

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 30.05.14.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 04.12.15 Bulletin 15/49.

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 :

○ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME
POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PRO-
CEDES GEORGES CLAUDE Société anonyme — FR,
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTI-
FIQUE Etablissement public — FR et L'ECOLE SUPE-
RIEURE DE CHIMIE-PHYSIQUE-ELECTRONIQUE DE
LYON Association loi de 1901 — FR.

72 Inventeur(s) : DEL-GALLO PASCAL, GARY
DANIEL, BASIN MARIE, BERTAIL CAROLINE,
FEZOUA AMARA, LYGEROS NIK, NIKITINE CLE-
MENCE et PITAULT ISABELLE.

73 Titulaire(s) : L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR
L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES
CLAUDE, CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE ,
L'ECOLE SUPERIEURE DE CHIMIE-PHYSIQUE-ELECTRONIQUE DE
LYON Association loi de 1901.

74 Mandataire(s) : L'AIR LIQUIDE.

54 CATALYSEUR SOUS LA FORME D'UN BARILLET AVEC UNE GEOMETRIE DEFINISSANT UN TROU.

57 Catalyseur pour réacteurs catalytiques sous la forme
d'un barillet centimétrique et dont la géométrie définit au
moins un trou débouchant de part et d'autre du barillet et tel
que le pourcentage de fraction de vide (PFV) du barillet est
compris entre 20% et 50%, le Pourcentage de Surface In-
terne (PSI) du barillet est compris entre 60% et 220% et le
rapport surface / volume (S/V) du barillet est supérieur à
1000 m²/m³.

Forme externe	Forme interne	Géométrie	Rapport S/V (m ² /m ³)	PFV (%)	PSI (%)
Cercle	Croix		1668	45,3	79,2
	Etoile		1363	35,3	66,3
	Von Koch		1413	32,0	77,4
	Carré à côté dentelé		1394	42,4	78,2
« Vauban »	Croix		1930	48,9	79,0
	Etoile		1690	41,2	69,9



La présente invention concerne des nouvelles structures de catalyseurs.

Un catalyseur est un matériau qui convertit des réactifs en produit à travers des cycles répétés et ininterrompus de phases élémentaires. Le catalyseur participe à la conversion en retournant à son état d'origine à la fin de chaque cycle durant toute sa durée de vie.

Actuellement les catalyseurs commerciaux pour les procédés gaz/solide, liquide/solide ou gaz/liquide/solide se présentent sous différentes formes :

- des formes pleines (sphère, cylindre, trilobe, quadrilobe, tétraèdre, cube, octaèdre, dodécaèdre, icosaèdre)
- des formes creuses (cylindres ou multi-lobes) soit trouées de plusieurs trous convexes de différentes formes (cercle, secteur angulaire, lobe), soit trouées de plusieurs trous non convexes comme le quadrilobe interne.

Toutes ces formes pleines ou faiblement percées présentent l'inconvénient de générer une perte de charge importante car leur Pourcentage de Fraction de Vide (PFV) et le Pourcentage de Fraction de Vide de leur Empilement (PFVE) sont faibles. De plus, ces géométries ont un rapport Surface/Volume (S/V) faible; ce qui implique que les transferts de matière (transfert des réactifs) intraparticulaire (i.e. de la surface du catalyseur vers les sites actifs au sein des pores du catalyseur) et extraparticulaire (i.e. des phases gazeuse ou liquide vers la surface du catalyseur) sont faibles et limitants dans le cas d'une réaction à cinétique intrinsèque rapide (cas des réactions catalytiques gaz/solide, liquide/solide ou gaz/liquide/solide). Ainsi, dans le cas des réactions limitées par le transfert de matière, ces géométries mettent en jeu des quantités importantes de matière catalytique dont seulement une partie est utile à la réaction.

Le pourcentage de Fraction de Vide (PFV) des structures catalytiques est directement lié à la perte de charge du lit catalytique. Le PFV est défini comme suit :

$$PFV = \frac{\text{Volume de vide du barillet}}{\text{Volume total du même barillet plein}} \times 100$$

Le pourcentage de Fraction de Vide de l'Empilement (PFVE) des structures catalytiques est directement lié à la perte de charge du lit catalytique. Le PFVE est défini comme suit :

$$PFVE = 100 - \frac{\text{Volume total des barillets pleins}}{\text{Volume total de l'empilement}} \times 100$$

Le rapport S/V est défini comme suit :

$$\frac{S}{V} = \frac{\text{Surface géométrique du catalyseur}}{\text{Volume géométrique du catalyseur}}$$

Il est aussi possible de trouver des catalyseurs non-commerciaux actuellement tels que:

- 5 - des formes cylindriques ou sphériques où la phase catalytique est supportée sur un substrat de type mousse (céramique voire métallique). Ces substrats permettent de diminuer notablement la perte de charge et d'augmenter le ratio S/V. Ce type de catalyseur est décrit par exemple dans les documents EP2009057386, EP2009057451 et EP2009055783.
- minilithes ou petits monolithes, c'est-à-dire des cylindres de dimensions centimétriques
- 10 présentant un réseau de canaux carrés, triangulaires ou hexagonaux. Les monolithes sont utilisés dans la dépollution des gaz sous la forme d'un bloc unique qui prend tout le volume du réacteur (Ex : monolithe utilisé dans les pots catalytiques de voiture de dimensions de l'ordre de D20xL40 cm). Les minilithes (mot encore peu employé) sont des blocs centimétriques (comme des barillets) ayant, par exemple, un diamètre pouvant aller de 5 à 20 mm et une hauteur
- 15 pouvant aller de 5 à 20 mm, que l'on empile en vrac dans un réacteur.

Les canaux sont les mêmes, c'est la dimension et l'utilisation de l'ensemble qui changent.

- Ces formes sont très poreuses, présentent un PFV supérieur à 50% et génèrent donc moins de pertes de charge. Toutefois, les minilithes basés sur un réseau de canaux présentant des symétries conduisent à un empilement ayant, statistiquement, de nombreux chemins
- 20 préférentiels. Cela induit une faible dispersion radiale, peu de turbulence et donc de mauvais transferts de matière extraparticulaire.

- Dans le cas de certaines réactions gaz/solide, liquide/solide ou gaz/liquide/solide, les systèmes sous forme de couches minces ne sont pas la solution optimale pour permettre des performances du lit catalytique stables au cours du temps et assurer une durée de vie adéquate
- 25 du lit catalytique. D'autre part, la géométrie du substrat et les techniques d'enduction actuelles limitent l'épaisseur maximale qu'il est possible de déposer permettant d'avoir un dépôt adhérent et non fissuré.

La présente invention se propose (i) d'améliorer l'efficacité énergétique des procédés catalytiques gaz/solide, liquide/solide ou gaz/liquide/solide en diminuant la perte de charge au sein des réacteurs catalytiques, (ii) d'augmenter l'efficacité catalytique des réactions gaz/solide, liquide/solide ou gaz/liquide/solide limitées par les transferts de matière et de chaleur intraparticulaires et extraparticulaires, (iii) d'augmenter le transfert de chaleur et de matière dans la phase gazeuse.

Une solution de la présente invention est un catalyseur pour réacteurs catalytiques sous la forme d'un barillet centimétrique et dont la géométrie définit au moins un trou débouchant de part et d'autre du barillet et tel que le pourcentage de fraction de vide (PFV) du barillet est compris entre 20% et 50%, le Pourcentage de Surface Interne (PSI) du barillet est compris entre 60% et 220% et le rapport surface / volume (S/V) du barillet est supérieur à 1000 m²/m³.

Le Pourcentage de Surface Interne (PSI) des structures catalytiques est directement lié au transfert extraparticulaire. Le PSI est défini comme suit :

$$PSI = \frac{\text{Surface des trous du barillet}}{\text{Surface totale du barillet} - \text{Surface des trous du barillet}} \times 100$$

Selon le cas, le catalyseur selon l'invention peut présenter une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

- le barillet présente un diamètre pouvant aller de 5 à 20 mm et une hauteur pouvant aller de 5 à 20 mm, avec un rapport diamètre / hauteur compris entre 0,5 et 2, de préférence compris entre 0,8 et 1,5.

- le rapport surface / volume (S/V) est supérieur à 2000 m²/m³.

- le barillet présente une forme externe choisie parmi le prisme hexagonal, le cylindre, le cylindre à section elliptique, le prisme de Vauban et l'ellipsoïde.

- le trou présente une forme non convexe choisie parmi le flocon de Von Koch, l'étoile de David, la croix grecque, et le carré à côté dentelé.

- le trou présente un axe de symétrie non parallèle à l'axe de symétrie du barillet (on parlera de trous obliques ou hélicoïdaux); notons que si la géométrie du barillet définit plusieurs trous, les axes de symétrie de ces trous sont de préférence non parallèles (figure 3).

- ledit catalyseur est constitué d'un support et d'une phase active déposée sur le support ;
- le support du catalyseur est de type oxyde ou d'un mélange d'oxydes inorganiques.
- les oxydes inorganiques sont choisis parmi Al_2O_3 , MgO , CaO , ZrO_2 , TiO_2 , Ce_2O_3 , et CeO_2
- la phase active déposée dans et /ou sur le support par tous types de techniques (imprégnation, 5 coprécipitation,...) est constituée de particules métalliques choisies parmi Ni, Rh, Pt, Pd, Co, Mo, Cu, Fe et/ou leur mélange ; la phase active peut être déposée dans et /ou sur le support par tous types de techniques (imprégnation, coprécipitation,...)
- le barillet peut aussi présenter sur sa paroi externe une ou plusieurs saignées.

Les pertes de charges dans les réacteurs catalytiques sont un paramètre primordial influençant 10 les performances de certains procédés gaz/solide, liquide/solide ou gaz/liquide/solide. La perte de charge dans un réacteur est liée à la géométrie du catalyseur et à la compacité de son empilement et/ou à la formation de fines lors du remplissage en raison de sa faible tenue mécanique. Certains procédés catalytiques gaz/solide, liquide/solide ou gaz/liquide/solide mettent en jeu plusieurs réacteurs catalytiques pouvant présenter des recycles (ex. le flux 15 sortant d'un réacteur secondaire est renvoyé en tête d'un réacteur primaire). Dans ces cas, des étapes de compression peuvent être nécessaires et nuire à l'efficacité globale du procédé si les pertes de charge dans les réacteurs sont trop importantes. De plus, d'autres procédés peuvent mettre en jeu, en aval des réacteurs catalytiques, des unités dont les performances peuvent être diminuées par une pression d'entrée trop basse (ex. unités de purification).

20 L'invention propose de nouvelles géométries à fort PFV (supérieur à 20%) afin de diminuer les pertes de charge.

D'autre part, les réactions catalytiques gaz/solide, liquide/solide ou gaz/liquide/solide présentant une cinétique intrinsèque rapide sont alors limitées par le transfert de matière (transfert des réactifs) soit des phases gazeuse ou liquide vers la surface du catalyseur (transfert 25 extraparticulaire), soit de la surface du catalyseur vers les sites actifs au sein des pores du catalyseur (transfert intraparticulaire). Ces transferts de matière sont, dans ces cas, plus lents que la réaction et l'étape limitant l'efficacité catalytique est le transport des réactifs vers le site actif où a lieu la réaction.

Un paramètre clé du catalyseur influençant les transferts intraparticulaires et extraparticulaires est le rapport S/V .

Le transfert de matière extraparticulaire est, quant à lui, également lié à la turbulence générée dans la phase gazeuse par la forme du catalyseur.

- 5 L'invention décrite ici propose de nouvelles géométries de catalyseur permettant de diminuer ces limitations. Une analogie entre les transferts de matière et de chaleur peut être faite.

L'amélioration notamment du transfert de chaleur peut permettre de rallonger la durée de vie des réacteurs tubulaires exposés à des réactions endothermiques, type SMR (chauffage ex-situ par tout type de source de chaleur : flamme, électrique).

- 10 Cette invention propose d'une part, de nouvelles formes externes pour le barillet qui n'ont pas été proposées auparavant ; d'autre part, de nouvelles géométries de trous qui n'ont jamais été envisagées.

La forme externe du barillet peut se présenter sous les formes suivantes :

- prisme hexagonal,
- 15 - cylindre,
- cylindre à section elliptique,
- prisme de Vauban,
- ellipsoïde.

La structure interne est composée de trous présentant une forme non convexe :

- 20 - flocon de Von Koch,
- étoile de David,
 - croix grecque,
 - carré à côté dentelé,

Les figures 1a) et 1b) montrent des exemples de catalyseur selon l'invention sous la forme de

- 25 barillet comprenant un seul trou de forme non convexe ; les figures 2a) et 2b) montrent des exemples de catalyseur selon l'invention sous la forme de barillet comprenant plusieurs trous de forme non convexe et la figure 3 montre des exemples de catalyseur selon l'invention sous la forme d'un barillet comprenant plusieurs trous de forme non convexe dont les axes de symétrie

de ces trous sont non parallèles entre eux et à l'axe de symétrie du barillet (trous obliques ou hélicoïdaux).

Les nouvelles géométries de catalyseur proposées sont de type barillet avec un diamètre pouvant aller de 5 à 20 mm et une hauteur pouvant aller de 5 à 20 mm, avec un rapport
 5 diamètre / hauteur (D/H) compris par exemple entre 0.5 et 2 mais préférentiellement compris entre 0,8 et 1,5. Ce ratio D/H est important car il va également conditionner l'arrangement / empilement du lit. La densité d'empilement est importante car elle va refléter la quantité de matière active présente dans le réacteur, l'empilement va être défini par la position de l'objet (horizontale, verticale, oblique). Ces paramètres vont également influencer la perte de charge
 10 dans le lit. La position oblique sera préférentiellement recherchée car elle va favoriser les écoulements turbulents au sein du réacteur. Un objet de ratio < 0.8 aura tendance à s'empiler horizontalement, alors qu'un objet de ratio compris entre 0.8 et 1.5 aura plus tendance à s'empiler en oblique dû à la hauteur de son centre de gravité.

Les formes externes de barillet selon l'invention permettent d'obtenir une tenue mécanique
 15 robuste car l'épaisseur des parois est adaptée à la géométrie des trous. L'ordre de grandeur pour l'épaisseur des parois est d'environ 2 mm. Les barillets selon l'invention présentent un PFV important : de 20% à 50%. Un barillet simple de diamètre 10 mm et hauteur 15 mm percé d'un trou de diamètre 5 mm présente un PFV de 25%. Un barillet de diamètre 10 mm et hauteur 15 mm percé de 7 trous de diamètre 2 mm a un PFV de 28%. Les deux formes ci-dessus ont des
 20 PFVE compris entre 35% et 40%. Ces nouvelles géométries devraient donc permettre de diminuer les pertes de charge des lits catalytiques. De plus, plus le PFV est important, moins l'encours de matière catalytique est important.

D'autre part, afin d'améliorer les transferts de matière et de chaleur intraparticulaires et extraparticulaires, ces formes ont été conçues pour développer un rapport S/V important :
 25 supérieur à 1000, préférentiellement supérieur à $2000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ et un PSI supérieur à 100 %. Par comparaison, les structures mentionnées plus haut (barillet simple de diamètre 10 mm et hauteur 15 mm percé d'un trou de diamètre 5 mm et un barillet de diamètre 10 mm et hauteur 15 mm percé de 7 trous de diamètre 2 mm) présentent, respectivement, un S/V de $933 \text{ m}^2/\text{m}^3$ et $1467 \text{ m}^2/\text{m}^3$ et des PSI de 40% et 113%.

Enfin, afin de limiter les écoulements préférentiels, ces formes ont été pensées pour réduire le nombre de symétrie. Ces formes ont été conçues via une approche fractale en exploitant une forme autosimilaire basée sur un générateur à motif unique, et le nombre de trous en périphérie sera préférentiellement impair ou le motif central sera décalé. Notons que de

5 préférence le trou présente un axe de symétrie non parallèle à l'axe de symétrie du barillet (trous obliques ou hélicoïdaux) et si la géométrie du barillet définit plusieurs trous, les axes de symétrie de ces trous sont de préférence non parallèles.

Le catalyseur selon l'invention peut être utilisé dans tout type de réactions (oxydation, hydrogénation...). Les principales réactions visées de type gaz/solide seront les réactions de

10 reformage d'un hydrocarbure (gaz naturel, naphta, biogaz, off gas de raffinerie...), d'un alcool (MeOH, EtOH), de glycérol, par un oxydant tels que la vapeur d'eau, le CO₂, l'oxygène ou leur mélange, les réactions de transformation d'un mélange de synthèse riche en H₂/CO telles que la réaction de water gas shift, la réaction de reverse water gas shift, la réaction de synthèse d'un alcool (MeOH,...), la réaction de méthanation.

15 L'utilisation du catalyseur selon l'invention ne se limite pas aux réactions type gaz/solide mais est applicable aux réactions liquide/solide et gaz/liquide/solide.

Le catalyseur selon l'invention peut opérer sous pression (1 à 60 atm) et température (150 – 1000°C).

Enfin, la présente invention a également pour objet un réacteur catalytique comprenant un

20 empilement de catalyseurs selon l'invention.

Les avantages de l'objet de l'invention ont été illustrés par l'exemple ci-dessous.

Exemple

25 Les expériences de perte de charge et de traçage (dispersions axiales et radiales) ont été effectuées dans un réacteur de 15 cm de diamètre et 2,5 m de haut (volume du lit 46,9 L). Ce pilote dispose de 5 piquages pour les mesures de perte de charge et de 2 piquages pour la dispersion radiale du gaz. La phase gaz utilisée est de l'air avec un débit pouvant varier de 0 à 185 m³/h (i.e 0 à 2,9 m/s) et le traceur est du méthane. Pour les mesures de traçage, le méthane

est injecté par pulse en haut et au centre de la section du lit (Figure 4). Concernant les dispersions axiales, la concentration de méthane est mesurée par un FID (Flamme Ionization Detector = détecteur à ionisation de flamme en langue française) dans un cône en sortie du réacteur avec une fréquence d'acquisition de 100Hz. Pour les dispersions radiales, les
 5 prélèvements sont faits sur tout le diamètre du réacteur à l'aide de cannes passant par les piquages du réacteur (Figure 4). Les dispersions axiales permettent d'avoir des informations sur les performances du réacteur (piston idéal, piston à dispersion,...) par la mesure du nombre de Péclet ($Pe = vL/D_{ax}$) avec v , la vitesse interstitielle (m/s), L , la hauteur du lit (m) et D_{ax} la dispersion axiale (m^2/s). Plus le nombre de Péclet est élevé, plus le réacteur tend vers le réacteur
 10 parfaitement piston. Les informations sur la distribution du fluide à travers le lit sont obtenues par les données de dispersion radiale.

Par la suite, on désignera par :

DP : pertes de charge (mbar ou Pa)

L : longueur du lit (m)

15 Q : Débit volumique d'air (m^3/h)

u : vitesse en fût vide (m/s)

v : vitesse interstitielle (m/s)

ϵ : porosité du lit

D_{ax} : dispersion axiale (m^2/s)

20 avec $u = \epsilon v$

L'objet selon l'invention testé dans cet exemple est le barillet Von Koch Vauban 7 trous de diamètre 19 mm et de hauteur 15 mm. Il est comparé aux objets commerciaux qui sont des billes de verre de 5 mm de diamètre et des barillets à 10 trous de diamètre 19 mm et de hauteur 15 mm avec un trou central de 5 mm et 9 trous périphériques de 3 mm. Un barillet à 10 trous
 25 est représenté figure 5.

La porosité pour les barillets Von Koch Vauban 7 trous est de 0,63, pour les barillets à 10 trous de 0,53 et pour les billes de verre de 0,37.

Le tableau 1 indique les pertes de charge des barillets à 10 trous en fonction du débit volumique ou de la vitesse en fût vide.

Le tableau 2 indique les pertes de charge des billes en verre en fonction du débit volumique ou de la vitesse en fût vide.

Le tableau 3 indique les pertes de charge des barillets Von Koch en fonction du débit volumique ou de la vitesse en fût vide.

- 5 La figure 6 permet une comparaison des résultats donnés dans les tableaux 1, 2 et 3.

Le tableau 4 indique la dispersion axiale des barillets à 10 trous en fonction de la vitesse en fût vide.

Le tableau 5 indique la dispersion axiale des barillets Von Koch en fonction de la vitesse en fût vide.

- 10 La figure 7 permet une comparaison des résultats donnés dans les tableaux 4 et 5. Les triangles correspondent à la dispersion axiale pour les barillets Von Koch et les carrés correspondent à la dispersion axiale pour les barillets 10 trous.

Le tableau 6 indique le nombre de Péclet déterminé avec un débit de 80 m³/h pour les barillets 10 trous et les barillets Von Koch.

Q	DP exp	DP exp	u
m ³ /h	mbar/m	Pa/m	m/s
44,95	3,80	379,64	0,71
49,71	4,55	455,49	0,78
59,70	6,26	625,67	0,94
70,99	8,71	871,23	1,12
81,24	11,11	1110,68	1,28
90,30	13,51	1350,56	1,42
102,80	17,42	1742,35	1,62
109,59	19,66	1965,68	1,72
119,86	23,52	2352,19	1,88
131,21	28,61	2861,28	2,06
147,27	36,04	3604,31	2,31
157,79	46,75	4675,35	2,48
138,83	31,93	3192,52	2,18
112,55	20,87	2086,86	1,77
90,86	13,61	1361,49	1,43
69,43	8,44	844,32	1,09
51,15	4,70	469,51	0,80
44,48	3,67	367,00	0,70

- 15 Tableau 1

Q	DP exp	DP exp	u
m ³ /h	mbar/m	Pa/m	m/s
10,43	2,96	296,32	0,16
15,22	5,54	554,19	0,24
20,42	9,11	911,37	0,32
25,71	13,53	1352,53	0,40
30,62	18,38	1838,29	0,48
41,02	29,97	2996,83	0,64
50,54	42,77	4276,65	0,79
60,89	58,75	5875,13	0,96
74,54	86,45	8645,15	1,17
60,29	58,23	5822,83	0,95
50,03	41,93	4193,42	0,79
40,73	29,77	2977,50	0,64
30,17	17,77	1776,67	0,47
20,87	9,28	928,11	0,33
10,28	2,88	288,35	0,16

Tableau 2

Q	DP exp	DP exp	u
m ³ /h	mbar/m	Pa/m	m/s
38,85	2,53	253,22	0,61
51,04	4,23	423,14	0,80
61,25	5,88	587,60	0,96
73,48	8,31	831,33	1,15
83,26	10,54	1053,89	1,31
92,67	13,37	1336,95	1,46
109,01	17,86	1786,31	1,71
123,19	22,43	2242,96	1,94
138,88	28,98	2898,07	2,18
151,20	34,67	3467,24	2,38
171,87	47,49	4748,82	2,70
100,23	15,55	1555,29	1,58
69,05	7,64	764,27	1,09
49,99	4,08	408,35	0,79

Tableau 3

v(m/s)	u(m/s)	Dax(m ² /s)
1,97	0,97	1,93E-002
2,49	1,22	2,15E-002
3,44	1,69	2,73E-002

Tableau 4

v(m/s)	u(m/s)	Dax(m ² /s)
1,40	0,95	8,13E-003
1,81	1,23	1,09E-002
2,43	1,65	1,46E-002

Tableau 5

5

Particule	Peclet axial
Barillets 10 trous (19x15mm)	280
Von Koch Vauban 7 trous (19x15mm)	400

Tableau 6

En résumé, les pertes de charges sont du même ordre de grandeur pour les barillets Von Koch Vauban et les barillets 10 trous, mais bien meilleures que celles des billes de 5 mm.

- 10 En revanche, concernant la dispersion axiale, les barillets Von Koch Vauban présentent un Péclet de lit plus élevé que celui des barillets 10 trous (400 et 280 respectivement). Par conséquent, un réacteur avec des barillets von Koch Vauban aura un fonctionnement plus proche de celui d'un réacteur parfaitement piston. Ce résultat est conforté par les calculs des dispersions axiales en fonction des vitesses en fût vide. En effet, comme le montre la figure 7 les dispersions axiales
- 15 (Dax) des barillets von Koch Vauban sont inférieures à celle des barillets 10 trous, en d'autres terme les écarts par rapport à un écoulement parfaitement piston sont plus faibles avec les barillets von Koch Vauban.

Revendications

1. Catalyseur pour réacteurs catalytiques sous la forme d'un barillet centimétrique et dont la
5 géométrie définit au moins un trou débouchant de part et d'autre du barillet et tel que le
pourcentage de fraction de vide (PFV) du barillet est compris entre 20% et 50%, le Pourcentage
de Surface Interne (PSI) du barillet est compris entre 60% et 220% et le rapport surface / volume
(S/V) du barillet est supérieur à $1000 \text{ m}^2/\text{m}^3$.
- 10 2. Catalyseur selon la revendication 1, caractérisé en ce que le barillet présente un diamètre
pouvant aller de 5 à 20 mm et une hauteur pouvant aller de 5 à 20 mm, avec un rapport
diamètre / hauteur compris entre 0,5 et 2, de préférence compris entre 0,8 et 1,5.
3. Catalyseur selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le rapport surface /
15 volume (S/V) est supérieur à $2000 \text{ m}^2/\text{m}^3$.
4. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le barillet présente une
forme externe choisie parmi le prisme hexagonal, le cylindre, le cylindre à section elliptique, le
prisme de Vauban et l'ellipsoïde.
20
5. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le trou présente une
forme non convexe choisie parmi le flocon de Von Koch, l'étoile de David, la croix grecque, et le
carré à côté dentelé.
- 25 6. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le trou présente un axe
de symétrie non parallèle à l'axe de symétrie du barillet (trous obliques ou hélicoïdaux).
7. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que ledit catalyseur est
constitué d'un support et d'une phase active déposée sur le support.

8. Catalyseur selon la revendication 7, caractérisé en ce que le support est de type oxyde ou d'un mélange d'oxydes inorganiques.

9. Catalyseur selon la revendication 8, caractérisé en ce que les oxydes inorganiques sont choisis
5 parmi Al_2O_3 , MgO , CaO , ZrO_2 , TiO_2 , CeO_2 et Ce_2O_3

10. Catalyseur selon l'une des revendications 7 à 9, caractérisé en ce que la phase active est constituée de particules métalliques choisies parmi Ni, Rh, Pt, Pd, Co, Mo, Cu, Fe et/ou leur mélange.

10

11. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le barillet peut présenter sur sa paroi externe une ou plusieurs saignées.

12. Utilisation d'un catalyseur selon l'une des revendications 1 à 10 pour les réactions gaz/solide
15 de type reformage d'un hydrocarbure, d'un alcool et de glycérol et les réactions de transformation d'un mélange de synthèse riche en H_2/CO .

13. Utilisation d'un catalyseur selon l'une des revendications 1 à 10 pour les réactions liquide/solide et gaz/liquide/solide.

20

14. Réacteur catalytique comprenant un empilement de catalyseurs selon l'une des revendications 1 à 9.

1/8

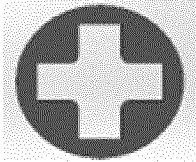
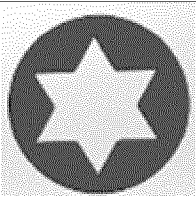
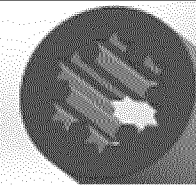
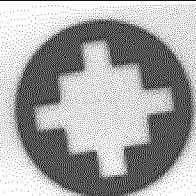
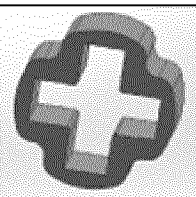
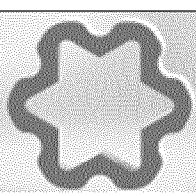
Forme externe	Forme interne	Géométrie	Rapport S/V (m ² /m ³)	PFV (%)	PSI (%)
Cercle	Croix		1668	45,3	79,2
	Etoile		1363	35,3	66,3
	Von Koch		1413	32,0	77,4
	Carré à côté dentelé		1594	42,4	78,2
« Vauban »	Croix		1930	48,9	79,0
	Etoile		1690	41,2	69,9

FIG. 1 a)

2/8

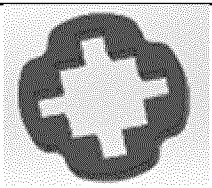
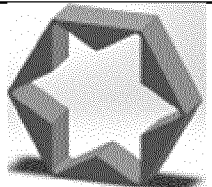
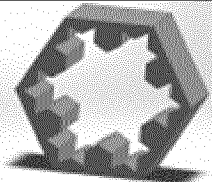
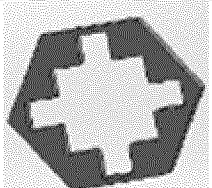
Forme externe	Forme interne	Géométrie	Rapport S/V (m ² /m ³)	PFV (%)	PSI (%)
	Von Koch		1996	42,0	87,7
	Carré à côté dentelé		1769	48,2	78,5
Hexagone	Etoile		1746	42,7	73,7
	Von Koch		1995	43,8	73,7
	Carré à côté dentelé		2148	51,3	87,1

FIG. 1 b)

3/8

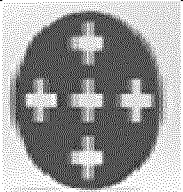
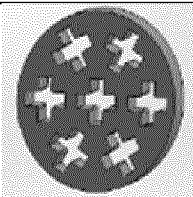
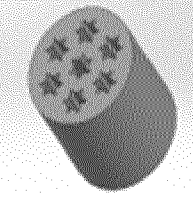
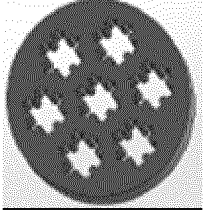
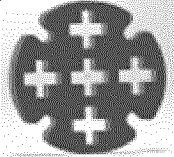
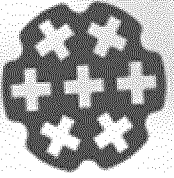
Forme externe	Forme interne	Géométrie	Rapport S/V (m ² /m ³)	PFV (%)	PSI (%)
Cercle	Croix (x 5)		1520	22,2	112,8
	Croix (x 7)		2049	31,0	162,8
	Etoile		1594	20,6	126,6
	Von Koch (x 7)		2231	29,1	192,1
« Vauban »	Croix (x 5)		1800	24,1	98,3
	Croix (x 7)		2310	33,4	157,5

FIG. 2 a)

4/8

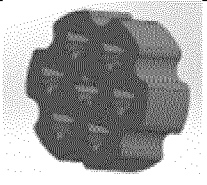
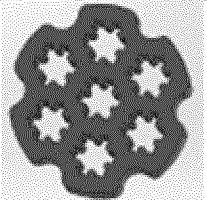
Forme externe	Forme interne	Géométrie	Rapport S/V (m ² /m ³)	PFV (%)	PSI (%)
	Etoile		1850	22,9	122,4
	Von Koch (x 7)		2626	32,3	185,6

FIG. 2 b)

5/8

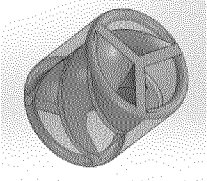
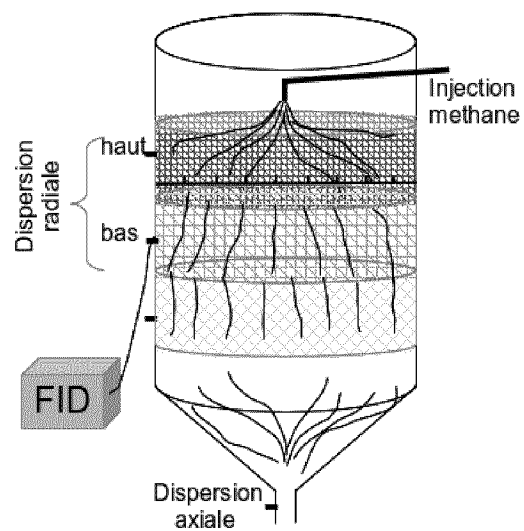
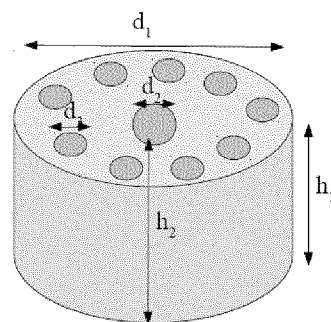
Forme externe	Forme interne	Géométrie	Rapport S/V (m ² /m ³)	PFV (%)	PSI (%)
Cercle	von Koch (x 7) avec trous obliques		2252	29,1	194,7
Cercle	Hélicoïdale à 3 ailes et 0,25 spires (D=20mm, H=5mm)		2865	72,6	153,6
Cercle	Hélicoïdale à 3 ailes et 2 spires (D=10mm, H=10mm)		2342	50,2	133,5

FIG. 3

6/8

**FIG. 4****Catalyseur 10 trous :**

d1= 19,62 mm

d2 = 5,16 mm

d3= 2,67

h1= 14,45 mm

h2= 15,57

FIG. 5

7/8

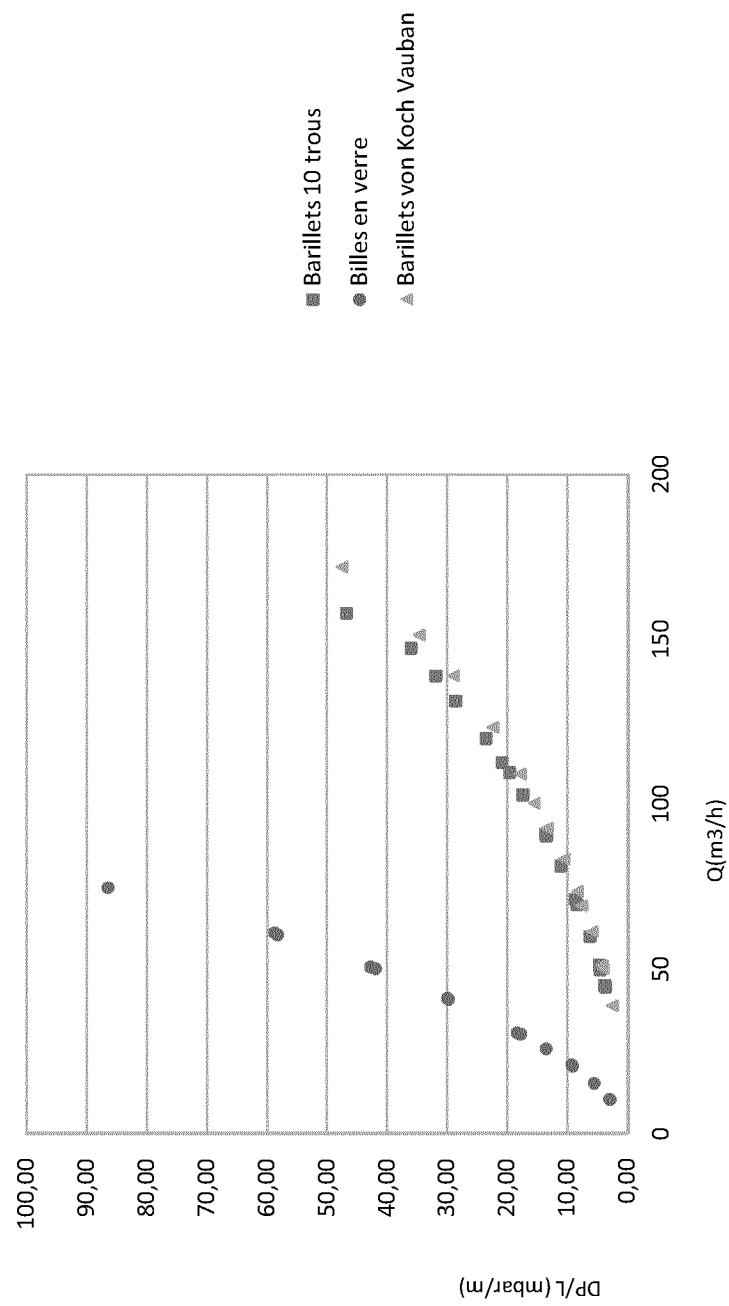


FIG. 6

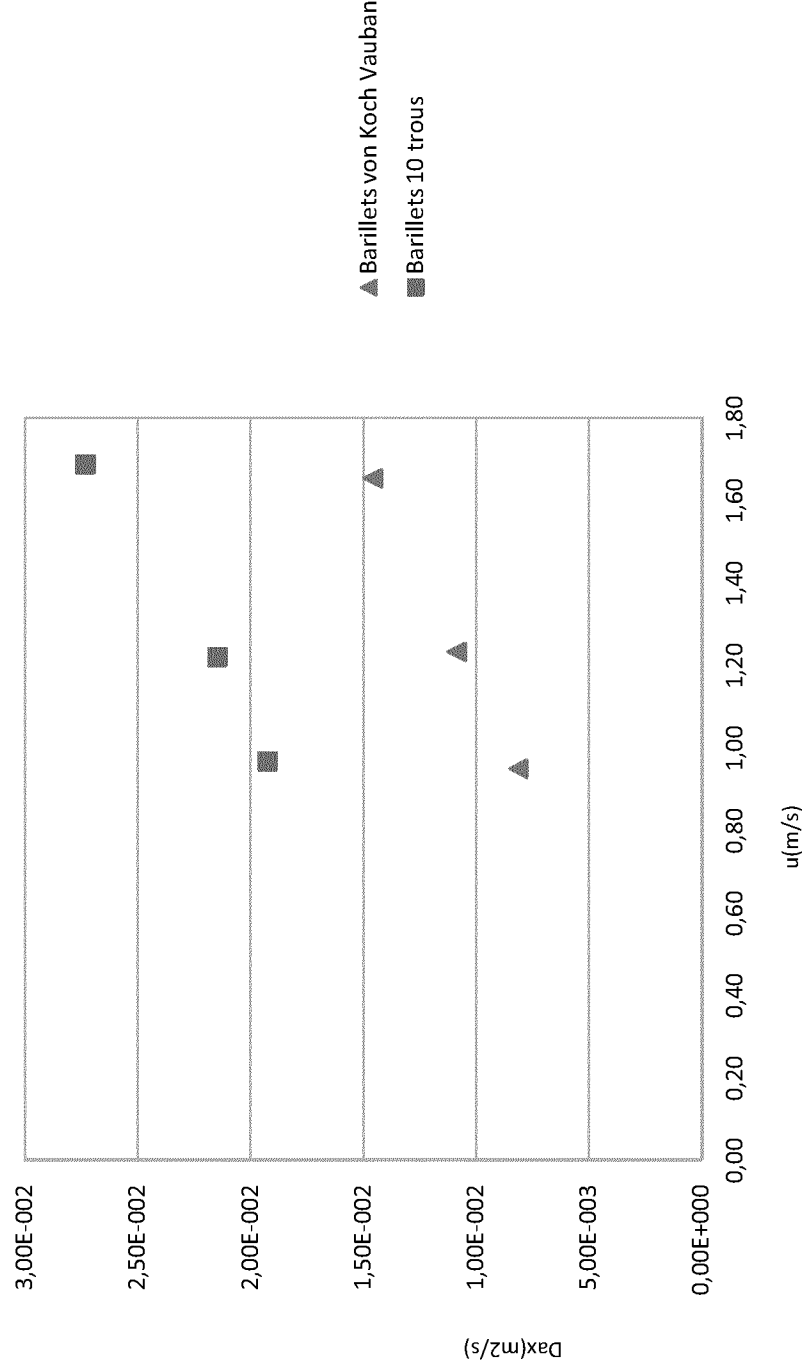


FIG. 7



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 797209
FR 1454904

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	EP 1 386 664 A1 (EVC TECH AG [CH]) 4 février 2004 (2004-02-04) * le document en entier * * alinéas [0001], [0012], [0014], [0020], [0022], [0023], [0031], [0033], [0048], [0051], [0052] * * tableau 1 * * figures *	1-14	B01J19/30 B01J32/00
X	US 2011/257413 A1 (DOBNER CORNELIA KATHARINA [DE] ET AL) 20 octobre 2011 (2011-10-20) * le document en entier * * alinéas [0001], [0015], [0020], [0022], [0023], [0027], [0036], [37106], [0109] *	1-14	
X	US 2001/011149 A1 (MEIBNER RUPRECHT [DE] ET AL MEISSNER RUPRECHT [DE] ET AL) 2 août 2001 (2001-08-02) * le document en entier * * pages 1,9,24,2 * * figures *	1-14	
X	JP S56 155653 A (NIPPON STEEL CHEMICAL CO) 1 décembre 1981 (1981-12-01) * le document en entier * * abrégé * * figure 5 * * tableau 1 *	1-14	
X	DE 24 25 058 A1 (RAUSCHERT KG P) 4 décembre 1975 (1975-12-04) * le document en entier * * Page 2, deux dernière ligne à page 4, deux premières lignes; paragraphe entre les pages 3 et 4; Page 6, dernier paragraphe *	1-14	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) B01J C01B C07C C10G
----- -/--			
Date d'achèvement de la recherche 23 décembre 2014		Examineur Gosselin, Daniel	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS 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 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			



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 797209
FR 1454904

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 4 089 941 A (VILLEMIN BERNARD) 16 mai 1978 (1978-05-16) * le document en entier * * figure 2 * * colonne 1, ligne 62 - colonne 2, ligne 37 *	1-14	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A	US 2006/251555 A1 (WARNER DEAN [US] ET AL) 9 novembre 2006 (2006-11-09) * le document en entier * * figures *	1-14	
A	US 2008/093751 A1 (MILLER ROBERT L [US] ET AL) 24 avril 2008 (2008-04-24) * le document en entier * * figures *	1-14	
A	US 2 408 164 A (FOSTER ARCH L) 24 septembre 1946 (1946-09-24) * le document en entier * * figures *	1-14	
A	US 4 402 870 A (SCHURMANS JACQUES [BE]) 6 septembre 1983 (1983-09-06) * le document en entier * * figures *	1-14	
A	US 2013/058843 A1 (SHERMAN DANIEL C [US]) 7 mars 2013 (2013-03-07) * le document en entier * * figures *	1-14	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
23 décembre 2014		Gosselin, Daniel	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS 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 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			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1454904 FA 797209**

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

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 23-12-2014

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

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1386664	A1	04-02-2004	CN 1502409 A	09-06-2004
			EP 1386664 A1	04-02-2004
			JP 4589609 B2	01-12-2010
			JP 2004074152 A	11-03-2004
			KR 20040012500 A	11-02-2004
			TW 1283605 B	11-07-2007
			US 2005075246 A1	07-04-2005

US 2011257413	A1	20-10-2011	CN 102325592 A	18-01-2012
			EP 2379222 A2	26-10-2011
			US 2011257413 A1	20-10-2011
			WO 2010072723 A2	01-07-2010

US 2001011149	A1	02-08-2001	DE 10003510 A1	02-08-2001
			EP 1120390 A1	01-08-2001
			JP 2001348347 A	18-12-2001
			US 2001011149 A1	02-08-2001

JP S56155653	A	01-12-1981	JP S6148980 B2	27-10-1986
			JP S56155653 A	01-12-1981

DE 2425058	A1	04-12-1975	AUCUN	

US 4089941	A	16-05-1978	DE 2645522 A1	28-04-1977
			DK 476176 A	23-04-1977
			FR 2328656 A1	20-05-1977
			GB 1511789 A	24-05-1978
			JP S5252191 A	26-04-1977
			US 4089941 A	16-05-1978

US 2006251555	A1	09-11-2006	AU 2006223340 A1	21-09-2006
			AU 2010212253 A1	02-09-2010
			BR PI0608575 A2	12-01-2010
			CA 2599456 A1	21-09-2006
			EG 24720 A	07-06-2010
			EP 1871518 A1	02-01-2008
			JP 2008532750 A	21-08-2008
			KR 20070110516 A	19-11-2007
			RU 2357794 C1	10-06-2009
			US 2006251555 A1	09-11-2006
			US 2009283479 A1	19-11-2009
			WO 2006099092 A1	21-09-2006

US 2008093751	A1	24-04-2008	CL 2007002999 A1	18-01-2008
			US 2008093751 A1	24-04-2008
			WO 2008048686 A1	24-04-2008

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1454904 FA 797209

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

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **23-12-2014**

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

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2408164	A	24-09-1946	AUCUN
US 4402870	A	06-09-1983	BE 886363 A1 16-03-1981 DK 376181 A 27-05-1982 EP 0052894 A1 02-06-1982 JP S601055 B2 11-01-1985 JP S57117342 A 21-07-1982 US 4402870 A 06-09-1983
US 2013058843	A1	07-03-2013	US 2013058843 A1 07-03-2013 WO 2011149802 A2 01-12-2011