

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :

2 937 655

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national :

08 57372

⑤1 Int Cl⁸ : C 23 C 16/06 (2006.01), B 05 D 1/18, 1/26, B 01 J 23/00, 37/02, F 28 F 3/00, H 01 M 8/06

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 29.10.08.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 30.04.10 Bulletin 10/17.

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) : RENAULT SAS Société par actions simplifiée — FR, COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE Etablissement public à caractère industriel et commercial — FR et CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS) Etablissement public à caractère scientifique et technologique — FR.

⑦2 Inventeur(s) : BEZIAT JEAN CHRISTOPHE, GRUSS JEAN ANTOINE, MIRODATOS CLAUDE, VAN VEEN ANDRE et STEFANESCU ANCA.

⑦3 Titulaire(s) : RENAULT SAS Société par actions simplifiée, COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE Etablissement public à caractère industriel et commercial, CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS) Etablissement public à caractère scientifique et technologique.

⑦4 Mandataire(s) : BUREAU D.A. CASALONGA & JOSSE.

⑤4 PROCÉDES DE DEPOT D'UN CATALYSEUR PAR VOIE SOL/GEL, PAR SUSPENSION OU PAR DEPOT CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR SUR UN REACTEUR MICROSTRUCTURE.

⑤7 La présente invention porte sur des procédés de dépôt d'un catalyseur comprenant au moins une phase métallique catalytiquement active disposé sur un support solide consistant à déposer le catalyseur par voie sol/gel, par suspension ou par dépôt chimique en phase vapeur sur au moins une partie d'un substrat métallique munis d'éléments microstructurés.

FR 2 937 655 - A1



DEMANDE DE BREVET

B08-0315FR AxC/GL

Société par actions simplifiée dite : **RENAULT s.a.s.**

Etablissement public de caractère industriel et commercial dit :

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

Etablissement Public à caractère scientifique et technologique dit:

**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
(CNRS)**

Procédés de dépôt d'un catalyseur par voie sol/gel, par suspension ou par dépôt chimique en phase vapeur sur un réacteur microstructuré

Invention de : **Jean Christophe BEZIAT
Jean-Antoine GRUSS
Claude MIRODATOS
André Cornelis VAN VEEN
Anca Valentina STEFANESCU**

Procédés de dépôt d'un catalyseur par voie sol/gel, par suspension ou par dépôt chimique en phase vapeur sur un réacteur microstructuré

5

La présente invention porte sur des procédés de dépôt d'un catalyseur par voie sol/gel, par suspension ou par dépôt chimique en phase vapeur sur au moins une partie de la surface d'un ou plusieurs substrats métalliques constitués d'éléments microstructurés, en particulier sur des systèmes réacteurs-échangeurs de chaleur tels que ceux pouvant être utilisés dans une installation comprenant une pile à combustible en vue d'alimenter en hydrogène l'anode de la pile.

Les piles à combustible sont généralement utilisées pour fournir de l'énergie soit pour des applications stationnaires, soit dans le domaine aéronautique ou automobile. Le développement de ces piles en vue de leur intégration dans des véhicules automobiles met en lumière de nouvelles contraintes.

En particulier, les piles à combustible nécessitent de l'hydrogène ou un gaz riche en hydrogène, et de l'oxygène. L'oxygène provient généralement de l'air ambiant. En ce qui concerne l'hydrogène, il peut être produit dans le véhicule lui-même à l'aide d'un dispositif de reformage appelé reformeur.

Les reformeurs permettent de produire un gaz riche en hydrogène appelé reformat, à partir d'un carburant hydrocarboné conventionnel. On distingue différents types de reformeurs selon la réaction chimique qu'ils mettent en œuvre pour produire de l'hydrogène. Ainsi il existe les reformeurs à oxydation partielle qui produisent un reformat riche en hydrogène et en monoxyde de carbone à partir d'un mélange de carburant hydrocarboné et d'oxygène. Dans de tels reformeurs, la réaction d'oxydation partielle intervient très rapidement et dégage de la chaleur (réaction exothermique). Les vaporeformeurs, qui constituent un autre type de dispositif de reformage, produisent également un reformat riche en hydrogène et en monoxyde de carbone, mais à partir d'un mélange de carburant

hydrocarboné et d'eau. Contrairement à la réaction d'oxydation partielle, la réaction de vapo-reformage est plus lente et consomme de l'énergie thermique (réaction endothermique). Toutefois, elle présente un rendement chimique en hydrogène plus élevé puisque l'hydrogène produit provient à la fois du carburant et des molécules d'eau. Enfin, les reformeurs autothermes combinent les réactions d'oxydation partielle et de vapo-reformage pour obtenir une réaction globale athermique. Les vapo-reformeurs permettent donc d'obtenir le rendement en hydrogène le plus élevé, mais ils ont besoin d'un apport important d'énergie thermique puisque la température optimale de la réaction de vapo-reformage est de l'ordre de ou supérieure à 700°C pour les hydrocarbures et supérieure à 350°C pour le méthanol et le diméthyléther.

De manière générale, on peut utiliser un brûleur qui a principalement pour but d'apporter tout ou partie de l'énergie thermique nécessaire pour provoquer la réaction de vapo-reformage. En particulier, le brûleur peut être intégré au système de vapo-reformage et être alimenté en carburant et en oxygène afin de réaliser une réaction exothermique, par exemple une combustion, produisant ainsi l'énergie thermique nécessaire pour réchauffer, aux alentours de 800°C, les composants du mélange d'alimentation du vapo-reformeur, tels que le carburant et la vapeur d'eau.

A cet effet, on utilise des réacteurs-échangeurs afin de coupler les réactions de vapo-reformage et de combustion. De manière préférée, les réacteurs-échangeurs sont des échangeurs à plaques métalliques microstructurées enduits de catalyseurs qui sont empilées les unes sur les autres de manière à obtenir une alternance entre des plaques microstructurées dédiées au vapo-reformage et des plaques microstructurées dédiées à la réaction de combustion, ces dernières pouvant être appelées plaques de brûleur. Ainsi les réactions de vapo-reformage ont lieu au niveau des plaques dédiées au vapo-reformage, qui sont alimentées en carburant et en eau et les réactions de combustion ont lieu au niveau des plaques de brûleur qui sont alimentées en carburant et en oxygène.

En particulier, dans les systèmes réacteurs-échangeurs, chacune des plaques dispose généralement d'une face plane ou microstructurée et d'une face opposée également plane ou microstructurée, de manière à former par assemblage de ces plaques des canaux ou des micro-canaux formant une zone permettant au fluide de circuler. De tels canaux présentent un diamètre hydraulique pouvant varier de 100 microns à 3 millimètres ce qui permet d'augmenter fortement les échanges thermiques entre le fluide qui parcourt les canaux et les canaux eux-mêmes. En d'autres termes, chacune des plaques présente au moins au niveau de l'une de ses deux faces un réseau de canaux parallèles dans lequel le catalyseur approprié, c'est-à-dire un catalyseur favorisant la réaction de combustion ou la réaction de vapo-reformage, a été déposé, habituellement sur toute la longueur des canaux cheminant le long de la plaque. Ce réseau de canaux définit une zone dans laquelle le fluide circule. Ainsi les réactions chimiques de combustion et de vapo-reformage se déroulent au sein des zones de circulation du fluide qui sont respectivement situées au niveau de la surface des plaques dédiées à la combustion et au vapo-reformage.

Dans un telle configuration, l'énergie nécessaire à la réaction endothermique de vapo-reformage est donc apportée par la chaleur dégagée par la réaction exothermique de combustion étant donné que chaque face microstructurée d'une plaque dédiée à la combustion ou au vapo-reformage est en contact avec la face plane de la plaque lui étant directement consécutive. De tels systèmes réacteurs-échangeurs destinés à alimenter en hydrogène une pile à combustible sont notamment décrits dans les demandes de brevet français FR2900067 et FR2788517.

Toutefois, il a été observé que les systèmes réacteurs-échangeurs sont généralement soumis à des contraintes thermiques et mécaniques sévères au cours de leur fonctionnement ce qui peut entraîner une dégradation du catalyseur.

En effet, la réaction de combustion catalytique observée au niveau des plaques de brûleur peut s'effectuer très rapidement à des

températures se situant généralement aux alentours de 800°C ce qui peut générer la présence de points chauds, notamment en amont du brûleur, entraînant une inhomogénéité surfacique de la température au niveau des plaques de brûleur. Les plaques de brûleur dédiées à la combustion étant couplées avec celles dédiées à la réaction de vapo-reformage, la présence de points chauds peut également se retrouver au niveau des plaques de vapo-reformage. Ainsi, la présence de ces points chauds est généralement néfaste pour le catalyseur, dans la mesure où ils sont susceptibles d'une part de nuire à l'accrochage de la couche catalytique se trouvant dans les canaux, et d'autre part de dégrader irréversiblement l'activité catalytique de cette même couche. Par ailleurs, étant donné que ces points chauds apparaissent de manière générale en amont du brûleur, la couche catalytique, qui recouvre l'ensemble de la surface des plaques du brûleur, peut être détériorée de manière non homogène au sein des canaux. Ainsi ces points chauds peuvent conduire à une détérioration de l'uniformité de la couche catalytique. En d'autres termes, l'apparition de ces points chauds engendre des contraintes thermiques extrêmement importantes au niveau des canaux des plaques microstructurées pouvant conduire à une dégradation des revêtements catalytiques, notamment au niveau de leur adhérence, de leur stabilité ainsi que de leur uniformité, et, par conséquent, à une détérioration de leur activité catalytique.

De plus, pour des véhicules équipés de système de pile à combustible, il est nécessaire de pouvoir démarrer rapidement, même lorsque la température des différents éléments du système de pile à combustible est relativement basse. Les basses températures ne sont pas adaptées au fonctionnement des piles à combustible, que ce soit pour des questions de rendement ou de pollution par exemple. Il est donc nécessaire, lors des démarrages, d'amener le système de pile à combustible à une température suffisamment élevée pour lui permettre de fonctionner correctement. Cette étape de mise à température doit être la plus rapide possible ce qui peut engendrer des conditions thermiques sévères au niveau des plaques du brûleur pouvant également conduire à une dégradation de la couche catalytique.

Par ailleurs, de tels réacteurs-échangeurs peuvent être également soumis à des chocs mécaniques ou à des vibrations au cours de leur fonctionnement ce qui peut aussi entraîner une dégradation de l'adhérence de ces catalyseurs.

5 Ainsi afin d'améliorer l'adhérence, la stabilité ainsi que l'uniformité des revêtements catalytiques au niveau des canaux des plaques microstructurées dédiées à la combustion ou au vaporeformage, il a été mis en œuvre différentes méthodes de préparation ou de dépôt des catalyseurs.

10 A cet effet, il a déjà été proposé d'adapter les méthodes de dépôt des catalyseurs qui sont généralement connues pour être mises en œuvre sur des réacteurs conventionnels, tels que ceux à lits fixes ou fluidisés, sur les plaques métalliques microstructurées dédiées à la combustion et au vaporeformage.

15 En particulier, il a été proposé de mettre en œuvre des catalyseurs extrudés ou compactés se présentant soit sous la forme de cylindres, soit sous des formes géométriques plus complexes de type polyobes, hélices, nids d'abeilles afin d'augmenter le rapport surface/volume des catalyseurs. Dans ce cas, le catalyseur se présente
20 tout d'abord sous la forme d'une poudre qui est généralement malaxée en présence d'eau et d'acide citrique afin d'obtenir une pâte qui est ensuite extrudée au travers d'une filière. A la suite de ce procédé, on dispose de catalyseurs extrudés qui présentent une forme géométrique cylindrique. En variante, il a également été proposé de mettre en
25 œuvre des billes de catalyseurs qui peuvent être obtenues à la suite d'un procédé comprenant une étape consistant à coaguler une dispersion aqueuse de particules de catalyseur. De telles billes de catalyseur peuvent être également obtenues à la suite d'une agglomération de poudres de catalyseurs par technologie tournante
30 telle que, par exemple, un drageoir tournant ou un tambour tournant.

Toutefois, il a été observé que la mise en œuvre de catalyseurs extrudés ou sous forme de billes ne s'avère pas particulièrement bien adaptée pour des systèmes réacteurs-échangeurs munis de plaques microstructurées. En particulier, les catalyseurs obtenus à la suite de

ces procédés ne sont pas adaptés à la taille et à la géométrie particulière des canaux des plaques de combustion ou de vapo-
reformage. Ceci a pour conséquence que les revêtements catalytiques
obtenus ne présentent pas une adhérence suffisante et ne sont pas
5 suffisamment uniformes au sein des canaux des plaques
microstructurées. En d'autres termes, ces méthodes de préparation ne
permettent pas d'obtenir des catalyseurs qui sont adaptés à la nature
microstructurée des plaques formant les systèmes réacteurs-
échangeurs. Ainsi la présence de ces éléments microstructurés rend
10 plus difficile la mise en œuvre de méthodes de dépôt qui sont
classiquement utilisées pour les réacteurs conventionnels. De plus, le
fait que les systèmes de réacteurs-échangeurs soient constitués par un
empilement de plaques nécessite de souder ou de braser les plaques
entre elles ce qui peut entraîner une difficulté supplémentaire pour
15 effectuer de manière satisfaisante le dépôt du catalyseur au sein des
éléments microstructurés des plaques. De telles méthodes ne
permettent donc pas d'obtenir des revêtements catalytiques
suffisamment stables, uniformes et adhérents sur des plaques
microstructurées.

20 Par ailleurs, les catalyseurs utilisés sont généralement
constitués d'une phase métallique catalytiquement active disposée sur
un support solide, qui est constitué en général à partir d'une couche
poreuse à base d'oxyde métallique. L'utilisation d'une couche poreuse
à base d'oxyde métallique en tant que support du catalyseur permet
25 d'influencer la diffusion des gaz et, par conséquent, la sélectivité de
la réaction catalytique mise en œuvre. Or il a été observé que les
méthodes de dépôt de catalyseur qui ont été précédemment
développées ne permettent pas non plus d'obtenir des couches qui sont
suffisamment poreuses et adhérentes sur les plaques microstructurées.
30 En particulier, les méthodes de dépôt de catalyseur précédemment
mises en œuvre ne permettent pas d'obtenir une distribution étroite de
la taille des pores au sein du support du catalyseur.

Au vu de ce qui précède, l'invention a notamment pour objet de
mettre en œuvre des procédés de dépôt de catalyseur qui ne présentent

pas les inconvénients évoqués ci-dessus, c'est-à-dire qui sont adaptés à des substrats métalliques munis d'éléments microstructurés, tels que les plaques microstructurées utilisées dans les systèmes réacteurs-échangeurs.

5 L'invention a également pour objet de proposer des procédés de dépôt de catalyseur qui permettent d'obtenir sur des substrats métalliques pourvus d'éléments microstructurés des revêtements catalytiques qui sont adhérents, uniformes et stables, c'est-à-dire pouvant être capables de résister à des contraintes thermiques et
10 mécaniques importantes, et qui présentent une porosité et une activité catalytiques satisfaisantes.

Selon un aspect de l'invention, il est notamment proposé de mettre en œuvre des procédés qui consistent à déposer un catalyseur comprenant au moins une phase métallique catalytiquement active
15 disposé sur un support solide par voie sol/gel, par suspension ou par dépôt chimique en phase vapeur sur au moins une partie de la surface d'un ou plusieurs substrats métalliques munis d'éléments microstructurés.

Ainsi il a été observé que les procédés de dépôt par voie
20 sol/gel, par suspension ou par dépôt chimique en phase vapeur s'avèrent particulièrement bien adaptés pour réaliser des revêtements catalytiques sur des substrats métalliques ayant une surface pourvue en tout ou partie d'éléments microstructurés. Plus précisément, ces procédés conduisent à des revêtements catalytiques qui sont adaptés à
25 la nature, la taille et à la géométrie particulière des éléments microstructurés se trouvant en surface de substrats métalliques.

Au sens de la présente invention, on entend par un substrat métallique muni d'éléments microstructurés, un substrat qui comprend des canaux ayant un diamètre (dimension moyenne d'une section de
30 canal) pouvant varier de 20 microns à 4 millimètres, de préférence de 50 microns à 1 millimètres, et de manière encore plus préférée de 50 microns à 500 microns. Ces canaux peuvent être parallèles ou de formes plus complexes, selon le type de réaction envisagée et peuvent former un réseau sur l'ensemble de la surface du substrat métallique.

Il en résulte que les procédés de dépôt chimique en phase vapeur, de suspension et de dépôt par voie sol/gel conduisent à des revêtements catalytiques qui sont adaptés à la nature, la taille et à la géométrie particulière des canaux se trouvant en surface des substrats métalliques.

Par ailleurs, les procédés de dépôt chimique en phase vapeur, de suspension et de dépôt par voie sol/gel permettent d'obtenir sur de tels substrats des revêtements catalytiques qui sont adhérents, uniformes et stables et qui présentent une porosité et une activité catalytique satisfaisantes.

En particulier, les revêtements catalytiques obtenus à partir de ces procédés adhèrent de manière satisfaisante aux substrats métalliques munis d'éléments microstructurés et, plus particulièrement, aux plaques métalliques pourvues d'éléments microstructurés se trouvant dans des systèmes réacteurs-échangeurs. Plus précisément encore, les revêtements catalytiques obtenus présentent une adhérence satisfaisante au sein des canaux ou des micro-canaux qui se trouvent à la surface des plaques métalliques dédiées à la combustion ou au vapo-reformage dans les systèmes réacteurs-échangeurs. Avantagement, il a également été observé que les revêtements catalytiques sont aussi bien adhérents avant et après les réactions de vapo-reformage survenant au sein des plaques métalliques dédiées au vapo-reformage. En d'autres termes, il a été observé que les procédés mis en œuvre selon l'invention permettent de minimiser la perte de poids des revêtements catalytiques pouvant survenir au cours du temps dans des systèmes réacteurs-échangeurs.

De plus, la mise en œuvre des procédés de dépôt par voie sol/gel, par suspension ou par dépôt chimique en phase vapeur permettent d'obtenir des revêtements catalytiques qui présentent une épaisseur uniforme satisfaisante au sein des éléments microstructurés. En particulier, il a été observé que les revêtements catalytiques obtenus présentent une continuité et une épaisseur constante le long des parois et le long de la base des canaux du substrat métallique conduisant ainsi un rapport de recouvrement satisfaisant. Au sens de la

présente invention, le rapport de recouvrement constitue le rapport entre l'épaisseur du revêtement catalytique le long de la paroi d'un canal et son épaisseur le long de la base du canal. De manière générale, les procédés mis en œuvre selon l'invention permettent de
5 conduire à un rapport de recouvrement satisfaisant sur l'ensemble du substrat métallique microstructuré. En particulier, le dépôt par voie sol/gel permet de conduire à un rapport de recouvrement satisfaisant au sein d'un seul canal, c'est-à-dire qu'une telle méthode permet de conduire à un revêtement uniformément réparti au niveau des parois et
10 de la base d'un seul canal. Parallèlement, la méthode par suspension conduit à un revêtement catalytique uniforme sur l'ensemble de la surface du substrat métallique microstructuré.

L'obtention de revêtements catalytiques ayant le moins d'irrégularités ou de défauts possibles présente notamment l'avantage
15 de minimiser les déficits de matières de catalyseur survenant au niveau de la surface du substrat métallique microstructuré. Inversement, un revêtement catalytique ayant peu d'irrégularités ou de défauts permet également d'éviter les accumulations de matières de catalyseur au niveau d'autres endroits de la surface du substrat. Ceci présente un
20 avantage dans le cas de systèmes réacteurs-échangeurs étant donné que les déficits de matières en catalyseur survenant à certains endroits de la surface d'une plaque microstructurée suite à un défaut d'homogénéité du revêtement catalytique peuvent conduire à l'apparition de points chauds ce qui endommage la phase métallique
25 active du catalyseur. Ainsi, dans le cas des plaques microstructurées dédiées au vapo-reformage, les déficits de matières en catalyseur peuvent dégrader les performances du catalyseur ce qui entraîne l'obtention d'un reformat moins riche en hydrogène pouvant comporter une quantité importante de monoxyde de carbone. Inversement,
30 l'accumulation de catalyseurs au niveau de certains endroits de la surface du substrat métallique entraîne l'apparition de points froids au niveau de d'autres endroits de la surface du substrat ce qui peut abaisser le rendement des réactions endothermiques de vapo-reformage. Ainsi les procédés mis en œuvre selon l'invention

conduisent à un revêtement présentant le moins d'irrégularités ou de défauts possibles ce qui permet d'obtenir un reformat riche en hydrogène et de minimiser la dégradation du catalyseur suite à la présence de points chauds lorsque les substrats sont des plaques microstructurées utilisées dans des systèmes réacteurs-échangeurs.

5 Les procédés selon l'invention ont donc pour avantage d'obtenir des revêtements catalytiques adhérents qui présentent le moins d'irrégularités ou de défauts possibles ce qui améliore leur stabilité sur des substrats métalliques munis d'éléments microstructurés.

10 Les procédés mis en œuvre selon l'invention permettent également de conduire à des revêtements catalytiques ayant une porosité satisfaisante. En particulier, le rayon moyen des pores des revêtements catalytiques obtenus peut être compris entre 2 et 8 nanomètres, de préférence entre 3 et 7 nanomètres. Par ailleurs, les revêtements catalytiques présentent un volume poreux inférieur à 0,5 cm³.g⁻¹. La porosité des revêtements catalytiques obtenus permet d'améliorer la sélectivité des réactions à catalyser. De manière avantageuse, il a été constaté que la méthode de dépôt par suspension permet d'obtenir des revêtements catalytiques ayant des pores dont le rayon est élevé.

20 Par ailleurs, il a été observé que les procédés mis en œuvre selon l'invention permettent également d'améliorer les performances du catalyseur. En effet, les revêtements catalytiques permettent de minimiser la quantité de co-produits indésirables produits au cours des réactions à catalyser. Par exemple, dans le cas d'une réaction de vapo-reformage, on observe que les quantités d'oléfines et de méthane produits sont minimisées.

25 Ainsi lorsque les procédés de dépôt par voie sol/gel, par suspension et de dépôt chimique en phase vapeur sont mis en œuvre au sein d'un vapo-reformeur comprenant un empilement de plaques métalliques microstructurées, les revêtements catalytiques permettent d'améliorer le rendement de la réaction de vapo-reformage, d'augmenter la production d'un reformat riche en hydrogène tout en

minimisant la quantité de monoxyde de carbone produite. Dans le cas particulier de plaques microstructurées utilisées dans les systèmes de réacteurs-échangeurs, on a observé que la mise en œuvre du procédé par voie sol/gel permet de conduire à un revêtement catalytique ayant une activité trois fois supérieure à celle obtenue après dépôt par suspension de particules de catalyseurs pour des températures inférieures à 650°C.

Les procédés selon l'invention présentent également l'avantage d'être reproductibles et d'être faciles à mettre en œuvre.

En effet, le dépôt par voie sol/gel du catalyseur sur le substrat métallique microstructuré peut être réalisé par toute méthode connue de l'homme du métier. En particulier, le procédé de dépôt par voie sol/gel du catalyseur peut être mis en œuvre à partir d'une solution comprenant des précurseurs du catalyseur, par exemple des alcoxydes ou des chlorures du catalyseur, qui est mise en contact avec une solution aqueuse afin d'hydrolyser les précurseurs du catalyseur et provoquer leur condensation sur le substrat métallique microstructuré. Il en résulte un revêtement catalytique qui est adapté au substrat métallique microstructuré.

Le procédé de dépôt par suspension du catalyseur peut être réalisé par imprégnation du substrat métallique microstructuré, c'est-à-dire par mise en contact du substrat avec une solution comprenant au moins un catalyseur sous forme d'oxyde ou de sel ou d'un de leurs précurseurs. L'opération est réalisée en générale par trempage du substrat métallique microstructuré dans un volume déterminé de solution comprenant le catalyseur sous forme d'oxyde, de sel ou d'un de leurs précurseurs. Le substrat métallique pourvus d'éléments microstructurés est ensuite séché afin d'éliminer l'excès de solution et chauffé à des températures comprises entre 100 °C et 1000 °C, de préférence comprises entre 200°C et 800°C. La phase métallique du catalyseur peut être ensuite activée par réduction avec une solution aqueuse d'hydrures alcalins ou en faisant circuler au contact du substrat un flux d'hydrogène gazeux ou d'hydrocarbures (essence, diesel) également réducteur.

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur du catalyseur peut être réalisé en mettant en contact le substrat métallique avec un gaz comprenant le catalyseur sous la forme de précurseurs à des températures comprises entre 100 et 800°C, de préférence comprises
5 entre 200°C et 700°C.

Selon un mode réalisation, la phase métallique catalytiquement active du catalyseur est constituée par un métal choisi parmi les métaux ou les alliages de métaux de transition. Plus particulièrement, la phase métallique catalytiquement active est choisie parmi le nickel,
10 le cobalt, l'iridium, le fer, le rhodium, le platine et le palladium ou un alliage de ces métaux.

En particulier, lorsque le catalyseur est déposé sur une plaque métallique pourvue d'éléments microstructurés dédiée au vapo-reformage, les métaux ou les alliages de métaux choisis parmi le nickel, le rhodium, le platine et le palladium, qui constituent la phase
15 métallique catalytiquement active du catalyseur, permettent d'améliorer le rendement des réactions de vapo-reformage.

Selon un autre mode de réalisation, le support du catalyseur est constitué d'un ou plusieurs matériaux qui sont inertes ou peu actifs vis-à-vis des réactions à catalyser. En particulier, les matériaux
20 constituant le support du catalyseur sont choisis parmi les oxydes de silicium, d'aluminium, les oxydes de terres rares (comme le lanthanum ou le cérium) de titanium, de zirconium, de magnésium, de calcium, les oxydes mixtes de métaux alcalins et alcalino-terreux, les silicates
25 d'aluminium et/ou de magnésium, les phosphates de calcium et leurs dérivés.

De préférence, le support du catalyseur est choisi parmi l'oxyde d'aluminium, l'oxyde de zirconium, l'oxyde de lanthanum ou l'oxyde de cérium. De manière encore plus préférée, le support du
30 catalyseur est un oxyde d'aluminium.

De manière avantageuse, le catalyseur peut également comprendre un ou plusieurs agents promoteurs afin d'optimiser la phase métallique catalytiquement active. De tels agents promoteurs sont plus particulièrement disposés sur le support du catalyseur afin

d'améliorer les interactions entre la phase métallique catalytiquement active et le support du catalyseur. Ainsi ces agents promoteurs permettent de maintenir les particules métalliques de la phase catalytiquement active dans un état de dispersion élevée sur le support catalytique. De tels agents permettent de minimiser les risques de détachement des particules métalliques du support catalytique. En particulier, lorsque le substrat métallique est constitué d'un alliage, le détachement des particules métalliques du support catalytique peut entraîner la formation de filaments de carbone qui peuvent progressivement obstruer les éléments microstructurés. Dans le cas d'une plaque de vapo-reformage, l'obstruction des éléments microstructurés peut entraîner une augmentation de la pression amont (perte de charge) et/ou l'apparition de points froids en avant de la plaque pouvant catalyser la réaction de méthanation.

De préférence, le ou les agents promoteurs sont choisis parmi le lanthanum, le cérium, le praséodymium, le samarium, le gadolinium, le potassium, le césium, le magnésium, le calcium, le strontium ou un alliage de ces métaux.

Les méthodes de dépôt par voie sol/gel et de dépôt chimique en phase vapeur permettent de réaliser des revêtements catalytiques adhérents sur des substrats constitués d'éléments microstructurés sans que ces supports ne soient préalablement traités.

Dans le cas du procédé de dépôt par suspension du catalyseur, l'adhérence du revêtement catalytique peut être améliorée en formant une couche intermédiaire entre le support du catalyseur et le substrat métallique microstructuré. Ainsi le substrat métallique muni d'éléments microstructurés peut être préalablement chauffé à une température supérieure 900°C, de préférence à une température comprise entre 1100°C et 1400°C, pendant une durée d'une heure afin de former une couche intermédiaire entre le substrat métallique et le support du catalyseur.

Par ailleurs, les procédés de dépôt par voie sol/gel, par suspension et par dépôt chimique en phase vapeur permettent de déposer un catalyseur dont le support présente un facteur de rugosité

ou Facteur d'augmentation de la surface (FAS) satisfaisant. Le facteur de rugosité constitue le rapport entre la surface réelle occupée par le support du catalyseur, qui dépend de la surface spécifique, de la porosité et de l'épaisseur du revêtement catalytique, et la surface géométrique qui peut être théoriquement occupée par le support du catalyseur. En d'autres termes, ce facteur de rugosité permet d'évaluer si pour une quantité donnée de dépôt de catalyseur, peuvent apparaître soit un gradient radial de température entre le substrat métallique et la phase active du catalyseur, soit une limitation diffusionnelle entre les grains de catalyseur. Ainsi un facteur de rugosité élevé correspondant à une couche très poreuse permettant une bonne circulation des gaz réactifs et des produits de réaction permet de minimiser les risques de gradients de température et une limitation de la vitesse de réaction par la diffusion des gaz. Le procédé de dépôt par suspension conduit à un facteur de rugosité élevé.

De préférence, les procédés de dépôt par voie sol/gel, par suspension et par dépôt chimique en phase vapeur conduisent à un revêtement catalytique ayant un facteur de rugosité compris entre 100 et 1000 m^2/m^2 .

Selon un mode de réalisation, le substrat métallique est une plaque métallique munis d'éléments microstructurés. De préférence, la plaque métallique servant de substrat peut être dédiée à une réaction de vapo-reformage ou à une réaction de combustion. En particulier, la plaque peut être réalisée avec un alliage en acier pouvant comprendre en outre un métal ou un alliage de métaux choisi parmi les métaux de transition. De préférence, la plaque métallique utilisée est réalisée à base d'un alliage en acier qui résiste à de hautes températures. Il peut s'agir d'un alliage comprenant des métaux choisis principalement parmi le nickel, le fer, l'aluminium, le chrome, le cuivre ou encore le cobalt pouvant être présent dans des teneurs comprises entre 2 et 60% en poids, par rapport au poids total de la plaque. Un alliage résistant à la température peut être par exemple l'alliage de type Incoloy ou Nicrofer ayant une composition (les pourcentages sont indiqués en poids) à base de chrome, ayant une teneur comprise 19 et 23%, de

nickel, ayant une teneur comprise entre 30 et 34%, de fer à une teneur d'au moins 40%, de molybdène, ayant une teneur comprise entre 2 et 2,5%, de titane, ayant une teneur comprise entre 0 et 0,7% ou encore l'alliage de type Inconel ayant une composition à base de chrome à une teneur de 21,8%, de cobalt à une teneur de 1,5%, de fer à une teneur de 18,5%, de magnésium à une teneur de 0,5%, de molybdène à une teneur de 9%, le reste étant complété avec du nickel. Un autre exemple d'alliage peut être l'alliage de type Fecraloy à base de fer, ayant une teneur d'au moins 50% en poids, de chrome, ayant une teneur de 22% et d'aluminium à une teneur de 5% ou encore l'alliage de type aluchrome à base d'aluminium à une teneur comprise entre 5,5 et 6%, de chrome à une teneur comprise entre 19 et 21% et le reste étant complété par du fer. La plaque métallique comprend des éléments microstructurés, c'est-à-dire des canaux ayant une largeur et une profondeur pouvant être comprises 0,05 et 1 millimètre. De préférence, la profondeur peut être comprise entre 50 microns et 1 millimètre, de préférence entre 0,2 et 0,8 fois la largeur des canaux.

Selon une variante, les plaques constituées à partir d'un alliage en acier et munies d'éléments microstructurés sont empilées dans un réacteur sans être soudées entre elles. Ce type de système est dit « ouvert ».

En particulier, il a été constaté que la méthode de dépôt par suspension du catalyseur permet de conduire à des revêtements catalytiques adhérents, uniformes, stables ayant une porosité particulièrement satisfaisante sur des plaques métalliques microstructurées pour un système ouvert.

De manière alternative, le procédé de dépôt chimique en phase vapeur du catalyseur permet de conduire à des revêtements ayant des performances particulièrement satisfaisantes dans des systèmes de réacteurs-échangeurs de chaleur comprenant un empilement de plaques métalliques microstructurées soudées entre elles, c'est-à-dire au sein de systèmes fermés.

Les systèmes ouverts ou fermés peuvent être un vapo-reformeur, un reformeur autotherme ou un reformeur à oxydation partielle combiné éventuellement à un réacteur de combustion.

5 Selon un mode de réalisation, le réacteur est un réacteur-échangeur microstructuré qui est monté en amont d'une pile à combustible afin d'acheminer un reformat gazeux riche en hydrogène vers l'anode de la pile à combustible. De préférence, le réacteur est donc un vapo-reformeur d'hydrocarbures ou d'alcools tels que le méthane, l'essence, le diesel, le kérosène, l'éthanol, le méthanol ou
10 autres pouvant être combiné à un réacteur de combustion.

En variante, une autre application possible peut être le reformage au dioxyde de carbone d'hydrocarbures ou d'alcools tels que le méthane, l'essence, le diesel, le kérosène, l'éthanol, le méthanol ou autres. Dans ce cas, le mélange eau et/ou le reformage au
15 dioxyde de carbone et hydrocarbure ou alcool à reformer circule et réagit de façon endothermique dans une première zone de l'échangeur, alors que circule dans la deuxième zone de l'échangeur un fluide de réchauffage ou un mélange hydrocarbures/air produisant une réaction exothermique pouvant être une combustion catalytique ou une réaction
20 d'oxydation préférentielle.

Les exemples suivants servent à illustrer la présente invention.

I. Exemple de préparation d'un catalyseur Ni/Al₂O₃ par dépôt par suspension

5 1) Préparation par suspension d'une couche d'alumine sur une plaque microstructurée

i) Dépôt d'une couche d'alumine sur une plaque microstructurée préalablement traitée thermiquement

10 On dispose d'une plaque métallique comprenant des canaux parallèles en alliage de type Aluchrome de composition suivante: de 5,5 à 6% en poids d'aluminium, de 19 à 21% en poids de chrome, le reste étant complété par du fer. La longueur, la largeur ainsi que la profondeur des canaux sont égales à 70 mm, 500 μm et 550 μm .

15 Cette plaque est traitée dans un bain d'acétone puis dans un bain à ultrasons avec un mélange d'eau distillée : H₂O₂:H₃PO₄:CH₃CO₂H de composition 5:1:1:1.

20 On traite alors thermiquement la plaque microstructurée à 1200°C sous azote pendant une heure, avec une vitesse de montée de température de 5°C/minute. Au bout d'une heure, on observe la formation d'une fine couche d'alumine α d'une épaisseur de 15-30 micromètres en surface de la plaque métallique.

25 On réalise ensuite une couche d'alumine conformément au procédé décrit au point ii).

ii) Dépôt d'une couche d'alumine gamma par suspension sur une plaque microstructurée

30 On prépare au préalable une suspension d'alumine gamma (γ -Al₂O₃, taille de particules 3 μm , surface 85 m²g⁻¹) et de boehmite (AlOOH ; taille de particules 25 μm , surface 180 m²g⁻¹) et de liants de type acide acétique et acide acrylique. La taille des particules en suspension, mesurée par granulométrie laser, doit être inférieure à 5 micromètres, de préférence entre 1 et 3 micromètres.

On trempe la plaque métallique préalablement traitée dans cette suspension ou on introduit cette suspension à l'aide d'une seringue. La plaque métallique est ensuite séchée en effectuant un égouttage afin d'éliminer l'excès de suspension. La plaque métallique subit ensuite une étape de chauffage à une température égale à 800°C pendant une durée de 4 heures avec une vitesse de montée de température de 1°C par minute.

On obtient un revêtement en alumine gamma ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$) recouvrant l'ensemble de la plaque métallique microstructurée.

Porosité et facteur de rugosité

On mesure la surface BET (S) et le volume poreux (V) à partir des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote. Le rayon moyen des pores d_h est calculé en supposant une géométrie cylindrique des pores comme $d_h=4V/S$ et le rayon comme $r_h=d_h/2$.

Le facteur de rugosité (FAS) de la couche d'alumine est également calculé et correspond au rapport entre la surface réelle occupée par la couche d'alumine sur la plaque métallique, c'est-à-dire la surface BET (qui dépend de la surface spécifique, de la porosité ainsi que de l'épaisseur de la couche d'alumine) et la surface géométrique (qui correspond à la surface qui peut être théoriquement occupée par la couche d'alumine sur la plaque métallique, calculée à partir du nombre de canaux et leur géométrie : longueur, largeur, profondeur).

La couche d'alumine ainsi obtenue présente une surface spécifique de $149 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ et un volume poreux égal à $0,48 \text{ cm}^3\text{.g}^{-1}$ dont le rayon moyen des pores est égal à 6,4 nanomètres. Le facteur de recouvrement FAS de la couche d'alumine est égal à $800 \text{ m}^2/\text{m}^2$.

Adhérence de la couche d'alumine sur une plaque métallique

On mesure ensuite la perte du poids d'alumine sur la plaque métallique en fonction du temps qui est provoquée par impulsions ultrasoniques dans un bain d'éther de pétrole de puissance 130 Watts dans le cas où la plaque métallique a subi un prétraitement thermique. Après une heure, on observe seulement une perte de poids en alumine d'environ 7% qui est constante ce qui indique une bonne adhérence et stabilité de la couche d'alumine.

5
10

2) Activation de la couche d'alumine par imprégnation de la phase métallique active

La couche d'alumine déposée à la surface des plaques microstructurées est ensuite imprégnée avec une solution de nitrate de nickel, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, comme précurseur de la phase active. Les plaques sont recouvertes de la quantité de cette solution ajustée au préalable pour imprégner l'ensemble de la couche d'alumine. Puis un séchage sous vide est réalisé en dessiccateur pendant 20 minutes avant calcination à 800°C pendant 4 heures avec au préalable une montée de température de 1°C par minute.

15
20

Résultat de catalyse

25 Conversion d'un carburant dans un réacteur de reformage

On mesure ensuite le pourcentage de conversion d'iso-octane au cours de la réaction de vapo-reformage dans un vapo-reformeur comprenant des plaques microstructurées recouvertes par un revêtement catalytique $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ déposé par voie sol/gel.

30

On constate que plus de 80% en poids de l'iso-octane sont convertis au cours de la réaction de vapo-reformage à des températures comprises entre 725°C et 750°C . On constate également

qu'environ 60% en poids d'iso-octane sont convertis au cours de la réaction de vapo-reformage à 700°C.

5 II. Exemple de préparation d'un catalyseur Ni/Al₂O₃ par voie/gel par suspension sur une plaque microstructurée

10 Le dépôt d'un catalyseur Ni/Al₂O₃-La₂O₃ par voie sol/gel sur une plaque métallique microstructurée se fait en deux étapes principales :

i) Dépôt d'une couche d'alumine par voie sol/gel sur une plaque microstructurée

15 On dispose d'une plaque métallique comprenant des canaux parallèles en alliage de composition (en pourcentage en poids) 31% de nickel, 32 % de fer, 33% en chrome, traitée au préalable selon la procédure décrite dans l'exemple I. La largeur ainsi que la profondeur des canaux sont égales à 0,5 millimètres.

20 1-1 : Préparation sol-gel d'une couche d'alumine sur plaque microstructurée

25 Tout d'abord, un précurseur d'aluminium (aluminium tri-sec-butoxide) est hydrolysé en large excès d'eau (H₂O : Al(O-^{sec}C₄H₉)₃ = 100 :1) sous agitation. La peptisation est initiée par ajout d'acide nitrique HNO₃ (AlO-^{sec}C₄H₉)₃ :HNO₃ = 100 :4). La température est élevée à 95°C ce qui conduit à un sol de boehmite AlO(OH) ayant une teneur allant de 4 à 4,2% en poids évaporée jusqu'à une concentration comprise allant de 7 à 7,4% en poids.

30

1-2 Dépôt du sol sur la plaque microstructurée

Le dépôt de la couche d'alumine sur plaque microstructurée se fait par la technique dite de spin coating en langue anglaise avec

évaporation contrôlée des solvants. 3 ml de sol-gel est déposé par plaque, puis réparti par rotation à 700 tours par minute pendant 30 secondes. Trois dépôts successifs sont réalisés avec un séchage intermédiaire à 115°C.

5

2. Ajout d'un métal actif sur le support d'alumine par imprégnation

La couche d'alumine déposée à la surface des plaques microstructurées est ensuite imprégnée avec une solution de nitrate de nickel, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, comme précurseur de la phase active et de nitrate de lanthanum, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, comme agent stabilisateur. Les plaques sont recouvertes pendant moins d'une heure de la quantité de cette solution ajustée au préalable pour imprégner l'ensemble de la couche d'alumine, c'est-à-dire correspondant à son volume poreux. Puis un séchage sous vide est réalisé en dessiccateur pendant 20 minutes avant calcination à 800°C pendant 4 heures avec au préalable une montée de température de 1°C par minute.

20

Résultats de caractérisation physico-chimique

a) Porosité et facteur de rugosité

La couche d'alumine ainsi obtenue présente un volume poreux égal à $0,42 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ dont le rayon moyen des pores est égal à 3,7 nanomètres. De plus, le facteur de recouvrement SEF de la couche d'alumine est égal à $240 \text{ m}^2/\text{m}^2$.

30

b) Adhérence de la couche de catalyseur sur une couche métallique

On mesure ensuite la perte de poids de catalyseur sur la plaque métallique en fonction du temps qui est provoquée par impulsions ultrasoniques dans un bain d'éther de pétrole de puissance 130 Watts.

Au bout d'une heure, on observe seulement une perte de 10% en poids du revêtement d'alumine ce qui montre que l'adhérence entre la couche d'alumine et la plaque métallique est améliorée et le résultat indique une stabilité (adhérence) satisfaisante de la couche de catalyseur sur la plaque métallique.

5 L'activation des précurseurs de nickel (nitrates) en nickel métallique est réalisée après assemblage des plaques sous courant gazeux d'hydrogène dilué dans l'argon (40 vol. %) à 800°C pendant 4 heures.

10 On obtient un catalyseur stable dont le support est constitué par une couche d'alumine stabilisée par du lanthane et la phase métallique active est constituée par les particules de nickel dispersées sur le support (taille moyenne entre 11 et 15 nanomètres).

15 Résultats catalytiques

Conversion d'un carburant dans un réacteur de reformage

20 Les plaques décrites ci-dessus sont ensuite assemblées pour former un micro-réacteur ouvert destiné au reformage de l'isooctane comme molécule modèle de l'essence. Des résultats proches des résultats décrits dans l'exemple précédent concernant un dépôt par méthode sol-gel sont obtenus.

25 III. Exemple de préparation d'un catalyseur Ni/Al₂O₃ par dépôt chimique en phase vapeur

Préparation d'une couche d'alumine par dépôt chimique en phase vapeur sur plaque microstructurée

30 On dispose d'une plaque métallique comprenant des canaux parallèles en alliage d'acier de type à base de nickel de type Aluchrome comprenant (en pourcentage en poids), de l'aluminium à une teneur allant de 5 à 5,6%, du chrome à une teneur allant de 19 à

21 %, le reste étant complété par du fer. La plaque métallique est traitée au préalable selon une procédure identique à celle décrite dans les exemples I et II.

5 La largeur ainsi que la profondeur des canaux sont égales à 0,5 millimètres.

On fait circuler un mélange gazeux contenant du triisopropoxyde d'aluminium ou ATI ($\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$) à la surface de la plaque métallique pendant une durée de 6 heures, à une température comprise entre 350 et 425°C, selon l'épaisseur de dépôt désirée. On obtient alors un film de boehmite qui est ultérieurement transformé en alumine gamma par un traitement à 800°C sous mélange gazeux oxydant. On obtient ainsi une couche d'alumine recouvrant l'ensemble de la plaque métallique microstructurée.

15 Résultats

Porosité et facteur de rugosité

20 La couche d'alumine ainsi obtenue présente un volume poreux égal à $0,48 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ dont le rayon moyen des pores est égal 4,6 nanomètres. De plus, le facteur de recouvrement FAS de la couche d'alumine est égal à $120 \text{ m}^2/\text{m}^2$.

25 2) Activation de la couche d'alumine par imprégnation de la phase métallique active

La même procédure que celle décrite dans l'exemple II permet de déposer une phase de métal actif sur la couche d'alumine.

Résultats

Conversion d'un carburant dans un réacteur de reformage

5 On mesure ensuite le pourcentage de conversion d'iso-octane
au cours de la réaction de vapo-reformage dans un vapo-reformeur
comprenant des plaques microstructurées recouvertes par un
revêtement catalytique Ni/Al₂O₃ déposé par dépôt chimique en phase
vapeur (alumine) puis par imprégnation (phase métallique).

10

Des résultats proches des résultats décrits dans les exemples I
et II précédents sont obtenus.

15

20

REVENDEICATIONS

1. Procédés de dépôt d'un catalyseur comprenant au moins une phase métallique catalytiquement active disposé sur un support solide caractérisé par le fait que le catalyseur est déposé par voie sol/gel, par
5 suspension ou par dépôt chimique en phase vapeur sur au moins une partie de la surface d'un ou plusieurs substrats métalliques munis d'éléments microstructurés.

2. Procédés selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la phase métallique catalytiquement active est constituée par un métal
10 choisi parmi les métaux ou les alliages de métaux de transition.

3. Procédés selon la revendication 2 ou 3, caractérisé par le fait que la phase métallique catalytiquement active est choisie parmi un ou plusieurs métaux choisis parmi le nickel, le cobalt, l'iridium, le fer, le rhodium, le platine et le palladium ou un alliage de ces métaux.

15 4. Procédés selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le support est constitué d'un ou plusieurs oxydes de métaux choisis parmi les oxydes de silicium, d'aluminium, de terres rares tels que lanthanum ou le cérium, de titanium, de zirconium, de magnésium, de calcium, les oxydes mixtes de métaux alcalins et alcalino-terreux, les
20 silicates d'aluminium et/ou de magnésium, les phosphates de calcium et leurs dérivés.

5. Procédés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le substrat métallique munis d'éléments microstructurés est chauffé à une température supérieure à
25 900°C pendant une durée minium d'une heure afin de former une couche intermédiaire entre le substrat métallique et le support du catalyseur.

6. Procédés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le support du catalyseur présente un facteur de rugosité compris entre 100 et 1000 m²/m².

30 7. Procédés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le catalyseur comprend en outre un ou plusieurs agents promoteurs choisis parmi le lanthane, le cérium,

le praséodyme, le samarium, le gadolinium, le potassium, le césium, le magnésium, le calcium, le strontium ou un alliage de ces métaux.

5 8. Procédés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le substrat est une plaque métallique munis d'éléments microstructurés.

9. Procédés selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que le substrat est constitué d'un empilement de plaques munis d'éléments microstructurés formant un réacteur.

10 10. Procédés selon la revendication 9, caractérisé par le fait que le réacteur est un réacteur-échangeur microstructuré monté en amont d'une pile à combustible.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 714471
FR 0857372

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 2006/036193 A (VELOCYS INC [US]; DALY FRANCIS [US]) 6 avril 2006 (2006-04-06) * page 9, ligne 20 - page 10, ligne 9 * * page 12, ligne 8-25,33-37 * * page 14, ligne 14,15 * * page 16, ligne 24-29 * * page 18, ligne 6 - page 19, ligne 25 * -----	1-10	C23C16/06 B05D1/18 B05D1/26 B01J23/00 B01J37/02 F28F3/00 H01M8/06
X	WO 2005/004256 A (ULTRACELL CORP [US]; KAYE IAN W [US]; SOMOGYVARI ARPAD [US]; KHAN QAIL) 13 janvier 2005 (2005-01-13) * page 15, ligne 13-29 * * page 17, ligne 20-31 * * page 18, ligne 30-33 * * page 34, ligne 11-16,22-24 * * page 34, ligne 33 - page 35, ligne 4 * * page 36, ligne 21-31 * * page 37, ligne 6-15 * * page 38, ligne 16-30 * -----	1-10	
X	WO 2006/014403 A (GEORGIA TECH RES INST [US]; MOORE CHRISTOPHER W [US]; LI JUN [US]; KOH) 9 février 2006 (2006-02-09) * page 11, ligne 5-16 * * page 13, ligne 5-11 * * page 14, ligne 19-27 * * page 16, ligne 22-25 * * page 19, ligne 11-22 * * page 22, ligne 11-15 * * page 24, ligne 7-13 * * page 25, ligne 22-30 * * page 27, ligne 4-7,19-22 * -----	1-10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) B01J H01M C23C
----- -/--			
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
6 août 2009		Joffreau, P	
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 autre document de la même catégorie		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date 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 714471
FR 0857372

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 2006/020709 A (VELOCYS INC [US]; MAZANEC TERRY [US]; TONKOVICH ANNA LEE [US]; SIMMONS) 23 février 2006 (2006-02-23) * page 36, ligne 13 - page 37, ligne 10 * * page 37, ligne 29 - page 38, ligne 9 * * page 39, ligne 20 - page 43, ligne 24 * -----	1-10		
X	WO 2005/003025 A (VELOCYS INC [US]; WATSON JUNCO M [US]; DALY FRANCIS P [US]; WANG YONG) 13 janvier 2005 (2005-01-13) * page 8, ligne 21 - page 9, ligne 26 * * page 10, ligne 30,31 * * page 14, ligne 24-35 * * page 15, ligne 15-25 * * page 16, ligne 4-17 * * page 36, ligne 21-31 * * page 37, ligne 6-15 * * page 38, ligne 16-30 * -----	1-10		
X	US 2006/153751 A1 (TONKOVICH ANNA L [US] ET AL) 13 juillet 2006 (2006-07-13) * page 4, alinéa 42-46 * * page 5, alinéas 52,59,61 * * page 6, alinéa 66 * * page 7, alinéa 81 * * figures 1-3 * -----	1-10		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
X	US 2004/018129 A1 (KAWAMURA YOSHIHIRO [JP] ET AL KAWAMURA YOSHIHIRO [JP] ET AL) 29 janvier 2004 (2004-01-29) * page 2, alinéas 37,38 * * page 3, alinéa 45 * * page 5, alinéa 63-65 * * page 7, alinéa 93-96 * -----	1-4,8,10		
-/--				
Date d'achèvement de la recherche		Examineur		
6 août 2009		Joffreau, P		
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>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</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>				

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 714471
FR 0857372

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 2004/031592 A1 (MATHIAS JAMES ALLEN [US] ET AL MATHIAS JAMES ALLEN [US] ET AL) 19 février 2004 (2004-02-19) * page 8, alinéas 186,187; figure 3a * -----	1-4,7-9	
X	US 2006/051260 A1 (YAGI HIROSHI [JP] ET AL) 9 mars 2006 (2006-03-09) * page 1, alinéa 12-14 * * page 2, alinéas 15,17 * * page 5, alinéa 83 * * page 5, alinéa 85 - page 6, alinéa 89 * * page 6, alinéa 94-97 * * page 7, alinéas 105,106,109 * -----	1-4,8-10	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
6 août 2009		Joffreau, P	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>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</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>			

1
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0857372 FA 714471**

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 **06-08-2009**

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 2006036193 A	06-04-2006	CA 2560879 A1	06-04-2006
		EP 1755777 A1	28-02-2007
		JP 2007530260 T	01-11-2007

WO 2005004256 A	13-01-2005	EP 1644111 A2	12-04-2006
		JP 2007524562 T	30-08-2007
		US 2009071072 A1	19-03-2009
		US 2005011125 A1	20-01-2005
		US 2005005521 A1	13-01-2005
		US 2005022448 A1	03-02-2005

WO 2006014403 A	09-02-2006	EP 1771902 A2	11-04-2007
		JP 2008505457 T	21-02-2008
		KR 20070029218 A	13-03-2007
		US 2008241604 A1	02-10-2008

WO 2006020709 A	23-02-2006	CA 2575165 A1	23-02-2006
		EP 1786797 A1	23-05-2007
		JP 2008509916 T	03-04-2008

WO 2005003025 A	13-01-2005	BR PI0411398 A	18-07-2006
		CA 2536462 A1	13-01-2005
		EP 1651562 A2	03-05-2006

US 2006153751 A1	13-07-2006	AUCUN	

US 2004018129 A1	29-01-2004	JP 4048864 B2	20-02-2008
		JP 2004057919 A	26-02-2004

US 2004031592 A1	19-02-2004	AU 2003263970 A1	03-03-2004
		CN 1674981 A	28-09-2005
		EP 1539341 A2	15-06-2005
		WO 2004016347 A2	26-02-2004
		US 2006147370 A1	06-07-2006

US 2006051260 A1	09-03-2006	DE 112004000052 T5	11-08-2005
		WO 2004069738 A1	19-08-2004
		KR 20050100593 A	19-10-2005
