

WO 2013/088091 A1

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2013/088091 A1

(43) Date de la publication internationale
20 juin 2013 (20.06.2013)

W I P O I P C T

(51) Classification internationale des brevets :
B01J 23/00 (2006.01) *B01J 23/10* (2006.01)
B01D 53/50 (2006.01) *B01J 37/18* (2006.01)
B01D 53/56 (2006.01) *B01D 53/94* (2006.01)
B01D 53/62 (2006.01) *FOIN 3/10* (2006.01)
B01D 53/72 (2006.01) *B01D 53/86* (2006.01)

Cambadau 17 - lot. Les Micocouliers, F-84250 Le Thor (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR20 12/052942

(74) Mandataire : SAINT-GOBAIN RECHERCHE; 39 quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).

(22) Date de dépôt international :
14 décembre 2012 (14.12.2012)

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(25) Langue de dépôt : français
(26) Langue de publication : français
(30) Données relatives à la priorité :
1161 800 16 décembre 2011 (16.12.2011) FR

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(72) Inventeurs : PRINCFVALLE, Agnès; Villa B - Quartier La Pousselle, F-84800 Lagnes (FR). AUBERT, Daniel; 45 rue du Clos Saint Labre, F-84200 Carpentras (FR). GUIZARD, Christian; 1 Impasse Bellevue, F-34660 Cournon-terral (FR). KAPER, Helena; Résidant Montée des Pins, F-30133 Les Angles (FR). KLOTZ, Michaela; Chemin de

(54) Title : EXHAUST GAS TREATMENT CATALYST

(54) Titre : CATALYSEUR DE TRAITEMENT DE GAZ D'ÉCHAPPEMENT

(57) Abstract : Catalytic System suitable in particular for eliminating CO, comprising or consisting of an oxide, preferably of fluorite crystalline structure, corresponding to the molar formula: $Ce_{1-u}MyAzDvO_{2-x}$, in which Ce is cerium, A represents at least one element having several degrees of oxidation chosen from Ti, Ga, In, V, Cr, Mn, Fe, Sn, Co, Ni and Cu, M represents at least one element chosen from Gd, Y, Se, Sm, Nd, Pr and Zn, D represents at least one element different from A and chosen from Pt, Pd, Rh, Ru, Cu, Fe, Ag and Au, u is between 0.05 and 0.45, y is between 0.01 and 0.4, z is greater than 0 and less than 0.4, v is between 0.001 and 0.4 and x is greater than 0.

(57) Abrégé : Système catalytique convenant notamment pour l'élimination des CO, comprenant ou constitué par un oxyde, de préférence de structure cristalline fluorite, répondant à la formulation molaire: $Ce_{1-u}MyAzDvO_{2-x}$, dans lequel Ce est le Céryum, A représente au moins un élément possédant plusieurs degrés d'oxydation choisi parmi Ti, Ga, In, V, Cr, Mn, Fe, Sn, Co, Ni, Cu, M représente au moins un élément choisi parmi Gd, Y, Se, Sm, Nd, Pr, Zn, D représente au moins un élément différent de A et choisi parmi Pt, Pd, Rh, Ru, Cu, Fe, Ag et Au, u est compris entre 0,05 et 0,45, y est compris entre 0,01 et 0,4, z est supérieur à 0 et inférieur à 0,4, v est compris entre 0,001 et 0,4 et x est supérieur à 0.

CATALYSEUR DE TRAITEMENT DE GAZ D'ÉCHAPPEMENT

La présente invention se rapporte au domaine de la
5 purification d'un gaz chargé en polluants gazeux
essentiellement du type CO mais aussi COV (composés organiques
volatiles), « HC » (hydrocarbures imbrulés), voire les SO_x ou
les NO_x. Plus particulièrement, l'invention se rapporte aux
10 systèmes catalytiques de traitement des gaz à très basse
température, typiquement entre l'ambiant et moins de 150 °C. Un
tel système utilisé peut être très performant pour le
traitement notamment en sortie d'échappement d'un moteur
diesel ou essence, permettant l'élimination conjointe ou non du
CO et des hydrocarbures imbrulés et les espèces du type NO_x.

15

Les techniques et les problèmes liés à la purification des
gaz pollués sont bien connus de l'art, qu'il s'agisse de l'air
ambiant, notamment dans les habitations ou dans les habitacles
ou encore de gaz issus des véhicules motorisés en sortie des
20 lignes d'échappement des véhicules automobiles essence ou
diesel, ou d'autres gaz notamment ceux produits par des
réacteurs ou des moteurs.

Différentes techniques de traitement des COV sont ainsi
présentées dans les techniques de l'ingénieur Doc. J 3 928 en
25 particulier en fonction de la concentration, du débit de gaz
et du nombre de polluants à traiter. Une technique bien
connue consiste notamment en une oxydation des COV en CO₂ et
H₂O, les techniques les plus probantes intégrant un traitement
par voie thermique.

30 On connaît ainsi deux publications dans Applied catalysis
B :environmental 65(2006) page 37-43 ou B :environmental
73(2007) page 282-291 décrivant des systèmes catalytiques à
basse température comportant des métaux précieux sur un

matériaux support oxyde de titane, oxyde de silicium ou oxyde de zirconium. Les traitements décrits sont principalement destinés à oxyder les formaldéhydes. La charge massique en métaux précieux (notamment Pt Rh ou Au) est égale à au moins 5 0,6% de la masse du matériau support.

La photocatalyse est aussi un système d'oxydation efficace à basse température du CO et des Composés organiques volatiles (COV). Cependant ce système nécessite l'apport d'un rayonnement UV.

10 En ce qui concerne l'application dépollution de gaz issus de moteur à combustion, on connaît des catalyseurs conventionnels trois voies qui permettent le traitement conjoint des polluants NO_x, CO et HC et leur conversion en des gaz neutres et chimiquement non nocifs tels que N₂, CO₂ et H₂O. Une très 15 bonne efficacité du système n'est cependant atteinte que par un réglage continual de la richesse du mélange air-carburant. Il est ainsi connu que le moindre écart par rapport à la stœchiométrie du mélange provoque une forte augmentation des émissions des polluants. De plus ces systèmes fonctionnent mal 20 à basse température, ils restent perfectibles en particulier en phase de démarrage moteur.

L'un des buts de la présente invention est de pallier à des tels manques, en permettant notamment la conversion d'une 25 quantité substantielle des espèces polluantes en particulier du type monoxyde de carbone CO, quelque soit la composition chimique du mélange gazeux à purifier, sans apport d'énergie ou de rayonnement extérieur et ce dès les plus basses températures, voire à l'ambiente (25°C). 30 On connaît du brevet US 5939354A un composé de type perovskite de formule A_{a-x}B_xMO_b dans lequel A symbolise un ensemble d'éléments du groupe des lanthanides, ledit composé étant obtenu à partir de la bastnaésite, B est un cation monovalent

ou clivaient et M peut être un métal de transition notamment un métal précieux, en particulier choisi parmi Pt, Pd, Rh ou Au. Les expériences menées par la société déposante ont montré que ces structures de type perovskite sont cependant 5 thermodynamiquement instables et sensibles aux changements d'atmosphère .

La demande internationale WO 2011/068509 décrit un composé multi-phase de formule générale de type $Ce_yLn_{1-x}A_{x+s}MO_z$ dans laquelle A est un métal alcalin ou alcalino terreux (pris 10 parmi Mg, Ca, Sr, Ba, Li Na, K, Cs et Rb) et M peut être un métal de transition. Selon un mode particulier le système peut comporter une couche de cérite partiellement substituée notamment par du Zirconium et de l'Yttrium. Le procédé d'obtention consiste à mélanger des précurseurs à sécher puis 15 à chauffer entre 500 et 1000°C.

On connaît également de la demande WO 2008/023223 un système catalytique de formule $Ce_{1-x-y-z}M_xN_yK_zO^{2-q}$, M, N et K étant des métaux choisis parmi Pd, Pt, Rh, Ru, Zr, Ni et Cu, permettant une conversion des polluants gazeux CO, NO et « HC » à basse 20 température. Il est notamment proposé dans cette publication d'utiliser une cérite comportant dans son réseau cristallin un ou plusieurs métaux catalytiquement actifs en particulier du type métal précieux Pd, Pt ou Rh. Les expériences menées par la société déposante ont cependant montré là encore qu'une 25 telle réalisation est peu stable thermodynamiquement. En particulier, la structure résultante est significativement instable lors de changements brusques d'atmosphère (oxydante à réductrice) ou encore de température. Cette instabilité dans les conditions normales d'un tel catalyseur limite fortement 30 sa possible utilisation comme système catalytique.

Il existe donc un besoin pour un système catalytique simple autonome et stable dans ses conditions d'utilisation, permettant notamment l'élimination directe des polluants au

moins du type CO, ledit système permettant la conversion sans recours à un matériau supplémentaire adsorbant ces espèces polluantes, de manière très sélective, c'est-à-dire dont plus de 80%, voire plus de 90% molaire, ledit système pouvant 5 fonctionner quelle que soit l'atmosphère globale des gaz à traiter, oxydante, neutre ou réductrice, en particulier oxydante et dans des conditions de très basse température, notamment inférieure à 150°C, voire à l'ambiant. Le système devra par ailleurs présenter une très grande stabilité 10 catalytique dans le temps, c'est-à-dire une très bonne résistance au vieillissement à basse température et quelle que soit l'atmosphère globale citée précédemment.

Selon un premier aspect, la présente invention se rapporte à un système catalytique convenant notamment pour l'élimination 15 des CO, comprenant ou constitué par un oxyde de préférence de structure fluorite, répondant à la formulation molaire:



dans lequel :

- Ce est le Cérium,
- 20 - u est compris entre 0,05 et 0,45,
- M représente au moins un élément choisi (s) parmi : Gd, Y, Se, Sm, Nd, Pr, Zn,
- y est compris entre 0,01 et 0,4,
- A représente au moins un élément possédant plusieurs 25 degrés d'oxydation choisi (s) parmi : Ti, In, Ga, V, Cr, Mn, Fe, Sn, Co, Ni, Cu,
- z est supérieur à 0 et inférieur à 0,4,
- D représente au moins un élément différent de A et choisi (s) parmi : Pt, Pd, Rh, Ru, Cu, Fe Ag et Au,
- 30 - v est compris entre 0,001 et 0,4.
- x est supérieur à 0.

De préférence, dans la formulation précédente, 1-u est égal à 1-y-z-v.

Ce système présente avantageusement une activité dans tout type d'atmosphère, qu'elle soit oxydante, neutre ou réductrice. Selon un autre avantage, il présente également une activité élevée à très basse température, en particulier à une 5 température inférieure à 70°C.

La résistivité électronique de l'oxyde conducteur ionique et électronique est inférieure à 1000 Ohms .cm à 400°C et sa conductivité ionique est comprise entre 10^{-6} et 1 Siemens/cm à 400°C, à la pression atmosphérique.

10 Les conductivités ionique et électronique peuvent être mesurées par les techniques classiques d'impédance, par exemple telles que décrites dans la publication «*Acta Materialia*, vol. 56, pages 4658-4672 (2008)».

15 Selon des modes de réalisations préférés mais non limitatifs de l'invention, qui peuvent être le cas échéant combinés entre eux :

- x est supérieur à 0,05 et inférieur à 0,5 et de manière préférée est compris entre 0,1 et 0,4, de manière très 20 préférée est compris entre 0,1 et 0,3.
- y est compris entre 0,05 et 0,3, de préférence encore entre 0,1 et 0,3.
- z est compris entre 0,01 et 0,2, notamment entre 0,01 et 0,1.
- 25 - v est compris entre 0,005 et 0,2, de manière encore plus préféré est compris entre 0,005 et 0,1, voire entre 0,005 et 0,05.
- L'oxyde conducteur ionique et électronique répond à la formule $\text{Ce}_{1-y-z-v}\text{Y}_{y}\text{Ti}_{z}\text{D}_v\text{O}_{2-x}$, dans lequel y est compris entre environ 0,1 et environ 0,3 et dans lequel z est compris 30 entre 0,01 et 0,1.
- Un des degrés d'oxydation possible de l'élément A est 4.

- La structure cristalline de l'oxyde du système catalytique selon l'invention est du type fluorite.

- L'oxyde comprend des lacunes en oxygène, une partie mineure des cations Ce^{4+} du réseau cristallin, notamment de

5 structure fluorine, pouvant être convertie en cations Ce^{3+} , cette proportion étant faible, typiquement inférieure à 10%, voire même inférieure à 1%. De même, une partie des cations A^{n+} du réseau cristallin peut être convertie en cations $\text{A}^{(n-1)+}$.

10 De façon bien connue, la présence des différents ions et leur proportion relative peut être mise en évidence notamment par des mesures de susceptibilité magnétique, telles que par exemple décrite dans la publication « *Catalysis Today*, vol. 54, pages 93-100 (1999)» complétées ou remplacées par des analyses du type

15 TPR (réduction en température programmée) ou par XPS (Spectroscopie de Photon x).

- L'oxyde conducteur ionique et électronique présente une surface spécifique comprise entre 15 et 120 m^2/g , de préférence entre 50 et 100 m^2/g , tel que déterminé plus particulièrement selon la méthode BET. Cette méthode de mesure de surface spécifique par adsorption de gaz inerte, développée par S.Brunauer, P.H.Emmet et J.Teller, est bien connue de l'homme de la technique.

20 - A est un élément choisi parmi Ti, V, Cr, Mn, Fe, Sn, Co, Ni, Cu.

25 - D est un élément choisi parmi Pt, Pd, Rh, Ru, Cu, Fe.

- M est un élément présentant un degré d'oxydation 3 dans le réseau cristallin, en particulier choisi parmi Gd, Y, Se, Sm, Nd.

30 - Dans les listes précédemment établies, plusieurs éléments de nature différente constituent la composante D, la composante A ou la composante M, en particulier la composante A. Dans cette dernière configuration, le système

catalytique comprend au moins deux éléments choisis parmi : Pt, Pd, Rh, Ru, Cu, Ag, Ni, Fe et Au, v représentant alors la somme des contributions desdits éléments dans la formulation précédente. En particulier selon un mode possible et préféré, le système selon l'invention comprend au moins deux éléments constituant la composante D, un premier élément du type de ceux connus pour favoriser l'oxydation des CO, COV ou HC, en particulier choisi parmi Pt, Pd, Rh et un deuxième élément différent du premier et du type de ceux connus pour favoriser la réduction des NOx en N₂, en particulier choisi parmi le platine, le rhodium voire Cu, Fe ou Ni.

Dans le système catalytique selon l'invention, les métaux, en particulier les métaux précieux, sont disposés en insertion ou en substitution dans le réseau cristallin de préférence du type fluorite, sous forme cationique. Selon un mode possible et avantageux de l'invention, le système catalytique tel que précédemment décrit ne nécessite pas de métaux additionnels déposés à la surface du système par imprégnation, notamment de métaux précieux, du type de ceux connus à ce jour pour favoriser l'oxydation des CO, COV ou HC, notamment ceux à base de Pt, Pd, Rh.

Selon un autre aspect de l'invention, notamment si le système catalytique comprend un unique métal D du type Pt ou Pd, il peut être néanmoins envisagé selon la présente invention d'associer audit système un catalyseur de réduction, par exemple comprenant du platine, du rhodium voire d'autres métaux tels que Cu, Ni, Fe par les techniques classiques d'imprégnation.

Le système catalytique est de préférence sous forme d'une poudre typiquement de diamètre médian de 0,1 à 300 micromètres, en particulier de préférence 150 à 250 micromètres ou alternativement de 0,1 à 50 micromètres, tel 5 que mesuré par les techniques bien connues de granulométrie laser.

Le système catalytique utilisé selon l'invention peut être disposé sur un support selon différents modes possibles, selon toute technique connue de l'art.

10 Le dépôt de la poudre d'oxyde, notamment sur un support, peut par exemple être effectué à partir d'une suspension aqueuse comprenant entre 1 et 60% en masse de l'oxyde selon l'invention. Un diamètre médian de la population de grains d'oxyde selon l'invention à une taille inférieure à 1 micron 15 est préférable et obtenue par broyage en tourne-jarre. La dispersion peut éventuellement être améliorée par l'ajout d'un dispersant, comme par exemple le dispersant ProxB03® fourni par la société Syntron ou alternativement par l'ajustement du pH de la suspension aqueuse. Le dépôt peut être réalisé selon 20 les méthodes classiques.

Des structures de type lit de poudre, par exemple, peuvent comporter de la poudre d'oxyde constituée par ou incorporant le système catalytique selon l'invention.

25 Des structures inorganiques, filtrantes ou non, formées de parois poreuses en matériau inorganique, par exemple un matériau céramique ou des structures de type mousse sont aussi susceptibles d'être constituées par un oxyde mixte de cérium répondant à la formulation du système catalytique selon l'invention, telle que précédemment décrite.

30 Selon un mode alternatif d'utilisation de l'oxyde selon l'invention, celui-ci peut être supporté par une structure inorganique constituée dans un autre matériau. En particulier selon un mode de réalisation possible, une structure

inorganique poreuse faite dans un autre matériau est imprégnée avec une solution aqueuse comportant des particules de l'oxyde mixte de cérium répondant à la formulation molaire selon l'invention .

5 Par exemple, le matériau inorganique constituant tout ou partie de la structure inorganique est choisi parmi la liste suivante, seul ou en combinaison : métal ou métal fritté, Cordiérite, Titanate d'Aluminium, Alumine, mullite, Nitrure de silicium, Carbure de Silicium, zircone dopée ou non-dopée. Des 10 structures en matériau inorganique conducteur électronique tels que le Carbure de Silicium ou des métaux permettant de régénérer le système catalytique par polarisation.

Le système catalytique tel que décrit précédemment peut avantageusement être utilisé dans une structure de dépollution 15 et/ou de filtration d'un gaz chargé en polluants gazeux et éventuellement en particules solides, notamment un gaz d'échappement d'un véhicule automobile, constituée en un matériau inorganique poreux sur lequel est déposé ledit système catalytique.

20

L'invention se rapporte aussi à un procédé de mise en œuvre de l'oxyde répondant à la formulation molaire selon l'invention. Selon un premier mode de réalisation, des précurseurs des éléments Ce, M, A et D, de préférence sous 25 forme de sels, en particulier sous forme de nitrates pour les éléments Ce, M et D, sont mélangés dans un solvant.

Afin d'obtenir l'insertion selon l'invention de l'élément D dans le réseau cristallin de l'oxyde, il importe que le précurseur de l'élément D ne soit pas réduit chimiquement lors 30 de l'opération de mélange des réactifs initiaux et avant l'étape de calcination. Le solvant est donc choisi de telle manière que les précurseurs du groupe D ne soient pas réduits sous forme métallique.

Une telle réduction des précurseurs de l'élément D vers l'état métallique peut être vérifiée le plus souvent par l'apparition dans la solution d'un précipité de couleur sombre. La turbidité de la solution peut notamment être 5 déterminée précisément par les techniques de diffusion de lumière quasiment élastique, par exemple grâce à un appareil de type Malvern « zetasizer » nano s.

Après évaporation du solvant à une température comprise entre 50°C et 70°C sous vide primaire puis séchage entre 60 et 10 120°C, le mélange sec est calciné à une température inférieure à 800°C. Afin d'obtenir une surface spécifique élevée la calcination est ménagée afin d'éviter une combustion ou une auto inflammation. Une tel procédé permet notamment d'obtenir une surface spécifique élevée supérieure à 15m²/g voire 15 supérieure à 50m²/g selon la méthode BET. Le produit est ensuite soumis à un traitement de réduction. Cette étape de réduction est réalisée sous atmosphère réductrice, de préférence contenant de l'hydrogène, sous une pression normale, à une température inférieure à 700°C, de préférence 20 entre 200 et 500°C, pendant un palier de 30 minutes à 2 heures, de préférence 1 heure ou moins. Cette étape permet d'éliminer une partie des oxygènes non seulement en surface mais également dans tout le volume de l'oxyde, avec création de lacunes d'oxygène dans tout le réseau cristallin. Sans que 25 cela puisse être considéré comme une affirmation définitive, une hypothèse est qu'un tel traitement thermique, dans les conditions précitées, permet de libérer des électrons par réduction partielle d'une partie des cations de l'élément à plusieurs degrés de valence A. Une telle réduction rendrait 30 conducteur électronique ledit oxyde sans déstabiliser la structure initiale de la cérine (fluorite) et augmenterait sensiblement la performance catalytique dudit oxyde. Un tel mécanisme pourrait expliquer l'obtention selon l'invention de

températures T_{20} inférieures à 50°C, voire 30°C, le T_{20} étant la température à laquelle on obtient 20% de conversion de l'espèce polluante.

5 La présente invention se rapporte aussi à différentes utilisations du système catalytique tel que précédemment décrit .

10 Selon un premier aspect, le système catalytique peut être utilisé comme catalyseur d'une réaction d'oxydation des COV ou des HC, ou du CO en CO₂, ou du NOx en NO₂. Dans une telle utilisation, on choisira de préférence l'élément D parmi Pt, Pd, Rh, Ag, Co et Au.

15 Selon un autre aspect, le système catalytique peut être utilisé comme catalyseur de réduction des NOx et en particulier des NO₂ en N₂. Dans une telle utilisation, on choisira de préférence l'élément D parmi Pt, Rh, Cu, Ni et Fe.

20 L'invention trouve également son application dans les structures utilisées pour la purification de l'air notamment dans les habitations ou dans les habitacles et en particulier des véhicules motorisés.

25 La présente invention peut aussi être utile pour la dépollution d'un gaz d'échappement d'un moteur notamment automobile, en particulier d'un moteur diesel. De telles structures, généralement désignées sous le terme nid d'abeille voire filtres à particules dans le cas de structures filtrantes, comprennent au moins un et de préférence une pluralité de blocs monolithiques en nid d'abeille. A la 30 différence des dispositifs de purification précédemment décrits, dans de tels filtres, le ou lesdits blocs comprenant un ensemble de conduits ou canaux adjacents d'axes parallèles entre eux séparés par des parois poreuses, obturés par des

bouchons à l'une ou l'autre de leurs extrémités pour délimiter des conduits d'entrée s'ouvrant suivant une face d'admission des gaz et des conduits de sortie s'ouvrant suivant une face d'évacuation des gaz, de telle façon que le gaz traverse les parois poreuses. Des exemples de telles structures assemblées ou non assemblées sont par exemple décrits dans les publications EP 0816065, EP 1142619, EP1306358 ou encore EP 1591430 .

La présente invention se rapporte en outre à l'utilisation du système catalytique tel que précédemment décrit pour la dépollution d'un gaz issu :

- des systèmes de combustion pour la production d'énergie;
- les systèmes de combustion dans le tertiaire et le résidentiel, notamment les systèmes de chauffage produisant des gaz à traiter comme CO, les HC, les COV voire les NOx;
- les systèmes de combustion dans l'industrie en particulier les industries verrière, sidérurgique, cimentière;
- les transports terrestres, maritimes et aériens;
- le traitement des déchets, en particulier les incinérateurs.

La présente invention se rapporte également à la dépollution de l'air intérieur et/ou extérieur.

Selon une autre voie possible, l'invention se rapporte en outre à l'utilisation du système catalytique tel que précédemment décrit pour la réalisation d'un réacteur catalytique de synthèse de gaz, notamment à un réacteur à membrane .

L'invention et ses avantages seront mieux compris à la lecture des exemples non limitatifs qui suivent :

30

Exemple 1 (selon invention) :

Un oxyde de composition générale Ce_{0,74Y_{0,2T_{10,05Pt_{0,02O₂}}}} est d'abord préparé par mélange des réactifs donnés ci-après, dans

des proportions calculées pour obtenir dans le mélange initial, en moles : 0,2 partie de Y, 0,74 partie de Ce, 0,05 partie de Ti, 0,01 partie de Pt.

Les réactifs suivants sont utilisés :

- 5 - le nitrate d'yttrium hexahydraté : $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,
- le nitrate de cérium hexa hydraté $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,
- l'isopropoxyde de titane $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_5)_4$,
- le nitrate de platine $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$,
- l'acide acétique glacial.

10 Dans un premier temps, on dissout les précurseurs dans l'isopropanol . Les précurseurs, en proportions calculées afin d'obtenir le composé $\text{Ce}_{0,74}\text{Y}_{0,2}\text{Ti}_{0,05}\text{Pt}_{0,01}\text{O}_2$, sont dissous dans de l'isopropanol ultra-pur à température ambiante et sous agitation. Un apport d'acide acétique au mélange est réalisé
15 avant l'ajout de l'isopropoxyde titane. Pour une synthèse de 5 g de composé on ajoute environ 30 ml d'isopropanol . La solution obtenue est ensuite mise à l'évaporateur rotatif à 60°C sous une pression réduite ($P_{\text{atm}}/800$ mbar) pour évaporer l'isopropanol . Le liquide visqueux ainsi obtenu est versé dans
20 un creuset en alumine et mis au séchage à 100°C pendant 48h.

Dans un deuxième temps, un traitement de décomposition des nitrates est réalisé. Ce traitement consiste en un chauffage sous air jusqu'à 500 °C avec une rampe de chauffage de l'ordre de 50°C/h. Le composé oxyde obtenu, de composition
25 $\text{Ce}_{0,74}\text{Y}_{0,2}\text{Ti}_{0,05}\text{Pt}_{0,01}\text{O}_2$, présente une couleur marron après broyage manuel au mortier.

Sa surface spécifique mesurée selon la méthode BET est d'environ $80 \text{ m}^2/\text{g}$.

30 Selon une deuxième étape, l'oxyde est ensuite traité pour l'obtention du système catalytique selon l'invention, c'est-à-dire réduit, dans des conditions permettant l'obtention d'un état très déficitaire en ions oxygène du réseau cristallin de l'oxyde. Plus précisément, l'oxyde est soumis une réduction

sous H₂ pur (> 99, 99% massique) à une température excédant ou proche de 300°C et pendant une durée suffisante (au moins une heure) pour l'obtention d'un état très déficitaire en oxygène, c'est-à-dire d'un oxyde de formulation générale

5 Ce_{0,74}Y_{0,2}Ti_{0,05}Pt_{0,01}O_{2-x} (x>0) .

Des mesures EXAFS et XPS montrent qu'aussi bien avant qu'après le traitement de réduction le platine n'est présent que sous forme ionique. Tout particulièrement, les mesures effectuées 10 démontrent l'absence de platine métallique (degré d'oxydation du Pt égal à 0). De tels résultats indiquent :

- que tout le platine initial est inséré (et reste inséré) dans le réseau cristallin du système catalytique selon l'invention et
- la forte stabilité d'une telle structure, le traitement 15 sous une atmosphère réductrice à 300°C n'ayant pas eu pour effet de transformer le Pt en Pt métallique.

Exemple 2 (comparatif) :

20 Dans cet exemple, on reproduit la même procédure que celle décrite dans l'exemple 1 précédent, mais sans l'ajout d'isopropoxyde de titane Ti.

Exemple 3 (comparatif) :

25 Dans cet exemple, on reproduit la même procédure que celle décrite dans l'exemple 1 précédent mais sans l'ajout de nitrate d'yttrium tétrahydraté .

Exemple 4 (selon l'invention) :

30 Dans cet exemple, on reproduit la même procédure que celle décrite dans l'exemple 1 précédent, mais on remplace la solution d'isopropoxide de titane par une solution de nitrate de Fer. On obtient une poudre de composition
35 Ce_{0,75}Y_{0,2}Fe_{0,05}Pt_{0,01}O₂.

Exemple 5 (comparatif) :

Dans cet exemple, on a imprégné une poudre d'un oxyde de composition Ceo, 75Y0, 2T10, 0502 avec 0,01% molaire de platine (sous forme de nitrate), de manière à obtenir un ratio Pt/Ce sensiblement identique à celui de l'oxyde « massique » décrit dans l'exemple 1. Le traitement de réduction est ensuite réalisé dans les conditions similaires à l'exemple. Selon ce mode de réalisation le Pt n'est pas inséré dans le réseau cristallin de l'oxyde mais seulement disposé à la surface des particules d'oxyde de composition Ceo, 75Y0, 2T10, 0502, le platine étant réduit par le traitement de réduction.

Exemple 6 (comparatif) :

Dans cet exemple, on a imprégné des billes d'alumine poreuses de 150 m²/g de surface spécifique et 0,45 ml/g de volume poreux avec une solution de nitrate d'yttrium, nitrate de cérium, isopropoxide de titane et nitrate de platine dans l'isopropanol . Les précurseurs, introduits dans les mêmes proportions que décrit dans l'exemple 1, sont dissous dans de l'isopropanol ultra-pur à température ambiante et sous agitation. La solution obtenue est ensuite mélangée avec les billes d'alumine et l'isopropanol . Le mélange est séché à l'étuve à 100°C pour compléter l'imprégnation par les billes d'alumine avant la calcination à 500°C.

Test de conversion du CO

Les échantillons des exemples selon l'invention et comparatifs précédents, broyés sous forme d'une poudre tamisée entre 125 et 250 microns, sont placés dans un réacteur en quartz à lit fixe. Plus précisément, 100 mg ou 200 mg du système catalytique sont introduits dans le réacteur, équipé d'un fritté poreux en quartz supportant la poudre. Le volume

du catalyseur est de l'ordre 0,15 - 0,25 cm³. Le catalyseur mis sous courant de He (10 L/h à la pression atmosphérique et température ambiante. Puis un mélange réactionnel composé d'un mélange CO/0₂/He est introduit sur le catalyseur selon un débit total de 10 L/h et une vitesse volumique horaire de 50 000 h⁻¹. Le mélange gazeux comprend initialement 10000 ppm de O₂, 6000 ppm de CO. La température du réacteur dans lequel est placé le lit de poudre est augmentée progressivement de l'ambiant à 300°C selon une vitesse de rampe 2°C/min.

Une analyse des gaz en ligne est assurée par un microchromatographe (Agilent, R-3000) équipé de deux voies d'analyse en parallèle, chacune disposant d'un micro-détecteur catharométrique (TCD). La première voie, tamis moléculaire (5A, 14 m de longueur et 10,32 mm de diamètre) est équipée d'une pré-colonne (Back-flush) permettant de séparer les petites molécules (O₂, CO). La seconde voie est équipée d'une colonne PLOT U (6 m x 0,32 mm) utilisée pour séparer les molécules plus grosses comme le dioxyde de carbone.

Des tests d'oxydation des COV (formaldéhydes) ont été réalisés à température ambiante. Ces tests ont montré sur le produit de l'invention une élimination totale de cette espèce, de façon immédiate et persistante sur plusieurs heures.

Les résultats obtenus sont exposés dans le tableau 1 qui suit.

Dans la première colonne, on indique selon quel exemple la poudre du système catalytique est synthétisée et dans la seconde colonne la quantité utilisée de ce catalyseur dans le réacteur, en milligrammes :

Echantillon selon	Quantité de poudre (mg)	Surface Spécifique (m ² /g)	Température à laquelle on obtient 50% de Conversion CO en CO ₂ (°C)	Température à laquelle on obtient 20% de Conversion CO en CO ₂ (°C)
Exemple 1	200	80	64	45
Exemple 1	100	80	85	50
Exemple 2 (Comparatif)	200	64	75	56
Exemple 3 (Comparatif)	200	/	100	76
Exemple 4	200	60	70	53
Exemple 5 (Comparatif)	100	80	98	75
Exemple 6 (Comparatif)	100	/	122	92

Tableau 1

5

Les résultats obtenus, notamment ceux reportés dans le tableau 1 montrent que l'exemple 1 selon l'invention présente des T₂₀ et T₅₀ plus faibles, donc une activité catalytique plus importante à basse température que les exemples comparatifs 2 et 3 n'incorporant pas respectivement les éléments Yttrium ou Titane dans leur réseau cristallin.

Des essais de vieillissement ont montré par ailleurs que le système selon l'invention reste catalytiquement actif à un niveau sensiblement équivalent à celui décrit précédemment après plusieurs cycles de fonctionnement.

La substitution de l'élément Ti (exemple 1) par l'élément Fe (exemple 4) dans la composition de l'oxyde permet d'obtenir un niveau de performance catalytique proche, bien qu'un peu inférieur .

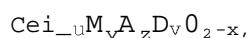
Les résultats comparés de l'exemple 5 selon l'art antérieur (obtenu par imprégnation de l'oxyde avec du Pt) et de l'exemple 1 (dans lequel le platine est sous forme cationique dans le réseau cristallin selon l'invention) montre, pour une même quantité de catalyseur utilisé, que la performance catalytique est sensiblement moindre lorsque le platine n'est pas inséré dans le réseau cristallin de l'oxyde mais adsorbé à sa surface, sous forme métallique.

L'exemple 6, par comparaison avec l'exemple 1, montre, pour

une même quantité de catalyseur utilisé, qu'un dépôt des mêmes précurseurs que ceux utilisés pour la formation de l'oxyde selon l'invention, mais sur un support à haute surface spécifique type bille d'alumine conduit de façon inattendue à des performances dégradées comparées à celles d'un lit d'une poudre de particules formée uniquement par l'oxyde selon l'invention. Un système catalytique constitué uniquement par l'oxyde selon l'invention peut donc être préférentiellement déposé directement sur le substrat, sans la présence nécessaire d'un matériau support de grande surface spécifique, typiquement du type billes d'alumine de 100 à 200 m²/g.

REVENDICATIONS

1 . Système catalytique convenant notamment pour l'élimination
5 des CO, ledit système comprenant ou étant constitué par un oxyde de préférence de structure cristalline fluorite répondant à la formulation molaire:



dans lequel :

- Ce est le Cérium,

- u est compris entre 0,05 et 0,45,

- M représente au moins un élément choisi parmi : Gd, Y, Se, Sm, Nd, Pr, Zn,

- y est compris entre 0,01 et 0,4,

15 - A représente au moins un élément possédant plusieurs degrés d'oxydation choisi parmi : Ti, Ga, In, V, Cr, Mn, Fe, Sn, Co, Ni, Cu,

- z est supérieur à 0 et inférieur à 0,4,

- D représente au moins un élément différent de A et choisi parmi : Pt, Pd, Rh, Ru, Cu, Fe, Ag et Au,

- v est compris entre 0,001 et 0,4.

- x est supérieur à 0,

dans lequel les métaux, en particulier les métaux précieux, sont disposés en insertion ou en substitution dans le réseau cristallin.

2 . Système catalytique selon la revendication 1 dans lequel l'oxyde comprend des lacunes en oxygène dans son réseau cristallin .

30 3 . Système catalytique selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la résistivité électronique de l'oxyde est inférieure à 1000 Ohms.cm à 400°C et sa

conductivité ionique est comprise entre 10^{-6} et 1 Siemens /cm à 400°C.

4 . Système catalytique selon la revendication 1 , dans lequel
5 1-u est égal à 1-y-z-v.

5 . Système catalytique selon l'une des revendications précédentes, dans lequel M est un élément choisi parmi Gd, Y, Se, Pr Sm, Nd.

10

6 . Système catalytique selon l'une des revendications précédentes, dans lequel un des degrés de valence de l'élément A est 4 .

15

7 . Système catalytique selon des revendications précédentes, dans lequel l'oxyde comprend des lacunes en oxygène dans son réseau cristallin et dans lequel une partie des cations A^{4+} du réseau cristallin est convertie en cations A^{3+} .

20

8 . Système catalytique selon l'une des revendications précédentes, dans lequel x est inférieur à 0,5 et de préférence est compris entre 0,05 et 0,3.

25

9 . Système catalytique selon l'une des revendications précédentes, dans lequel y est compris entre 0,05 et 3 , de préférence entre 0,1 et 0,3.

30

10. Système catalytique selon l'une des revendications précédentes, dans lequel v est compris entre 0,005 et 0,2, de préférence entre 0,005 et 0,1.

11. Système catalytique selon l'une des revendications précédentes, dans lequel z est compris entre 0,01 et 0,2.

12. Système catalytique selon l'une des revendications 5 précédentes, dans lequel A est un élément choisi parmi Ti, V, Cr, Mn, Fe, Sn, Co, Ni, Cu.

13. Système catalytique selon l'une des revendications 10 précédentes, dans lequel D est un élément choisi parmi Pt, Pd, Rh, Ru, Cu, Fe.

14. Système catalytique selon l'une des revendications 1 à 13, dans lequel D est constituée par deux éléments différents, dont un premier élément choisi parmi Pt, Pd, 15 Rh et un deuxième élément, différent du premier et choisi parmi Pt, Rh, Cu, Ni, Fe.

15. Système catalytique selon l'une des revendications 20 précédentes, dans lequel M est l'Yttrium et A est le Titane, en particulier dans lequel l'oxyde répond à la formule $Ce_{1-u}Y_yTi_zD_{v02-x}$ et dans lequel y est de préférence compris entre environ 0,1 et environ 0,3 et dans lequel z est de préférence compris entre 0,01 et 0,1.

25 16. Poudre d'un oxyde tel que décrit dans l'une des revendications précédentes.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2012/052942

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER	B01J23/00	B01D53/50	B01D53/56	B01D53/62	B01D53/72
	B01J23/10	B01J37/18	B01D53/94	F01N3/10	B01D53/86

ADD.

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)
B01J B01D FOIN

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal , WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 100 267 A1 (CATALYSE SOC PROD FRANÇAIS [FR]) 8 February 1984 (1984-02-08) page 4, lines 34-38 page 5, lines 17-32 page 6, lines 11-18 page 6, line 30 - page 7, line 37 examples 5,6 ----- X EP 0 126 676 A1 (CATALYSE SOC PROD FRANÇAIS [FR]) 28 November 1984 (1984-11-28) page 6, lines 11-14,24-36 page 7, lines 19-26,34-37 page 8, lines 1-5 , 19-25 page 9, lines 16-34 ----- -/-	1-16 1-16 -/-

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Spécial catégories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"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

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"&" document member of the same patent family

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

15 March 2013

21/03/2013

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gosselin, Daniel

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/FR2012/052942

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 378 289 A2 (FORD GLOBAL TECH LLC [US]) 7 January 2004 (2004-01-07) paragraphs [0054] - [0055] -----	1-16
X	Wo 2011/064655 A2 (PI RELLI & C SPA [IT] ; ARIMONDI MARCO [IT] ; CASTELLANI LUCA [IT] ; KOPNI) 3 June 2011 (2011-06-03) examples 5-9 , 11, 12 , 14-18,25 ,26 -----	1-16
X, P	Wo 2011/157963 A2 (SAINT GOBAIN CT RECHERCHES [FR] ; CENTRE NAT RECH SCI ENT [FR] ; PRINCIVA) 22 December 2011 (2011-12-22) the whole document -----	1-16
X, P	Wo 2011/157964 A1 (SAINT GOBAIN CT RECHERCHES [FR] ; CENTRE NAT RECH SCI ENT [FR] ; PRINCIVA) 22 December 2011 (2011-12-22) the whole document -----	1-16
A	US 6 458 741 B1 (ROARK SHANE E [US] ET AL) 1 October 2002 (2002-10-01) column 8, line 48 - column 10, line 67 -----	1-16
A	FR 2 729 309 A1 (RHONE POULENC CHIMIE [FR]) 19 July 1996 (1996-07-19) page 1, lines 8-17 ; examples 2,4 -----	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2012/052942

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
EP 0100267	AI 08-02-1984	AU 1719083 A			02-02-1984
		DE 3366590 D1			06-11-1986
		EP 0100267 AI			08-02-1984
		FR 2530489 AI			27-01-1984
		JP 59076548 A			01-05-1984
		US 4492769 A			08-01-1985
EP 0126676	AI 28-11-1984	AU 2832584 A			22-11-1984
		CA 1243012 AI			11-10-1988
		DE 3460759 D1			23-10-1986
		EP 0126676 AI			28-11-1984
		FR 2546078 AI			23-11-1984
		JP 60034737 A			22-02-1985
		US 4581343 A			08-04-1986
EP 1378289	A2 07-01-2004	EP 1356864 AI			29-10-2003
		EP 1378288 A2			07-01-2004
		EP 1378289 A2			07-01-2004
		JP 2004042021 A			12-02-2004
		US 2004018939 AI			29-01-2004
		US 2006100097 AI			11-05-2006
Wo 2011064655	A2 03-06-2011	None			
Wo 2011157963	A2 22-12-2011	FR 2961411 AI			23-12-2011
		Wo 2011157963 A2			22-12-2011
Wo 2011157964	AI 22-12-2011	FR 2961410 AI			23-12-2011
		WO 2011157964 AI			22-12-2011
US 6458741	BI 01-10-2002	None			
FR 2729309	AI 19-07-1996	AT 177972 T			15-04-1999
		AU 4492196 A			31-07-1996
		CA 2209606 AI			18-07-1996
		CN 1173832 A			18-02-1998
		DE 69601860 D1			29-04-1999
		DE 69601860 T2			21-10-1999
		EP 0802824 AI			29-10-1997
		FR 2729309 AI			19-07-1996
		JP 2930732 B2			03-08-1999
		JP H10505786 A			09-06-1998
		KR 100237812 BI			15-01-2000
		US 5976476 A			02-11-1999
		WO 9621506 AI			18-07-1996
		ZA 9600246 A			01-08-1996

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2012/052942

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE	B01J23/00	B01D53/50	B01D53/56	B01D53/62	B01D53/72
	B01J23/10	B01J37/18	B01D53/94	F01N3/10	B01D53/86

ADD.

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 PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

B01J B01D FOIN

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 cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal , WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 100 267 AI (CATALYSE SOC PROD FRANÇAIS [FR]) 8 févr er 1984 (1984-02-08) page 4, ligne 34-38 page 5, ligne 17-32 page 6, ligne 11-18 page 6, ligne 30 - page 7, ligne 37 exemples 5,6 ----- X EP 0 126 676 AI (CATALYSE SOC PROD FRANÇAIS [FR]) 28 novembre 1984 (1984-11-28) page 6, ligne 11-14,24-36 page 7, ligne 19-26,34-37 page 8, ligne 1-5 ,19-25 page 9, ligne 16-34 ----- -/- .	1-16 1-16



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de 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 cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, 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

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

15 mars 2013

21/03/2013

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Gossel i n, Dani el

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2012/052942

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'Indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 1 378 289 A2 (FORD GLOBAL TECH LLC [US]) 7 janvi er 2004 (2004-01-07) al i néas [0054] - [0055] -----	1-16
X	Wo 2011/064655 A2 (PI RELLI & C SPA [IT] ; ARIMONDI MARCO [IT] ; CASTELLANI LUCA [IT] ; KOPNI) 3 juil et 2011 (2011-06-03) exempl es 5-9 , 11, 12 , 14-18,25 ,26 -----	1-16
X, P	Wo 2011/157963 A2 (SAINT GOBAIN CT RECHERCHES [FR] ; CENTRE NAT RECH SCI ENT [FR] ; PRINCIVA) 22 décembre 2011 (2011-12-22) Le document en entier -----	1-16
X, P	Wo 2011/157964 AI (SAINT GOBAIN CT RECHERCHES [FR] ; CENTRE NAT RECH SCI ENT [FR] ; PRINCIVA) 22 décembre 2011 (2011-12-22) Le document en entier -----	1-16
A	US 6 458 741 BI (ROARK SHANE E [US] ET AL) 1 octobre 2002 (2002-10-01) colonne 8 , ligne 48 - colonne 10, ligne 67 -----	1-16
A	FR 2 729 309 AI (RHONE POULENC CHIMIE [FR]) 19 juillet 1996 (1996-07-19) page 1, ligne 8-17 ; exempl es 2,4 -----	1-16

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2012/052942

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP 0100267	AI	08-02-1984	AU	1719083	A	02-02-1984
			DE	3366590	DI	06-11-1986
			EP	0100267	AI	08-02-1984
			FR	2530489	AI	27-01-1984
			JP	59076548	A	01-05-1984
			US	4492769	A	08-01-1985
<hr/>						
EP 0126676	AI	28-11 -1984	AU	2832584	A	22-11-1984
			CA	1243012	AI	11-10-1988
			DE	3460759	DI	23-10-1986
			EP	0126676	AI	28-11-1984
			FR	2546078	AI	23-11-1984
			JP	60034737	A	22-02-1985
			US	4581343	A	08-04-1986
<hr/>						
EP 1378289	A2	07-01 -2004	EP	1356864	AI	29-10-2003
			EP	1378288	A2	07-01-2004
			EP	1378289	A2	07-01-2004
			JP	2004042021	A	12-02-2004
			US	2004018939	AI	29-01-2004
			US	2006100097	AI	11-05-2006
<hr/>						
Wo 2011064655	A2	03-06 -2011	AUCUN			
<hr/>						
Wo 2011157963	A2	22-12 -2011	FR	2961411	AI	23-12-2011
			Wo	2011157963	A2	22-12-2011
<hr/>						
Wo 2011157964	AI	22-12 -2011	FR	2961410	AI	23-12-2011
			WO	2011157964	AI	22-12-2011
<hr/>						
US 6458741	BI	01-10 -2002	AUCUN			
<hr/>						
FR 2729309	AI	19-07 -1996	AT	177972	T	15-04-1999
			AU	4492196	A	31-07-1996
			CA	2209606	AI	18-07-1996
			CN	1173832	A	18-02-1998
			DE	69601860	DI	29-04-1999
			DE	69601860	T2	21-10-1999
			EP	0802824	AI	29-10-1997
			FR	2729309	AI	19-07-1996
			JP	2930732	B2	03-08-1999
			JP	H10505786	A	09-06-1998
			KR	100237812	BI	15-01-2000
			US	5976476	A	02-11-1999
			WO	9621506	AI	18-07-1996
			ZA	9600246	A	01-08-1996