallisé fond entre 112 et 120°C, selon la variété cristalline envisagée ; vers 160°C ce liquide devient extrêmement visqueux, un pic de 93 000 centipoises est obtenu aux environs de 187-188 °C, puis il redevient fluide vers 250 °C pour rentrer en ébullition vers 444,6 °C. Dans les procédés de synthèse
10 du sulfure d'hydrogène et notamment dans le procédé selon l'invention, il est particulièrement judicieux de manipuler le soufre lorsque celui-ci n'est pas trop visqueux c'est-à-dire dans un intervalle de température allant de 112 ou 120 °C à environ 150 °C.

15 La synthèse de sulfure d'hydrogène est obtenue par des procédés classiques où l'on fait barboter de l'hydrogène dans du soufre liquide ; ce type de procédé est confronté au problème de la viscosité du soufre liquide. Un autre type de procédé met en place une réaction entre le soufre et l'hydrogène dans une phase gazeuse, en présence ou non d'un catalyseur, ce procédé requiert un
20 contrôle rapproché de la température dans le réacteur. La température dans l'enceinte où a lieu la synthèse peut augmenter de manière excessive sous l'action de la chaleur libérée par la réaction de synthèse -qui est fortement exothermique- ou par les moyens mis en place pour la réaction tels que, par exemple, l'utilisation d'une flamme. Il faut aussi contrôler que la température ne
25 diminue pas excessivement, ce qui aurait pour effet d'amener le soufre dans un intervalle de température où il est plus visqueux, ce qui pourrait aussi ralentir la vitesse de la réaction voire l'arrêter.

Selon la description du brevet US 4629617, l'hydrogène et le soufre réagissent à l'état gazeux au-dessus d'une flamme (650-1300 °C), ils sont amenés dans
30 ce réacteur par deux conduits séparés, les produits de la réaction, et le soufre qui n'aurait pas réagi, sont brusquement refroidis (par quench) à moins de 400°C. Ce procédé est confronté aux deux problèmes du contrôle de la température et du risque d'augmentation de la viscosité du soufre liquide. La description du brevet US 5173285 expose les problèmes soulevés par le
35 contrôle de la température dans les procédés de synthèse du soufre. Dans la réalisation décrite, le gaz réducteur barbote dans du soufre liquide, la

température dans ce vaporiseur est contrôlée et maintenue constante au moyen d'un échangeur de chaleur, dans ce cas un contrôle régulier de la température est nécessaire.

- 5 D'autres descriptions de l'art antérieur proposent l'utilisation d'un vaporiseur pour chauffer et saturer le soufre avec du sulfure d'hydrogène avant son introduction dans un réacteur. Mais toutes ces descriptions, soit de par le procédé de chauffage ou de par la configuration du vaporiseur, notent que le principal problème rencontré est la viscosité du soufre. Une viscosité trop
10 importante peut générer un dépôt sur la paroi interne des spires du vaporiseur ce qui a pour conséquence de les obstruer. C'est le cas, par exemple, de la mise en oeuvre décrite dans le brevet US 4404180.

La présente invention concerne un procédé de synthèse de sulfure
15 d'hydrogène en continu qui comporte l'utilisation d'un vaporiseur de soufre liquide en fines gouttelettes dont on verra ci-dessous les avantages ainsi qu'un dispositif de recyclage du sulfure d'hydrogène produit.

Le soufre à traiter est liquide, sa température minimale est comprise entre 112 et 120 °C selon le point de fusion de la variété de soufre cristallisé, sa
20 température maximale est environ de 150 °C, de préférence la température du soufre à traiter est d'environ 130 à 140 °C.

La présente invention concerne aussi un vaporiseur qui va faire passer de façon instantanée le soufre liquide en fines gouttelettes.

- 25 De manière plus précise, l'invention concerne un dispositif de vaporisation du soufre caractérisé en ce qu'il comprend un conduit interne (22) et un conduit externe (21), sensiblement coaxiaux, un moyen d'alimentation en soufre liquide comprenant au moins un moyen (26) pour pulvériser le soufre dans la partie
30 amont du conduit interne, le conduit interne (22) comprenant au moins une entrée (25) de gaz côté partie amont et une sortie d'un gaz, comprenant le soufre, côté partie aval, le conduit externe ayant au moins une entrée (21a) d'un mélange de gaz chaud côté partie aval du conduit interne, reliée à un moyen (6) d'alimentation en le mélange de gaz et au moins une sortie (21b) côté partie amont du conduit interne en communication avec l'entrée (25) de
35 gaz du conduit interne, les conduits interne et externe étant agencés de telle façon que ledit mélange circule à contre-courant du sens de circulation du

soufre dans la partie annulaire comprise entre le conduit interne et le conduit externe, échange de la chaleur indirectement avec le gaz circulant dans le conduit interne et circule à co-courant avec le soufre vaporisé dans le conduit interne.

5 Parmi les avantages procurés par la présente invention on notera :

1) l'élimination du risque d'une brusque augmentation de la viscosité du soufre en saturant le soufre liquide avec du sulfure d'hydrogène recyclé, le mélange gazeux obtenu après le passage du soufre dans la buse de vaporisation est un mélange gazeux de soufre, d'hydrogène et de sulfure
10 d'hydrogène ;

2) l'absence d'un risque de brusque augmentation de la température à l'intérieur du vaporiseur : elle est maintenue à une température supérieure à 350 °C et de préférence comprise entre environ 360 et 410 °C par un équilibre : le mélange gazeux d'hydrogène et de sulfure d'hydrogène fournit
15 de la chaleur au système alors que le soufre, quand il passe de l'état liquide à l'état gazeux, ainsi que l'effluent de sortie du vaporiseur absorbent de la chaleur. La température est maintenue constante par les échanges de chaleur cités ci-dessus et commandés en amont par un four.

On évite par ailleurs par une dilution de la charge d'hydrogénation avec du
20 sulfure d'hydrogène de surchauffer le catalyseur.

Selon une caractéristique du dispositif, le moyen d'alimentation en soufre liquide est un conduit (23) sensiblement coaxial aux conduits interne et externe, qui débouche au-dessous de l'entrée du conduit interne.

25 Selon une première variante du dispositif, la sortie du conduit externe et l'entrée du conduit interne peuvent communiquer par une boucle (8) extérieure de transfert.

Selon une deuxième variante du dispositif, l'entrée du conduit interne peut communiquer directement avec la sortie du conduit externe, ladite entrée et
30 ladite sortie étant annulaires.

Selon une caractéristique du dispositif, la sortie du conduit interne est connectée à un réacteur de synthèse d'hydrogène sulfuré. L'entrée du mélange de gaz dit chaud dans le conduit externe est reliée à au moins un moyen de chauffage, un four par exemple, du mélange de gaz constitué par une partie de
35 l'hydrogène sulfuré synthétisé et par de l'hydrogène.

L'invention concerne aussi un procédé de synthèse d'hydrogène sulfuré dans une zone réactionnelle catalytique de laquelle on récupère un effluent contenant de l'hydrogène sulfuré, caractérisé en ce qu'on prélève une partie de l'effluent, on le mélange à de l'hydrogène, on chauffe le mélange à une
5 température et une pression adéquates et on l'introduit dans le vaporiseur, on pulvérise du soufre liquide en amont du conduit interne, on fait circuler le mélange dans le conduit externe (21) à contre-courant du sens de circulation du soufre et on introduit ledit mélange dans le conduit interne (22) de façon à vaporiser le soufre pulvérisé et à maintenir le mélange gazeux obtenu
10 contenant le soufre vapeur dit effluent de vaporiseur à une température suffisante pour la synthèse catalytique d'hydrogène sulfuré, par échange thermique indirect avec le mélange circulant dans le conduit externe.

L'invention sera mieux comprise au vu des figures suivantes illustrant
15 schématiquement l'invention, parmi lesquelles :

- la figure 1 montre le vaporiseur selon l'invention,
- la figure 2 représente le dispositif de mise en œuvre du procédé de synthèse de sulfure d'hydrogène comprenant le vaporiseur selon l'invention.

20 Dans l'exposé suivant, les numéros de 1 à 15 renvoient au schéma du dispositif (figure 2) et les numéros de 21 à 25 renvoient au détail du vaporiseur (figure 1).

Dans la figure 1, les numéros 21 à 25 renvoient à des parties de conduits où
25 ont lieu des transferts de chaleur qui sont nécessaires dans le dispositif selon l'invention. La zone (21) correspond à l'extrémité du conduit (6), les zones (22) et (25) sont des parties du conduit (11), la zone (23) est l'extrémité du conduit (9).

Le dispositif de vaporisation de soufre ou vaporiseur (7) selon l'invention,
30 illustré schématiquement sur la figure 1, comporte trois conduits coaxiaux : un conduit interne (23) d'adduction du soufre, un conduit intermédiaire (25, 22) et un conduit externe (21) d'adduction du mélange d'hydrogène et de sulfure d'hydrogène. La section terminale du conduit externe (21) englobe le conduit intermédiaire (22) à l'endroit où le soufre est dispersé en fines gouttelettes ; le
35 mélange gazeux d'hydrogène et de sulfure d'hydrogène cède ainsi une partie de sa chaleur à l'effluent qui circule dans le conduit intermédiaire (22) (le

soufre dispersé en fines gouttelettes passe instantanément à l'état gazeux ; cet effluent gazeux contient ainsi du soufre, de l'hydrogène et le sulfure d'hydrogène). Dans cette zone du vaporiseur, les trois conduits interne, intermédiaire et externe coexistent.

- 5 Le conduit externe (21) est relié au conduit intermédiaire (25, 22) au moyen d'une boucle (8). Dans le but de limiter au maximum les pertes de chaleur, la longueur de cette boucle sera la plus petite possible. Ainsi le mélange d'hydrogène et de sulfure d'hydrogène circule dans un conduit coaxial (25) extérieur au conduit (23) d'adduction de soufre dans le même sens que le
- 10 soufre, ceci permet, par un transfert de chaleur, le maintien du soufre à l'état liquide non visqueux. Le conduit d'adduction de soufre se termine par un moyen de vaporisation (26), qui est de préférence une buse de vaporisation dont l'ouverture est d'environ 1 à 10 mm et de préférence d'environ 4 à 7 mm. Après la vaporisation, le mélange de soufre, d'hydrogène et de sulfure
- 15 d'hydrogène circule dans le conduit (22), cet effluent est réchauffé par le mélange d'hydrogène et de sulfure d'hydrogène recyclé provenant d'un four (5), qui circule dans le conduit (21) à contre-courant du sens de circulation du soufre vaporisé. L'effluent du conduit (22) est réchauffé à une température supérieure à 350 °C qui est la température d'accrochage de la réaction.
- 20 L'effluent qui sort du vaporiseur a une teneur en soufre comprise entre 4 et 20 % en volume du mélange, une teneur en hydrogène environ comprise entre 5 et 30 % en volume du mélange et une teneur en sulfure d'hydrogène environ comprise entre 50 et 91 % en volume du mélange, de préférence entre 70 et 80%.

25

- Dans le dispositif de synthèse du sulfure d'hydrogène selon l'invention (figure 2), le soufre liquide est amené par un conduit (9) dans le vaporiseur. Comme on l'a vu dans la description détaillée du vaporiseur, ce soufre est réchauffé par un mélange gazeux de sulfure d'hydrogène et d'hydrogène circulant dans
- 30 un conduit coaxial intermédiaire (25) ; il est ensuite vaporisé par un moyen de vaporisation. Le soufre gazeux passe dans le mélange de sulfure d'hydrogène et d'hydrogène, cet effluent est réchauffé par l'arrivée du mélange d'hydrogène et de sulfure d'hydrogène circulant à contre-courant dans un conduit coaxial extérieur (21). Il est ensuite envoyé dans un réacteur (4) où a lieu la synthèse
- 35 du sulfure d'hydrogène.

Le diamètre du conduit externe (21) peut être de l'ordre du double de celui du conduit intermédiaire (22). De même, le diamètre du conduit intermédiaire (25) peut être de l'ordre du double de celui du conduit interne (23).

5 Selon une réalisation particulière de l'invention, on peut placer un échangeur de chaleur (10) entre le vaporiseur et le réacteur. Dans cet échangeur, l'effluent qui sort du vaporiseur dans un conduit (11) est réchauffé à contre-courant par le mélange d'hydrogène et de sulfure d'hydrogène sortant du four par un conduit (6) et qui circule dans un conduit coaxial extérieur au conduit (11).

10

La synthèse de sulfure d'hydrogène peut être obtenue par l'un quelconque des procédés catalytiques connus. Les catalyseurs communément employés contiennent au moins un métal des groupes Vb, VIb, VIII ou de la série des terres rares de la classification périodique des éléments, publiée dans 15 "Handbook of chemistry and physics, 45th edition", de préférence ces catalyseurs contiennent au moins un métal choisi parmi le groupe constitué par le cobalt, le molybdène, le fer, le chrome, le vanadium, le thorium, le nickel, le tungstène, le palladium, le platine, l'uranium. Le support du catalyseur est souvent l'alumine, la silice ou un mélange de silice-alumine. De préférence, on 20 utilisera l'alumine.

Le mélange contenant de l'hydrogène sulfuré, du soufre et une quantité d'hydrogène au moins égale à la quantité stoechiométrique nécessaire à la transformation en hydrogène sulfuré de la totalité du soufre contenu dans ledit 25 mélange gazeux est introduit par la ligne (11) dans le réacteur (4). Ce réacteur contient un catalyseur d'hydrogénation à une température d'au moins 350 °C dans des conditions de pression et de vitesse volumique spatiale permettant la transformation au moins partielle du soufre gazeux contenu dans ledit mélange en hydrogène sulfuré. Cet effluent sort du réacteur par un conduit (12), est 30 refroidi par un échangeur de chaleur (3) où il cède une partie de sa chaleur pour réchauffer le mélange de recyclage. Il est ensuite amené par un conduit (13) dans un échangeur (14) où il est refroidi à température ambiante. Un conduit (15) assure l'évacuation de cet effluent. La fraction de sulfure d'hydrogène destinée à être recyclée est renvoyée dans le circuit par un 35 conduit (1). Après avoir été comprimé par un compresseur (30) et enrichi en hydrogène introduit par un conduit (2), ce gaz est chauffé par l'échangeur de

chaleur (3), puis par un four (5) pour atteindre une température d'entrée dans le vaporiseur qui est telle que le soufre en fines gouttelettes passe intégralement et instantanément en soufre gazeux. La ligne (6) permet le transport dudit gaz du four (5) au vaporiseur (7), de préférence, on place un
5 échangeur de chaleur (10) entre le vaporiseur et le réacteur.

Selon une variante du vaporiseur illustrée par la figure 2, le conduit externe (21) entourant le conduit interne (intermédiaire) (22) peut communiquer directement avec celui-ci. La sortie annulaire du fluide circulant dans le conduit
10 externe à contre-courant du sens de circulation du soufre, est contiguë avec l'entrée annulaire de ce même fluide circulant à co-courant dans le conduit interne. Le conduit d'alimentation en soufre liquide, de plus petit diamètre, est en général coaxial aux deux autres conduits et la buse de pulvérisation du soufre liquide est généralement située tout de suite après l'entrée du fluide
15 gazeux dans le conduit interne de sorte que la température du soufre liquide n'est sensiblement pas changée.

Exemple

20 L'invention a été réalisée pour une petite installation dont la production est 10 000 kg de sulfure d'hydrogène par jour, mais l'invention peut très bien être adaptée à d'autres dimensions.

Le vaporiseur utilisé dans cet exemple est celui schématiquement illustré sur la figure 1. Il présente les caractéristiques suivantes : les gaz circulent à contre-
25 courant sur une distance L_1 égale à 8 m. Les gaz du conduit extérieur cèdent sur le parcours L_1 de la chaleur au conduit interne de telle façon que ces gaz passent de 405 °C, à l'entrée du conduit (6) dans le vaporiseur (7) à 384 °C à l'entrée du gaz dans la boucle (8). Les gaz circulent ensuite à co-courant sur une distance L_2 égale à 23 cm. Les gaz du conduit intermédiaire (25) sont à
30 une température de 340 °C à l'endroit où ce conduit (25) vient englober le conduit d'adduction du soufre (23), l'effluent gazeux composé de soufre, d'hydrogène et de sulfure d'hydrogène sort du vaporiseur à la température de 356 °C. Dans cette réalisation particulière, le diamètre du conduit d'adduction du soufre est de 3,8 cm, le conduit du mélange de soufre, d'hydrogène et de
35 sulfure d'hydrogène après vaporisation d'environ 7,6 cm et le conduit d'arrivée d'hydrogène et de sulfure d'hydrogène frais d'environ 15,2 cm.

Le procédé de synthèse de sulfure d'hydrogène utilisant le dispositif de vaporisation selon l'invention a été testé avec un procédé classique de conversion catalytique ; le catalyseur utilisé est le catalyseur décrit et utilisé dans les exemples du brevet US 4146580, la vitesse volumique spatiale est de 5 2 000 h⁻¹, les autres conditions opératoires de la réalisation sont les suivantes: (les débits sont donnés dans les conditions de températures et de pressions de l'exemple)

	Pression (Bar)	Température (°C)	Débit (Kmoles/h)
Réacteur			
-entrée	10,9	356	119,01
-sortie	10,4	465	106,69
A l'aspiration du compresseur	9	45	93,05

10 Les débits, températures et pressions des réactifs de la synthèse sont consignés dans le tableau suivant :

	Pression (Bar)	Température (°C)	Débit (Kmoles/h)
Soufre	0	130	12,32
Hydrogène	12,5	40	27,90
Sulfure d'hydrogène recyclé	11,8	59	91,17

15 Pour que tout le soufre réagisse dans le réacteur, on fait circuler de l'hydrogène en excès par rapport au soufre. Dans cet exemple, le débit du soufre est de 12,32 Kmoles/h, on produit donc 12,32 Kmoles/h de sulfure d'hydrogène compté en moles d'atomes de soufre (S1). Selon cette réalisation, on maintient dans le circuit de recyclage 91,17 Kmoles/h de sulfure d'hydrogène.

REVENDEICATIONS

- 1- Dispositif de vaporisation de soufre caractérisé en ce qu'il comprend un
5 conduit interne (22) et un conduit externe (21), sensiblement coaxiaux, un
moyen d'alimentation en soufre liquide comprenant au moins un moyen (26)
pour pulvériser le soufre dans la partie amont du conduit interne, le conduit
interne (22) comprenant au moins une entrée (25) de gaz côté partie amont et
10 une sortie d'un gaz, comprenant le soufre, côté partie aval, le conduit externe
ayant au moins une entrée (21a) d'un mélange de gaz chaud côté partie aval
du conduit interne, reliée à un moyen (6) d'alimentation en le mélange de gaz
et au moins une sortie (21b) côté partie amont du conduit interne en
communication avec l'entrée (25) de gaz du conduit interne, les conduits
15 interne et externe étant agencés de telle façon que ledit mélange circule à
contre-courant du sens de circulation du soufre dans la partie annulaire
comprise entre le conduit interne et le conduit externe, échange de la chaleur
indirectement avec le gaz circulant dans le conduit interne et circule à co-
courant avec le soufre vaporisé dans le conduit interne.
- 20 2- Dispositif selon la revendication 1, dans lequel le moyen d'alimentation en
soufre liquide est un conduit (23) sensiblement coaxial aux conduits interne et
externe, qui débouche au-dessous de l'entrée du conduit interne.
- 3- Dispositif selon l'une des revendications 1 et 2, dans lequel la sortie du
25 conduit externe et l'entrée du conduit interne communiquent par une boucle
extérieure de transfert.
- 4- Dispositif selon l'une des revendications 1 et 2 dans lequel l'entrée du
conduit interne et la sortie du conduit externe sont annulaires.
- 30 5-Dispositif selon l'une des revendications 1 à 4, ayant la sortie du conduit
interne connectée à un réacteur de synthèse d'hydrogène sulfuré, dans lequel
l'entrée du mélange de gaz chaud dans le conduit externe est reliée à au moins
un moyen (5) de chauffage du mélange de gaz constitué par une partie de
35 l'hydrogène sulfuré synthétisé et par de l'hydrogène.

- 6- Procédé de synthèse d'hydrogène sulfuré dans une zone réactionnelle catalytique de laquelle on récupère un effluent contenant de l'hydrogène sulfuré, caractérisé en ce qu'on prélève une partie de l'effluent, on le mélange à de l'hydrogène, on chauffe le mélange à une température et une pression adéquates et on l'introduit dans le vaporiseur selon l'une des revendications 1 à 5, on pulvérise du soufre liquide en amont du conduit interne, on fait circuler le mélange dans le conduit externe (21) à contre-courant du sens de circulation du soufre et on introduit ledit mélange dans le conduit interne (22) de façon à vaporiser le soufre pulvérisé et à maintenir le mélange gazeux obtenu contenant le soufre vapeur dit effluent de vaporiseur à une température suffisante pour la synthèse catalytique d'hydrogène sulfuré, par échange thermique indirect avec le mélange circulant dans le conduit externe.
- 7- Procédé de synthèse de sulfure d'hydrogène selon la revendication 6, caractérisé en ce que les quantités de soufre liquide, d'hydrogène et de sulfure d'hydrogène introduites dans le vaporiseur sont choisies de telle façon que l'effluent du vaporiseur contienne, en volume, environ 4 à 20 % de soufre, 5 à 30 % d'hydrogène et 50 à 91 % de sulfure d'hydrogène.
- 8- Procédé de synthèse de sulfure d'hydrogène selon l'une des revendications 7 et 8, dans lequel l'effluent du vaporiseur contenant une quantité d'hydrogène au moins égale à la quantité stoechiométrique nécessaire à la transformation de la totalité du soufre contenu dans ledit effluent en hydrogène sulfuré est introduit dans la zone réactionnelle contenant un catalyseur d'hydrogénation à une température d'au moins 350 °C dans des conditions de pression et de vitesse volumique horaire permettant la transformation au moins partielle du soufre gazeux contenu dans ledit mélange en hydrogène sulfuré.
- 9- Procédé selon l'une des revendications 7 à 8, dans lequel l'effluent sortant de la zone réactionnelle est refroidi puis est divisé en deux parties dont l'une est récupérée et dont l'autre après compression et enrichissement en hydrogène est utilisée comme mélange gazeux de refroidissement dans au moins une des étapes de refroidissement de l'effluent de ladite zone.

- 10- Procédé selon la revendication 9, dans lequel le mélange gazeux de refroidissement contenant de l'hydrogène et du sulfure d'hydrogène sortant de la zone de refroidissement est envoyé dans un four avant son introduction dans le vaporiseur, le mélange est chauffé à une température
- 5 suffisante pour que, dans le vaporiseur, le soufre en fines gouttelettes passe, lors du contact avec ledit mélange, intégralement et très rapidement à l'état gazeux.

1/1

FIG.2

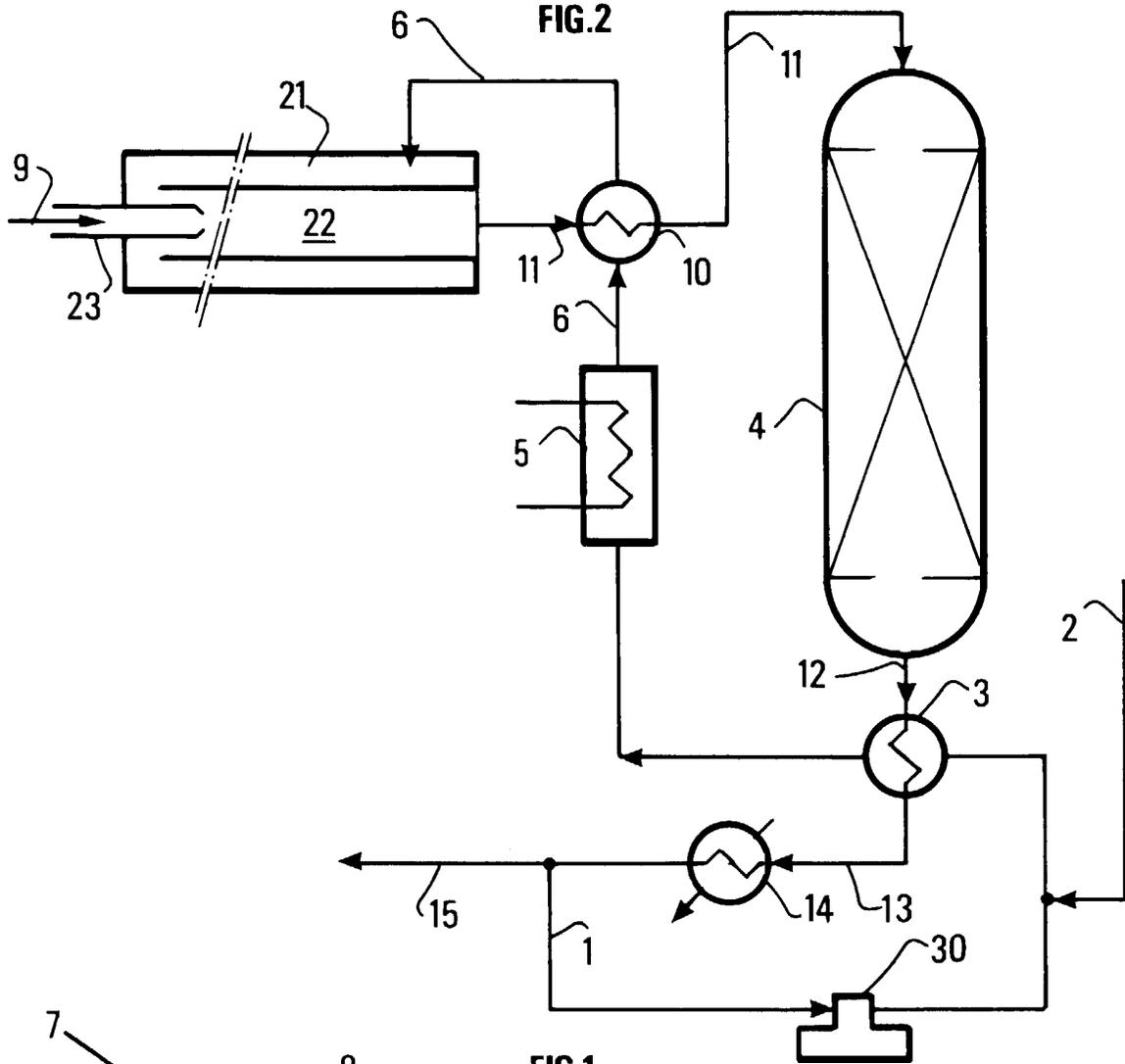
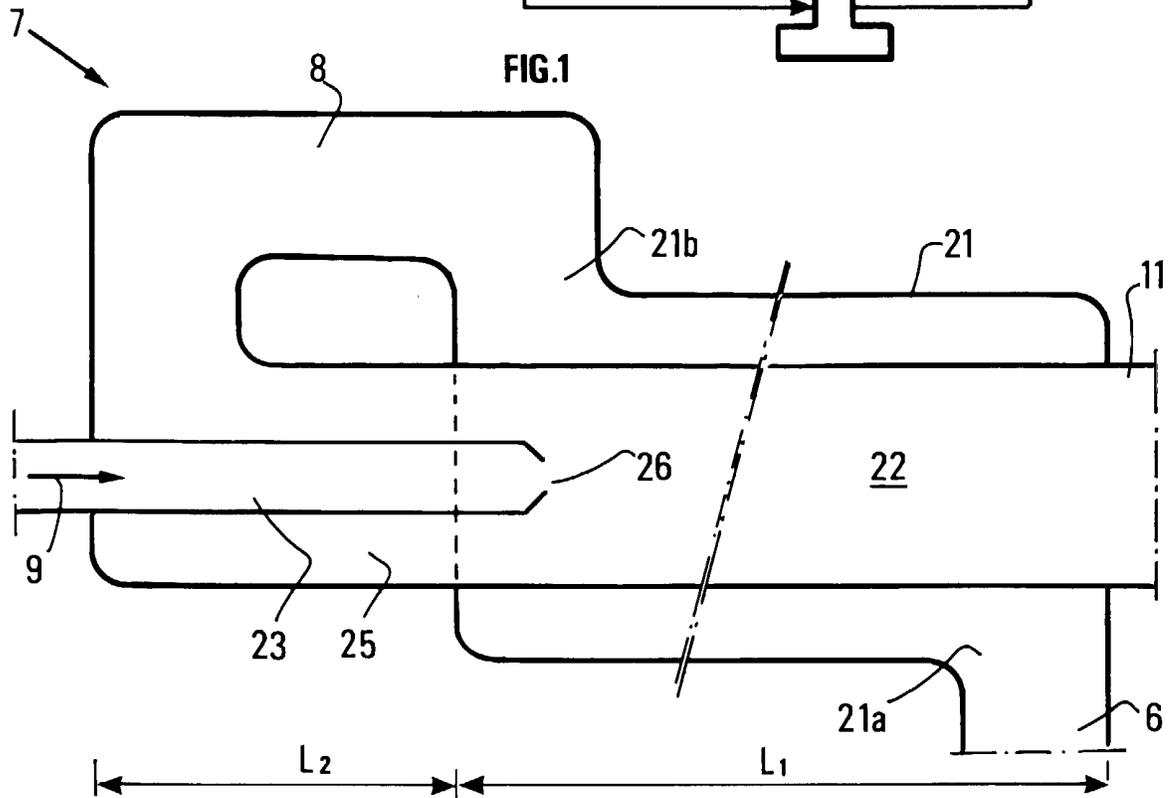


FIG.1



INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 545978
FR 9708830

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	GB 858 939 A (CHEMIEBAU DR. A. ZIEREN G.M.B.H.) 18 janvier 1961 * page 4, ligne 67 - page 5, ligne 9; figure 1 * ---	1-3
A	US 3 936 275 A (PERRET JEAN-PIERRE ET AL) 3 février 1976 * le document en entier * ---	1-5
A	WO 95 32149 A (ANDERSON LAWRENCE E) 30 novembre 1995 * le document en entier * ---	1-5
D,A	US 4 629 617 A (VOIGT KARL ET AL) 16 décembre 1986 * le document en entier * ---	1-10
D,A	US 4 404 180 A (DRUM IAN ET AL) 13 septembre 1983 * le document en entier * ---	6-10
A	US 2 474 066 A (PREISMAN LOUIS ET AL) 21 juin 1949 * le document en entier * -----	6-10
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C01B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
11 février 1998		Ross, R
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général 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 & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

2

EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)