

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
**INSTITUT NATIONAL
 DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**
 COURBEVOIE

①1 N° de publication : **3 021 556**
 (à n'utiliser que pour les
 commandes de reproduction)
 ②1 N° d'enregistrement national : **14 54913**

⑤1 Int Cl⁸ : **B 01 J 19/30 (2013.01), B 01 J 32/00**

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 PROCES GEORGES CLAUDE
 Société anonyme, CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTI-
 FIQUE Etablissement public, L'ECOLE SUPERIEURE DE CHIMIE-
 PHYSIQUE-ELECTRONIQUE DE LYON Association loi de 1901.

⑦4 **Mandataire(s)** : L'AIR LIQUIDE.

⑤4 **CATALYSEUR SOUS FORME D'UN MONOLITHE AVEC UN RESEAU DE CANAUX.**

⑤7 Catalyseur pour réacteurs catalytiques sous la forme
 de minilithe composé d'un réseau de canaux débouchant de
 part et d'autre du minilithe, avec la géométrie du minilithe et
 des canaux le constituant choisis tels que le pourcentage de
 fraction de vide (PFV) du minilithe est compris entre 40% et
 70%, le Pourcentage de Surface Interne (PSI) du minilithe
 est compris entre 450% et 580% et le rapport surface / vo-
 lume (S/V) du minilithe est supérieur à $1000 \text{ m}^2/\text{m}^3$.

Forme externe	Forme interne	Géométrie	Longueur (mm)	Diamètre (mm)	Rapport S/V de la particule (m^2/m^3) et épaisseur de paroi (μm)	PFV (%)	PSI(%)
Cercle	Cruiforme		10	10	6995 270	57,2	575,8
	Étoile		10	10	4724 270	41,4	446,1
	Von Koch		10	10	5872 270	43,4	568,6
	Carré à côté dentelé		10	10	7304 270	60,7	460,0

FR 3 021 556 - A1



La présente invention concerne des nouvelles structures de catalyseurs.

5 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 :

10 - 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.

15 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
20 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.

25 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 :

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

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 :

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

Le rapport S/V est défini comme suit :

$$5 \quad \frac{S}{V} = \frac{\text{Surface géométrique du substrat}}{\text{Volume géométrique du substrat}}$$

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

- 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
10 les documents EP2009057386, EP2009057451 et EP2009055783.

Les techniques de fabrication actuelles des substrats de type mousse métallique ne permettent pas de réaliser n'importe quelle géométrie / dimension d'objet centimétrique (étapes supplémentaires, brins affleurant). La présence de brins affleurant (mousses métalliques et céramiques) a pour conséquence un défaut d'empilement des structures (difficulté rencontrée
15 lors du chargement/déchargement). D'autre part, concernant l'enduction d'une phase catalytique sur un substrat de type mousse, la géométrie ne facilite pas la réalisation d'un dépôt d'épaisseur homogène jusqu'à cœur de la pièce (d'autant plus que les pièces ont des dimensions « importantes ». En effet, si les plaques de mousses font plus de 2 cm d'épaisseur, les fabricants ne garantissent plus la qualité de fabrication).

20 - des minilithes ou petits monolithes, c'est-à-dire des cylindres de dimensions centimétriques 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
25 des barillets) ayant, par exemple, un diamètre pouvant aller de 5 à 20 mm et une hauteur 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 préférentiels. Cela induit une faible dispersion radiale, peu de turbulence et donc de mauvais

5 transferts de matière extraparticulaire.

De plus, les réseaux de canaux proposés actuellement mènent à des épaisseurs de phase catalytique hétérogènes et à une mauvaise accroche de la phase catalytique.

La présente invention se propose de (i) diminuer les pertes de charge dans les réacteurs catalytiques gaz/solide, liquide/solide ou gaz/liquide/solide, (ii) augmenter l'efficacité des
10 réactions catalytiques gaz/solide, liquide/solide ou gaz/liquide/solide limitées par le transfert de matière intraparticulaire, (iii) améliorer les transferts de matière extraparticulaires.

Une solution de la présente invention est un catalyseur pour réacteurs catalytiques sous la forme de minilithe composé d'un réseau de canaux débouchant de part et d'autre du minilithe, avec la géométrie du minilithe et des canaux le constituant choisis tels que le pourcentage de
15 fraction de vide (PFV) du minilithe est compris entre 40% et 70%, le Pourcentage de Surface Interne (PSI) du minilithe est compris entre 450% et 580% et le rapport surface / volume (S/V) du minilithe est supérieur à 1000 m²/m³.

Par réseau de canaux, on entend un ensemble de canaux juxtaposés les uns avec les autres ; autrement dit les parois de chaque canal constituent la ou les parois d'un ou plusieurs canaux
20 adjacents. Le nombre de canaux doit être supérieur à 1 pour que l'on puisse parler de réseau.

Dans les minilithes, le réseau de canaux occupent le volume maximal; autrement dit le réseau occupe tout l'espace jusqu'aux parois externes du minilithe (des trous de forme non complète sont en général observés au niveau du périmètre du minilithe).

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

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

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

- le minilithe 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 $2000 \text{ m}^2/\text{m}^3$.
 - 5 - les canaux présentent une forme non convexe choisie parmi le flocon de Von Koch, l'étoile de David, le cruciforme, le carré à côté dentelé et la forme trimino;
 - le réseau de canaux présente une forme choisie parmi le trimino à agencement asymétrique, le trimino à agencement symétrique et une grille à lattes horizontales.
 - ledit catalyseur est constitué d'un substrat, d'un support déposé sur le substrat et d'une phase
 - 10 active déposée sur le support ;
 - le substrat et le support du catalyseur sont 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,
 - 15 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,...)
 - les formes des canaux sont telles que les côtés adjacents des canaux présentent entre eux des angles aigus ($<90^\circ$) (ex : 60° pour le Von Koch) induisant des forces capillaires importantes.
 - 20 L'augmentation des forces capillaires par rapport à celles obtenues dans les structures classiques (cercle, carré, hexagone) induit une meilleure accroche de la phase catalytique lors du procédé de dépôt.
 - 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
- 25 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

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

5 diminuées par une pression d'entrée trop basse (ex. unités de purification).

L'invention propose de nouvelles géométries à fort PFV (supérieur à 40%) 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

10 (transfert des réactifs), soit des phases gazeuse ou liquide vers la surface du catalyseur (transfert 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.

15 Les paramètres clés du catalyseur influençant les transferts intraparticulaires et extraparticulaires sont le rapport S/V et le PSI.

La présente invention propose de nouvelles géométries de canaux pour des minilithes.

Les canaux dans le cadre de l'invention peuvent présenter une forme non convexe choisie parmi :

- 20
- le flocon de Von Koch,
 - l'étoile de David,
 - le cruciforme,
 - le carré à côté dentelé
 - le trimino

25 Ou alors si on regarde le réseau de canaux dans son ensemble, le réseau de canaux peut présenter une forme choisie parmi

- le trimino à agencement asymétrique
- le trimino à agencement symétrique
- une grille à lattes horizontales

Ces formes de minilithes selon l'invention présentent un PFV et PSI élevés : respectivement de 40% à 70% et de 360% à 575% en comparaison de 55% de PFV et 525% de PSI pour des minilithes de diamètre externe 10 mm et de hauteur 10 mm, constitués d'un réseau de canaux carrés de 1 mm de côté et des parois de 0.27 mm d'épaisseur. Les minilithes selon l'invention
5 permettent donc de diminuer les pertes de charge au sein des lits catalytiques.

Ces minilithes sont des substrats pour la phase catalytique (support + phase active) qui est déposée en faible épaisseur sur le substrat. Dans le cas de réactions catalytiques limitées par le transfert de matière intraparticulaire avec un catalyseur commercial type barillet, l'utilisation de couches minces permet de s'affranchir de ces limitations et de réduire l'encours de matière.

10 Par ailleurs, les minilithes selon l'invention présentent des rapports S/V très élevés allant de 1300 m²/m³ à plus de 7100 m²/m³; ce qui peut être comparé à la fois aux barillets classiques (moins de 1000 m²/m³) et aux réseaux classiques comme les réseaux de canaux carrés (6585 m²/m³). Ces rapports S/V élevés permettent d'améliorer les transferts de matière externes et ainsi améliorer l'efficacité catalytique.

15 Les réseaux innovants proposés ici ont un rapport S/V comparable aux réseaux classiques mais ils présentent l'avantage d'éviter les chemins préférentiels au sein du lit catalytique. Ces formes ont été conçues via une approche fractale en exploitant une forme autosimilaire basée sur un générateur à motif unique. Elles réduisent les degrés de symétries et réduisent les possibilités de chemins préférentiels dans un empilement.

20 Les formes des canaux mis en œuvre dans le cadre de l'invention permettent d'obtenir des distances faibles entre deux côtés adjacents et des angles aigus au sein d'un canal (<90°) (ex : 60° pour le Von Koch) induisant des forces capillaires importantes. L'augmentation des forces capillaires par rapport à celles obtenues dans les structures classiques (cercle, carré, hexagone) induit une meilleure accroche de la phase catalytique lors du procédé de dépôt.

25 Les nouvelles géométries de catalyseur proposées sont de type cylindriques avec un diamètre pouvant aller de 5 à 20 mm et une hauteur pouvant aller de 5 à 20 mm, avec un rapport 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 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
5 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 figures 1a) et 1b) présentent les caractéristiques de certains catalyseurs selon l'invention.

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 CO_2 , l'oxygène ou leur mélange, les réactions de transformation d'un mélange de synthèse riche en H_2/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).

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

Exemple

Des pièces selon l'invention ont été fabriquées par stéréolithographie.

25 Les pièces, une fois élaborées, ont été enduites par une suspension catalytique. La suspension catalytique consiste en un mélange d'une poudre de catalyseur, de solvants organiques, d'un dispersant et d'un liant. Une seule immersion a été réalisée pour chaque pièce.

Les pièces enduites ont été séchées dans une étuve à 110°C pendant 30 minutes, puis calcinées à 450°C pendant 4h (rampe de 1°C/min en montée et descente).

Le tableau 1 montre les résultats de l'enduction catalytique pour des formes de minilithes utilisées dans le cadre de l'invention : triminos, carré dentelé et Von Koch et une forme selon l'art antérieur appelé NIDA comprenant un réseau de canaux à section carrée.

Sample	S/V (m^2/m^3)	$V_{\text{substrate}} \cdot 10^{-7}$ (m^3)	$S_{\text{substrate}} \cdot 10^{-3}$ (m^2)	m_{catalyst} (g)	$\frac{g_{\text{catalyst}}}{m^2_{\text{substrate}}}$
NIDA	3918	7,0	2,8	0,175	64
TRIMINOS	5069	7,6	3,9	0,282	73
CARRE DENTELE	2953	7,9	2,3	0,200	86
VON KOCH	2271	12	2,7	0,305	114

5 Tableau 1

Sur les trois nouvelles structures (Triminos, carré dentelé et Von Koch), il est possible de déposer une quantité de phase catalytique plus importante que sur la structure de référence Nida. Le Von Koch présente une meilleure répartition du dépôt catalytique sur la surface de sa structure.

Revendications

1. Catalyseur pour réacteurs catalytiques sous la forme de minilithe composé d'un réseau de canaux débouchant de part et d'autre du minilithe, avec la géométrie du minilithe et des canaux le constituant choisis tels que le pourcentage de fraction de vide (PFV) du minilithe est compris entre 40% et 70%, le Pourcentage de Surface Interne (PSI) du minilithe est compris entre 450% et 580% et le rapport surface / volume (S/V) du minilithe est supérieur à $1000 \text{ m}^2/\text{m}^3$.
2. Catalyseur selon la revendication 1, caractérisé en ce que le minilithe est de type cylindrique et 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 / 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 les canaux présentent une forme non convexe choisie parmi le flocon de Von Koch, l'étoile de David, le cruciforme, le carré à côté dentelé et la forme trimino.
5. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le réseau de canaux présente une forme choisie parmi le trimino à agencement asymétrique, le trimino à agencement symétrique et une grille à lattes horizontales.
6. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que ledit catalyseur est constitué d'un substrat, d'un support déposé sur le substrat et d'une phase active déposée sur le support.

7. Catalyseur selon la revendication 6, caractérisé en ce que le substrat et le support sont de type oxyde ou d'un mélange d'oxydes inorganiques.

5

8. Catalyseur selon la revendication 7, caractérisé en ce que les oxydes inorganiques sont choisis parmi Al_2O_3 , MgO , CaO , ZrO_2 , TiO_2 , CeO_2 et Ce_2O_3

9. Catalyseur selon l'une des revendications 6 à 8, 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

10. Catalyseur selon les revendications 1 à 9, caractérisé en ce que les formes des canaux sont telles que les côtés adjacents des canaux présentent entre eux des angles aigus.

15

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

12. Utilisation d'un catalyseur selon l'une des revendications 1 à 11 pour les réactions gaz/solide 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 .

20

13. Utilisation d'un catalyseur selon l'une des revendications 1 à 11 pour les réactions liquide/solide et gaz/liquide/solide.

25

1/2

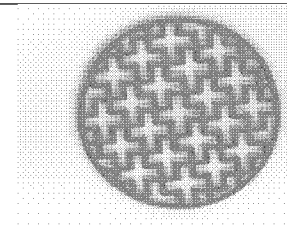
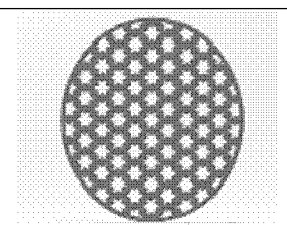
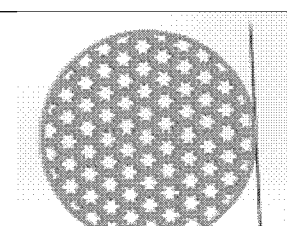
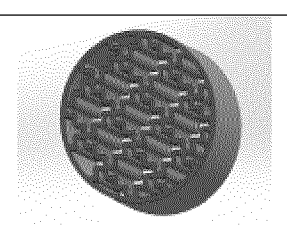
Forme externe	Forme interne	Géométrie	Longueur (mm)	Diamètre (mm)	Rapport S/V de la particule (m^2/m^3) et épaisseur de paroi (μm)	PFV (%)	PSI(%)
Cercle	Cruciforme		10	10	6995 270	57,2	575,8
	Étoile		10	10	4724 270	41,4	446,1
	Von Koch		10	10	5872 270	43,4	568,6
	Carré à côté dentelé		10	10	7104 270	60,7	460,0

FIG. 1a)

2/2

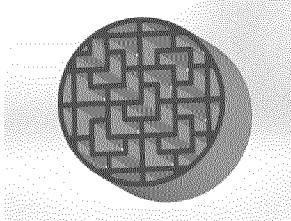
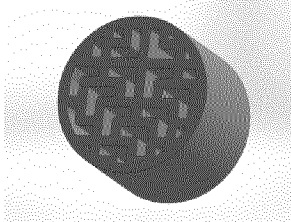
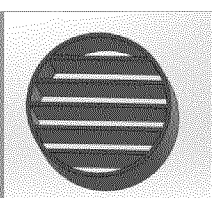
Forme externe	Forme interne	Géométrie	Longueur (mm)	Diamètre (mm)	Rapport S/V de la particule (m^2/m^3) et épaisseur de paroi (μm)	PFV (%)	PSI(%)
	Triminos – réseau symétrique		10	10	6890 270	59,4	480,8
	Triminos – réseau asymétrique		15	20	1363 1250	31,5	220,7
	Grille à lattes horizontales		10	10	7370 270	71.6	359.3

FIG. 1b)



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement
national

FA 797210
FR 1454913

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	WO 2006/009453 A1 (YARA INT ASA [NO]; PEREZ-RAMIREZ JAVIER [ES]) 26 janvier 2006 (2006-01-26) * le document en entier * * page 3, ligne 33 - page 4, ligne 10 * * exemple 1 * * figure 1 *	1-13	B01J19/30 B01J32/00
X	WO 2009/005371 A1 (YARA INT ASA [NO]; WALLER DAVID [NO]; BRACKENBURY DAVID MICHAEL [NO]) 8 janvier 2009 (2009-01-08) * le document en entier * * page 7, ligne 26-32 * * page 16, ligne 13-25 * * figures 2,5,12 * * revendications *	1-13	
X	US 2009/111687 A1 (GABRIEL WOLFGANG [DE] ET AL) 30 avril 2009 (2009-04-30) * alinéas [0001], [0026] - [0028], [0033] - [0034], [0039] * * figures 1-3 *	1-13	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
X	US 6 316 383 B1 (TACKE THOMAS [US] ET AL) 13 novembre 2001 (2001-11-13) * le document en entier * * colonne 3, ligne 43-58 * * colonne 5, ligne 45-46 * * exemple 5 * * figures 3,4 *	1-13	B01J C01B C07C C10G
A	US 2003/160342 A1 (NIKNAFS HASSAN S [US] ET AL) 28 août 2003 (2003-08-28) * le document en entier * * figures *	1-13	
	----- -/--		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
29 décembre 2014		Gosselin, Daniel	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date	
autre document de la même catégorie		de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
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 12.99 (P04C14)



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement national

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

FA 797210
FR 1454913

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		
A	US 2013/058843 A1 (SHERMAN DANIEL C [US]) 7 mars 2013 (2013-03-07) * le document en entier * * figures *	1-13	
A	DE 102 08 711 A1 (BASF AG [DE]) 25 septembre 2003 (2003-09-25) * le document en entier * * figures * * phrases 1,9,20-23,33 *	1-13	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		29 décembre 2014	Gosselin, Daniel
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		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	
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 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1454913 FA 797210**

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 29-12-2014

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
WO 2006009453	A1	26-01-2006	AUCUN	
WO 2009005371	A1	08-01-2009	AU 2008271375 A1 EA 201070096 A1 EP 2164611 A1 NO 328397 B1 US 2010173770 A1 US 2013231241 A1 WO 2009005371 A1	08-01-2009 30-06-2010 24-03-2010 08-02-2010 08-07-2010 05-09-2013 08-01-2009
US 2009111687	A1	30-04-2009	CN 101402056 A DE 102007046297 A1 DK 177765 B1 GB 2453424 A JP 5236412 B2 JP 2009106931 A US 2009111687 A1	08-04-2009 09-04-2009 16-06-2014 08-04-2009 17-07-2013 21-05-2009 30-04-2009
US 6316383	B1	13-11-2001	AT 215845 T BR 9902564 A CA 2276476 A1 CN 1244445 A DE 19828491 A1 EP 0987058 A1 ES 2175875 T3 ID 23010 A JP 2000086335 A KR 20000006466 A MX PA99006055 A NO 993160 A SG 82006 A1 TW 460323 B US 6316383 B1	15-04-2002 11-04-2000 26-12-1999 16-02-2000 30-12-1999 22-03-2000 16-11-2002 30-12-1999 28-03-2000 25-01-2000 10-01-2005 27-12-1999 24-07-2001 21-10-2001 13-11-2001
US 2003160342	A1	28-08-2003	CN 1688388 A US 2003160342 A1 US 2003161992 A1	26-10-2005 28-08-2003 28-08-2003
US 2013058843	A1	07-03-2013	US 2013058843 A1 WO 2011149802 A2	07-03-2013 01-12-2011
DE 10208711	A1	25-09-2003	AUCUN	