

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-533314  
(P2004-533314A)

(43) 公表日 平成16年11月4日(2004.11.4)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

**B01J 35/04**  
**B01D 53/86**  
**B01J 19/24**  
**B01J 32/00**  
**// C07B 61/00**

F 1

B01J 35/04 301A  
B01J 19/24 A  
B01J 32/00 ZAB  
B01D 53/36 C  
C07B 61/00 300

テーマコード(参考)

4D048  
4G069  
4G075  
4H006  
4H039

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 46 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2002-579116(P2002-579116)

(86) (22) 出願日 平成14年4月5日(2002.4.5)

(85) 翻訳文提出日 平成15年10月2日(2003.10.2)

(86) 國際出願番号 PCT/FR2002/001191

(87) 國際公開番号 WO2002/081083

(87) 國際公開日 平成14年10月17日(2002.10.17)

(31) 優先権主張番号 01/04760

(32) 優先日 平成13年4月5日(2001.4.5)

(33) 優先権主張國 フランス(FR)

(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), JP, US

(71) 出願人 591007826

アンスティテュ フランセ テュ ペトロ

ール INSTITUT FRANCAIS D

U PETROL

フランス国 92852 リュエイユ マ

ルメゾン セテックス アヴニュ ド ボ

ワーブレオ 1エ4

(71) 出願人 500312540

デュリアン、フランシス、アーヴィング、エル

DULLIEN, Francis, A., L.

カナダ国 エヌオジエー 1ジーオ オン

タリオ州 ドランボ アール、アール。

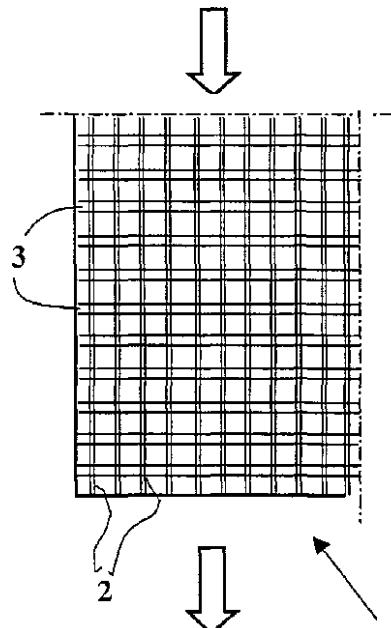
1番

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】交差するチャンネルネットワークを有する触媒担体、この担体を含む触媒反応器及びこの担体の製造方法

## (57) 【要約】

本発明はチャンネル(2)の第1のネットワークを有するモノリス状物体(1)を含む触媒担体に関する。本発明によれば、この担体は配置において少くとも1つのチャンネル(3)の追加ネットワークを含み、それにより各ネットワークのチャンネル(2, 3)が互いに交差する。



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

チャンネル(2)の第1ネットワークを有するモノリス状物体(1)を含む触媒担体であって、一配置においてチャンネル(3)の少くとも一つの追加のネットワークを含み、それによってネットワークのチャンネル(2, 3)が互いに交差することを特徴とする前記媒体担体。

**【請求項 2】**

第1のネットワークのチャンネル(2)の断面が追加のネットワークのチャンネル(3)の断面と異なることを特徴とする、請求項1記載の触媒担体。

**【請求項 3】**

第1のネットワークのチャンネル(2)の密度が追加ネットワークのチャンネル(3)の密度と異なることを特徴とする、請求項1又は2に記載の触媒担体。

**【請求項 4】**

少くとも2つの交差するチャンネルネットワークの方向軸が10~170°。範囲の角度をなすことを特徴とする、請求項1ないし3のいずれか1項に記載の触媒担体。

**【請求項 5】**

少くとも2つの交差するネットワークにそれぞれ属するチャンネルの開口断面積比が1~10000の範囲にあることを特徴とする、請求項1ないし4のいずれか1項に記載の触媒担体。

**【請求項 6】**

第1のネットワークに属する小さな断面のチャンネルの数の、少くとも1つの第2の交差するネットワークに属するより大きな断面のチャンネルの数の比が0.001~1000の範囲にあることを特徴とする、請求項1ないし5のいずれか1項に記載の触媒担体。

**【請求項 7】**

少くとも1つのネットワークのチャンネル(2, 3)が連続で直線的な構成を有することを特徴とする、請求項1ないし6のいずれか1項に記載の触媒担体。

**【請求項 8】**

セラミック材料からなるモノリス構造を含むことを特徴とする、請求項1ないし7のいずれか1項に記載の触媒担体。

**【請求項 9】**

金属材料からなるモノリス構造を含むことを特徴とする、請求項1ないし7のいずれか1項に記載の触媒担体。

**【請求項 10】**

複合材料からなるモノリス構造を含むことを特徴とする、請求項1ないし7のいずれか1項に記載の触媒担体。

**【請求項 11】**

合成材料からなるモノリス構造を含むことを特徴とする、請求項1ないし7のいずれか1項に記載の触媒担体。

**【請求項 12】**

蜂の巣タイプの構造を有するモノリス構造を含むことを特徴とする、請求項8ないし11のいずれか1項に記載の触媒担体。

**【請求項 13】**

フォームの形のモノリス構造を含むことを特徴とする、請求項8ないし11のいずれか1項に記載の触媒担体。

**【請求項 14】**

繊維の形のモノリス構造を含むことを特徴とする、請求項8ないし11のいずれか1項に記載の触媒担体。

**【請求項 15】**

ガス/ガス触媒反応用に請求項1ないし14のいずれか1項に記載の触媒担体を含むことを特徴とする、少くとも1つの触媒を担うモノリス担体を含む触媒反応器。

10

20

30

40

50

**【請求項 16】**

液／液触媒反応用に請求項1ないし14のいずれか1項に記載の触媒担体を含むことを特徴とする、少くとも1つの触媒を担うモノリス担体を含む触媒反応器。

**【請求項 17】**

液／ガス触媒反応用に請求項1ないし14のいずれか1項に記載の触媒担体を含むことを特徴とする、少くとも1つの触媒を担うモノリス担体を含む触媒反応器。

**【請求項 18】**

内燃機関の燃焼から生じる流体用の触媒反応に使用されることを特徴とする、請求項15に記載の触媒反応器。

**【請求項 19】**

以下を特徴とする、モノリス状物体を含む触媒担体の製造方法：

- モノリス状物体がチャンネルの第1ネットワークと一緒につくられる。
- モノリス状物体の構成材料が少くとも1つの触媒で含浸される。
- 少くとも1つの追加ネットワークのチャンネルが、それぞれのネットワークのチャンネルが互いに交差する配置で同じ状物体に形成される。

**【請求項 20】**

第1のネットワーク及び少くとも1つの追加チャンネルネットワークが同時に形成されることを特徴とする、請求項19に記載の方法。

**【請求項 21】**

モノリス状物体の構成材料が前記状物体の製造に先立って触媒で含浸されることを特徴とする、請求項19に記載の方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、交差するチャンネルネットワークを有するモノリス型の触媒担体に関し、さらにこのような担体を含む触媒及びその触媒担体の製造方法に関する。さらに詳しくは、接触反応に使用され、その構造特性によってこの担体中を流れるガス状及び／又は液状反応物の転化の触媒活性に有利な流体力学的に特殊な流動方式を提供する担体に関する。

**【背景技術】****【0002】**

火力発電所又は内燃機関（主として自動車の）によって排出されるような排ガスの接触式スクラビングにおいてよく知られているように、使用する触媒は一般にセラミック又は金属材料でつくられたモノリス状の担体上に堆積される。

**【0003】**

これらの担体は一般に一次元、一方向チャンネルの單一ネットワークを有するモノリス状物体を得るために、セラミックの押出し又は波型金属ストリップの巻き取り又はシート金属の重ね合わせによってつくられる。

**【0004】**

処理される流体はしたがってこの担体中に存在するチャンネルを通って流れ、この流体の成分がこれらのチャンネル中に存在する触媒相と接触して反応する。

**【0005】**

このような担体は多くの利点を有するけれども、依然として改良の余地がある。

**【0006】**

実際、このような担体上に調製された触媒の反応成績は、反応物の触媒相との接触時間が処理工程の最後に「きれいな」流体を得るには充分でないため、必ずしも満足のいくものではない。

**【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0007】**

本発明は、流体の流体力学に対するこれらの特別な効果のため、反応物の転化に付加的な

10

20

30

40

50

活性が加えられる触媒反応を与えることができる触媒担体を提供することによって上述の欠点を克服することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

したがって、本発明によれば、第1のチャンネルネットワークを有するモノリス状物体を含む触媒担体が、ネットワークのチャンネルが互いに交差する配置にある少くとも別のチャンネルネットワークを含むことを特徴とする。

【0009】

別の特徴によれば、第1のネットワークチャンネルの断面は別のネットワークチャンネルの断面とは異なっている。

【0010】

第1のネットワークのチャンネル密度が別のネットワークのチャンネル密度と異なるのが有利である。

【0011】

好ましくは、交差するチャンネルの少くとも2つのネットワークの方向軸は10～170°範囲の角度をなす。

【0012】

それぞれ少くとも2つの交差するネットワークに属するチャンネルの開口断面積の比が1～10000の範囲内にあることが有利である。

【0013】

さらに、第1のネットワークに属する小断面チャンネル数の、少くとも一つの第2の交差するネットワークに属する大きい断面のチャンネル数に対する比は0.001～1000の範囲内にある。

【0014】

別の特徴によれば、少くとも1つのネットワークのチャンネルは連続的で直線的構造を有する。

【0015】

その他に、触媒担体はセラミック材料からなるモノリス構造を含む。

【0016】

ある変形では、この触媒担体は金属材料からなるモノリス構造を含む。

【0017】

別の変形では、触媒担体は複合物及び／又は合成物質からなるモノリス構造を含む。

【0018】

このモノリス構造は蜂の巣、フォーム（発泡物）又は纖維タイプの構造を有している。

【0019】

第1の実施態様では、このような触媒担体は排ガス洗浄を目的とした触媒に使用されるか又は2つの流体間の触媒反応を目的とした触媒に使用される。

【0020】

本発明によれば、モノリス状物体を含む触媒担体の製造方法は以下を特徴とする：

- モノリス状物体は第1のネットワークチャンネルでつくられる。
- モノリス状物体の構成材料は、少くとも1つの触媒を含浸させられる。
- 少くとも1つの別のチャンネルネットワークが、各ネットワークのチャンネルが互いに交差するような配置で同じ状物体に形成される。

【0021】

ある変形では、第1のネットワークと少くとも一つの別のチャンネルネットワークが同時に形成される。

【0022】

別の変形では、モノリス状物体の構成材料が前記物体を形成するに先立って触媒で含浸される。

【0023】

10

20

30

40

50

本発明の他の特徴及び利点は、添付の図面を参照して、非限定的な実施例によって与えられた説明を読むことにより明らかとなるであろう。

【0024】

図1及び2を参照すると、従来法の触媒担体は、ここでは例として平行六面体の形を有し、かつ、均等、均質に分布した1方向チャンネル2のネットワークを含むモノリス状物体1を含む。

【0025】

これらのチャンネルはみな同じ開放断面積S1を有し、このモノリス状物体の一方の面からスタートして反対面に達する実質上直線的にモノリス状物体1を突き通っている。

【0026】

このモノリスはセラミック、金属、複合又は合成の材料などの各種材料から、蜂の巣、フォーム、織布又は連結纖維(フェルト)構造の形につくることができる。

【0027】

最も普通に用いられ、また製造費が最も安価なモノリスは、主要成分がおそらくジルコニア(きん青石、ムライト、ムライト・ジルコニア・・・)でドープされたアルミナ、アルミノシリケートであってもよいセラミックでつくられたものである。炭化シリコン及び窒化シリコンは、使用するのがより困難であり、かつより高価な材料である。

【0028】

セラミックのモノリスは蜂の巣構造とすることができる、すなわちこのものは一方向直線的なチャンネルの均質なネットワークを含む。押し出し技術によってつくられて一般に自動車排ガス浄化のための触媒担体として使用されるこれらのモノリスは、幾分大きな断面(チャンネルが正方形タイプの場合、内径0.5~1.5mmオーダーの)1平方センチメートル当り概略10~100本のチャンネル(100~600cpsi)によって交差することができる。

【0029】

火力発電プラント排出物浄化などの使用には、一般に異なる材料、より大きなチャンネル断面(1cm<sup>2</sup>のオーダー)、及び低いチャンネル密度で同じ構造のモノリスが用いられる。

【0030】

このタイプのセラミック材料、又は窒化シリコン又は炭化物でつくられるフォームも、合成又は複合材料からつくられるフォームと同様使用できる。

【0031】

同様に、連結した纖維(フェルトタイプ)又は織布の形の纖維構造のこれら材料も、成型後モノリス担体を得るのに選択できる。

【0032】

この場合、第1のチャンネルネットワークはフォームのポア(pore)又は纖維構造のセル(cell)からなり、チャンネルはもはや一方向的でも連続的でもなく、そのサイズは一般により小さい。

【0033】

金属担体も選ぶことができ、チャンネルネットワークを備えた工業的モノリスが、特に自動車排ガス洗浄用触媒担体としての用途に使用される。

【0034】

通常使用される材料は“Fecralloy”タイプの特殊鋼か又はアルミニ酸塩化又はアルミナ化したスチールである。これらのスチールはその組成物中にも又は材料の表面にもアルミニウムを含み、このものは特別な処理後、苛酷な使用条件下(温度、酸化性及び腐蝕性環境)で速すぎる機械的、構造的又は物理化学的劣化から担体を保護するアルミナ薄層を表面に示す。

【0035】

金属シート(数十ミクロン厚さのシート)又は纖維の形で使用されるこれらの材料は、そのデザイン段階から、チャンネルのネットワークを有するモノリスの製造に導くことがで

10

20

40

50

きる。最初に波型にされたシートを巻いて蜂の巣構造のモノリスを形成させることができる。これら波型シートは、切断後、単一ネットワークのチャンネルが互いに通じるモノリスを形成するように積み重ねることもできる。数センチメートル長さ及び数十ミリメートラ幅の纖維もこれら材料からつくることができる。モノリスはこれら纖維の圧縮と熔接によってつくることができる。

#### 【0036】

一般に、ウォッシュ・コート(wash-coat)と呼ばれる比表面積の大きな(約50~200m<sup>2</sup>/g)コート(coat:被覆物)を非常に小さな比表面積(幾何学的図形の表面積に極めて近い)の担体上に堆積させることができ。この堆積は、担体がこのコートで均一に覆われるよう1回又は2回以上行われる。1つの方法は担体を使用しようとする製品の懸濁液中に浸漬すること、次いでチャンネルを閉塞させている過剰の材料を吹飛ばして除くこと、及びこのコートを1回以上の乾燥・か焼操作によって担体材料の上に固定されることにある。

#### 【0037】

触媒の活性元素は一般に遷移金属(Cu、Co、Ni、Fe、Mo、Mn、...)又は高価な貴金属(Pt、Pd、Rh、Ru、Ir、Au、Ag、...)である。これらのものは一般に溶解可能な塩(硝酸塩、塩化物、酢酸塩、...)の溶液の形で導入される。この操作は、コーティング段階後、被覆されたモノリスの上及び中に溶液をスプレーすることによるドライ含浸又はエクセス含浸又はイオン交換などの、当業者に既知の方法によって行うことができる。これらの活性元素はまた、コーティング段階に先立ってwash-coatを形成する材料上に堆積させることもできる。

#### 【0038】

従来技術のこの担体によって、出願人は以下の段階にしたがって一連のテストを行った。

- ・ 10×10×10cmのセラミックのモノリス状物体は、密度が66チャンネル/cm<sup>2</sup>(又は400cpsi)で各チャンネルの開口断面積S1が約1mm<sup>2</sup>であるチャンネル2のネットワークを含む;
- ・ この担体は、チャンネル2を含んで基体の1L当たり100gの比率のアルミニナwash-coatで完全にコーティングされる;
- ・ 次いでモノリスとコートからなる部分に対して白金含量が0.5重量%となるように白金塩溶液をベースとする触媒を含浸させる。
- ・ システムが完全にシールされていることをチェックしながら、この触媒担体を触媒反応器中に供給する。
- ・ 制御器によって反応器の温度上昇を5/分の速度にプログラム化する。
- ・ 図の矢印で示すように、2g/Nm<sup>3</sup>のキシレンを含む空気を伴うガスが20m<sup>3</sup>/時の流量で反応器内を循環する。

#### 【0039】

水素炎イオン化検出器を備えた分析器が反応器出口に置かれ、触媒反応後の炭化水素濃度の変遷が連続的にモニターでき(メタン当量で合計炭素の分析)、このようにしてキシレン転化率が決定できる。

#### 【0040】

これらテストの結果は次のとおりである:

反応器中で温度が上昇すると、キシレンの50%が酸化される温度(light-off温度、TLO)が反応器出口で240であること、及びmaxキシレン転化率が285の温度で94%であることが観測できる。

#### 【0041】

図3は本発明にしたがう触媒担体を示す。

#### 【0042】

この担体は、図1及び2と関連して説明したのと同じ特性を有する、チャンネル2のネットワーク(以後の説明では、第1のチャンネルネットワークと呼ぶ)を有するモノリス状物体1を含む。

10

20

30

40

50

**【 0 0 4 3 】**

本発明によれば、物体 1 は第 1 のネットワークのチャンネルと交差する少くとも 1 つの追加のチャンネル 3 のネットワーク、好ましくは少くとも 2 つづつのネットワークを含んでいる。

**【 0 0 4 4 】**

チャンネル 3 は、開口断面積 S 2 及び第 1 のネットワークチャンネルのそれとは異なる密度を有するのが好都合である。

**【 0 0 4 5 】**

あるネットワークに属する小さい断面のチャンネル数の、少くとも交差するネットワークに属する大きな断面のチャンネル数に対する比は 0 . 0 0 1 ~ 1 0 0 0 の範囲にあることが好ましい。 10

**【 0 0 4 6 】**

チャンネル 2 の第 1 ネットワークとは違って、少くとも 1 つの追加のネットワークのチャンネル 3 は、均一な分布でなく直線的な方向でなくてもよい。

**【 0 0 4 7 】**

高能率の触媒担体を得るため、大きな断面のチャンネルの開放断面積の、小さな断面のチャンネルの開口断面積に対する比は 1 および 1 0 0 0 0 、好ましくは 1 および 5 0 0 0 、最も好ましくは 1 および 1 0 0 0 の間の範囲にあり、さらに第 1 のネットワークに属するチャンネル 2 の数の、第 1 のネットワークと交差する追加のネットワークに属するチャンネル 3 の数に対する比は 1 および 1 0 0 0 、好ましくは 1 および 5 0 0 、最も好ましくは 1 および 1 0 0 の間の範囲である。 20

**【 0 0 4 8 】**

これらのチャンネルネットワークの夫々には異なる空間的方位があり、互いに少くとも 2 つづつ交差するこれらネットワークのそれぞれの方向軸は、各ネットワーク間に形成される角度が 1 0 および 1 7 0 ° 、好ましくは 3 0 および 1 5 0 ° 、最も好ましくは 6 0 および 1 2 0 ° の間の範囲になるように方向づけられる。

**【 0 0 4 9 】**

それ故、従来法の上述の製品（蜂の巣又はフォーム又は纖維構造を有するセラミック又は金属モノリス状担体）から追加のチャンネルネットワークを創製することは極めてやさしい。 30

**【 0 0 5 0 】**

一般に、この追加ネットワークはより低いチャンネル密度と大きな開口断面を有する。

**【 0 0 5 1 】**

しかしながら、最初のモノリスは大きなチャンネルの第 1 のネットワークを有するけれども、追加のネットワークはより小さな開口断面のチャンネルであってもよい。

**【 0 0 5 2 】**

好ましくは、小さな断面のチャンネル数は大きな断面のチャンネル数を超える。

**【 0 0 5 3 】**

好ましくは、交差するチャンネルの第 1 のネットワークに属するチャンネルは、同じ開口断面積でモノリス担体の一定面上に均等かつ均質に分布され、そしてモノリス中を好ましくは直線的に貫通している。 40

**【 0 0 5 4 】**

他方、担体をつくる際に創製された追加ネットワークに対しては、それに属するチャンネルの開口の幾何学的分布、担体の一定断面上のそれらの分布の等質性及びそれらの直線的プロフィルは不完全であってもよい。

**【 0 0 5 5 】**

この追加ネットワークは、通常のドリリング法（機械的、電気機械的、レーザー）によって触媒相を堆積させる前又は堆積後のどちらででも容易につくることができるが、モノリスを形成させる際、本発明の仕様に適合する 2 つ以上のチャンネルネットワークを創製するのに他の方法を進めることもできる。 50

## 【0056】

纖維からなる触媒担体を得る別の様式によれば、纖維は触媒相でコーティングでき、次いでそのチャンネルネットワークとともにモノリス状物体が形成される。

## 【0057】

このタイプの新らしい触媒担体によって、出願人は、上述した従来法の担体について一連の比較テストを実施した。

## 【0058】

第1の比較テストにしたがい、図1と2に関連して説明したモノリスのような従来法のモノリスは、チャンネル2の第1のネットワークに実質的に垂直に配置され、モノリスの全断面にわたって均一に分布した、 $0.85\text{ チャンネル}/\text{cm}^2$  ( $6\text{ cps}$ ) の密度と約 $12\text{ mm}^2$  の開口断面積  $S_2$  を有する85本の $4\text{ mm}$  直径のチャンネルからなるチャンネル3の追加ネットワークを創製することによって変更される。10

## 【0059】

wash-coatの量及びこの担体上に堆積するプラチナの量は前の触媒に使用したものと同じである。

## 【0060】

従来法の担体について行ったテストにおけると同様、触媒担体はそのモノリスを通る、すなわち、チャンネル2の第1のネットワークを通るガス流と同じ方向で反応器中に供給される。同じ操作条件が実験に適用される。

## 【0061】

これらの条件の下で、触媒効率に顕著な向上がみられた。20

- ・ 2分の1転化温度の低下 : TLOが240 の代りに220 。
- ・ キシレンの94%転化率の温度が285 の代りに265 。
- ・ キシレンの完全転化の温度が335 。

## 【0062】

従来法の担体について行ったテストの結果と異なって、キシレンの完全酸化が得られたことは特筆に値する。

## 【0063】

別の比較テストにしたがって、図4に示すように、密度は低いが各チャンネルの開口断面がほぼ12倍大きいチャンネル3の追加ネットワークを通ってガスが循環するように上述の触媒担体を再度反応器に供給した。30

## 【0064】

操作条件は上述のそれと同じであり、すなわち流量は $20\text{ m}^3/\text{h}$ であった。

## 【0065】

触媒の効率は以下の項で高くすら観測されている :

- 210 の2分の1転化温度 (TLD) (240 の代りに) 、
- 225 の温度 (285 の代りに) に対して94%転化率、
- 260 の温度に対してキシレンの完全転化。

## 【0066】

図2の触媒と図3の触媒間の効率の相違は、図3の場合、ガスと残留キシレンとの追加的混合が起る、 $12\text{ mm}^2$  断面のチャンネル3により規則正しい間隔で遮られる $1\text{ mm}^2$  断面チャンネル2の第1ネットワーク中をガスが循環する、これが転化率を高める利点がある、と云う事実によって説明できる。40

## 【0067】

同様に、図2の触媒と図4の触媒間の効率差は、チャンネル2と3の間の流体力学的な流动の变化によって分析できる。例えば、ガスの循環が図4のチャンネル3で乱流状態であるならば図2の触媒のチャンネル2中の循環は層流状態であってもよい。

## 【0068】

図4の触媒において、 $12\text{ mm}^2$  の開口断面積を有するチャンネル3は、その周辺に、交差する第1のチャンネルネットワーク2によって生ずるくぼみ (cavity) を備えており、50

これがチャンネル3の壁の表面をでこぼこにし、前記条件を考えると、ある条件の下で、チャンネル3中にレイノルズ数が2100以下の乱流状態のガスの循環を生じさせることができることができる。

#### 【0069】

したがって、下記の要約表にしたがって：

#### 【0070】

#### 【表1】

	テスト1	テスト2	テスト3
運転条件		空気+2g/m <sup>3</sup> (キシレン) ガス流量:20m <sup>3</sup> /時-5°C/分	
担体	標準： 1mm <sup>2</sup> 断面積のチャンネル 66本/cm <sup>2</sup>	標準+第2のネットワーク (12mm <sup>2</sup> 断面積のチャンネル0.85本/cm <sup>2</sup> )	標準+第2のネットワーク (12mm <sup>2</sup> 断面積のチャンネル0.85本/cm <sup>2</sup> )
ガス流方向	第1のネットワーク	追加ネットワーク	追加ネットワーク
結果： 転化率が50、94、100%に達する温度			
50%転化	240°C	220°C	210°C
94%転化	285°C	265°C	225°C
100%転化	—	335°C	260°C

#### 【0071】

触媒担体上に追加チャンネルネットワークの創製は3重の有利な効果を有すると強調することができる：

- 酸化反応のlight-off温度の著しい低下、
- 最高生成物転化温度の低下、及び
- 転化率増加。

#### 【0072】

出願人により、ディーゼルエンジンの排ガス触媒をベースとする別の比較テストが実施された。

#### 【0073】

それ故出願人は、密度が48チャンネル/cm<sup>2</sup>(300cpsi)で開口断面積がおよそ1mm<sup>2</sup>の、触媒を含浸した蜂の巣構造のセラミック担体(10×10×10cm立方体の形に切取られた担体(全容積:2L))上に調製された市販の2つのディーゼル酸化触媒を使用した。

#### 【0074】

これらの2つの立方体は、それぞれの立方体のチャンネルネットワークが互いに連続するように配置されて、エンジンテストベンチに据付けられたシリンダー容量が1900cm<sup>3</sup>のディーゼルエンジンの排ガスライン中に端と端をつないで設置される。

#### 【0075】

ガス状汚染物質含量の変化を連続的に測定するためのCO(IR)及びHC(FID)分析器が触媒系の出口に据付けられる。

10

20

30

40

50

## 【0076】

これらの2つの触媒が、安定化されたエンジン状態、すなわち、エンジンスピードが1750 r p m、触媒入口のガス温度を240<sup>o</sup>にする最高馬力の30%に相当するハイドロリックブレーキ負荷でテストされる。

## 【0077】

触媒系無しで実施した測定と比較して、主汚染物質に対する転化率はこれらの運転条件で次のとおりである：

- CO = 91%
- HC = 82%

前記手順にしたがって切り取られ、開口断面積が7 mm<sup>2</sup>、密度がおよそ1.4チャンネル/cm<sup>2</sup>(10 c p s i)の追加のチャンネルネットワークで第1のチャンネルネットワークに実質的垂直に突き通された2つの触媒で最初の比較テストが行われた。次いで、第1のネットワークのチャンネルを通るガスの通過を保ちながらこれらを排ガスラインに直列に設置した。10

## 【0078】

これらの条件の下で、成績は次のとおりである：

- CO = 93%
- HC = 85%

別のテストでは、上記テストの条件及び構成は繰返されたが、触媒システムの充填物が変更された。すなわち、今回の場合は、ガスはより大きな断面を有する追加ネットワークのチャンネルを通って通過し、もはや工業的担体の第1のネットワークを通過しない。20

## 【0079】

ガスが循環する追加ネットワークのチャンネルの開口空隙率の減少によってもたらされた排ガスラインの高い圧力降下で同じエンジンスピードの1750 r p m及び60 Nmのトルクを保つと、排ガスの出口温度が先のテストの温度より実質的に高く、すなわち250<sup>o</sup>になる。

## 【0080】

これらの条件下で転化率は次のとおりである：

- CO = 98%
- HC = 90%

前回テストを繰返したが、エンジン負荷は温度が240<sup>o</sup>で安定するように調節され、それにより次の転化率が得られた：30

- CO = 97%
- HC = 88%

これらのテストで、ガス汚染物(CO及びHC)の酸化に関する触媒の成績もまた追加のチャンネルネットワークの創製によって向上した。

## 【0081】

別の一連のテストが、通常D e N O<sub>x</sub>と呼ばれる特殊なタイプのディーゼルエンジン脱汚染触媒で行われた。

## 【0082】

この触媒は、エンジンが稀釈燃焼状態で運転されるとき酸化窒素(N O<sub>x</sub>)を捕捉する特別の特徴を有し、このようにして吸着された酸化窒素は次いで間欠的な燃料噴射の際に分子状窒素に還元される。40

## 【0083】

好ましくは、使用される触媒相は貴金属からなり、貴金属用担体及び酸化窒素用吸着材としての両方の働きをするバリウムでドープしたアルミナ上に堆積される(およそ15重量%)。

## 【0084】

市販のディーゼル酸化触媒について上述したのと同じ寸法の蜂の巣構造を有し、その上に吸着性の触媒相がセラミック担体1 L当りw a s h - c o a tが150 gの割合で堆積さ50

れた 2 つのセラミックモノリスを使用して最初のテストが行われた。

【 0 0 8 5 】

触媒系中を通過する排ガスの温度が 300 でその空間速度 (GHSV) が 50000 / 時となるように運転条件が調節されたディーゼルエンジンの排ガスライン上に、直列に配置された 2 つのモノリスからなる組立物が設置される。

【 0 0 8 6 】

これらのテスト条件下で、吸着剤に吸着される酸化窒素の量は吸着性の触媒出口に酸化窒素の放出が現われるまでは担体上に吸着可能な理論量の 9 % に相当することが観測された。

【 0 0 8 7 】

本発明にしたがうモノリス状物体、すなわち追加チャンネルネットワークを有するモノリス状物体を使用して同じテストが繰返された。

【 0 0 8 8 】

この追加チャンネルネットワークは第 1 のネットワークに対して実質上垂直であり、 $7 \text{ m}^2$  の開口断面積を有する、 $1 \text{ cm}^2$  当り約 1.5 本のチャンネルを含む。

【 0 0 8 9 】

得られた結果は、吸着剤に吸着された酸化窒素の量が、触媒の出口に酸化窒素の放出が現われるまでは担体に吸着可能な理論量の 15 % に相当すると云うものである。

【 0 0 9 0 】

捕捉された酸化窒素の量はしたがって、本発明方法によって 60 % を超えて増加する。

【 0 0 9 1 】

最後のテストシリーズは、燃料 / 空気比が化学量論値 (1) に調節されているガソリンエンジンを備えた車の排ガスラインに設けられた三方向型の触媒で行われた。

【 0 0 9 2 】

この車はシャシー動力計上に設置されて標準ヨーロッパ汚染試験 (NMVEG と呼ばれる) がそれに適用される。この試験は都市内運転条件に相当する。

【 0 0 9 3 】

この試験の間、選択されたパラメータは、触媒の点火 (活性化) に要する時間、すなわちエンジンスタートアップ (汚染物転化率がゼロの触媒温度で) と触媒活性スタート (50 % を超える汚染物が転化される light-off 温度 TLO で) との間の時間であった。

【 0 0 9 4 】

先の例と同じように、66 チャンネル /  $\text{cm}^2$  の第 1 のチャンネルネットワークを有する従来法のセラミック担体上、又は第 1 のネットワークに実質上垂直に配置され、 $7 \text{ mm}^2$  開口断面積を有するおよそ 1.4 チャンネル /  $\text{cm}^2$  の追加チャンネルネットワークを含む本発明の担体上に同じ量の触媒相が堆積される。

【 0 0 9 5 】

この両担体が同じ条件で試験され、これにより light-off 温度に達するのに要する時間が、従来法による担体に対しては 165 秒、本発明による担体に対しては 115 秒であることが認められた。

【 0 0 9 6 】

したがって、次の特徴 :

- ・ 各ネットワークで異なるチャンネルサイズ、
- ・ 交差するチャンネルネットワーク、

を有する 2 つ以上のチャンネルネットワークがモノリス型担体上に存在すると、本発明の担体を通過する流体流の流体力学を変えることによってシステムの反応成績 (上記例の触媒成績) の向上をもたらす。

【 0 0 9 7 】

本発明は、排ガスなどの内燃機関の燃焼から生ずる流体に対する触媒反応に関する上述の実施例に限定されずにすべての変形を含む。

10

20

30

40

50

**【 0 0 9 8 】**

本発明は特に、石油加工処理分野に一般的に使用されるように、ガス相又は液相の流体の触媒作用をする接触反応用の触媒に使用できる。

**【 図面の簡単な説明 】****【 0 0 9 9 】**

【図1】従来技術による触媒担体の一例の斜視図である。

【図2】図1のAA面に沿った部分横断面の図である。

【図3】本発明にしたがう一例の触媒担体の部分横断面の図である。

【図4】本発明にしたがう別配置の一例の触媒担体の部分横断面の図である。

**【 符号の説明 】****【 0 1 0 0 】**

1 モノリス状物体

2 チャンネル

3 追加チャンネル

## 【国際公開パンフレット】

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
17 octobre 2002 (17.10.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 02/081083 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>1</sup>: B01J 35/04, F01N 3/28, B01J 19/24

(71) Déposant et

(72) Inventeur : DULLIEN, Francis, A., L. [US/CA]; RR#1, Dumbo, Ontario N0J 1G0 (CA).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR02/01191

(72) Inventeur: DIAB, Edmond (décédé).

(22) Date de dépôt international : 5 avril 2002 (05.04.2002)

(72) Inventeur et

(25) Langue de dépôt : français

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : DURAND,

(26) Langue de publication : français

Daniel [FR/FR]; 18, rue Michelet, 1-92500 Rueil-Malmaison (FR).

(30) Données relatives à la priorité :

01/04760 5 avril 2001 (05.04.2001) FR

(74) Représentant commun : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE; 1 & 4, avenue de Bois Préau, 1-92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR).

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE [FR/FR]; 1 & 4, avenue de Bois Préau, 1-92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR).

(81) États désignés (national) : JP, US.

[Suite sur la page suivante]

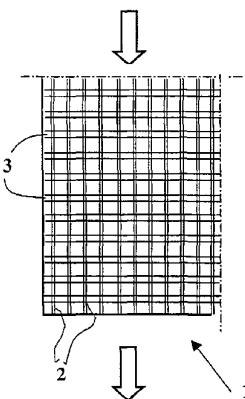
(54) Title: CATALYST SUPPORT WITH INTERSECTING CHANNEL NETWORK, CATALYSIS REACTOR COMPRISING SAME AND METHOD FOR MAKING SAME

(54) Titre : SUPPORT DE CATALYSEUR AVEC DES RESEAUX DE CANAUX SCANTS, REACTEUR DE CATALYSE COMPRENNANT UN TEL SUPPORT ET PROCÉDÉ POUR RÉALISER UN TEL SUPPORT DU CATALYSEUR

(57) Abstract: The invention concerns a catalyst support comprising a monolithic body (1) with a first network of channels (2). The invention is characterised in that the support comprises at least an additional network of channels (3) in an arrangement whereby the channels (2, 3) of the networks intersect one another.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un support de catalyseur comprenant un corps monolithique (1) avec un réseau initial de canaux (2). Selon l'invention, le support comprend au moins un réseau additionnel de canaux (3) avec une disposition selon laquelle les canaux (2, 3) des réseaux soient sécants entre eux.

WO 02/081083 A1



**WO 02/081083 A1**

(84) **États désignés (régional) :** brevet européen (AT, BE, CII, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SI, TR).

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

**Publiée :**

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera publiée si des modifications sont reçues

5

**SUPPORT DE CATALYSEUR AVEC DES RESEAUX DE CANAUX SECANTS, REACTEUR DE CATALYSE COMPRENANT UN TEL SUPPORT ET PROCEDE POUR REALISER UN TEL SUPPORT DE CATALYSEUR**

La présente invention se rapporte à un support de catalyseur de type monolithe avec des réseaux de canaux sécants ainsi qu'à un catalyseur comprenant un tel support et au procédé permettant d'obtenir un tel support de catalyseur.

Elle concerne plus particulièrement des supports mis en œuvre dans des réactions catalytiques et assurant, par leurs caractéristiques de structures, des régimes particuliers pour l'hydrodynamique des écoulements des fluides bénéfiques à l'activité catalytique de la transformation des réactifs gazeux et/ou liquides qui les traversent.

Comme il est connu en épuration catalytique de gaz d'échappement, tels que ceux rejetés par des centrales thermiques ou des moteurs à combustion interne, notamment de véhicules automobiles, les phases catalytiques mises en œuvre sont généralement déposées sur des supports monolithiques en matériaux céramiques ou métalliques.

Ces supports sont généralement réalisés par extrusion de céramique ou par enroulement de feuillards métalliques ondulés ou par la superposition de

tôles métalliques de manière à obtenir un corps monolithique avec un seul réseau de canaux monodimensionnels et monodirectionnels.

Le fluide à traiter va ainsi parcourir les canaux présents dans ce support et  
5 les constituants de ce fluide vont réagir au contact des phases catalytiques présentes dans ces canaux.

De tels supports présentent certes de nombreux avantages mais peuvent encore être améliorés.

10

En effet, les performances réactionnelles des catalyseurs préparés sur de tels supports ne sont pas toujours suffisantes car le temps de contact des réactifs avec la phase catalytique n'est pas suffisant pour obtenir, à la fin du traitement, un fluide « propre ».

15

La présente invention se propose de remédier aux inconvénients ci-dessus mentionnés en disposant d'un support de catalyseur qui permette, de part ces effets particuliers sur l'hydrodynamique de l'écoulement du fluide, de conférer à la réaction catalytique à laquelle il participe, un surcroît d'activité 20 pour la transformation des réactifs.

Ainsi, selon l'invention, un support de catalyseur comprenant un corps monolithique avec un réseau initial de canaux est caractérisé en ce qu'il comprend au moins un réseau additionnel de canaux avec une disposition 25 selon laquelle les canaux des réseaux soient sécants entre eux.

Selon une autre caractéristique, la section des canaux du réseau initial est différente de celle des canaux du réseau additionnel.

De manière avantageuse, la densité des canaux du réseau initial est différente de celle des canaux du réseau additionnel.

Préférentiellement, les axes directionnels d'au moins deux réseaux de 5 canaux sécants font un angle entre eux compris entre 10 et 170 degrés.

Avantageusement, le rapport entre les sections ouvertes des canaux appartenant respectivement à au moins deux réseaux sécants est compris entre 1 et 10000.

10 De plus, le rapport entre le nombre de canaux de faible section appartenant à un premier réseau et le nombre de canaux de section plus large appartenant à au moins un deuxième réseau sécant est compris entre 0,001 et 1000.

15 Conformément à une autre caractéristique, les canaux d'au moins un réseau ont une structure continue et rectiligne.

Par ailleurs, le support de catalyseur comporte une structure monolithique 20 constituée par un matériau céramique.

En variante, ce support de catalyseur comporte une structure monolithique constituée par un matériau métallique.

25 Dans d'autres variantes, le support de catalyseur comporte une structure monolithique constituée par un matériau composite et/ou synthétique.

Cette structure monolithique a une structure de type nid d'abeille, de mousse ou de fibres.

30

Dans un premier mode de réalisation, un tel support de catalyseur est utilisé pour un catalyseur pour l'épuration de gaz d'échappement ou pour un catalyseur pour des réactions catalytiques entre deux fluides.

- 5 Selon la présente invention, un procédé pour réaliser un support de catalyseur comprenant un corps monolithique est caractérisé en ce que :
- on réalise un corps monolithique avec un réseau initial de canaux ;
  - on imprègne la matière constitutive du corps monolithique d'au moins un catalyseur ;
- 10 - on forme, dans le même corps, au moins un réseau additionnel de canaux de façon telle que les canaux des réseaux soient sécants entre eux.

En variante, on forme simultanément le réseau initial et au moins un réseau additionnel de canaux.

- 15 Dans une autre variante, on imprègne de catalyseur la matière constitutive du corps monolith avant la réalisation dudit corps.

- La présente invention sera mieux comprise à lecture de la description qui va suivre en se référant aux dessins annexés, donnés à titre d'exemple et sur lesquels :

- la figure 1 est une vue en perspective d'un support de catalyseur selon la technique antérieure ;
- 25 - la figure 2 est une vue schématique en coupe partielle selon le plan AA de la figure 1 ;
- la figure 3 est une vue schématique en coupe partielle montrant un support de catalyseur selon l'invention ;
- la figure 4 est une vue schématique en coupe partielle montrant une autre disposition du support de catalyseur selon la présente invention.

En se référant aux figures 1 et 2, le support de catalyseur de la technique antérieure comprend un corps monolithique 1, ici à titre d'exemple de forme parallélépipédique, comprenant un réseau de canaux 2 monodirectionnels et 5 répartis de façon régulière et homogène.

Ces canaux ont la même section ouverte transversale S1 et traverse de part en part le corps monolithique 1 selon un trajet sensiblement rectiligne en étant issus d'une face du corps monolithique pour aboutir sur la face .10 opposée de ce corps.

Ce monolithe peut être réalisé avec différents matériaux tels que matériau céramique, métallique, composite ou synthétique sous forme de structure « nid d'abeille », de mousse, de fibres tissées ou de fibres enchevêtrées 15 (feutre).

Les monolithes les plus usuels et certainement les moins onéreux à fabriquer sont ceux en céramique dont les composants essentiels peuvent être de l'alumine, des alumino-silicates éventuellement dopés par de la zircone 20 (cordiérite, mullite, mullite-zircone, ...). Des matériaux, plus délicats à mettre en œuvre et de coût plus élevé sont les carbures et nitrures de silicium.

Des monolithes en céramique peuvent avoir une structure en « nid d'abeille », c'est à dire qu'ils comportent un réseau homogène de canaux 25 rectilignes unidirectionnels. Ces monolithes, réalisés par une technique d'extrusion, et généralement mis en œuvre comme support de catalyseur pour la dépollution des gaz d'échappement automobiles peuvent être traversés par une dizaine à une centaine de canaux par centimètre carré (100 à 600 cpsl) de section plus ou moins large (de l'ordre de 0,5 à 1,5 mm 30 de coté si les canaux sont de forme carrée).

Pour des applications en dépollution de rejets de centrale thermique, cette même structure de monolithe est mise en œuvre avec des matériaux généralement différents, des sections de canaux plus larges (de l'ordre du 5 cm<sup>2</sup>) et une densité de canaux plus restreinte.

Des mousse réalisées avec ce même type de matériau céramique, ou avec des nitrures ou des carbures de silicium peuvent également être mise en œuvre ainsi que des mousse en matériaux synthétiques ou composites.

10

De même, des structures fibrillaires de ces matériaux, sous la forme de fibres enchevêtrées (type feutre) ou de fibres tissées peuvent également être choisies, pour obtenir après mise en forme des supports monolithiques.

15

Dans ces cas le réseau initial de canaux sera constitué par les pores de la mousse ou les cellules de la structure fibrillaire et les canaux ne seront plus unidirectionnels ni continus et leur taille sera généralement plus restreinte.

20

Des supports métalliques peuvent également être utilisés et des monolithes industriels disposant d'un réseau de canaux sont mis en œuvre, en particulier pour des applications de support catalytique pour l'épuration des gaz d'échappement automobiles.

25

Les matériaux généralement utilisés sont des aciers spéciaux de type « Fecralloy », ou des aciers aluminisés ou aluminisés. Ces aciers renferment, soit dans leur composition soit en surface du matériau, de l'aluminium qui, après traitement spécial, révèle en surface une micro-couche d'alumine qui protège le support, dans des conditions sévères d'utilisation (température, environnement oxydant et corrosif), d'une détérioration mécanique, 30 structurale ou physico-chimique, trop rapide.

Ces matériaux utilisés sous forme de feuillards (tôles de quelques dizaines de microns d'épaisseur) ou sous formes de fibres peuvent conduire à la réalisation de monolithes ayant, lors de leur conception, un réseau de canaux. Les feuillards préalablement ondulés peuvent être roulés pour réaliser des monolithes à structure en nid d'abeille. Ces feuillards ondulés, après découpe, peuvent être également empilés pour réaliser des monolithes où les canaux d'un même réseau communiquent entre eux. Des fibres de quelques centimètres de longueur et de quelques dizaines de millimètres de 10 largeur peuvent être également produites à partir de ces matériaux. Par compression et soudure entre elles de ces fibres, des monolithes peuvent être produits.

En général, il est souhaitable de déposer sur le support développant une très 15 faible surface spécifique (peu différente de la surface géométrique), un enduit de grande surface spécifique (environ 50 à 200 m<sup>2</sup>/g), généralement appelé wash-coat. Ce dépôt est réalisé en une ou plusieurs étapes de telle manière que le support soit uniformément recouvert par cet enduit. Une technique consiste à immerger le support dans une suspension du produit à 20 mettre en œuvre, puis à éliminer par soufflage l'excès de matière qui bouché les canaux, et enfin à fixer cet enduit sur le matériau du support par une ou plusieurs opérations de séchage-calcination.

Les éléments actifs du catalyseur sont généralement des métaux de 25 transitions (Cu, Co, Ni, Fe, Mo, Mn,...) ou des métaux précieux ou nobles (Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Au, Ag,...). Ils sont habituellement introduits sous forme d'une solution de leurs sels solubles (nitrates, chlorures, acétates, ...). Cette opération peut se faire après l'étape d'enduction selon des techniques connues de l'homme de l'art, telles que les imprégnations à sec ou en excès, 30 par vaporisation de solution sur et dans le monolithe enduit, soit par échange

ionique. Ces éléments actifs peuvent être également déposés sur les matériaux constituant l'enduit (wash-coat) avant l'étape d'induction.

A partir de ce support de la technique antérieure, la demanderesse a 5 effectué une série de tests selon les étapes ci-dessous.

- On dispose d'un corps monolithique en céramique de dimension 10x10x10 cm avec un réseau de canaux 2 dont la densité est de 66 canaux par  $\text{cm}^2$  (soit 400 cpsi) et la section ouverte S1 pour chacun d'eux d'environ 10  $1 \text{ mm}^2$  ;
  - Ce support est revêtu dans sa totalité, y compris dans les canaux 2, par un enduit (wash-coat) d'alumine à raison de 100 g par litre de substrat ;
  - Il est ensuite imprégné par un catalyseur à base de solution de sel de platine de telle manière que la teneur en platine soit de 0,5 % en poids par rapport à l'ensemble monolith et enduit ;
  - Ce support de catalyseur est chargé dans un réacteur catalytique en s'assurant de la parfaite étanchéité du système ;
  - La montée en température du réacteur est programmée au régulateur à raison 15 de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  ;
  - Dans le réacteur circule, selon les flèches indiquées sur les figures, un gaz avec de l'air chargé à 2 g/ $\text{Nm}^3$  de xylènes avec un débit de 20  $\text{m}^3/\text{h}$ .

Un analyseur équipé d'un détecteur à ionisation de flamme est placé en 25 sortie de réacteur et permet de suivre en continu l'évolution de la concentration en hydrocarbure (analyse du carbone total en équivalent méthane) après réaction catalytique et de déterminer ainsi le taux de conversion des xylènes.

30 Les résultats de ces tests ont été les suivants :

Lors de la montée en température dans le réacteur, on constate que la température, pour laquelle 50% des xylènes sont oxydés (température de light off = TLO), est de 240°C en sortie de réacteur et que la conversion maximale des xylènes plafonne à 94% pour une température de 285°C.

On se reporte maintenant à la figure 3 qui montre un support de catalyseur selon l'invention.

10 Ce support comprend un corps monolithique 1 avec un réseau de canaux 2, dénommé dans la suite de la description réseau initial de canaux, qui a les mêmes caractéristiques que celles décrites en relation avec les figures 1 et 2.

15 Selon l'invention, le corps 1 comprend au moins un réseau additionnel de canaux 3 dont les canaux sont sécants avec les canaux du réseau initial et de manière préférentielle, sécants au moins deux à deux.

20 Avantageusement, les canaux 3 ont une section ouverte transversale S2 ainsi qu'une densité différente de celles des canaux du réseau initial.

Préférentiellement, le rapport entre le nombre de canaux de faible section appartenant à un réseau et le nombre de canaux de section plus large appartenant à au moins un réseau sécant est compris entre 0,001 et 1000.

25 Contrairement au réseau initial de canaux 2, les canaux 3 d'au moins un réseau additionnel peuvent avoir une distribution et une répartition non homogène ainsi qu'une direction non rectiligne.

Afin d'obtenir un support de catalyseur performant, le rapport des sections ouvertes des canaux de plus grande section par celles des canaux de plus petite section est compris entre 1 et 10000, de préférence entre 1 et 5000 et de manière préférée entre 1 et 1000 et le rapport entre le nombre de canaux 5 2 appartenant au réseau initial et le nombre de canaux 3 appartenant à un réseau additionnel, sécant avec le réseau initial, est compris entre 1 et 1000, de préférence entre 1 et 500 et de manière préférée entre 1 et 100.

Chacun des réseaux de canaux a une orientation différente dans l'espace et 10 les axes directionnels de chacun de ces réseaux, sécants entre eux au moins deux par deux, sont orientés de telle manière que les angles définis entre chacun d'eux soient compris entre 10 et 170 degrés, de préférence entre 30 et 150 degrés et de manière préférée entre 60 et 120 degrés.

15 A partir des produits de la technique antérieure et mentionnés ci-dessus (supports monolithiques céramiques ou métalliques, à structure nid d'abeille, ou de mousse ou de fibres), il sera donc très facile de créer un réseau additionnel de canaux.

20 En général, ce réseau additionnel disposera d'une densité de canaux plus faible dont les sections d'ouverture seront plus larges.

Cependant, si le monolithe initial dispose d'un réseau initial de gros canaux, 25 le réseau additionnel pourra être conçu avec des canaux de plus petite section ouverte.

De manière préférentielle, le nombre de canaux de plus petite section sera supérieur à celui des canaux de section supérieure.

De préférence, les canaux appartenant au réseau initial de canaux sécants sont répartis de façon régulière et homogène sur une face du support monolithique et ont la même section ouverte et traversent de part en part le monolithe selon un trajet de préférence rectiligne.

5

Par contre, pour le ou les réseaux additionnels, qui peuvent avoir été créés lors de la fabrication du support, les distributions géométriques de l'ouverture des canaux leur appartenant ainsi que l'homogénéité de leur répartition sur une section du support et leur profil rectiligne peuvent être imparfaites.

10

Ce réseau additionnel pourra être réalisé aisément, soit avant, soit après le dépôt de la phase catalytique, par des techniques usuelles de perçage (mécanique, électromécanique, laser), mais d'autres techniques peuvent être également mises au point pour créer lors de la mise en forme du monolithe, 15 deux ou plusieurs réseaux de canaux répondant aux spécifications de l'invention.

Dans un autre mode d'obtention d'un support de catalyseur constitué de fibres, il peut être prévu de revêtir les fibres par la phase catalytique puis de 20 former le corps monolithique avec ses réseaux de canaux.

A partir de ce type de nouveau support de catalyseur, la demanderesse a mené une campagne de tests comparatifs par rapport au support de la technique antérieure mentionnée plus haut.

25

Selon un premier test comparatif, un monolithe de la technique antérieure, tel que décrit en relation avec les figures 1 et 2, est modifié par création d'un réseau additionnel de canaux 3 disposé sensiblement perpendiculairement au réseau initial de canaux 2 et composé par 85 canaux de 4 mm de 30 diamètre avec une densité de 0,85 canaux par cm<sup>2</sup> (6 cpsl) et une section

ouverte S2 d'environ 12 mm<sup>2</sup>, répartis uniformément sur toute la section du monolithe.

Les quantités d'enduit (wash-coat) et de platine déposées sur ce support  
5 sont identiques à celle du précédent catalyseur.

Comme dans le test sur le support de la technique antérieure, le support de catalyseur est chargé dans le réacteur en respectant le même sens de passage des gaz au travers du monolithe, à savoir au travers du réseau  
10 initial de canaux 2. Les mêmes conditions opératoires pour la conduite de l'expérimentation sont appliquées.

Dans ces conditions, une amélioration notable de l'efficacité du catalyseur est observée avec :

15 - Abaissement de la température de demi-conversion:TLO=220°C au lieu de 240°C  
- Conversion de 94% des xylènes à 265° au lieu de 285°  
- Conversion totale des xylènes à 335°C

20 Il est à noter que, contrairement aux résultats du test sur le support de la technique antérieure, l'oxydation totale des xylènes a été atteinte.

Selon un autre test comparatif, le support de catalyseur ci-dessus est  
rechargé dans le réacteur, comme cela est montré à la figure 4, de telle  
25 manière que les gaz circulent au travers du réseau additionnel de canaux 3 qui est moins dense mais dont la section ouverte de chaque canal est environ douze fois plus grande.

Les conditions opératoires sont identiques à celles précédemment  
30 mentionnées à savoir un débit de 20 m<sup>3</sup>/h.

Il a pu être constaté que l'efficacité du catalyseur se révèle encore plus importante avec :

- Une température de demi-conversion (TLO) de 210°C au lieu de 240°C
  - 5 - Un taux de conversion de 94 % pour une température de 225°C au lieu de 285°C
  - Une conversion totale des xylènes pour une température de 260°C
10. La différence d'efficacité entre le catalyseur selon la figure 2 et celui de la figure 3 peut s'expliquer par le fait que, dans le cas de la figure 3, les gaz circulent dans un réseau initial de canaux 2 de section de 1 mm<sup>2</sup> qui sont interrompus à intervalles fréquents par des canaux 3 de section de 12 mm<sup>2</sup> dans lesquels a lieu un mélange supplémentaire des gaz avec le xylène résiduel, ce qui a pour avantage d'augmenter le taux de conversion

15 De même, la différence d'efficacité entre le catalyseur de la figure 2 et celui de la figure 4 peut s'analyser par la modification des écoulements hydrodynamiques entre les canaux 2 et 3. Par exemple, si la circulation des gaz est en état turbulent dans les canaux 3 de la figure 4, la circulation dans les canaux 2 du catalyseur de la figure 2 peut être en état laminaire

20 Dans le catalyseur de la figure 4, les canaux 3, de section ouverte de 12 mm<sup>2</sup>, sont pourvus sur leur périphérie de cavités résultant du réseau initial sécant de canaux 2, ce qui entraîne une rugosité des parois des canaux 3 qui peut, dans certaines conditions, générer une circulation des gaz dans les canaux 3 en état turbulent avec un Nombre de Reynolds inférieur à 2100, compte tenu desdites conditions.

Ainsi selon le tableau récapitulatif ci-après :

		Test 1	Test 2	Test 3
<b>Conditions opératoires</b>		Air + 2g/m <sup>3</sup> (xylènes) Débit gaz : 20 m <sup>3</sup> /h – 5 °C/min		
Support	Standard avec 66 canaux/cm <sup>2</sup> de 1 mm <sup>2</sup> de section	Standard + 2ème réseau de 0,85 canaux/cm <sup>2</sup> de 12 mm <sup>2</sup> de section	Standard + 2ème réseau de 0,85 canaux/cm <sup>2</sup> de 12 mm <sup>2</sup> de section	Standard + 2ème réseau de 0,85 canaux/cm <sup>2</sup> de 12 mm <sup>2</sup> de section
Sens passage gaz	Réseau initial	Réseau initial	Réseau additionnel	
<b>Résultats : températures pour atteindre 50, 94 et 100% de conversion</b>				
<b>Conversion 50%</b>	240°	220°	210°	
<b>Conversion 94 %</b>	285°	265°	225°	
<b>Conversion 100 %</b>	-	335°	260°	

5

il a pu être mis en valeur que la création d'un réseau additionnel de canaux sur le support de catalyseur a un effet bénéfique triple :

- abaissement notable de la température d'amorçage de la réaction d'oxydation,
- 10            - abaissement de la température de conversion maximale du produit et
- augmentation du taux de conversion.

Une autre étude comparative a été effectuée par la demanderesse sur la  
15 base de catalyseurs de gaz d'échappement pour moteur Diesel.

Pour cela, la demanderesse a utilisé deux catalyseurs d'oxydation Diesel du commerce, préparés sur des supports céramique à structure nid d'abeille

imprégnés de catalyseurs avec d'une densité de 48 canaux par  $\text{cm}^2$  (300 cpsi) et de section ouverte d'environ  $1 \text{ mm}^2$ , découpés sous la forme de support cubique de  $10 \times 10 \times 10 \text{ cm}$  (volume total de 2 l).

- 5 Ces deux cubes sont montés bout à bout dans une ligne d'échappement d'un moteur Diesel de  $1900 \text{ cm}^3$  de cylindrée, installé sur un banc moteur avec une disposition des réseaux de canaux de chaque cube dans le prolongement les uns des autres.
- 10 En sortie de catalyseur sont installés des analyseurs CO (par IR) et HC (par FID) pour mesurer en continu les évolutions des teneurs en polluants gazeux.

Ces deux catalyseurs sont testés dans des conditions stabilisées du moteur, à savoir un régime moteur de  $1750 \text{ t/min}$ , une charge au frein hydraulique correspondant à 30% de la puissance maximale, ce qui conduit à une température des gaz en entrée de catalyseur de  $240^\circ\text{C}$ .

Par comparaison à des mesures réalisées sans système catalytique, les taux de conversion des principaux polluants s'établissent pour ces conditions opératoires à :

- CO = 91 %
- HC = 82 %

25 Selon un premier essai comparatif, il a été utilisé deux catalyseurs découpés selon la procédure ci-dessus, mais qui sont en plus percés sensiblement perpendiculairement au réseau initial de canaux par un réseau additionnel de canaux avec une section ouverte de  $7 \text{ mm}^2$  et avec une densité d'environ 1,4 canaux par  $\text{cm}^2$  (10 cpsi). Ils sont ensuite montés en série dans la ligne

d'échappement en conservant le passage des gaz au travers des canaux du réseau initial.

Dans ces conditions les performances sont les suivantes :

- 5        • CO        =        93 %  
          • HC        =        85 %

Dans un autre essai, les conditions et configurations de l'essai ci-dessus sont répétées mais en modifiant le chargement du catalyseur, à savoir que le gaz  
10 passe dans les canaux du réseau additionnel qui, dans le cas considéré,  
sont de plus grande section et non plus dans le réseau initial du support industriel.

La conservation d'un même régime moteur de 1750 t/min et un couple de 60  
15 Nm avec une perte de charge supérieure sur la ligne d'échappement induite par la diminution de la porosité ouverte du réseau additionnel de canaux au  
travers duquel circulent les gaz, a conduit à une température de sortie des gaz d'échappement sensiblement supérieure à celle de l'essai précédent,  
soit 250 °C.

20        Dans ces conditions les taux de conversion se sont établis comme suit :

- CO        =        98 %  
          • HC        =        90 %

25        L'essai précédent a été répété mais en ajustant la charge moteur de telle manière que la température se stabilise à 240°C et les taux de conversions sont :

- CO        =        97 %  
          • HC        =        88 %

Dans ces essais, les performances catalytiques en oxydation des polluants gazeux (CO et HC) sont également améliorées par la création d'un réseau additionnel de canaux.

- 5 Une autre série d'essais a été réalisée avec un type particulier de catalyseur de dépollution de gaz d'échappement de moteur Diesel, plus communément appelé DeNOx.

Ce catalyseur présente la particularité de piéger les oxydes d'azote (NOx)  
10 lorsque le moteur fonctionne en mélange pauvre et les oxydes d'azotes ainsi adsorbés sont ensuite réduits en azote moléculaire lors des injections intermittentes de carburant.

De manière préférentielle, la phase catalytique mise en œuvre est composé  
15 de métaux précieux et est déposée sur une alumine dopée au baryum (environ 15 % en poids) qui sert à la fois de support aux métaux précieux et de masse adsorbante pour les oxydes d'azote.

Le premier essai est conduit en utilisant deux monolithes en céramique avec  
20 une structure en nid d'abeille ayant les dimensions de ceux décrits ci-dessus en relation avec les catalyseurs d'oxydation Diesel du commerce et sur lesquels est déposée la phase catalytique adsorbante à raison de 150 g d'enduit (wash-coat) par litre de support en céramique.

25 L'ensemble des deux monolithes disposés en série est installé sur une ligne d'échappement d'un moteur Diesel pour lequel on règle les conditions de fonctionnement de telle manière que la température des gaz d'échappement qui passe dans le catalyseur soit de 300 °C et leur vitesse spatiale (VVH) soit de 50000h<sup>-1</sup>.

Dans ces conditions d'essais, il a pu être constaté que la quantité d'oxydes d'azote piégée sur la masse adsorbante correspond à 9 % de la masse théoriquement adsorbable sur le support avant que n'apparaissent des émissions d'oxydes d'azote en sortie de la masse catalytique adsorbante.

5

Le même essai est répété mais en utilisant des corps monolithiques selon l'invention c'est à dire avec un réseau additionnel de canaux.

Ce réseau additionnel de canaux est sensiblement perpendiculaire au réseau initial et comporte environ 1,5 canaux par cm<sup>2</sup> avec une section ouverte de 7 mm<sup>2</sup>.

On a pu obtenir comme résultat que la quantité d'oxydes d'azote piégée sur la masse adsorbante correspond à 15 % de la masse théoriquement adsorbable sur le support avant que n'apparaissent des émissions d'oxydes d'azote en sortie de la masse catalytique.

Ainsi, grâce à l'invention, la quantité d'oxydes d'azote piégée est augmentée de plus de 60%.

20

Une ultime série de tests est conduite avec un catalyseur de type 3 voies monté sur la ligne d'échappement d'un véhicule équipé d'un moteur à essence dont la richesse est régulée à la valeur stoechiométrique (richesse 1).

25 Ce véhicule est monté sur un banc à rouleau et le test normalisé européen de pollution (dénommé NMVEG) lui est appliqué, ce test correspondant à un fonctionnement en zone urbaine.

Durant ce test, le paramètre suivi a été le temps nécessaire à l'allumage du catalyseur, c'est à dire le temps qui s'écoule entre la mise en route du 30 moteur (avec une température du catalyseur pour laquelle le taux de

conversion des polluants est nul) et le démarrage de l'activité catalytique (avec une température dite TLO « Température de Light Off » pour laquelle plus de 50 % des polluants sont convertis).

- 5 Comme dans les exemples précédents, la même quantité de phase catalytique a été déposée soit sur des supports en céramique de la technique antérieure avec un réseau initial de canaux de 66 canaux par  $\text{cm}^2$ , soit sur des supports selon l'invention qui comporte, en plus, un réseau additionnel de canaux disposés sensiblement perpendiculairement au réseau  
10 initial et qui comprend environ 1,4 canaux par  $\text{cm}^2$  avec une section ouverte de 7  $\text{mm}^2$ .

Les deux supports ont été testés dans les mêmes conditions et il a pu être constaté que le temps pour atteindre la température dite TLO était de 165  
15 secondes pour le support de la technique antérieure et de 115 secondes pour le support selon l'invention.

- Ainsi, la présence sur un support de type monolithique d'au moins deux réseaux de canaux qui présentent les caractéristiques suivantes :  
20 • tailles des canaux différentes dans chaque réseau,  
• réseaux de canaux sécants  
conduit à améliorer les performances réactionnelles d'un système (performances catalytiques dans les exemples ci-dessus), en modifiant l'hydrodynamique des écoulements des fluides au travers du support de  
25 l'invention.

La présente invention n'est pas limitée aux exemples décrits en relation avec des réactions catalytiques pour un fluide résultant de la combustion dans un moteur à combustion interne, tel que les gaz d'échappement mais englobe toutes variantes.  
30

Elle peut notamment s'appliquer à des catalyseurs pour des réactions catalytiques permettant la catalyse d'un fluide sous une phase gazeuse ou liquide comme généralement utilisé dans le domaine du traitement du  
5 pétrole.

**REVENDEICATIONS**

- 1) Support de catalyseur comprenant un corps monolithique (1) avec un réseau initial de canaux (2), caractérisé en ce qu'il comprend au moins un réseau additionnel de canaux (3) avec une disposition selon laquelle les canaux (2, 3) des réseaux soient sécants entre eux.
- 5
- 2) Support de catalyseur selon la revendication 1, caractérisé en ce que la section des canaux (2) du réseau initial est différente de celle des canaux (3) du réseau additionnel.
- 10
- 3) Support de catalyseur selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la densité des canaux (2) du réseau initial est différente de celle des canaux (3) du réseau additionnel.
- 15
- 4) Support de catalyseur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les axes directionnels d'au moins deux réseaux de canaux sécants font un angle entre eux compris entre 10 et 170 degrés.
- 20
- 5) Support de catalyseur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le rapport entre les sections ouvertes des canaux appartenant respectivement à au moins deux réseaux sécants est compris entre 1 et 10000.
- 25
- 6) Support de catalyseur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le rapport entre le nombre de canaux de faible section appartenant à un premier réseau et le nombre de canaux de section plus large appartenant à au moins un deuxième réseau sécant est compris entre 0,001 et 1000.

7) Support de catalyseur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les canaux (2, 3) d'au moins un réseau ont une structure continue et rectiligne.

5 8) Support de catalyseur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte une structure monolithique constituée par un matériau céramique.

9) Support de catalyseur selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en  
10 ce qu'il comporte une structure monolithique constituée par un matériau métallique.

10) Support de catalyseur selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il comporte une structure monolithique constituée par un matériau  
15 composite.

11) Support de catalyseur selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il comporte une structure monolithique constituée par un matériau synthétique.

20 12) Support de catalyseur selon l'une des revendications 8 à 11, caractérisé en ce qu'il comporte une structure monolithique ayant des structures de type nid d'abeille.

25 13) Support de catalyseur selon l'une des revendications 8 à 11, caractérisé en ce qu'il comporte une structure monolithique se présentant sous forme de mousse.

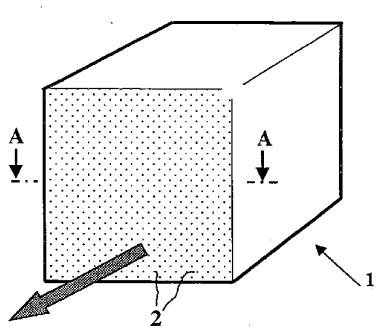
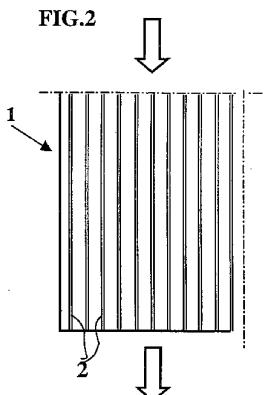
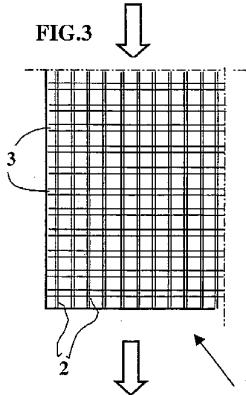
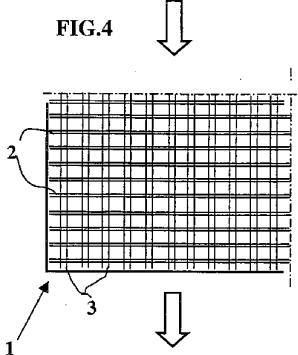
- 14) Support de catalyseur selon l'une des revendications 8 à 11, caractérisé en ce qu'il comporte une structure monolithique se présentant sous forme de fibres.
- 5 15) Réacteur de catalyse comprenant un support monolithique portant au moins un catalyseur, caractérisé en ce qu'il comprend un support de catalyseur selon l'une des revendications 1 à 14 pour des réactions catalytiques gaz/gaz.
- 10 16) Réacteur de catalyse comprenant un support monolithique portant au moins un catalyseur, caractérisé en ce qu'il comprend un support de catalyseur selon l'une des revendications 1 à 14 pour des réactions catalytiques liquide/liquide.
- 15 17) Réacteur de catalyse comprenant un support monolithique portant au moins un catalyseur, caractérisé en ce qu'il comprend un support de catalyseur selon l'une des revendications 1 à 14 pour des réactions catalytiques liquide/gaz
- 20 18) Réacteur de catalyse selon la revendication 15, caractérisé en ce qu'il s'applique à des réactions catalytiques pour un fluide résultant de la combustion dans un moteur à combustion interne.
- 19) Procédé pour réaliser un support de catalyseur comprenant un corps monolithique, caractérisé en ce que :
- 25 - on réalise un corps monolithique avec un réseau initial de canaux ;  
- on imprègne la matière constitutive du corps monolithique d'au moins un catalyseur ;  
- on forme, dans le même corps, au moins un réseau additionnel de canaux
- 30 de façon telle que les canaux des réseaux soient sécants entre eux.

- 20) Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce qu'on forme simultanément le réseau initial et au moins un réseau additionnel de canaux.
- 5 21) Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce qu'on imprègne de catalyseur la matière constitutive du corps monolithé avant la réalisation dudit corps.

WO 02/081083

1/1

PCT/FR02/01191

**FIG.1****FIG.2****FIG.3****FIG.4**

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		It - nal Application No PCI/FR 02/01191
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 B01J35/04 F01N3/28 B01J19/24		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 B01J F01N		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97 27385 A (DULLIEN FRANCIS A L ;INST FRANCAIS DU PETROL (FR)) 31 July 1997 (1997-07-31) the whole document ---	1-10,12, 15,18, 19,21
X	DE 198 35 246 A (SIEMENS AG) 17 February 2000 (2000-02-17) the whole document ---	1-10,12, 15,18,21
X	EP 0 315 047 A (BASF AG) 10 May 1989 (1989-05-10) the whole document ---	1-10,12, 15,18, 19,21 -/-
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claimed or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but used to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *A* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  15 August 2002	Date of mailing of the international search report  22/08/2002	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5018 Patentlaan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3015	Authorized officer  Zuurdeeg, B	

Form PC/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		In International Application No PCT/FR 02/01191
C (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 05, 31 May 1996 (1996-05-31) & JP 08 019742 A (BABCOCK HITACHI KK), 23 January 1996 (1996-01-23) abstract -----	1-8,12, 15,18, 19,21

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT			International Application No. PCT/FR 02/01191	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 9727385	A 31-07-1997	CA 2214504 A1 DE 69708216 D1 DE 69708216 T2 DK 817905 T3 EP 0817905 A1 ES 2167703 T3 WO 9727385 A1 JP 11502916 T PT 817905 T US 6029440 A	31-07-1997 29-12-2001 16-05-2002 11-03-2002 14-01-1998 16-05-2002 31-07-1997 09-03-1999 29-04-2002 29-02-2000	
DE 19835246	A 17-02-2000	DE 19835246 A1	17-02-2000	
EP 0315047	A 10-05-1989	DE 3737248 A1 DE 3863165 D1 EP 0315047 A2	18-05-1989 11-07-1991 10-05-1989	
JP 08019742	A 23-01-1996	NONE		

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE		I Internationale No ru/R 02/01191
A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 B01J35/04 F0IN3/28 B01J19/24		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ Documentation minimale consacrée (système de classification suivre des symboles de classement) CIB 7 B01J F0IN		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 97 27385 A (DULLIEN FRANCIS A L ;INST FRANCAIS DU PETROL (FR)) 31 juillet 1997 (1997-07-31) le document en entier ---	1-10,12, 15,18, 19,21
X	DE 198 35 246 A (SIEMENS AG) 17 février 2000 (2000-02-17) le document en entier ---	1-10,12, 15,18,21
X	EP 0 315 047 A (BASF AG) 10 mai 1989 (1989-05-10) le document en entier ---	1-10,12, 15,18, 19,21 -/-
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		<input checked="" type="checkbox"/> Les documents ou familles de brevets sont indiqués en annexe
* Catégories spéciales de documents cités:		
* "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent		
* "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après celle-ci		
* "L" document pouvant porter un cours sur une recommandation de priorité ou citer pour déterminer la date de publication d'un autre citation ou pour une raison spécifique (elle qu'indiquée)		
* "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou à toute autre moyenne		
* "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		
** document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique, mais qui contribue à l'invention à l'heure du dépôt international ou la théorie constituant la base de l'invention		
*** document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventrice si elle apparaît dans ce document		
**** document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventrice lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents mentionnés ci-dessus, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier		
***** document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  15 août 2002	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  22/08/2002	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Paleizenlaan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé  Zuurdeeg, B	

Formulaire PCT/ISA/210 (dernière feuille) (juillet 1992)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE		D de Internationale No I./FR 02/01191
C (suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Categorie	Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 05, 31 mai 1996 (1996-05-31) & JP 08 019742 A (BABCOCK HITACHI KK), 23 janvier 1996 (1996-01-23) abrégé -----	1-8,12, 15,18, 19,21

Formulaire FG7/ISA/210 (suite de la deuxième feuille) (juillet 1992)

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

C	e internationale No
FR 02/01191	

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9727385	A	31-07-1997	CA 2214504 A1 DE 69708216 D1 DE 69708216 T2 DK 817905 T3 EP 0817905 A1 ES 2167703 T3 WO 9727385 A1 JP 11502916 T PT 817905 T US 6029440 A	31-07-1997 20-12-2001 16-05-2002 11-03-2002 14-01-1998 16-05-2002 31-07-1997 09-03-1999 29-04-2002 29-02-2000
DE 19835246	A	17-02-2000	DE 19835246 A1	17-02-2000
EP 0315047	A	10-05-1989	DE 3737248 A1 DE 3863165 D1 EP 0315047 A2	18-05-1989 11-07-1991 10-05-1989
JP 08019742	A	23-01-1996	AUCUN	

Formulaire PCT/ISA/210 (université familiale de brevets) (juillet 1992)

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup> F I テーマコード(参考)  
C 07C 51/265 C 07C 51/265  
C 07C 63/15 C 07C 63/15 Z

(74)代理人 100123788  
弁理士 宮崎 昭夫

(74)代理人 100088328  
弁理士 金田 暢之

(74)代理人 100106297  
弁理士 伊藤 克博

(74)代理人 100106138  
弁理士 石橋 政幸

(72)発明者 デュリアン、 フランシス、 アー.、 エル.  
カナダ国 エヌ0ジエー 1ジー0 オンタリオ州 ドランボ アールアール1番

(72)発明者 チップ、 エドモン  
フランス国

(72)発明者 デュラン、 ダニエル  
フランス国 F - 9 2 5 0 0 リュエイユ - マルメ - ゾン ル ミシェル 18

F ターム(参考) 4D048 AA06 AA13 AA18 AB01 AB02 BA10X BA39X BB02 BB12 BB15  
EA04

4G069 AA01 AA08 BA13A BA17 CA02 CA03 CA07 CA08 CA13 CA14  
CA15 EA19 EA25 EB10 EB11 EB12X EB12Y FA02 FB14 FB15  
FB74  
4G075 AA03 AA13 AA37 BA10 BD12 BD13 BD15 CA02 CA54 DA02  
EE34 FA14 FA16 FB02 FB04  
4H006 AC46 BA26 BA55 BA60 BA81 BA85 BC10 BE30 BJ50 BS30  
4H039 CA65 CC30