

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

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2017/009538 A1**

(43) Date de la publication internationale  
19 janvier 2017 (19.01.2017)

(51) Classification internationale des brevets :  
*B01J 19/00* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2016/051688

(22) Date de dépôt international :  
4 juillet 2016 (04.07.2016)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
1556556 10 juillet 2015 (10.07.2015) FR

(71) Déposant : L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME  
POUR L'ÉTUDE ET L'EXPLOITATION DES PRO-  
CEDES GEORGES CLAUDE [FR/FR]; 75, Quai d'Or-  
say, 75007 Paris (FR).

(72) Inventeurs : FAURE, Raphael; 6 impasse des chênes,  
78470 Saint Rémy les Chevreuse (FR). VALENTIN, So-  
lène; Square Maurice Denis, 2 rue des Capucins, 92190

Meudon (FR). FLIN, Matthieu; 13 Rue Eugène Carrière,  
75018 Paris (FR). DUBET, Olivier; 17, rue du parc de la  
Guérinière, 78530 Buc (FR). DEL-GALLO, Pascal; 5, rue  
de la Chapelle St Laurent, 91410 Dourdan (FR).

(74) Mandataire : BEROUD, Amandine; L'Air Liquide S.A.,  
Direction de la Propriété Intellectuelle, 75, Quai d'Orsay,  
75321 Paris Cedex 07 (FR).

(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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR,  
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, 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.

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : HEAT EXCHANGER AND/OR HEAT EXCHANGER-REACTOR INCLUDING CHANNELS HAVING THIN WALLS BETWEEN ONE ANOTHER

(54) Titre : ECHANGEUR ET/OU ECHANGEUR-REACTEUR COMPRENANT DES CANAUX PRESENTANT UNE FAIBLE EPAISSEUR DE PAROI ENTRE EUX

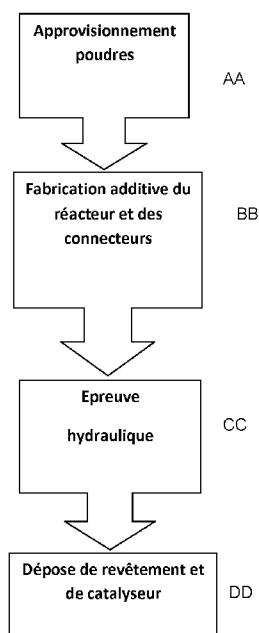


Figure 5

AA Powder supply  
BB Additive manufacturing of the reactor and connectors  
CC Hydraulic test  
DD Deposition of coating and catalyst

(57) Abstract : The invention relates to a heat exchanger-reactor or heat exchanger including at least three stages with on each stage at least one area of millimetric channels that promote the exchange of heat and at least one distribution area upstream and/or downstream of the area of millimetric channels. The invention is characterized in that: said heat exchanger-reactor or heat exchanger is a component devoid of assembly interfaces between the various stages; and the channels in the area of millimetric channels are separated by walls less than 3 mm thick.

(57) Abrégé : Réacteur-échangeur ou échangeur comprenant au moins 3 étages avec sur chaque étage au moins une zone de canaux millimétriques favorisant les échanges de chaleur et au moins une zone de distribution en amont et/ou en aval de la zone de canaux millimétriques, caractérisée en ce que: -ledit réacteur-échangeur ou échangeur est une pièce ne présentant pas d'interfaces d'assemblages entre les différents étages, et -les canaux de la zone de canaux millimétriques sont séparés par des parois d'une épaisseur inférieure à 3 mm.



WO 2017/009538 A1

(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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h)

ECHANGEUR ET/OU ECHANGEUR-REACTEUR COMPRENANT DES CANAUX  
PRESENTANT UNE FAIBLE EPAISSEUR DE PAROI ENTRE EUX.

La présente invention est relative aux réacteurs-échangeurs et échangeurs et à leur  
5 procédé de fabrication.

Plus précisément, il est question de réacteurs-échangeurs et d'échangeurs millistructurés  
mis en œuvre dans des procédés industriels qui nécessitent le fonctionnement de ces appareils  
dans les conditions suivantes :

- (i) - Un couple température/pression élevée,
- 10 (ii) - Des pertes de charges minimales et
- (iii) - des conditions qui permettent une intensification du procédé comme, l'utilisation  
d'un réacteur-échangeur catalytique pour la production de gaz de synthèse ou l'utilisation d'un  
échangeur à plaques compact pour préchauffer de l'oxygène utilisé dans le cadre d'un procédé  
d'oxycombustion.

15 Un échangeur-réacteur millistructuré est un réacteur chimique où les échanges de matière  
et de chaleur sont intensifiés grâce à une géométrie de canaux dont les dimensions  
caractéristiques telles que le diamètre hydraulique sont de l'ordre du millimètre. Les canaux  
constituants la géométrie de ces échangeurs-réacteurs millistructurés sont généralement gravés  
sur des plaques assemblées entres-elles et dont chacune constitue un étage de l'appareil. Les  
20 multiples canaux qui composent une même plaque sont généralement liés les uns aux autres et  
des passages sont disposés pour permettre le transfert du fluide mis en œuvre (phase gazeuse ou  
liquide) d'une plaque à l'autre.

Les échangeurs-réacteurs millistructurés sont alimentés en réactifs par un distributeur ou  
une zone de distribution dont l'un des rôles est d'assurer une distribution homogène des réactifs  
25 dans l'ensemble des canaux. Le produit de la réaction mise en œuvre dans l'échangeur-réacteur  
millistructuré est collecté par un collecteur qui permet son acheminement à l'extérieur de  
l'appareil.

Par la suite, on entendra :

- (i) – Par « étage », un ensemble de canaux positionnés sur un même niveau et dans lequel  
30 se produit une réaction chimique ou un échange thermique,

(ii) - Par « paroi », une cloison de séparation entre deux canaux consécutifs disposés sur un même étage,

(iii) - Par « distributeur » ou « zone de distribution », un volume relié à un ensemble de canaux et disposé sur un même étage et dans le/laquel(le) circule des réactifs acheminés de l'extérieur de l'échangeur-réacteur vers un ensemble de canaux et

(iv) - Par « collecteur », un volume relié à un ensemble de canaux et disposé sur un même étage et dans lequel circule les produits de la réaction acheminés de l'ensemble de canaux vers l'extérieur de l'échangeur-réacteur.

Certains des canaux constituant l'échangeur-réacteur peuvent être remplis de formes solides, par exemple des mousses, dans le but d'améliorer les échanges, et/ou de catalyseurs se présentant sous forme solide ou sous la forme d'un dépôt recouvrant les parois des canaux et les éléments qui peuvent remplir les canaux comme les parois des mousses.

Par analogie à l'échangeur-réacteur millistructuré, un échangeur millistructuré est un échangeur dont les caractéristiques sont similaires à celles d'un échangeur-réacteur millistructuré et pour lequel on retrouve les éléments définis ci-dessus comme (i) les « étages », (ii) les « parois », (iii) les « distributeurs » ou les « zones de distributions » et (iv) les « collecteurs ». Les canaux des échangeurs millistructurés peuvent eux aussi être remplis de formes solides comme des mousses, dans le but d'améliorer les échanges de chaleur. L'intégration thermique de ces appareils peut faire l'objet d'optimisations poussées permettant d'optimiser les échanges de chaleur entre les fluides circulant dans l'appareil à différentes températures grâce à une distribution spatiale des fluides sur plusieurs étages et l'utilisation de plusieurs distributeurs et collecteurs. Par exemple, les échangeurs millistructurés proposés pour le préchauffage de l'oxygène dans un four de verre sont composés d'une multitude de passages millimétriques disposés sur différents étages et qui sont formées grâce à des canaux liés les uns aux autres. Les canaux peuvent être alimentés en fluides chauds par exemple à une température comprise entre environ 700°C et 950°C par un ou plusieurs distributeurs. Les fluides refroidis et chauffés sont acheminés en dehors de l'appareil par un ou plusieurs collecteurs.

Pour tirer pleinement partie bénéfique de l'utilisation d'un échangeur-réacteur millistructuré ou d'un échangeur millistructuré dans les procédés industriels visés, ces équipements doivent posséder les propriétés suivantes :

- Ils doivent pouvoir travailler à un produit « pression x température » élevé généralement supérieur ou égal à environ de l'ordre de  $12.10^8 \text{Pa} \cdot ^\circ\text{C}$  ( $12\,000 \text{ bar} \cdot ^\circ\text{C}$ ), ce qui correspond à une température supérieure ou égale à  $600^\circ\text{C}$  et une pression supérieure à  $20.10^5 \text{Pa}$  (20 bar) ;

5 - Ils doivent se caractériser par un rapport surface sur volume inférieur ou égal à environ  $40.000 \text{m}^2/\text{m}^3$  et supérieur ou égal à environ  $700 \text{m}^2/\text{m}^3$ , pour permet l'intensification des phénomènes aux parois et en particuliers le transfert thermique ; et

- Ils doivent permettre une température d'approche très faible, c'est-à-dire inférieure à  $10^\circ\text{C}$  et typiquement à  $5^\circ\text{C}$  et plus préférentiellement à  $2^\circ\text{C}$  entre les fluides chauds et les fluides  
10 froids.

Plusieurs équipementiers proposent des échangeurs-réacteurs et des échangeurs millistructurés. La majorité de ces appareils se composent de plaques constituées de canaux qui sont obtenus par usinage chimique par aspersion. Cette méthode de fabrication conduit à l'obtention de canaux dont la section à une forme qui s'approche d'un demi-cercle et dont les  
15 dimensions sont approximatives et non exactement reproductibles d'un lot de fabrication à un autre à cause du procédé d'usinage en lui-même. En effet, lors de l'opération d'usinage chimique, le bain utilisé est pollué par les particules métalliques arrachées des plaques et bien que ce dernier soit régénéré, il est impossible pour des raisons de coût d'opération de maintenir une même efficacité lors de la fabrication d'une grande série de plaque. Par la suite, on entendra par  
20 « section semi-circulaire » la section d'un canal dont les propriétés souffrent des limites dimensionnelles décrites précédemment et induites par les méthodes de fabrication telles que le gravage chimique et l'emboutissage.

Même si cette méthode de fabrication de canal n'est pas intéressante d'un point de vue économique, on pourrait imaginer que les canaux constituant les plaques soient fabriqués par  
25 usinage traditionnel. Dans ce cas, la section de ces derniers ne serait pas de type semi-circulaire mais rectangulaire, on parlera alors de « section rectangulaire ».

Par analogie, ces méthodes de fabrication peuvent également être utilisées pour la fabrication de la zone de distribution ou du collecteur, leur conférant ainsi des priorités géométriques analogues à celles des canaux comme :

(i) - L'obtention d'un rayon entre le fond du canal et ses parois pour la fabrication par usinage chimique ou emboutissage et de dimension sont non reproductible d'un lot de fabrication à l'autre, ou encore

(ii) - L'obtention d'un angle droit pour la fabrication par usinage traditionnel.

5 Les plaques constituées de canaux de sections semi-circulaires ou à angle droit ainsi obtenues sont généralement assemblées entre elles par soudage diffusion ou brasage diffusion.

Le dimensionnement de ces appareils à section semi-circulaire ou rectangulaire repose sur l'application de l'ASME (American Society of Mechanical Engineers) section VIII div.1 appendice 13.9 qui intègre la conception mécanique d'un échangeur et/ou d'un échangeur-réacteur millistructuré composé de plaques gravées. Les valeurs à définir pour obtenir la tenue  
10 mécanique souhaitée sont indiquées en figure 1. Sur la figure 1, H représente la profondeur d'usinage en mm, h la largeur d'usinage en mm, t1 la marge latérale, t2 l'épaisseur en fond de canal en mm, t3 l'épaisseur de la paroi entre canaux en mm. Le dimensionnement de la zone de distribution et du collecteur est réalisé par calcul par éléments finis car le code ASME ne prévoit  
15 pas de dimensionnement analytique de ces zones.

Une fois le dimensionnement établi, la validation réglementaire du design, défini par cette méthode nécessite un essai d'éclatement selon l'UG 101 de l'ASME. Par exemple, la valeur d'éclatement attendue pour un échangeur-réacteur assemblé par brasage diffusion et en alliage d'inconel (HR 120) fonctionnant à 25 bar et à 900°C est de l'ordre de 3500 bar à température  
20 ambiante. Ceci est très pénalisant car cet essai nécessite de sur-dimensionner le réacteur afin d'être conforme au test d'éclatement, le réacteur perdant ainsi de sa compacité et de son efficacité en terme de transfert thermique dû à l'augmentation des parois des canaux.

La fabrication de ces échangeurs-réacteurs et/ou échangeur millistructurés est actuellement réalisée selon les sept étapes décrites par la Figure 2. Parmi ces étapes, quatre sont  
25 critiques car elles peuvent engendrer des problèmes de non-conformité ayant comme seule issue la mise au rebut de l'échangeur ou l'échangeurs-réacteur ou des plaques constituant l'appareil à pression si cette non-conformité est détectée suffisamment tôt dans la ligne de fabrication de ces appareils.

Ces quatre étapes sont :

- 30
- L'usinage chimique des canaux,
  - L'assemblage des plaques gravées par brasage diffusion ou soudage diffusion,

- Le soudage des têtes de connexion, sur lesquels des tubes soudés viennent alimenter ou évacuer les fluides, sur les zones de distribution et les collecteurs et enfin,

- Les opérations de revêtement d'une couche de protection et/ou de catalyseur dans le cas d'un échangeur-réacteur ou d'un échangeur soumis à une utilisation induisant des phénomènes qui peuvent dégrader l'état de surface de l'appareil.

Quelle que soit la méthode d'usinage utilisée pour la fabrication d'échangeur ou d'échangeur-réacteurs millistructurés, on obtient des canaux de section semi-circulaire dans le cas de l'usinage chimique (Figure 3) et qui se composent de deux angles droits ou de section rectangulaire dans le cas de l'usinage traditionnel et qui se composent de quatre angles droits. Cette pluralité d'angles est préjudiciable à l'obtention d'un revêtement de protection homogène sur toute la section. En effet, les phénomènes de discontinuités géométriques tels que des angles, augmentent la probabilité de générer des dépôts inhomogènes, ce qui conduira inévitablement à l'initiation de phénomènes de dégradation de l'état de surface de la matrice dont on veut se préserver comme par exemple des phénomènes de corrosion, de carburation ou de nitruration. Les sections de canaux angulaires obtenus par les techniques d'usinage chimique ou d'usinage traditionnel ne permettent pas d'optimiser la tenue mécanique d'un tel assemblage. En effet, les calculs de dimensionnement en tenue à la pression de telles sections ont pour conséquence une augmentation des épaisseurs de parois et de fond de canal, l'équipement perdant ainsi de sa compacité mais également de son efficacité en termes de transfert thermique.

De plus, l'usinage chimique impose des limitations en termes de formes géométriques telles que l'on ne peut avoir de canal ayant une hauteur plus importante ou égale à sa largeur, ce qui conduit à des limitations du rapport surface / volume entraînant des limitations d'optimisation.

L'assemblage des plaques gravées par soudage diffusion est obtenu par l'application d'une contrainte uni-axiale importante (typiquement de l'ordre de 2MPa à 5MPa) sur la matrice constituée d'un empilement de plaques gravées et exercée par une presse à haute température pendant un temps de maintien de plusieurs heures. La mise en œuvre de cette technique est compatible avec la fabrication d'appareils de petites dimensions comme par exemple des appareils contenus dans un volume de 400mm x 600mm. Au-delà de ces dimensions, la force à appliquer pour maintenir une contrainte constante devient trop importante pour être mise en œuvre par une presse à haute température.

Certains fabricants utilisant le procédé de soudage diffusion pallient aux difficultés de mise en œuvre d'une contrainte importante par l'utilisation d'un montage dit auto-bridant. Cette technique ne permet pas de contrôler efficacement de la contrainte appliquée à l'équipement ce qui génère des écrasements de canaux.

5 L'assemblage des plaques gravées par brasage diffusion est obtenu par l'application d'une contrainte uni-axiale faible (typiquement de l'ordre de 0,2MPa) exercée par une presse ou un montage auto-bridant à haute température et pendant un temps de maintien de plusieurs heures à la matrice constituée des plaques gravées. Entre chacune des plaques, un métal d'apport de brasage est déposé selon des procédés de dépôt industriels qui ne permettent pas de garantir la  
10 parfaite maîtrise de cette dépose. Ce métal d'apport à pour but de diffuser dans la matrice lors de l'opération de brasage de manière à réaliser la jonction mécanique entre les plaques.

De plus, durant le maintien en température de l'équipement en fabrication, la diffusion du métal de brasage ne peut être contrôlée, ce qui peut conduire à des jonctions brasées discontinues et qui ont pour conséquence une dégradation de la tenue mécanique de l'équipement. A titre  
15 d'exemple, les équipements fabriqués selon le procédé de brasage diffusion et dimensionnés selon l'ASME section VIII div.1 appendice 13.9 en HR120 que nous avons réalisés, n'ont pas résistés à l'application d'une pression de  $840 \cdot 10^5 \text{Pa}$  (840 bar) lors du test d'éclatement. De manière à palier cette dégradation, l'épaisseur des parois et la géométrie de la zone de distribution ont été adaptés afin d'augmenter la surface de contact entre chaque plaque. Ceci à  
20 pour conséquence de limiter le rapport surface / volume, d'augmenter la perte de charge et la mauvaise distribution dans les canaux de l'équipement.

De plus, le code ASME section VIII div.1 appendice 13.9 utilisé pour le dimensionnement de ce type d'équipement brasé n'autorise pas l'utilisation de la technologie de brasage diffusion pour des équipements mettant en œuvre des fluides contenant un gaz létal tel  
25 que le monoxyde de carbone par exemple. Ainsi, un appareil assemblé par brasage diffusion ne peut pas être utilisé pour la production de Syngas.

Les équipements fabriqués par brasage diffusion se composent « *in fine* » d'un empilement de plaques gravées entre lesquelles sont disposés des joints brasés. De ce fait, toute opération de soudage sur les faces de cet équipement conduit dans la majorité des cas à la  
30 destruction des joints brasés dans la zone affectée thermiquement par l'opération de soudage. Ce phénomène se propage le long des joints brasés et conduit dans la plus part des cas à la rupture de

l'assemblage. Pour palier à ce problème, il est parfois proposer d'ajouter des plaques épaisses de renfort au moment de l'assemblage de la matrice brasée de manière à offrir un support de type cadre au soudage des connecteurs qui ne présente pas de joint brasé.

5 D'un point de vue intensification de procédé, le fait d'assembler entres-elles des plaques gravées, oblige à réaliser une conception de l'équipement selon une approche en deux dimensions ce qui limite l'optimisation thermique au sein de l'échangeur ou de l'échangeur-réacteur en obligeant les concepteurs de se type d'équipement à se limiter à une approche en étage de la distribution des fluides.

10 D'un point de vue éco-fabrication, toutes ces étapes de fabrication étant réalisées par différentes compétences métiers sont en générale effectuées chez divers sous-traitants situés à des emplacements géographiques différents. Il en résulte des délais de réalisation longs et de nombreux transports de pièces.

La présente invention se propose de résoudre les inconvénients liés aux méthodes de fabrication actuelles.

15 Une solution de la présente invention est un réacteur-échangeur ou échangeur comprenant au moins 3 étages avec sur chaque étage au moins une zone de canaux millimétriques favorisant les échanges de chaleur et au moins une zone de distribution en amont et/ou en aval de la zone de canaux millimétriques, caractérisée en ce que :

- 20 - ledit réacteur-échangeur ou échangeur est une pièce ne présentant pas d'interfaces d'assemblages entre les différents étages, et
- les canaux de la zone de canaux millimétriques sont séparés par des parois d'une épaisseur inférieure à 3 mm.

25 Par canaux millimétriques on entend des canaux dont le diamètre hydraulique est de l'ordre du millimètre, autrement dit inférieur à 1 cm. De préférence dans le cas présent, les canaux millimétriques présenteront un diamètre hydraulique, défini comme le rapport entre 4 fois la section passante sur le périmètre mouillé, compris entre 0.3 mm et 4 mm et une longueur comprise entre 10 mm et 1000 mm.

Selon le cas le réacteur-échangeur ou échangeur selon l'invention peut présenter une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

- 30 - les canaux de la zone de canaux millimétriques sont séparés par des parois d'une épaisseur inférieure à 2 mm, de préférence inférieure à 1,5 mm ;

- les sections des canaux millimétriques sont de forme circulaire.

- ledit réacteur-échangeur est un réacteur-échangeur catalytique et comprend :

- Au moins un premier étage comprenant au moins une zone de distribution et au moins une zone de canaux millimétriques pour faire circuler un flux gazeux à une température au moins supérieure à 700°C afin qu'il apporte une partie de la chaleur nécessaire à la réaction catalytique ;

- Au moins un deuxième étage comprenant au moins une zone de distribution et au moins une zone de canaux millimétriques pour faire circuler un flux gazeux réactifs dans le sens de la longueur des canaux millimétriques recouverts de catalyseur pour faire réagir le flux gazeux ;

- Au moins un troisième étage comprenant au moins une zone de distribution et au moins une zone de canaux millimétriques pour faire circuler le flux gazeux produit sur la deuxième plaque afin qu'il apporte une partie de la chaleur nécessaire à la réaction catalytique;

avec sur le deuxième et le troisième étages, un système afin que le flux gazeux produit puisse circuler du deuxième au troisième étage.

La présente invention a également pour objet l'utilisation d'une méthode de fabrication additive pour la fabrication d'un réacteur-échangeur ou d'un échangeur selon l'invention.

De manière préférentielle, la méthode de fabrication additive met en œuvre :

- Comme matière de base au moins une poudre métallique de taille micrométrique, et/ou

- Comme source d'énergie au moins un laser.

En effet, la méthode de fabrication additive peut mettre en œuvre des poudres métalliques de taille micrométrique qui sont fondues par un ou plusieurs lasers afin de fabriquer des pièces finies de formes complexes en trois dimensions. La pièce se construit couche par couche, les couches sont de l'ordre de 50µm, selon la précision des formes souhaitées et le taux de dépôt voulu. Le métal à fondre peut être apportée soit par lit de poudre ou soit par une buse d'aspersion. Les lasers utilisés pour fondre localement la poudre sont soit des lasers YAG, fibres ou CO2 et la fusion des poudres s'effectue sous gaz inerte (Argon, Hélium, etc...). La présente invention ne se limite pas à une seule technique de fabrication additive mais elle s'applique à l'ensemble des techniques connues.

Contrairement aux techniques d'usinage chimique ou d'usinage traditionnel, la méthode de fabrication additive permet de réaliser des canaux de section cylindrique qui ont comme avantages (Figure 4) :

(i) - D'offrir une meilleure tenue à la pression et ainsi de permettre une réduction significative de l'épaisseur des parois des canaux, et

(ii) - D'autoriser l'utilisation de règles de dimensionnement d'appareils à pression qui ne nécessitent pas la réalisation d'un test d'éclatement pour prouver l'efficacité de la conception  
5 comme c'est le cas pour la section VIII div.1 appendice 13.9 du code ASME.

En effet, la conception d'un échangeur ou d'un échangeur-réacteur réalisé par fabrication additive, permettant de réaliser des canaux à section cylindrique, s'appuie sur des règles de dimensionnement « usuelles » d'appareil à pression qui s'appliquent aux dimensionnement des canaux, des distributeurs et des collecteurs à sections cylindriques constituant l'échangeur-  
10 réacteur ou l'échangeur millistructuré.

A titre d'exemple, le dimensionnement de la paroi de canaux droits à section rectangulaire (valeur  $t_3$  en Figure 1) d'un réacteur-échangeur en alliage de nickel (HR 120), dimensionné selon l'ASME (American Society of Mechanical Engineers) section VIII div.1 appendice 13.9, est de 1,2 mm. En utilisant des canaux à section cylindrique, cette valeur de paroi calculée par l'ASME  
15 section VIII div.1 n'est plus que de 0,3 mm, soit une réduction par quatre de l'épaisseur de paroi nécessaire à la tenue à la pression.

La réduction du volume de matière liés à ce gain permet (i) soit de réduire l'encombrement de l'appareil à capacité de production identique par le fait que le nombre de canaux nécessaires pour atteindre la capacité de production visée est moindre et occupe ainsi  
20 moins d'espace, (ii) soit d'augmenter la capacité de production de l'appareil en conservant l'encombrement de ce dernier ce qui permet de positionner plus de canaux et ainsi de traiter un plus gros débit de réactifs.

Par exemple, la réduction des épaisseurs de parois permis par la modification de la forme des canaux offertes par la fabrication additive permet de réduire de 30 % le volume globale d'un  
25 échangeur-réacteur offrant la même capacité de production d'hydrogène qu'un échangeur-réacteur fabriqué par assemblage de plaque usiné chimiquement.

De plus, dans le cas d'échangeur-réacteur ou d'échangeur millistructurés réalisés en alliage noble fortement chargé en nickel, la réduction de matière nécessaire va dans le sens d'une éco-conception bénéfique pour l'environnement tout en réduisant le coût en matières premières.

30 Les techniques de fabrication additive permettent in fine d'obtenir des pièces dites « massives » qui à contrario des techniques d'assemblages telles que le brasage diffusion ou le

soudage diffusion ne présentent pas d'interfaces d'assemblages entre chaque plaque gravée. Cette propriété va dans le sens de la tenue mécanique de l'appareil en éliminant par construction la présence de lignes de fragilisation et en éliminant par la-même une source de défaut potentiel.

L'obtention de pièces massives par fabrication additive et l'élimination des interfaces de brasage ou de soudage diffusion permet d'envisager de nombreuses possibilités de design sans se limiter à des géométries de parois étudiées pour limiter l'impact d'éventuels défauts d'assemblage tels que des discontinuités dans le joints brasés ou dans les interfaces soudées-diffusées.

La fabrication additive permet de réaliser des formes inenvisageables par les méthodes de fabrication traditionnelles et ainsi la fabrication des connecteurs des échangeurs-réacteurs ou échangeurs millistructurés peut se faire dans la continuité de la fabrication du corps des appareils. Ceci permet alors de ne pas réaliser d'opération de soudage des connecteurs sur le corps et ainsi d'éliminer une source d'altération de l'intégrité structurelle de l'équipement.

La maîtrise de la géométrie des canaux par fabrication additive autorise la réalisation de canaux à section circulaire ce qui, outre la bonne tenue en pression que cette forme amène, permet aussi d'avoir une forme de canaux optimale pour le dépôt de revêtements de protection et de catalyseurs qui sont ainsi homogènes tout au long des canaux.

En utilisant cette technologie de fabrication additive, l'aspect gain de productivité est également permis par la réduction du nombre d'étape de fabrication. En effet, les étapes de réalisation d'un réacteur en intégrant la fabrication additive passent de sept à quatre (figure 5). Les étapes critiques, pouvant générer une mise au rebut d'un appareil complet ou des plaques constituant le réacteur, au nombre de quatre en utilisant la technique de fabrication classique par assemblage de plaques gravées chimiquement, passent à deux avec l'adoption de la fabrication additive. Ainsi, les seules étapes restantes étant l'étape de fabrication additive et l'étape de dépôt de revêtements et de catalyseurs.

A titre d'exemple, un échangeur-réacteur selon l'invention peut être utilisé pour la production de gaz de synthèse. Et un échangeur selon l'invention peut être utilisé dans un procédé d'oxycombustion pour préchauffer de l'oxygène.

Dans ce cadre d'une production d'hydrogène inférieure à 5 Nm<sup>3</sup>/h, nous pouvons prendre l'exemple d'un réacteur-échangeur présentant les caractéristiques dimensionnelles ci-dessous :

- Matériaux de type base nickel (Inconel 601 – 625 – 617 – 690)
- Canaux de 2 mm de diamètre pour les canaux "réactifs" et "de retour"

- Canaux de 1 mm de diamètre pour les canaux "d'apport de chaleur"
- Paroi de 0.4 mm
- Longueur effective des canaux 288 mm
- Nombre de canaux "réactifs" 432
- 5 - Nombre de canaux "de retour" 216
- Nombre de canaux "d'apport de chaleur" 918
- Largeur de l'échangeur-réacteur 66 mm
- Longueur total de l'échangeur-réacteur 350 mm
- Hauteur de l'échangeur-réacteur 95 mm
- 10 - Les canaux "réactifs" et les canaux "de retour" sont revêtus de protection contre la corrosion
- Les canaux "réactifs" sont revêtus de catalyseur

A partir des conditions d'entrée suivantes :

		<b>Gaz réactif</b>	<b>Fluide caloporteur</b>
Débit	Nm <sup>3</sup> /h	7.70	43
Température	°C	519.22	822.18
Pression	bar	11	11
Composition	CH <sub>4</sub>	0.19	0
	H <sub>2</sub> O	0.62	0
	CO <sub>2</sub>	0.04	0
	H <sub>2</sub>	0.14	0
	CO	0.0015	0
	N <sub>2</sub>	0.0000	1

L'équipement précédemment décrit permet d'atteindre les performances suivantes:

		<b>Gaz produit</b>	<b>Fumées</b>
Débit	Nm <sup>3</sup> /h	10.24	43
Température	°C	<b>585.15</b>	<b>610.8</b>
Pression	bar	11	11
Composition (mol basis)	CH <sub>4</sub>	0.02	0
	H <sub>2</sub> O	0.31	0
	CO <sub>2</sub>	0.06	0
	H <sub>2</sub>	0.51	0
	CO	0.1	0
	N <sub>2</sub>	0.0000	1
	Perte de charge	mbar	<b>1.05</b>

Pour une pièce équivalente présentant les mêmes caractéristiques que l'exemple et fabriqué selon  
 5 les techniques traditionnelles d'usinage chimique et d'assemblage par brasage ou par soudage  
 diffusion, les dimensions de la pièce imposées notamment par les contraintes de résistances  
 mécaniques seraient 350 mm X 126 mm X 84 mm. Le volume total de la pièce produite par  
 fabrication additive est donc considérablement réduit par rapport à l'échangeur-réacteur  
 équivalent produit par les méthodes traditionnelles de fabrication.

### Revendications

1. Réacteur-échangeur comprenant au moins 3 étages avec sur chaque étage au moins une zone  
5 de canaux millimétriques favorisant les échanges de chaleur et au moins une zone de distribution  
en amont et/ou en aval de la zone de canaux millimétriques, caractérisée en ce que :
- ledit réacteur-échangeur ou échangeur est une pièce ne présentant pas d'interfaces  
d'assemblages entre les différents étages, et
  - les canaux de la zone de canaux millimétriques sont séparés par des parois d'une épaisseur  
10 inférieure à 3 mm ;
- et ledit réacteur-échangeur est un réacteur-échangeur catalytique et comprend :
- Au moins un premier étage comprenant au moins une zone de distribution et au moins  
une zone de canaux millimétriques pour faire circuler un flux gazeux à une température au moins  
supérieure à 700°C afin qu'il apporte une partie de la chaleur nécessaire à la réaction catalytique ;
  - 15 - Au moins un deuxième étage comprenant au moins une zone de distribution et au moins  
une zone de canaux millimétriques pour faire circuler un flux gazeux réactifs dans le sens de la  
longueur des canaux millimétriques recouverts de catalyseur pour faire réagir le flux gazeux ;
  - Au moins un troisième étage comprenant au moins une zone de distribution et au moins  
une zone de canaux millimétriques pour faire circuler le flux gazeux produit sur la deuxième  
20 plaque afin qu'il apporte une partie de la chaleur nécessaire à la réaction catalytique;
- avec sur le deuxième et le troisième étages, un système afin que le flux gazeux produit puisse  
circuler du deuxième au troisième étage.
2. Réacteur-échangeur selon la revendication 1, caractérisé en ce que les canaux de la zone de  
25 canaux millimétriques sont séparés par des parois d'une épaisseur inférieure à 2 mm, de  
préférence inférieur à 1,5 mm.
3. Réacteur-échangeur selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que les sections  
des canaux millimétriques sont de forme circulaire.

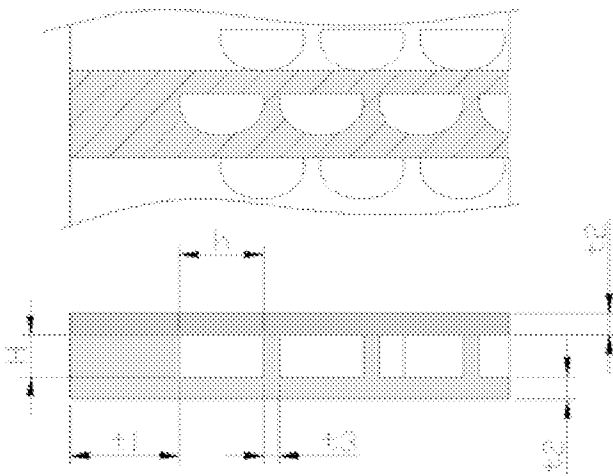
4. Utilisation d'une méthode de fabrication additive pour la fabrication d'un réacteur-échangeur tel que défini dans l'une des revendications 1 à 3.

5 5. Utilisation selon la revendication 4, caractérisée en ce que la méthode de fabrication additive met en œuvre comme matière de base au moins une poudre métallique de taille micrométrique.

6. Utilisation selon l'une des revendications 4 ou 5, caractérisée en ce que la méthode de fabrication additive est utilisée pour la fabrication des connecteurs du réacteur-échangeur.

10 7. Utilisation selon l'une des revendications 4 à 6, caractérisée en ce que la méthode de fabrication additive met en œuvre comme source d'énergie au moins un laser.

8. Procédé de production de gaz de synthèse mettant en œuvre un réacteur-échangeur selon l'une des revendications 1 à 3.



Valeurs à définir:

Profondeur d'usinage H (mm)

Largeur d'usinage h (mm)

Marge latérale t1 (mm)

Epaisseur en fond de canal t2 (mm)

Epaisseur de la paroi entre canaux t3 (mm)

Figure 1

2/4

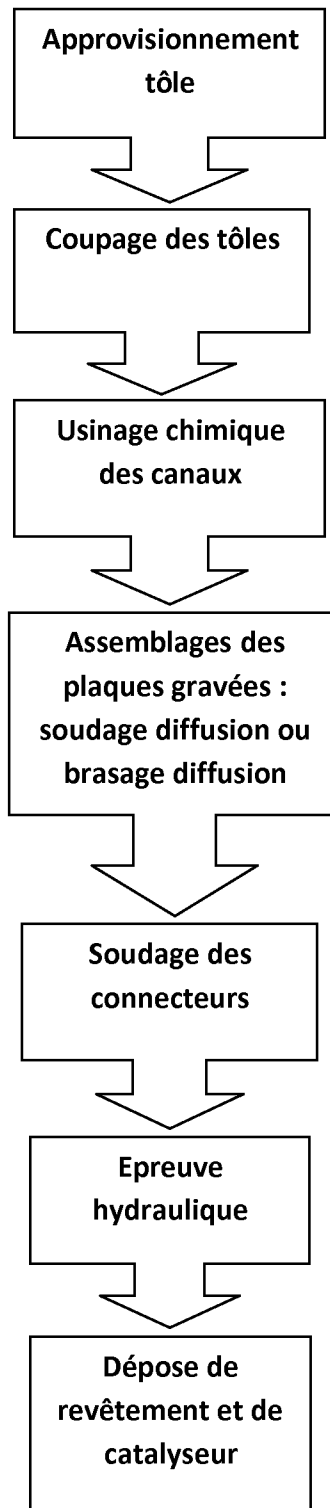


Figure 2

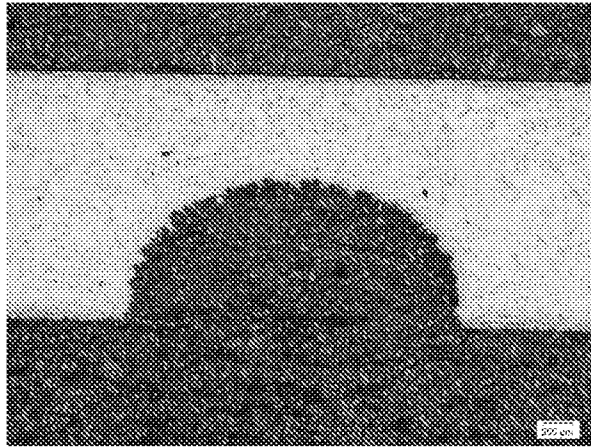


Figure 3

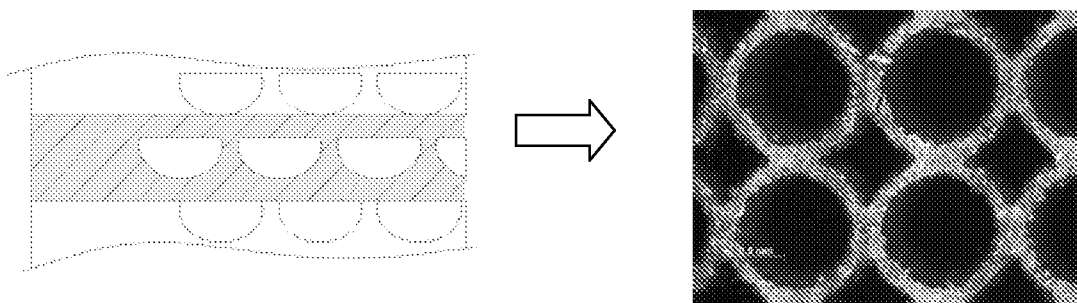


Figure 4

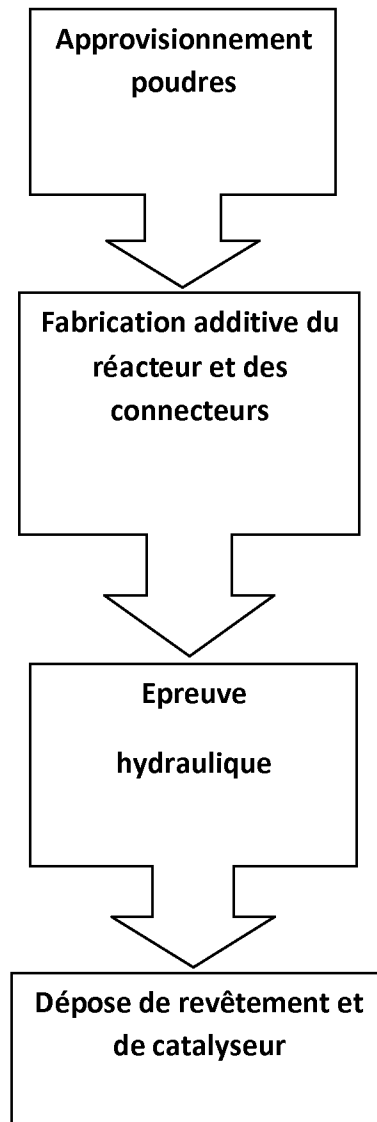


Figure 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/FR2016/051688

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. B01J19/00  
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  
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, BIOSIS, COMPENDEX, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	FR 3 023 494 A1 (AIR LIQUIDE SA) 15 January 2016 (2016-01-15) abstract page 7, line 3 - page 9, line 27 page 10, line 25 - line 30 page 11, line 22 - line 24; claims; figures	1-8
X,P	----- WO 2016/005676 A1 (L AIR LIQUIDE SOCIÉTÉ ANONYME POUR L ÉTUDE ET L EXPL DES PROCÉDÉS GEOR) 14 January 2016 (2016-01-14) abstract page 7, line 3 - page 9, line 23; claims; figures ----- -/--	1-8

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family 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 application or patent but published on or after the international filing date
- "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)
- "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 cited 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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  3 November 2016	Date of mailing of the international search report  11/11/2016
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  Nazario, Luis

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/FR2016/051688

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2013/108011 A1 (COMPACTGTL LTD [GB]) 25 July 2013 (2013-07-25) abstract page 1, line 35 - page 2, line 35 page 4, lines 1-10 page 4, line 27 - page 9, line 5; claims; figures	1-8
A	----- US 2012/095268 A1 (TONKOVICH ANNA LEE [US] ET AL) 19 April 2012 (2012-04-19) abstract paragraph [0006] - paragraph [0007] paragraph [0015] paragraph [0017] - paragraph [0019] paragraph [0025] - paragraph [0031] paragraph [0091] paragraph [0131] - paragraph [0139] paragraph [0173] - paragraph [0174]; claims; figures 6, 16, 23-44; example 2; tables 2, 3	1-8
A	----- US 2007/246106 A1 (TONKOVICH ANNA L [US] ET AL) 25 October 2007 (2007-10-25) abstract paragraph [0016] - paragraph [0019] paragraph [0083] paragraph [0119] - paragraph [0121]; figures 5, 9, 11, 13, 21; example 5	1-8
A	----- US 2006/245987 A1 (SCHMIDT WAYDE R [US]) 2 November 2006 (2006-11-02) abstract paragraph [0006] - paragraph [0008] paragraph [0023] - paragraph [0024] paragraph [0035] paragraph [0038] claims; figures	1-8
E	----- WO 2016/128647 A1 (AIR LIQUIDE [FR]) 18 August 2016 (2016-08-18) abstract page 7, line 1 - page 10, line 2 claims 1, 3, 6, 13-15; figures	1-8

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/FR2016/051688
---

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 3023494	A1	15-01-2016	FR 3023494 A1 15-01-2016
			WO 2016005676 A1 14-01-2016
WO 2016005676	A1	14-01-2016	FR 3023494 A1 15-01-2016
			WO 2016005676 A1 14-01-2016
WO 2013108011	A1	25-07-2013	NONE
US 2012095268	A1	19-04-2012	AU 2011317245 A1 02-05-2013
			AU 2016200508 A1 18-02-2016
			BR 112013009271 A2 26-07-2016
			CA 2814870 A1 26-04-2012
			CN 103338852 A 02-10-2013
			DE 112011103503 T5 21-11-2013
			GB 2498294 A 10-07-2013
			JP 5922137 B2 24-05-2016
			JP 2014505578 A 06-03-2014
			KR 20140035867 A 24-03-2014
			RU 2013114747 A 27-11-2014
			US 2012095268 A1 19-04-2012
			WO 2012054455 A2 26-04-2012
US 2007246106	A1	25-10-2007	CA 2650499 A1 08-11-2007
			CN 101443111 A 27-05-2009
			EP 2056960 A2 13-05-2009
			JP 5427603 B2 26-02-2014
			JP 2009535701 A 01-10-2009
			US 2007246106 A1 25-10-2007
			US 2012138151 A1 07-06-2012
			US 2015068608 A1 12-03-2015
			WO 2007127322 A2 08-11-2007
US 2006245987	A1	02-11-2006	NONE
WO 2016128647	A1	18-08-2016	FR 3032783 A1 19-08-2016
			WO 2016128647 A1 18-08-2016

<p>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B01J19/00 ADD.</p> <p>Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB</p>											
<p>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</p> <p>Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B01J</p> <p>Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche</p> <p>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, BIOSIS, COMPENDEX, INSPEC</p>											
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Catégorie*</th> <th>Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents</th> <th>no. des revendications visées</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X,P</td> <td>FR 3 023 494 A1 (AIR LIQUIDE SA) 15 janvier 2016 (2016-01-15) abrégé page 7, ligne 3 - page 9, ligne 27 page 10, ligne 25 - ligne 30 page 11, ligne 22 - ligne 24; revendications; figures -----</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>X,P</td> <td>WO 2016/005676 A1 (L AIR LIQUIDE SOCIÉTÉ ANONYME POUR L ÉTUDE ET L EXPL DES PROCÉDÉS GEOR) 14 janvier 2016 (2016-01-14) abrégé page 7, ligne 3 - page 9, ligne 23; revendications; figures ----- -/--</td> <td>1-8</td> </tr> </tbody> </table>			Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées	X,P	FR 3 023 494 A1 (AIR LIQUIDE SA) 15 janvier 2016 (2016-01-15) abrégé page 7, ligne 3 - page 9, ligne 27 page 10, ligne 25 - ligne 30 page 11, ligne 22 - ligne 24; revendications; figures -----	1-8	X,P	WO 2016/005676 A1 (L AIR LIQUIDE SOCIÉTÉ ANONYME POUR L ÉTUDE ET L EXPL DES PROCÉDÉS GEOR) 14 janvier 2016 (2016-01-14) abrégé page 7, ligne 3 - page 9, ligne 23; revendications; figures ----- -/--	1-8
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées									
X,P	FR 3 023 494 A1 (AIR LIQUIDE SA) 15 janvier 2016 (2016-01-15) abrégé page 7, ligne 3 - page 9, ligne 27 page 10, ligne 25 - ligne 30 page 11, ligne 22 - ligne 24; revendications; figures -----	1-8									
X,P	WO 2016/005676 A1 (L AIR LIQUIDE SOCIÉTÉ ANONYME POUR L ÉTUDE ET L EXPL DES PROCÉDÉS GEOR) 14 janvier 2016 (2016-01-14) abrégé page 7, ligne 3 - page 9, ligne 23; revendications; figures ----- -/--	1-8									
<p><input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</p>											
<p>* Catégories spéciales de documents cités:</p> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document qui fait partie de la même famille de brevets</p>											
<p>Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée</p> <p>3 novembre 2016</p>		<p>Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale</p> <p>11/11/2016</p>									
<p>Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale</p> <p>Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016</p>		<p>Fonctionnaire autorisé</p> <p>Nazario, Luis</p>									

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	<p>WO 2013/108011 A1 (COMPACTGTL LTD [GB])                      25 juillet 2013 (2013-07-25)                      abrégé                      page 1, ligne 35 - page 2, ligne 35                      page 4, lignes 1-10                      page 4, ligne 27 - page 9, ligne 5;                      revendications; figures</p>	1-8
A	<p>US 2012/095268 A1 (TONKOVICH ANNA LEE [US]                      ET AL) 19 avril 2012 (2012-04-19)                      abrégé                      alinéa [0006] - alinéa [0007]                      alinéa [0015]                      alinéa [0017] - alinéa [0019]                      alinéa [0025] - alinéa [0031]                      alinéa [0091]                      alinéa [0131] - alinéa [0139]                      alinéa [0173] - alinéa [0174];                      revendications; figures 6, 16, 23-44;                      exemple 2; tableaux 2, 3</p>	1-8
A	<p>US 2007/246106 A1 (TONKOVICH ANNA L [US]                      ET AL) 25 octobre 2007 (2007-10-25)                      abrégé                      alinéa [0016] - alinéa [0019]                      alinéa [0083]                      alinéa [0119] - alinéa [0121]; figures 5,                      9, 11, 13, 21; exemple 5</p>	1-8
A	<p>US 2006/245987 A1 (SCHMIDT WAYDE R [US])                      2 novembre 2006 (2006-11-02)                      abrégé                      alinéa [0006] - alinéa [0008]                      alinéa [0023] - alinéa [0024]                      alinéa [0035]                      alinéa [0038]                      revendications; figures</p>	1-8
E	<p>WO 2016/128647 A1 (AIR LIQUIDE [FR])                      18 août 2016 (2016-08-18)                      abrégé                      page 7, ligne 1 - page 10, ligne 2                      revendications 1, 3, 6, 13-15; figures</p>	1-8

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2016/051688

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 3023494	A1	15-01-2016	FR 3023494 A1	15-01-2016
			WO 2016005676 A1	14-01-2016
-----				
WO 2016005676	A1	14-01-2016	FR 3023494 A1	15-01-2016
			WO 2016005676 A1	14-01-2016
-----				
WO 2013108011	A1	25-07-2013	AUCUN	
-----				
US 2012095268	A1	19-04-2012	AU 2011317245 A1	02-05-2013
			AU 2016200508 A1	18-02-2016
			BR 112013009271 A2	26-07-2016
			CA 2814870 A1	26-04-2012
			CN 103338852 A	02-10-2013
			DE 112011103503 T5	21-11-2013
			GB 2498294 A	10-07-2013
			JP 5922137 B2	24-05-2016
			JP 2014505578 A	06-03-2014
			KR 20140035867 A	24-03-2014
			RU 2013114747 A	27-11-2014
			US 2012095268 A1	19-04-2012
			WO 2012054455 A2	26-04-2012
-----				
US 2007246106	A1	25-10-2007	CA 2650499 A1	08-11-2007
			CN 101443111 A	27-05-2009
			EP 2056960 A2	13-05-2009
			JP 5427603 B2	26-02-2014
			JP 2009535701 A	01-10-2009
			US 2007246106 A1	25-10-2007
			US 2012138151 A1	07-06-2012
			US 2015068608 A1	12-03-2015
			WO 2007127322 A2	08-11-2007
-----				
US 2006245987	A1	02-11-2006	AUCUN	
-----				
WO 2016128647	A1	18-08-2016	FR 3032783 A1	19-08-2016
			WO 2016128647 A1	18-08-2016
-----				