

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-525053

(P2004-525053A)

(43) 公表日 平成16年8月19日(2004.8.19)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
CO1B 3/08	CO1B 3/08 Z	2E191
A62D 3/00	A62D 3/00 300	4G069
BO1J 23/42	A62D 3/00 360	4H006
CO7B 35/02	A62D 3/00 651	
CO7B 35/06	BO1J 23/42 M	
	審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 29 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2002-551466 (P2002-551466)	(71) 出願人	390023135 ロディア・シミ
(86) (22) 出願日	平成13年12月21日 (2001.12.21)		RHONE-POULENC CHIMIE
(85) 翻訳文提出日	平成15年6月20日 (2003.6.20)		フランス国92512ブーロニュビランク
(86) 国際出願番号	PCT/FR2001/004171		ール・セデックス、ケ・アルフォンス・ル
(87) 国際公開番号	W02002/049957		・ガロ26
(87) 国際公開日	平成14年6月27日 (2002.6.27)	(74) 代理人	100067817 弁理士 倉内 基弘
(31) 優先権主張番号	00/16799	(74) 代理人	100085774 弁理士 風間 弘志
(32) 優先日	平成12年12月21日 (2000.12.21)	(72) 発明者	フィリップ マリオン フランス国 エフ69390 ヴェルネゾ
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		ン、ルート デュ ビュイ、140
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素発生システム及び水素化脱ハロゲン方法

(57) 【要約】

本発明は、水腐食性金属を、前記該金属が腐食する際に発生する該金属の酸化物及び/又は水酸化物を固定するのに好都合な比表面積を有する無機材料と組み合わせたことを特徴とする、水素発生システムに関する。本発明はまた、水素発生方法、及び、特に浄化されるべき水性媒体中に存在するハロゲン化有機化合物の水素化脱ハロゲン方法におけるその使用にも関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水腐食性金属と、前記該金属が腐食する際に発生する該金属の酸化物及び／又は水酸化物を固定するのに好都合な比表面積を有する無機材料とが組み合わされたことを特徴とする、水素発生システム。

【請求項 2】

前記金属が負の酸化還元電位を有することを特徴とする、請求項 1 に記載のシステム。

【請求項 3】

前記金属が鉄鋼、鉄、亜鉛、アルミニウム、錫、ビスマス、コバルト及びニッケルの中から選択されることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載のシステム。

10

【請求項 4】

前記金属が鉄であることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のシステム。

【請求項 5】

前記無機材料が前記金属の比表面積より少なくとも 100 の係数だけ、好ましくは少なくとも 10^4 の係数だけ大きい比表面積を有することを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のシステム。

【請求項 6】

前記無機材料が混合又は非混合金属酸化物の中から選択されることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のシステム。

【請求項 7】

前記無機材料がアルミナ；シリカ；ジルコニウム、セリウム、チタン及び鉄の酸化物；並びにゼオライトの中から選択されることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のシステム。

20

【請求項 8】

前記無機材料が合成又は天然ゼオライトであることを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のシステム。

【請求項 9】

前記無機材料が $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ より大きい比表面積を有するゼオライトであることを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のシステム。

【請求項 10】

前記金属と前記無機材料とが金属の重量に対する前記材料の重量として 0.5 ~ 40% の割合で組合わされたことを特徴とする、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載のシステム。

30

【請求項 11】

好適な金属で水を還元することによる水素発生方法であって、前記還元を、水性媒体中で且つこの還元の間には発生する前記金属の酸化物及び／又は水酸化物を付着させるのに好都合な比表面積を有する充分な量の無機材料の存在下で実施することを特徴とする、前記水素発生方法。

【請求項 12】

前記無機材料が請求項 6 ~ 10 のいずれかに記載の通りのものであることを特徴とする、請求項 11 に記載の方法。

40

【請求項 13】

前記金属が請求項 2 ~ 4 及び 10 のいずれかに記載の通りのものであることを特徴とする、請求項 11 又は 12 に記載の方法。

【請求項 14】

前記無機材料及び前記金属を水性媒体中に直接導入することを特徴とする、請求項 12 又は 13 に記載の方法。

【請求項 15】

処理されるべき水性媒体を、少なくとも前記金属及び前記無機材料を含む固定床を通して循環させることを特徴とする、請求項 12 又は 13 に記載の方法。

【請求項 16】

50

好適な金属で水を還元することによる水素発生方法における、前記還元の際に発生する前記金属の酸化物及び/又は水酸化物を固定するための無機材料の使用。

【請求項 17】

水素を連続的に供給することを必要とする反応における、請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の水素発生システムの利用。

【請求項 18】

水性媒体中に存在する揮発性ハロゲン化有機化合物の水素化脱ハロゲンのための、請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の水素発生システムの利用。

【請求項 19】

水性媒体中に存在する揮発性ハロゲン化有機化合物の水素化脱ハロゲン方法であって、請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の水素発生システムによる水素発生、並びにこうして生成する水素及び好適な担持触媒による揮発性ハロゲン化有機化合物の接触水素化脱ハロゲンを実施することを特徴とする、前記方法。

10

【請求項 20】

前記水素化脱ハロゲン触媒がパラジウム、ニッケル、ルテニウム、白金及び/又はロジウムの中から選択される金属を含むことを特徴とする、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 21】

前記金属が請求項 6 ~ 8 のいずれかに記載の無機材料上に固定されたことを特徴とする、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 22】

前記水素発生システム中に存在させる無機材料を、その展開表面積が前記水素化脱ハロゲン触媒用の担体を構成する無機材料の展開表面積より大きくなるような量で用いることを特徴とする、請求項 19 ~ 21 のいずれかに記載の方法。

20

【請求項 23】

前記水素化脱ハロゲン触媒がアルミナ上に担持されたパラジウムであり且つ前記水素発生システムの 0 原子価金属が鉄であることを特徴とする、請求項 19 ~ 22 のいずれかに記載の方法。

【請求項 24】

パラジウム/鉄の質量比をパラジウム 100 mg / 鉄 1 kg とすることを特徴とする、請求項 23 に記載の方法。

30

【請求項 25】

前記水素発生システムと前記水素化脱ハロゲン触媒とが分離された状態で収納された反応器内で水性媒体を処理することを特徴とする、請求項 19 ~ 24 のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、主として水素発生システムに関する。本発明はまた、水素発生方法及びその特に浄化されるべき水性媒体中に存在するハロゲン化有機化合物の水素化脱ハロゲン方法における利用にも関する。

40

【0002】

より特定的には、本発明は、汚染物質の接触分解、より特定的にはペルクロルエチレン (PCE)、塩化ビニル (VC)、ジクロルエタン (DCE)、ジクロルエチレン、クロロホルム、四塩化炭素及びトリクロルエチレン (TCE) 等々のような揮発性ハロゲン化有機化合物 (VHOC) の接触分解に関する。

【背景技術】

【0003】

このタイプの分解は通常、いわゆる水素化脱ハロゲン触媒 (これは無機担体上に固定されたパラジウムをベースとするのが一般的である) の存在下で、水素によってこれらの汚染物質を還元することを一般的に伴う方法を用いることによって実施されている。より正確

50

には、この方法はハロゲン化成分の還元性脱ハロゲンによって進行し、その際に、ハロゲンが水溶液中の遊離のハロゲン化イオンの形で分子から抽出されて該分子上で水素イオンに置き換えられる。従って、このタイプの反応は電子源を必要とする。

【0004】

このタイプの反応を実施するためには、今日では2つの方法が利用可能である。

【0005】

第1の方法に従えば、0原子価金属（好ましくは鉄）が電子源及び脱ハロゲン用の金属源として用いられる。このアプローチの利点は比較的高価ではないということであるが、しかしその一方でそれほど迅速ではなく、すべてのV H O Cに適するというわけではなく、特に塩化ビニルには適さないという欠点がある。

10

【0006】

第2の方法は、その一部について、もっと精巧で従ってもっと経費がかかり、さらには同時に連続的な水素源を使用することも必要とする触媒系を用いることを伴う。この水素は一般的に、水素ガスの形で導入されるか、又はヒドラジン若しくはホウ水素化物のような複合体の助力によってその場で発生せしめられるかである。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、より正確には、上記の2つの方法に対する変法である第3の方法を提供するものであり、この第3の方法はより特定的には、独創的な水素発生システムを用いる

20

【課題を解決するための手段】

【0008】

予期しなかったことに、鉄のような0原子価金属を電子源として用いることを特に伴う水素発生システムによって、経費及び速度に関する要望を同時に満たすことができるということが、本発明者によって示された。

【0009】

より正確には、本発明は、まず最初に、水腐食性金属（水によって腐食する金属）を、該金属が腐食際に発生する該金属の酸化物及び/又は水酸化物を固定するのに好都合な比表面積を有する無機材料と組み合わせたことを特徴とする、水素発生システムに関する

30

【発明の効果】

【0010】

有利なことに、無機材料と電子源としての前記金属との組合せ物は実際、慣用の方法、即ち0原子価金属のみを用いるものと比較して、水素発生量を有意に増加させる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

0原子価金属とは、水を還元するのに十分に負の酸化還元電位を有するものである。

【0012】

本発明にとって好適な金属の代表的な例としては、特に鉄鋼、鉄、亜鉛、アルミニウム、

40

【0013】

0原子価鉄が好ましく、これは低価格であることを考慮に入れれば特に興味深い。

【0014】

前記無機材料は、金属酸化物の中から選択されるのが好ましく、混合物であってもなくてもよいが、もちろん反応条件において不活性であるものとする。

【0015】

これら酸化物の代表的な例としては、特にアルミナ；シリカ；ジルコニウム、セリウム、チタン及び鉄の酸化物；並びにゼオライトを挙げることができる。

【0016】

50

無機材料は、様々な形、即ち、粉末の形や、押出、型成形、圧縮又は他の任意のタイプの既知の方法によって得られる造形品、例えばグラニュール（例えば円柱体若しくはビーズ）、ペレット又はモノリス（ハニカム形状のブロック）の形で用いることができる。実施に当たっては、工業的規模ではこれらはグラニュール、ビーズ又はモノリスの形にあるのが、効果の点からだけでなく使用しやすさの点からも、最も有利である。

【0017】

無機材料は、0原子価金属より大きい比表面積を有するのが好ましい。

【0018】

前記無機材料は、前記金属の比表面積より少なくとも100の係数だけ大きい比表面積を有するのが一般的であり、少なくとも 10^4 の係数だけ大きい比表面積を有するのが好ましく、この係数は 10^6 の値まで上昇させることができる。

10

【0019】

本発明の好ましい具体例に従えば、この無機材料は、合成又は天然ゼオライトである。

【0020】

ゼオライトとは、その結晶が SiO_4 及び TO_4 （ここで、Tはアルミニウム、ガリウム、ホウ素及び鉄のような三価元素、好ましくはアルミニウムを表わす）の四面体単位の三次元集合体から由来する天然又は合成起源の結晶化したテクトケイ酸塩（立体網状ケイ酸塩）を意味するものと理解される。アルミノケイ酸塩タイプのゼオライトが最も一般的である。

【0021】

ゼオライトの中では、例えばオフレタイト（offretite）、クリノプチロタイト（clinoptilolite）、エリオナイト（erionite）、チャバザイト（chabazite）及びフィリップサイト（philipsite）のような天然ゼオライトを用いることができる。

20

【0022】

合成ゼオライトもまた好適である。

【0023】

一次元格子を持つ合成ゼオライトの例としては、他にもあるが特にゼオライトZSM-4、ゼオライトZSM-12、ゼオライトZSM-22、ゼオライトZSM-23及びゼオライトZSM-48を挙げることができる。

【0024】

二次元格子を持つゼオライトの中で好ましく用いられるものの例としては、ゼオライト、モルデナイト（mordenite）及びフェリエライト（ferrierite）を挙げることができる。

30

【0025】

合成ゼオライトを用いるのが好ましく、より特定のには以下の形にあるものを用いるのが好ましい：

- ・ Si / Al のモル比が 3 . 4 であるマツザイト（mazzite）、
- ・ Si / Al のモル比が 1 . 5 ~ 3 . 5 であるゼオライト L、
- ・ Si / Al のモル比が 5 ~ 15 であるモルデナイト、
- ・ Si / Al のモル比が 3 ~ 10 であるフェリエライト、
- ・ Si / Al のモル比が 4 ~ 8 . 5 であるオフレタイト、
- ・ Si / Al のモル比が 15 ~ 25 であるゼオライト、
- ・ ゼオライト Y、特に脱アルミナ処理（例えば水素化処理、塩酸による洗浄又は $SiCl_4$ による処理）後に得られるゼオライト、より特定のには、Si / Al のモル比が 3 より大きい、好ましくは 6 ~ 60 の範囲であるゼオライト US - Y、
- ・ Si / Al のモル比が 0 . 7 ~ 1 . 5 であるフォージャサイト（faujasite）タイプのゼオライト X、
- ・ Si / Al のモル比が 10 ~ 2000 であるゼオライト ZSM - 5 又はケイ酸アルミニウム、及び
- ・ モル比が 5 ~ 30 であるゼオライト ZSM - 11。

40

50

【0026】

前記無機材料は、 $10\text{ m}^2/\text{g}$ より大きい比表面積を有するゼオライトであるのが好ましい。

【0027】

下記の実施例に記載した2種のゼオライトは、本発明の範囲内で特に興味深いものであることが証明された。

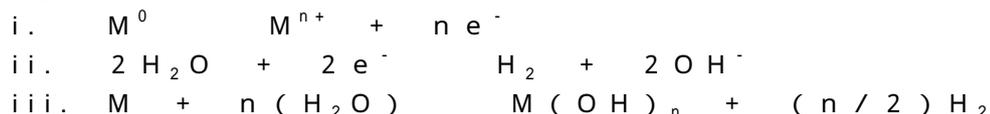
【0028】

実際、特定のメカニズムの説明に縛られるのは望まないが、無機材料は0原子価金属の酸化の際に発生する金属酸化物及び/又は水酸化物に対する特異的な担体としての働きをするように思われる。

10

【0029】

実際、これらの水酸化物は、次の式に従って金属に対する水の反応の際に自動的に発生する。



【0030】

かくして、好ましくは無機材料上に固定させ0原子価状態の金属の表面には固定させないことによって、発生した金属水酸化物は0原子価状態の金属が失活するのを有意に抑制する。

20

【0031】

かくして、ゼオライトのような担体の存在下で鉄3gと水15gとを一緒にすることによって水素の発生が実施される特定的な場合には、24時間かけて発生する水素の生産量は、同じ操作条件下でしかし前記担体の不在下で発生する水素の生産量より250倍多いことがわかった。

【0032】

本発明の有利な具体例に従えば、0原子価金属及び無機材料は、金属の重量に対する前記材料の重量として0.5~40%の割合、好ましくは1~20%の割合で一緒にされる。

【0033】

この2種の化合物の間の調節は、もちろん、無機材料の比表面積に応じて変わってくる。無機材料の必要量はその比表面積と反比例するということが理解されるであろう。

30

【0034】

好ましい具体例に従えば、0原子価金属は、それと一緒にされる無機材料には担持されない。また、前記無機材料に、水素発生の際の反応又は水素発生と同時に起こる反応のための触媒として作用し得る別の金属のための担体としての働きをさせることも可能である。

【0035】

本発明の水素発生システムは、例えばVHOC及び/又は硝酸塩の還元のための廃液の処理の分野、硝酸塩化合物(特に芳香族のもの)の還元分野において、特に興味深い。実際、一般的に、水素の連続供給を必要とする任意の用途にこのシステムを利用することが可能である。

40

【0036】

本発明はまた、好適な金属で水を還元することによる水素発生方法であって、水性媒体中で、前記還元の際に発生する前記金属の酸化物及び/又は水酸化物が付着するのに好都合な比表面積を有する充分量の無機材料の存在下で、前記還元を実施することを特徴とする、前記水素発生方法にも関する。

【0037】

もちろん、無機材料及び金属は本発明のシステムの範囲内で上に示した定義に従うものである。

【0038】

本発明の方法においては、処理すべき水性媒体中に無機材料及び金属を直接導入すること

50

ができ、次いでこの全体を水素発生条件を最適化するような態様で撹拌する。

【0039】

本方法の別の態様は、処理すべき水性媒体を、少なくとも前記金属及び無機材料を含む固定床に通して循環させることから成るものであることができる。

【0040】

本発明はまた、好適な金属で水を還元することによる水素発生方法において、前記還元の際に発生する前記金属の酸化物及び/又は水酸化物を固定するために無機材料を使用することにも関する。

【0041】

本発明はまた、上で定義したような水素発生システムを、水性媒体中での揮発性ハロゲン化有機化合物の水素化脱ハロゲンに利用することにも関する。 10

【0042】

より正確には、本発明は、水性媒体中に存在する揮発性ハロゲン化有機化合物の水素化脱ハロゲン方法であって、本発明に従う水素発生システムによる水素発生、並びにこうして生成する水素及び好適な担持触媒による揮発性ハロゲン化有機化合物の接触水素化脱ハロゲンを実施することを特徴とする、前記方法を提唱するものである。

【0043】

予期しなかったことに、本発明者は実際、水素の発生に対する無機材料の存在の有益な効果を水素化脱ハロゲンについても有効に利用できるということに気がついた。非常に水素に富んだ環境中に水素化脱ハロゲン触媒を置くと、水素化脱ハロゲンの速度をかなり高めることができる。本発明の方法のこの有利な局面は、特に下記の実施例によって示される。 20

【0044】

このシステム中に存在させる無機材料は、その展開（即ち全）表面積が水素化脱ハロゲン触媒用の担体を構成する無機材料の展開表面積より（好ましくは少なくとも5のファクターだけ）大きくなるような量で用いるのが有利である。かかる展開表面積は、有利なことに、水素化脱ハロゲン触媒を形成する金属の触媒作用収率が経時的に維持されることを可能にする。

【0045】

水素化脱ハロゲン触媒は、金属としてパラジウム、ニッケル、ルテニウム、白金及び/又はロジウムから選択される金属を含むのが一般的であり、パラジウムが好ましい。 30

【0046】

この金属も同様に無機材料に担持される。この無機材料は、上に定義したものの中から選択することができる。これはアルミナ又はゼオライトであるのが好ましい。

【0047】

本発明の範囲内で特に好ましい水素化脱ハロゲン触媒としては、アルミナ上に固定されたパラジウムを挙げることができる。

【0048】

表面上に水素化脱ハロゲン触媒が固定された担体に、水素発生反応における無機材料の機能をも同時に保証させることも可能である。この変法に従えば、担持触媒を構成する金属の量を有意に減らすことが可能である。この場合、担持触媒を構成する金属は、0原子価金属1キモル当たり10~150ミリモルの割合で有利に用いることができる。 40

【0049】

かくして、0原子価金属が鉄であって且つ担持触媒がパラジウム/アルミナである特定のな場合においては、この水素化脱ハロゲン法は、慣用の方法についてはFe1kg当りにPd500~5000mgであるのに対して、鉄1kg当りにパラジウム100mg未満というパラジウム/鉄の質量比で有利に実施することができる。

【0050】

本発明の方法は、トリクロルエチレンのような塩素化溶媒や、クロルベンゼンのような塩素化芳香族、クロルフェノール、Lindane（商品名）、Dinoterbone（商品名）のような植 50

物保護用物質及びニトロ化合物の類に代表されるすべての有機化合物の還元に応用することができる。

【0051】

かくして、本発明の脱ハロゲン法は、4～35の範囲であってよい温度範囲内で地下水の浄化に応用することができる。これは特に反応器内で実施することができる。

【0052】

本発明の好ましい変法に従えば、水素発生システム及び水素化脱ハロゲン触媒は、反応器内で分けられる。0原子価金属及び無機材料は反応器の下方部分に入れられ、処理すべき液状媒体はその位置まで導入される。この下方部分において発生した水素が次いで、水素化脱ハロゲン触媒が置かれた反応器の上方部分に向けて移動する。

10

【0053】

この配置に従えば、水素発生の際に生成する金属酸化物及び/又は水酸化物は、担持された水素化脱ハロゲン触媒上ではなくて反応器の下方部分に存在する無機材料上に付着するのが好ましい。この態様において、水素化脱ハロゲン触媒の活性が最適化され、その性能が維持される。

【実施例】

【0054】

以下、実施例によって本発明を例示するが、これら実施例は本発明の範囲を限定するものではない。

【0055】

20

以下の実施例で試験した担体は、次の2種のゼオライトである：

・ゼオライトUS-Y (Na_2O_3 4%、 $\text{Si}/\text{Al} = 2.5$) (Engelhard社より販売) (ゼオライトAと称する)；

・ゼオライトHY-CBV400 (Na_2O_3 2.5%、 $\text{Si}/\text{Al} = 1.5$ 、比表面積 = $50\text{ m}^2/\text{g}$) (Zeolyst International社より販売) (ゼオライトBと称する)。

【0056】

例1

水15g、鉄3g及びゼオライトA又はB300mgを混合する。24時間攪拌した後、それぞれの試験において水素の発生量が対照試験(即ちゼオライトの不在下)における水素の発生量より250倍多いことがわかった。

30

実際、対照試験については0.067ミリリットル/kg水/時間だったのに対して、16.5ミリリットル/kg水/時間だった。

【0057】

例2

トリクロルエチレン1.5mgをほぼ100ppmの溶液の形で水15g中に導入する。また、この溶液に鉄3g及びPd/Al₂O₃触媒30mgも導入する。18時間30分攪拌した後、30%のトリクロルエチレン転化率が達成されたのに対して、この同じ系についての前記触媒の不在下での転化率はたった5%未満だった。

【0058】

この試験の変法において、アルミナ(Procatalyse社より販売されているアルミナCBL)300mgの存在下で反応を実施した。

40

これらの条件下で18時間30分で100%の転化率が達成された。観察された唯一の反応生成物はエタンだった。

【国際公開パンフレット】

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
27 juin 2002 (27.06.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/49957 A1(51) Classification internationale des brevets⁷ : C01B 3/08(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/04171(22) Date de dépôt international :
21 décembre 2001 (21.12.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
00/16799 21 décembre 2000 (21.12.2000) FR(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-
DIA CHIMIE [FR/FR]; 26, quai Alphonse Le Gallo,
F-92512 Boulogne Billancourt Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : MARION,
Philippe [FR/FR]; 140, route de Buye, F-69390 Vernai-
son (FR). ROSIER, Cécile [FR/FR]; 16, chemin des Four-
nettes, F-69510 Soucieu en Jarrest (FR).(74) Mandataire : JACOBSON, Claude; Cabinet Lavoix, 2,
place d'Estienne d'Orves, F-75441 Paris Cedex 09 (FR).(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ,
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont
reçuesEn ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviation-
s, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: HYDROGEN GENERATING SYSTEM AND HYDRODEHALOGENATION METHOD

(54) Titre : SYSTEME GENERATEUR D'HYDROGENE ET PROCEDE D'HYDRODESHALOGENATION

(57) Abstract: The invention concerns a hydrogen generating system, characterised in that it combines a water-corrodible metal, an inorganic material, said material having a specific surface capable of fixing the oxide and/or hydroxide form(s) of said metals generated during corrosion. The invention also concerns a method for generating hydrogen and its uses, in particular in a hydrodehalogenation process of halogenated organic compounds present in aqueous media to be purified.

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet un système générateur d'hydrogène, caractérisé en ce qu'il associe à un métal, corrodable par l'eau, un matériau inorganique, ledit matériau possédant une surface spécifique propice à la fixation de la ou des formes oxydes et/ou hydroxydes d'oxyde de métal générées lors de sa corrosion. Elle vise également un procédé de génération d'hydrogène et ses applications, notamment dans un procédé d'hydrodeshalogénéation de composés organiques halogénés présent dans des milieux aqueux à purifier.

WO 02/49957 A1

WO 02/49957

1

PCT/FR01/04171

Système générateur d'hydrogène et procédé d'hydrodésalogénéation

La présente invention a pour objet principal un système générateur d'hydrogène. Elle vise également un procédé de génération d'hydrogène et ses applications, notamment dans un procédé d'hydrodésalogénéation de composés organiques halogénés présents dans des milieux aqueux à purifier.

La présente invention se rapporte plus particulièrement à la dégradation catalytique de polluants, plus particulièrement des composés organiques halogénés volatils dits COHV comme le perchloroéthylène (PCE), le chlorure de vinyle (CV), le dichloroéthane (DCE), le dichloroéthylène, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, et le trichloroéthylène (TCE)...

Classiquement, ce type de dégradation est réalisé selon un procédé qui implique généralement une réduction de ces polluants à l'aide d'hydrogène, et ceci en présence d'un catalyseur dit d'hydrodésalogénéation, à base généralement de palladium fixé sur un support inorganique. Plus précisément, il est procédé à une désalogénéation réductrice des composants halogénés au cours de laquelle l'halogène est extrait de la molécule sous forme d'un ion halogéné libre en solution aqueuse et remplacé sur la molécule par un ion hydrogène. Ce type de réaction requiert donc une source d'électrons.

Deux alternatives sont aujourd'hui disponibles pour réaliser ce type de réaction.

Selon une première variante, on utilise un métal de valence zéro, de préférence le fer, à titre de source d'électrons et source de métal pour la désalogénéation. Cette approche a pour avantage d'être relativement peu onéreuse mais en revanche présente les inconvénients d'être peu rapide et de ne pas convenir à tous les COHV et notamment au chlorure de vinyle.

La seconde alternative implique pour sa part l'utilisation d'un système catalytique plus élaboré et donc plus coûteux, qui requiert par ailleurs l'usage en parallèle d'une source continue en hydrogène. Généralement, cet hydrogène est introduit sous la forme d'hydrogène gazeux ou généré in situ

WO 02/49957

PCT/FR01/04171

2

à l'aide d'un complexe tel que l'hydrazine ou les borohydrures.

La présente invention a plus précisément pour objet de proposer une troisième alternative aux deux alternatives évoquées précédemment et qui repose plus particulièrement sur l'utilisation d'un système générateur d'hydrogène original.

5 De manière inattendue, les inventeurs ont mis en évidence qu'il était possible de donner satisfaction simultanément en termes de coût et de cinétique, à l'aide d'un système générateur d'hydrogène qui implique notamment l'usage d'un métal de valence zéro comme le fer, à titre de source en électrons.

10 Plus précisément, la présente invention a pour premier objet un système générateur d'hydrogène, caractérisé en ce qu'il associe à un métal, corrodable par l'eau, un matériau inorganique, ledit matériau possédant une surface spécifique propice à la fixation de la ou des formes oxydes et/ou hydroxydes du dit métal générées lors de sa corrosion.

15 Avantageusement, l'association d'un matériau inorganique au métal considéré à titre de source en électrons permet, en effet, d'accroître significativement la quantité en hydrogène généré comparativement à un procédé classique, c'est-à-dire ne mettant en œuvre que le métal de valence zéro.

20 En ce qui concerne le métal de valence zéro, il possède un potentiel Redox suffisamment négatif pour pouvoir réduire l'eau.

A titre représentatif de métaux convenant à l'invention, on peut plus particulièrement citer l'acier, le fer, le zinc, l'aluminium, l'étain, le bismuth, le cobalt et le nickel.

25 De préférence, il s'agit du fer de valence zéro qui est particulièrement intéressant compte tenu de son faible coût.

30 En ce qui concerne le matériau inorganique, il est de préférence choisi parmi les oxydes métalliques, mixtes ou non, dans la mesure où ils sont bien entendu inertes dans les conditions de réaction.

A titre représentatif de ces oxydes, on peut plus particulièrement citer

WO 02/49957

PCT/FR01/04171

3

les alumines, les silices, les oxydes de zirconium, de cérium, de titane, de fer et les zéolithes.

Les matériaux inorganiques peuvent être utilisés sous différentes formes : poudre, produits mis en forme tels que granulés (par exemples cylindres ou billes), pastilles, monolithes (blocs en forme de nids d'abeilles) qui sont obtenus par extrusion, moulage, compactage ou tout autre type de procédé connu. En pratique, sur le plan industriel, ce sont les formes de granulés, de billes ou de monolithes qui présentent le plus d'avantages tant sur le plan de l'efficacité que sur le plan de la commodité de mise en œuvre.

Le matériau inorganique possède de préférence une surface spécifique supérieure à celle du métal de valence zéro.

Les matériaux inorganiques possèdent généralement une surface spécifique supérieure d'au moins un facteur de 100, et de préférence de 10^4 , à celle du métal, ce facteur pouvant s'élever jusqu'à une valeur de 10^9 .

Selon un mode préféré de l'invention, il s'agit d'une zéolithe synthétique ou naturelle.

Par zéolithe, on entend un tectosilicate cristallisé d'origine naturelle ou synthétique dont les cristaux résultent de l'assemblage tridimensionnel d'unités tétraédriques de SiO_4 et TO_4 , T représentant un élément trivalent tel que aluminium, gallium, bore et fer, de préférence l'aluminium. Les zéolithes de type aluminosilicate sont les plus communes.

Parmi les zéolithes, on peut utiliser des zéolithes naturelles comme par exemple l'offrétite, la clinoptilolite, l'érionite, la chabazite, la philipsite.

Conviennent aussi les zéolithes synthétiques.

Comme exemples de zéolithes synthétiques à réseau monodimensionnel, on peut citer entre autres la zéolithe ZSM-4, la zéolithe ZSM-12, la zéolithe ZSM-22, la zéolithe ZSM-23, la zéolithe ZSM-48.

A titre d'exemples de zéolithes à réseau bidimensionnel que l'on utilise préférentiellement, on peut citer la zéolithe bêta, la mordenite, la ferrierite.

On fait appel de préférence aux zéolithes synthétiques et plus

WO 02/49957

PCT/FR01/04171

4

particulièrement à ceux qui sont sous les formes suivantes :

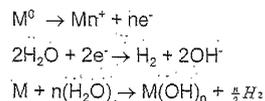
- la mazzite de rapport molaire Si/Al de 3,4,
- la zéolithe L de rapport molaire Si/Al de 1,5 à 3,5,
- la mordénite de rapport molaire Si/Al de 5 à 15,
- 5 - la ferrierite de rapport molaire Si/Al de 3 à 10,
- l'offrétite de rapport molaire Si/Al de 4 à 8,5,
- les zéolithes béta de rapport molaire Si/Al de 15 à 25,
- les zéolithes Y en particulier les zéolithes obtenues après traitement de désalumination (par exemple hydrotraitement, lavage à l'aide d'acide chlorhydrique ou traitement par SiCl_4), plus particulièrement les zéolithes US-Y de rapport molaire Si/Al supérieur à 3, de préférence compris entre 6 et 60,
- la zéolithe X de type faujasite de rapport molaire Si/Al de 0,7 à 1,5,
- les zéolithes ZSM-5 ou silicalite d'aluminium de rapport molaire Si/Al de 10 à 2000, et
- 15 - la zéolithe ZSM-11 de rapport molaire de 5 à 30.

De préférence, le matériau inorganique est une zéolithe possédant une surface spécifique supérieure à $10 \text{ m}^2/\text{g}$.

Les deux zéolithes décrites dans les exemples ci-après s'avèrent à ce titre particulièrement intéressantes dans le cadre de présente invention.

En fait, sans vouloir se lier à une explication mécanistique spécifique, il semble que le matériau inorganique agit comme un support spécifique vis-à-vis des oxydes et/ou hydroxydes métalliques générés lors de l'oxydation du métal de valence zéro.

25 En effet, ces hydroxydes sont générés automatiquement lors de la réaction de l'eau sur le métal selon le schéma suivant :



30

En se fixant préférentiellement sur le matériau inorganique et non à la surface du métal à l'état de valence zéro, les hydroxydes métalliques générés limitent ainsi significativement la désactivation de ce dernier.

5 C'est ainsi que dans le cas particulier où la génération d'hydrogène est réalisée en associant 3 g de fer pour 15 g d'eau, et en présence d'un support comme une zéolithe, la production d'hydrogène générée sur une période de 24 heures s'avère 250 fois plus importante que celle générée dans les mêmes conditions opératoires mais en l'absence dudit support.

10 Selon une variante privilégiée de l'invention, le métal de valence zéro et le matériau inorganique sont associés à raison de 0,5 à 40 %, et de préférence de 1 à 20 % en poids dudit matériau par rapport au poids du métal.

15 Cet ajustement entre les deux composés est bien entendu également fonction de la surface spécifique du matériau inorganique. Il est entendu que la quantité nécessaire en matériau inorganique est inversement proportionnelle à sa surface spécifique.

20 Selon une variante préférée, le métal de valence zéro n'est pas supporté par le matériau inorganique qui lui est associé. On peut également envisager que le matériau inorganique serve par ailleurs comme support pour un autre métal susceptible d'intervenir à titre de catalyseur pour une réaction consécutive ou concomitante à la génération d'hydrogène.

25 Le système générateur d'hydrogène revendiqué est particulièrement intéressant dans le domaine des traitements des effluents par exemple pour la réduction des COHV et/ou des nitrates, dans le domaine de la réduction des composés nitrés, aromatiques notamment. De manière générale, on peut en fait envisager son exploitation pour toute application nécessitant un apport continu en hydrogène.

30 La présente invention a également pour objet un procédé de génération d'hydrogène par réduction de l'eau à l'aide d'un métal convenable, caractérisé en ce que ladite réduction est réalisée au sein d'un milieu aqueux en présence d'une quantité suffisante d'un matériau

WO 02/49957

PCT/FR01/04171

6

inorganique dont la surface spécifique est propice au dépôt de la ou des formes oxydes et/ou hydroxydes du métal générées au cours de ladite réduction.

Bien entendu, le matériau inorganique et le métal répondent aux définitions présentées ci-dessus dans le cadre du système revendiqué.

Dans le procédé revendiqué, le matériau inorganique et le métal peuvent être directement introduits dans le milieu aqueux à traiter et l'ensemble est alors agité de manière à optimiser les conditions de génération de l'hydrogène.

Une autre variante du procédé peut consister à faire circuler le milieu aqueux à traiter à travers un lit fixe comprenant au moins ledit métal et le matériau inorganique.

La présente invention vise également l'utilisation dans un procédé de génération d'hydrogène par réduction de l'eau à l'aide d'un métal convenable, d'un matériau inorganique à des fins de fixation de la ou des formes oxydes et/ou hydroxydes dudit métal générées lors de la réduction.

La présente invention a également pour objet l'application d'un système de génération d'hydrogène tel que défini ci-dessus pour l'hydrodésalogénéation de composés organiques halogénés volatils au sein d'un milieu aqueux.

Plus précisément, elle propose un procédé pour l'hydrodésalogénéation de composés organiques halogénés volatils présents dans un milieu aqueux, caractérisé en ce qu'il met en œuvre, une génération d'hydrogène par un système générateur d'hydrogène conforme à l'invention et une hydrodésalogénéation catalytique des composés organiques halogénés volatils à l'aide de l'hydrogène ainsi formé et d'un catalyseur convenable supporté.

De manière inattendue, les inventeurs ont en effet noté que l'effet bénéfique de la présence d'un matériau inorganique pour la génération d'hydrogène pouvait par ailleurs être exploité efficacement pour l'hydrodésalogénéation. Le fait de placer le catalyseur

WO 02/49957

PCT/FR01/04171

7

d'hydrodésalogénéation dans un environnement fortement enrichi en hydrogène permet d'accroître considérablement la cinétique d'hydrodésalogénéation. Cet aspect avantageux du procédé revendiqué ressort en particulier des exemples présentés ci-après.

5 Avantageusement, le matériau inorganique présent dans le système est utilisé en quantité telle que sa surface développée (c'est-à-dire totale) soit supérieure, de préférence d'au moins un facteur de 5, à la surface développée du matériau inorganique constituant le support du catalyseur d'hydrodésalogénéation. Une telle surface développée permet
10 avantageusement de préserver dans le temps les performances catalytiques du métal composant le catalyseur d'hydrodésalogénéation.

En ce qui concerne le catalyseur d'hydrodésalogénéation, il comprend généralement à titre de métal, un métal choisi parmi le palladium, le nickel, le ruthénium, le platine et/ou le rhodium. De préférence, il s'agit du palladium.

15 Ce métal est également supporté sur un matériau inorganique. Ce matériau inorganique peut être choisi parmi ceux définis précédemment. De préférence, il s'agit d'une alumine ou d'une zéolithe.

A titre de catalyseur d'hydrodésalogénéation plus particulièrement préféré dans le cadre de l'invention, on peut citer le palladium fixé sur
20 l'alumine.

On peut envisager que le support à la surface duquel est fixé le catalyseur d'hydrodésalogénéation assure simultanément la fonction du matériau inorganique impliqué dans la réaction de génération d'hydrogène. Selon cette variante, il s'avère possible de diminuer significativement la
25 quantité en métal constituant le catalyseur supporté. Le métal constituant le catalyseur supporté peut alors être avantageusement utilisé à raison de 10 à 150 mmole/kmole du métal de valence zéro.

C'est ainsi que dans le cas particulier où le métal de valence zéro est du fer et le catalyseur supporté est du palladium/alumine, le procédé
30 d'hydrodésalogénéation peut être avantageusement réalisé avec un rapport massique palladium/fer inférieur à 100 mg de palladium/kg de fer contre 500

WO 02/49957

PCT/FR01/04171

8

à 5000 mg Pd/kgFer pour des procédés conventionnels.

Le procédé revendiqué peut s'appliquer à la réduction de tous les composés organiques représentés par les familles de solvants chlorés tel le trichloroéthylène, les aromatiques chlorés comme le chlorobenzène, les chlorophénols ou encore des produits de protection des plantes comme le Lindane™, le Dinoterbone™ et les nitro-composés.

Ainsi, le procédé d'hydrodésalogenation revendiqué peut s'appliquer à la purification des nappes phréatiques dans une gamme de températures pouvant varier de 4 à 35°C. Il peut notamment être réalisé au sein d'un réacteur.

Selon une variante préférée de l'invention, le système de génération d'hydrogène et le catalyseur d'hydrodésalogenation sont séparés au sein du réacteur. Le métal de valence zéro et le matériau inorganique sont placés à la partie inférieure du réacteur, au niveau de laquelle on procède à l'introduction du milieu liquide à traiter. L'hydrogène généré dans cette partie inférieure se déplace alors vers la partie supérieure du réacteur où est placé le catalyseur d'hydrodésalogenation.

Selon cet agencement, les oxydes et/ou hydroxydes métalliques formés lors de la génération de l'hydrogène se déposent préférentiellement sur le matériau inorganique présent dans le niveau inférieur du réacteur et non sur le catalyseur supporté d'hydrodésalogenation. De cette manière, l'activité du catalyseur d'hydrodésalogenation est optimisée et ses performances se maintiennent.

Les exemples figurant ci-après sont présentés à titre illustratif et non limitatif du domaine de l'invention.

Les supports testés dans les exemples ci-après sont deux zéolithes US-Y (4% de Na₂O₃ avec Si/Al de 2,5) (commercialisée par Engelhard) dite zéolithe A et une zéolithe HY-CBV 400 (2,5 % Na₂O₃ et Si/Al de 1,5 et une surface spécifique de 50 m²/g) (commercialisée par Zéolyst International)

WO 02/49957

PCT/FR01/04171

9

dite zéolithe B.

EXEMPLE 1

On mélange 15 g d'eau, 3 g de fer et 300 mg d'une zéolithe A ou B.

- 5 Après agitation sur une période de 24 heures, on note que, dans chacun des essais, la quantité d'hydrogène généré est 250 fois plus importante que la quantité d'hydrogène généré dans un essai témoin, c'est-à-dire en absence de zéolithe.

10 Elle est en effet de 16,5 ml/kg eau/heure contre 0,067 ml/kg eau/heure pour l'essai témoin.

EXEMPLE 2

- 15 1,5 mg de trichloroéthylène est introduit sous forme d'une solution à environ 100 ppm dans 15 g d'eau. Sont également introduits dans cette solution, 3 g de fer et 30 mg d'un catalyseur Pd/Al₂O₃. Après 18 H 30 d'agitation, on atteint un taux de transformation de 30% du trichloroéthylène contre seulement un taux de transformation inférieur à 5% pour ce même système en absence dudit catalyseur.

20 Dans une variante de cet essai, la réaction est réalisée en présence de 300 mg d'alumine (alumine CBL commercialisée par Procatalyse).

Dans ces conditions, on atteint en 18 heures 30 un taux de transformation de 100%. Le seul produit de réaction observé est l'éthane.

WO 02/49957

PCT/FR01/04171

10

REVENDEICATIONS

1. Système générateur d'hydrogène, caractérisé en ce qu'il associe à un métal, corrodable par l'eau, un matériau inorganique, ledit matériau possédant une surface spécifique propice à la fixation de la ou des formes oxydes et/ou hydroxydes dudit métal générées lors de sa corrosion.
2. Système selon la revendication 1, caractérisé en ce que le métal possède un potentiel redox négatif.
3. Système selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le métal est choisi parmi l'acier, le fer, le zinc, l'aluminium, l'étain, le bismuth, le cobalt et le nickel.
4. Système selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit métal est le fer.
5. Système selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le matériau inorganique possède une surface spécifique supérieure d'au moins un facteur de 100, et de préférence de 10^4 , à celle du métal.
6. Système selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le matériau inorganique est choisi parmi les oxydes métalliques mixtes ou non.
7. Système selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le matériau inorganique est choisi parmi les alumines, les silices, les oxydes de zirconium, de cérium, de titane, de fer, et les zéolithes.
8. Système selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le matériau inorganique est une zéolithe synthétique ou naturelle.

WO 02/49957

PCT/FR01/04171

11

9. Système selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le matériau inorganique est une zéolithe possédant une surface spécifique supérieure à 10 m²/g.

5

10. Système selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le métal et le matériau inorganique sont associés à raison de 0,5 à 40 % en poids dudit matériau par rapport au poids du métal.

10

11. Procédé de génération d'hydrogène par réduction de l'eau à l'aide d'un métal convenable, caractérisé en ce que ladite réduction est réalisée au sein d'un milieu aqueux en présence d'une quantité suffisante d'un matériau inorganique dont la surface spécifique est propice au dépôt de la ou des formes oxydes et/ou hydroxydes du métal générées au cours de ladite réduction.

15

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le matériau inorganique est tel que défini dans l'une des revendications 6 à 10.

20

13. Procédé selon la revendication 11 ou 12, caractérisé en ce que le métal est tel que défini en revendications 2 à 4 et 10.

25

14. Procédé selon l'une des revendications 12 et 13, caractérisé en ce que le matériau inorganique et le métal sont directement introduits dans le milieu aqueux.

25

15. Procédé selon l'une des revendications 12 et 13, caractérisé en ce que l'on fait circuler le milieu aqueux à traiter à travers un lit fixe comprenant au moins le métal et le matériau inorganique.

30

16. Utilisation dans un procédé de génération d'hydrogène par réduction de l'eau à l'aide d'un métal convenable, d'un matériau inorganique à des fins de fixation de la ou des formes oxydes et/ou hydroxydes dudit métal générées lors de la réduction.

5

17. Application d'un système générateur d'hydrogène tel que défini dans l'une des revendications 1 à 10, pour une réaction nécessitant un apport continu en hydrogène.

10

18. Application d'un système générateur d'hydrogène tel que défini en revendications 1 à 10, pour l'hydrodésalogénéation des composés organiques halogénés volatils présents dans un milieu aqueux.

15

19. Procédé d'hydrodésalogénéation des composés organiques halogénés volatils présents dans un milieu aqueux, caractérisé en ce qu'il met en œuvre une génération d'hydrogène par un système générateur d'hydrogène selon l'une des revendications 1 à 10 et une hydrodésalogénéation catalytique des composés organiques halogénés volatils à l'aide de l'hydrogène ainsi formé et d'un catalyseur convenable supporté.

20

20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que le catalyseur d'hydrodésalogénéation comprend un métal choisi parmi le palladium, le nickel, le ruthénium, le platine et/ou le rhodium.

25

21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que le métal est fixé sur un matériau inorganique tel que défini en revendications 6 à 8.

30

22. Procédé selon l'une des revendications 19 à 21, caractérisé en ce que le matériau inorganique présent dans le système générateur

WO 02/49957

PCT/FR01/04171

13

d'hydrogène est utilisé en quantité telle que sa surface développée est supérieure à la surface développée du matériau inorganique constituant le support du catalyseur d'hydrodésalogénéation.

5 23. Procédé selon l'une des revendications 19 à 22, caractérisé en ce que le catalyseur d'hydrodésalogénéation est du palladium supporté sur alumine et le métal de valence zéro du système générateur d'hydrogène est le fer.

10 24. Procédé selon la revendication 23, caractérisé en ce que le rapport massique palladium/fer est inférieur à 100 mg de palladium/kg de fer.

15 25. Procédé selon l'une des revendications 19 à 24, caractérisé en ce que le milieu aqueux est traité au sein d'un réacteur dans lequel le système générateur d'hydrogène est séparé du catalyseur d'hydrodésalogénéation.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/FR 01/04171
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C01B3/08		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C01B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199528 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 1995-213937 XP002170596 & RU 2 023 652 C (AS UKR MECH ENG PROBLEMS INST), 30 November 1994 (1994-11-30) abstract	1
A	EP 0 417 279 A (KIMOTO KENJI) 20 March 1991 (1991-03-20) claim 1	1
	--- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubt 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. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 22 May 2002		Date of mailing of the international search report 03/06/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5516 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fac. (+31-70) 340-3010		Authorized officer Clement, J-P

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/FR 01/04171

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 219 (C-132), 2 November 1982 (1982-11-02) & JP 57 123802 A (MASAHIRO SUZUKI), 2 August 1982 (1982-08-02) abstract ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 143 (C-172), 22 June 1983 (1983-06-22) & JP 58 055304 A (BUREN MASUTAA KK), 1 April 1983 (1983-04-01) abstract ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 11, 30 September 1999 (1999-09-30) & JP 11 157802 A (SUGINO MACH LTD), 15 June 1999 (1999-06-15) abstract ---	1
A	US 5 830 426 A (WERTH JOHN) 3 November 1998 (1998-11-03) column 1, line 61 -column 2, line 59 -----	1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1982)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
 Information on patent family members

International Application No
 PCT/FR 01/04171

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
RU 2023652	C 30-11-1994	RU 2023652 C1	30-11-1994
EP 0417279	A 20-03-1991	WO 9009956 A1 DE 68916022 D1 DE 68916022 T2 EP 0417279 A1	07-09-1990 14-07-1994 27-10-1994 20-03-1991
JP 57123802	A 02-08-1982	NONE	
JP 58055304	A 01-04-1983	NONE	
JP 11157802	A 15-06-1999	NONE	
US 5830426	A 03-11-1998	US 5510201 A US 5690902 A US 5840270 A US 5643352 A US 5629102 A	23-04-1996 25-11-1997 24-11-1998 01-07-1997 13-05-1997

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

		ide Internationale No PCT/FR 01/04171
A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 C01B3/08		
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) CIB 7 C01B		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199528 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 1995-213937 XP002170596 & RU 2 023 652 C (AS UKR MECH ENG PROBLEMS INST), 30 novembre 1994 (1994-11-30) abrégé	1
A	EP 0 417 279 A (KIMOTO KENJI) 20 mars 1991 (1991-03-20) revendication 1	1
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/>	Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> 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		*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
E document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date		*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
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 (elle qu'indiquée)		*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
O document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens		*Z* document qui fait partie de la même famille de brevets
P document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
22 mai 2002	03/06/2002	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3010	Fonctionnaire autorisé Clement, J-P	

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième édition) (juillet 1992)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

de Internationale No
PCT/FR 01/04171

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 219 (C-132), 2 novembre 1982 (1982-11-02) & JP 57 123802 A (MASAHIRO SUZUKI), 2 août 1982 (1982-08-02) abrégé ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 143 (C-172), 22 juin 1983 (1983-06-22) & JP 58 055304 A (BUREN MASUTAA KK), 1 avril 1983 (1983-04-01) abrégé ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 11, 30 septembre 1999 (1999-09-30) & JP 11 157802 A (SUGINO MACH LTD), 15 juin 1999 (1999-06-15) abrégé ---	1
A	US 5 830 426 A (WERTH JOHN) 3 novembre 1998 (1998-11-03) colonne 1, ligne 61 -colonne 2, ligne 59 -----	1

Formulaire PCT/ISA(210) (suite de la deuxième partie) (juillet 1992)

RAPPORT DE BECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

No de l'acte international No
PCT/FR 01/04171

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
RU 2023652	C	30-11-1994	RU 2023652 C1	30-11-1994
EP 0417279	A	20-03-1991	WO 9009956 A1 DE 68916022 D1 DE 68916022 T2 EP 0417279 A1	07-09-1990 14-07-1994 27-10-1994 20-03-1991
JP 57123802	A	02-08-1982	AUCUN	
JP 58055304	A	01-04-1983	AUCUN	
JP 11157802	A	15-06-1999	AUCUN	
US 5830426	A	03-11-1998	US 5510201 A US 5690902 A US 5840270 A US 5643352 A US 5629102 A	23-04-1996 25-11-1997 24-11-1998 01-07-1997 13-05-1997

Formulaire PCT/ISA/210 (annexe familles de brevets) (juillet 1997)

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
C 0 7 C 21/10	C 0 7 B 35/02	
	C 0 7 B 35/06	
	C 0 7 C 21/10	

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN, TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE, GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,P L,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 セシル ロズィエ

フランス国 エフ 6 9 5 1 0 スーシウ アン ジャレス、シュマン デ フールネット、1 6

Fターム(参考) 2E191 BA12 BD13

4G069 AA03 BA01A BA01B BA02A BA04A BA05A BA07A BB04A BC66A BC68A

BC70A BC71A BC72A BC72B BC75A CA05 CA08 CA10 CA19 DA08

EA01Y EC01X ZA01A

4H006 AA05 AC13 AC26 BA19 BA25 BA55 BB31