

(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  
16 septembre 2010 (16.09.2010)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2010/103239 A1**

(51) Classification internationale des brevets :  
C01B 31/08 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2010/050415

(22) Date de dépôt international :  
11 mars 2010 (11.03.2010)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
0951500 11 mars 2009 (11.03.2009) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
ARKEMA FRANCE [FR/FR]; 420, rue d'Estienne  
d'Orves, F-92700 Colombes (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : DUBOIS,  
Jean-Luc [FR/FR]; 190, rue du Côteau, F-69390 Millery  
(FR). PLEE, Dominique [FR/FR]; 3, Allée du Martin  
Pêcheur, F-64140 Lons (FR).

(74) Mandataire : PRAS, Jean-Louis; ARKEMA FRANCE,  
420, rue d'Estienne d'Orves, F-92705 Colombes (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, BR, BW, BY, BZ,  
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,  
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,  
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,  
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,  
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), européen (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, SE, SI, SK, SM,  
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un  
brevet (règle 4.17.ii)

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))

(54) Title : METHOD FOR THE COMBINED PREPARATION OF OILS AND ACTIVATED CARBONS FROM OLEAGINOUS PLANTS

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION COMBINEE D'HUILES ET DE CHARBONS ACTIFS À PARTIR DE PLANTES OLÉAGINEUSES

(57) Abstract : The invention relates to a method for the combined preparation of oils and activated carbons from oleaginous plants, in particular non-food plants, such as, for example, castor bean or Jatropha, for the preparation of activated carbon. The invention also relates to the method for preparing activated carbon from these oil cakes, as well as to the uses of the resulting activated carbon.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de préparation combinée d'huiles et de charbons actifs à partir de plantes oléagineuses, notamment non alimentaires, telles que par exemple le ricin ou le jatropha, pour la préparation de charbon actif. La présente invention concerne également le procédé de préparation de charbon actif à partir desdits tourteaux, ainsi que les utilisations dudit charbon actif ainsi obtenu.



WO 2010/103239 A1

## PROCEDE DE PREPARATION COMBINEE D'HUILES ET DE CHARBONS ACTIFS À PARTIR DE PLANTES OLÉAGINEUSES

5   **[0001]** L'invention a pour objet un procédé de préparation combinée d'huiles et de charbons actifs utilisant comme matière première des plantes oléagineuses, notamment non alimentaires. Parmi ces plantes, figurent notamment le ricin et le jatropha qui sont toutes deux des plantes poussant sur des terrains peu fertiles et dans des conditions de faible humidité relative.

10   **[0002]** L'invention concerne l'utilisation de tourteaux ou de coquilles solides de plantes oléagineuses, notamment non alimentaires, telles que par exemple le ricin ou le jatropha, comme précurseurs de charbon actif, avec un double avantage de fournir des charbons actifs à faible empreinte CO<sub>2</sub>, et de diversifier les utilisations de ces deux plantes, dont les huiles sont employées, soit dans la filière des  
15   biocarburants, soit comme matières premières de lubrifiants, de polyuréthane ou de polyamides dont le polyamide 11.

20   **[0003]** Intégrer la production d'huile et la valorisation de la coquille et des tourteaux par la production de charbon actif, dans une même unité de fabrication (type bioraffinerie), constitue une amélioration des connaissances technologiques actuelles.

25   **[0004]** Les charbons actifs sont habituellement obtenus par carbonisation, suivie d'une activation physique ou chimique de matières carbonées.

30   **[0005]** Parmi celles-ci, certaines sont issues de la biomasse et par conséquent qualifiées de renouvelables, telles que le bois de pin, la noix de coco, ou de matières fossiles aussi qualifiées de non renouvelables, telles que la lignite ou les cokes de pétrole.

35   **[0006]** La tourbe constitue un cas à part avec un renouvellement lent, ne permettant probablement pas d'obtenir des charbons à très faible empreinte CO<sub>2</sub>.

40   **[0007]** Très peu d'études ou de tentatives industrielles portent sur d'autres matériaux, probablement en raison du fait qu'il faut combiner à la fois un accès aisé et en grande quantité à la matière première, et un coût raisonnable.

45   **[0008]** Des essais à partir de noyaux de fruits ou de grignons d'olive permettent d'obtenir des charbons intéressants, notamment par leur tenue mécanique, ce

qu'on ne parvient pas à faire facilement à partir de matières plus tendres, telles que le bois de pin.

**[0009]** Les tourteaux et coquilles de ricin ou de jatropha remplissent ces conditions. À titre d'exemple, la société Arkema utilise 60 000 tonnes d'huile de ricin par an, ce qui génère la coproduction de 60 000 tonnes de tourteaux et 80 000 tonnes de coquilles. Un avantage particulier lié à l'invention réside dans le fait que la valorisation de ces co-produits non alimentaires peut être générée sur un seul site industriel, par exemple dans une huilerie.

**[0010]** Bien qu'étant une plante non alimentaire, le ricin procure cependant un revenu aux agriculteurs qui n'ont pas la chance de se trouver dans les meilleures conditions notamment climatiques. En Inde où le ricin est principalement cultivé, les agriculteurs l'utilisent en complément avec d'autres cultures (cultures intercalaires) car le ricin, comme d'autres plantes non alimentaires, contient des toxines qui en font un insecticide naturel.

**[0011]** Le ricin contient plusieurs toxines qui sont des protéines, dont la ricine, mais aussi un allergène puissant, le CB-1A. La présence de ces toxiques limite les utilisations du tourteau de ricin dans l'alimentation, même animale. Il est utilisé comme engrais naturel en agriculture biologique, par épandage sur les sols ce qui contribue, malheureusement, à la dispersion de l'allergène dans l'environnement.

**[0012]** Le ricin est une plante qui est cultivée de manière industrielle depuis plus de 50 ans, notamment à cause de la composition de son huile qui est unique car contenant environ 85% d'acide ricinoléique. Cette huile trouve de nombreuses applications, notamment dans les lubrifiants, les polymères, les parfums, les peintures, les cosmétiques, et depuis peu dans les biocarburants. Des hybrides ont été produits pour obtenir de meilleurs rendements, toutefois sans supprimer les inconvénients liés aux problèmes de toxicité. Cette plante, tout comme le jatropha, nécessite une cueillette, et donc une main d'œuvre abondante et bon marché. À la différence du jatropha, le ricin est une plante annuelle.

**[0013]** Une culture du ricin, et d'une manière générale de plantes oléagineuses non alimentaires, à plus grande échelle conduira à une augmentation de la production de tourteau toxique, inutilisable en alimentation animale, sauf après un traitement thermochimique à température élevée mais qui dénature les protéines.

L'augmentation de la production de tourteau non alimentaire, car toxique, pose un problème de santé publique.

**[0014]** L'huile, de son côté, dont la teneur est de l'ordre de 50% par rapport au poids de la graine, a de nombreuses applications dans les lubrifiants et les polyuréthanes par exemple, mais aussi comme matière première du polyamide 11 (PA11), ou Rilsan® 11. Le PA11 est le seul polymère technique issu de la biomasse et disponible en gros volumes sur le marché.

**[0015]** Les toxiques du ricin (toxines et allergène) se retrouvent dans le tourteau après extraction de l'huile. Pour une meilleure valorisation globale produit (huile) et co-produits (tourteau et coquilles), mais aussi pour une plus grande sécurité de la filière, on recherche des solutions qui permettent simultanément de détruire les toxiques en éliminant le risque sanitaire tout en valorisant les co-produits dans des applications à plus forte valeur ajoutée. On définit par « coquille » l'enveloppe de type bogue ou cosse qui contient la graine. On définit par « tourteau » le résidu des graines (avec ou sans coquilles) après extraction de l'huile par pression(s) des graines à froid ou à chaud, par extraction au solvant, ou encore par un procédé de trituration réactive, ou par toute autre méthode permettant d'extraire la fraction oléagineuse de la graine.

**[0016]** Par trituration réactive, on entend un procédé qui permet de produire directement à partir de la graine, un ester méthylique, du glycérol et un tourteau. Dans ce type de procédé, on fait réagir sur la graine, un mélange contenant un alcool et un catalyseur, par exemple du méthanol et de la soude. Le méthanol en excès joue à la fois le rôle de solvant et de réactif.

**[0017]** Un groupe de plante oléagineuses de type arbustives, telles que le Ricin (*Ricinus Communis*), *Pongamia pinnata*, *Calophyllum inophyllum*, et *Jatropha curcas* ont été proposées notamment sur des sites Internet gouvernementaux, d'ONG, ou encore d'entreprises qui promeuvent leurs espèces préférées pour produire du biodiesel.

**[0018]** Le jatropha est probablement l'espèce qui a le droit au maximum de communication. Les propriétés du biodiesel dérivé de l'huile de jatropha sont équivalentes à celles des biodiesels produits en Europe et conformes aux spécifications européennes et américaines. Cependant, les sites Internet et communications qui font la promotion du *Jatropha curcas*, ne donnent pas le nom

commun de cette plante : graine de purge, fève d'enfer ou « black vomit seed », ou de l'huile : huile infernale. Les fruits contiennent des composés irritants qui affectent les cueilleurs, quand la cueillette est faite à la main. Les graines contiennent des alcaloïdes tels que la curcine, une toxalbumine similaire en structure et effet à la ricine. Les effets toxiques de cette plante ont été rapportés dans la littérature. L'ingestion de quatre graines peut être toxique pour un enfant, avec des effets similaires à une intoxication par un insecticide organophosphoré, sans qu'un antidote soit connu. Aucun des sites Internet ne décrit une application du tourteau, à l'exception d'une utilisation comme engrais par épandage sur les sols, ce qui peut être illégal dans certains pays, en raison de sa toxicité.

**[0019]** D'autres plantes arbustives produisant un fort rendement en huile par hectare sont aussi étudiées notamment en Inde. *Pongamia pinnata* a des rendements en huile de 200 kg/ha à 2000 kg/ha. Le tourteau est toxique du fait de la présence de furano-flavonoïdes, tannins et trypsine inhibiteurs, qui sont difficiles à éliminer, ce qui là encore exclut l'utilisation du tourteau en alimentation animale.

**[0020]** Le *Calophyllum inophyllum* est une autre plante arbustive à partir de laquelle un tourteau non alimentaire est obtenu. Le tourteau contient plusieurs composés cytotoxiques intéressants du point de vue pharmaceutique, mais qui interdisent l'utilisation du tourteau en alimentation animale.

**[0021]** L'approche, proposée par l'invention, est une valorisation du tourteau issu de plantes oléagineuses, en particulier non alimentaires, et notamment de ricin ou de jatropha, en le transformant en un produit de plus forte valeur ajoutée comme un Charbon Actif, mais il est évident que la même démarche pourra être appliquée à d'autres plantes non alimentaires comme le vernonia, le cuphéa, l'hévéa, le lin oléagineux, le colza érucique, la lunaire, le carthame, le camélina, le *Calophyllum inophyllum*, le *Pongamia pinnata* et les plantes oléagineuses correspondantes, génétiquement modifiées, ainsi que les mélanges de deux ou plusieurs d'entre elles.

**[0022]** Dans la littérature, on trouve une référence à la production de charbon actif à partir de coquille de ricin ou de *Delonix Regia* : M.M. Howlader et al., "Activated carbon from krishnachura fruit (*Delonix regia*) and castor seed (*Ricinus Communis*)", Indian Journal of Chemical Technology, Vol.6, May 1999, p. 146-151.

**[0023]** Dans ce document, ne sont citées que les coquilles et non les tourteaux. De plus, le procédé d'activation utilise le chlorure de zinc dont la toxicité est établie pour les applications des charbons en alimentaire ou en pharmacie. Il y a donc un intérêt industriel à proposer un procédé différent.

5 **[0024]** Le ricin et le jatropha poussent sous des climats difficiles et dans des sols pauvres, mais donnent aussi ses meilleurs rendements dans des zones bien irriguées.

**[0025]** Les rendements moyens actuels du ricin sont de l'ordre de 2 t de graines par hectare, et jusqu'à 4 t par hectare selon certaines sources, pour les meilleurs  
10 résultats. Dans les zones les plus pauvres, les rendements peuvent descendre à moins de 0,7 t par hectare.

**[0026]** La graine de ricin est particulièrement riche en huile avec une teneur proche de 50%, ce qui classe cette plante deuxième dans l'échelle de production d'huile par hectare derrière le palme (plantes cultivées à grande échelle). L'huile  
15 de ricin a surtout comme avantage sa très forte teneur (85%) en acide ricinoléique.

**[0027]** L'huile de ricin est classiquement extraite par pression, et par extraction à l'hexane. Un tourteau est ainsi co-produit mais qui contient encore de la ricine et surtout de l'allergène CB-1A.

20 **[0028]** Les graines de ricin se trouvent dans une coquille ou coque (de type bogue de châtaigne). Pour éviter l'ouverture naturelle des coques et la chute des graines (la déhiscence), les variétés ont été sélectionnées et les hybrides actuels conservent les graines dans les coques au moment de la récolte. Ces coques sont donc naturellement dures et riches en polysaccharides et se prêtent donc  
25 potentiellement bien à la production de charbon actif.

**[0029]** Une autre manière de valoriser les tourteaux de ricin ou de jatropha consiste à les carboniser pour développer un peu de porosité, puis à utiliser le produit résultant comme combustible ou comme matière première dans un procédé de gazéification. Cette méthode peut être appliquée sur des produits  
30 purement d'origine végétale, mais aussi pour fabriquer un produit carboné susceptible d'être employé en mélange avec des combustibles solides d'origine fossile.

**[0030]** Le développement de la porosité de la matière végétale facilitant l'amorce de la combustion du mélange, une combustion plus efficace et un meilleur rendement énergétique seront obtenus.

**[0031]** Il y a avantage à utiliser un charbon végétal comme matière première pour  
5 un procédé de gazéification plutôt que d'utiliser la biomasse elle-même. En effet, au cours du procédé de carbonisation, la matière végétale se dégrade partiellement et se distille progressivement. Dans les procédés de carbonisation, les produits de dégradation sont récupérés et brûlés pour fournir de l'énergie. Ces procédés évitent ainsi la formation de goudrons (produits lourds en général), qui  
10 sont en revanche produits lorsque la biomasse 'fraîche' est directement gazéifiée. Cette formation de goudrons provoque de nombreux dysfonctionnements dans ce type d'unités. Lorsque des charbons végétaux ou minéraux sont utilisés dans les unités de gazéification, les procédés peuvent être opérés sans difficulté.

**[0032]** Ainsi, la présente invention concerne tout d'abord un procédé de  
15 valorisation des résidus, en particulier des résidus toxiques, obtenus comme sous-produits lors des procédés d'extraction d'huiles des plantes oléagineuses, de préférence des plantes oléagineuses non-alimentaires, ledit procédé comprenant, et de préférence consistant en, le procédé de production combinée d'huiles de plantes oléagineuses, de préférence non alimentaires, et de production de  
20 charbon actif à partir des tourteaux, en association éventuelle avec les coquilles, desdites plantes oléagineuses.

**[0033]** Ledit procédé de valorisation (ou procédé de production combinée de charbon actif et d'huile) peut être avantageusement réalisé sur un seul site industriel, par exemple une huilerie, mais peut également être réalisé sur des sites  
25 industriels différents. Dans ce dernier cas les deux sites industriels seront avantageusement les plus proches possibles dans le but de conserver le plus possible le caractère respectueux de l'environnement, et augmenter le moins possible l'empreinte carbone qui serait générée par le transport des sous-produits de l'huilerie vers le site de production de charbon actif.

**[0034]** Dans le procédé de valorisation de l'invention, la production d'huile à partir  
30 de plantes oléagineuses, de préférence non-alimentaires, peut être effectuée selon tout procédé connu de l'homme du métier, et par exemple par pression, éventuellement après chauffage, l'extraction d'huile pouvant être effectuée en une

fois (première pression), en deux fois (première et deuxième pression) ou plusieurs fois, ladite extraction pouvant être éventuellement effectuée par extraction aux solvants, ou encore par combinaison d'une ou plusieurs des méthodes indiquées ci-dessus, chauffage, pression(s), extraction au solvants.

5 **[0035]** Selon un autre aspect, la présente invention concerne l'utilisation de tourteaux, éventuellement avec les coquilles, de plantes oléagineuses, de préférence non alimentaires, pour la préparation de charbon actif.

**[0036]** La présente invention concerne également le procédé de préparation de charbon actif à partir desdits tourteaux, et éventuellement de coquilles, de plantes  
10 oléagineuses, de préférence non alimentaires, ledit procédé comprenant au moins les étapes suivantes :

a) carbonisation de tourteaux, et éventuellement de coquilles, à une température comprise entre 200°C et 700°C, par exemple aux environs de 550°C ;

15 b) activation à une température comprise entre 500°C et 1200°C, avantageusement aux environs de 900°C ;

c) éventuellement lavage à l'aide d'un acide, de préférence un acide fort ; et

d) récupération du charbon actif.

**[0037]** La carbonisation est une technique bien connue de l'homme du métier.

20 **[0038]** Les tourteaux, avec éventuellement les coquilles, peuvent être broyés avant carbonisation ou simplement concassés grossièrement. Selon un mode de réalisation avantageux, les tourteaux, éventuellement avec les coquilles, sont débarrassés des matières les plus fines, selon toute méthode connue dans le domaine, et par exemple par tamisage ou élutriation.

25 **[0039]** Éventuellement, on peut chercher à donner au tourteau une forme particulière par extrusion, pastillage ou granulation, éventuellement avec l'aide d'un liant tel que de l'amidon, de la cellulose ou même du glycérol et toute matière bien connue dans l'industrie agroalimentaire pour conférer une texture aux produits. Cette opération est avantageusement effectuée en amont de l'étape de  
30 carbonisation.

**[0040]** La température et la durée de carbonisation sont choisies de manière à obtenir un produit carbonisé dont la perte de poids est stabilisée, et de préférence lorsque des grains de dimension millimétrique sont obtenus.

**[0041]** La carbonisation est généralement conduite sous atmosphère neutre ou pauvre en oxygène, par exemple sous azote ou sous argon, ou, selon un mode de réalisation préféré dans une atmosphère constituée des gaz de combustion d'un carburant hydrocarboné (tel que par exemple méthane, éthane, propane, butane, et autres) ou encore des gaz de distillation. Dans ce dernier cas, on utilise avantagusement les gaz produits par la distillation de produits, par exemple tels que ceux obtenus au cours de la carbonisation de la biomasse, pour alimenter un incinérateur qui a pour but de les brûler complètement avec de l'air ou de l'oxygène. Cette opération provoque une augmentation forte de la température des gaz brûlés, et qui sont en partie réinjectés dans l'unité de carbonisation pour élever la température de la biomasse en cours de traitement. Cette méthode s'applique particulièrement bien aux procédés opérés en continu.

**[0042]** Le résidu obtenu après carbonisation est activé selon des méthodes connues de l'homme du métier, sous pression partielle de vapeur d'eau et/ou sous pression partielle de CO<sub>2</sub>, le complément à pression atmosphérique pouvant être assuré par tout gaz inerte vis-à-vis de l'activation, par exemple azote, gaz de combustion, et autres. La durée d'activation dépend des caractéristiques finales souhaitées pour le charbon actif, comme illustré dans les exemples qui suivent.

**[0043]** Selon les applications visées, il peut être souhaitable de diminuer le taux de cendres du charbon actif obtenu selon le procédé de l'invention.

**[0044]** Ceci peut être effectué selon tout moyen connu de l'homme de l'art, et par exemple par un traitement acide du charbon actif, de préférence un acide organique ou minéral fort. Des exemples d'acides convenables pour les besoins de l'invention sont choisis parmi les acides nitrique, chlorhydrique, sulfurique, acétique, citrique, méthane-sulfonique et autres, ainsi que leurs mélanges.

**[0045]** Les charbons actifs obtenus selon le procédé de la présente invention se caractérisent par une microporosité (volume poreux occupé par des pores de moins de 2 nanomètres) tout à fait intéressante, et en particulier un volume microporeux (< 2 nm) supérieur à 0,37 mL/g, le plus souvent supérieur à 0,375 mL/g.

**[0046]** Les charbons actifs obtenus selon le procédé de la présente invention peuvent ainsi être utilisés dans de nombreux domaines.

**[0047]** Ainsi, selon un autre objet, la présente invention concerne l'utilisation des charbons actifs obtenus selon le procédé de l'invention comme agent de purification de solides, liquides, gaz, notamment dans le domaine alimentaire, par exemple comme agent de purification d'eau, de vin, de bière, d'intermédiaires de  
5 synthèse ou de produits finis, en particulier de principes pharmaceutiques, mais aussi dans tous les domaines où sont habituellement utilisés les charbons actifs, par exemple comme constituant d'électrodes de supercondensateurs, comme support de catalyseurs, ou encore comme adsorbant de composés organiques volatiles (COV), notamment en phase gaz.

**[0048]** Les charbons obtenus selon le procédé de l'invention peuvent également être utilisés comme engrais par épandage sur les champs. En effet, les charbons actifs ont perdu toute toxicité résiduelle provenant des tourteaux en raison de leur procédé de préparation. Les charbons, grâce notamment à leur structure poreuse permettent une aération du sol, favorisant ainsi la prolifération de  
15 microorganismes et donc un enrichissement des sols. Or, comme indiqué précédemment, les sols où poussent les plantes oléagineuses non alimentaires sont précisément des sols peu fertiles et peu favorables à la culture de plantes alimentaires. Le procédé combiné selon l'invention permet donc en outre un enrichissement des sols pauvres par épandage des charbons actifs obtenus  
20 comme sous-produits de fabrication d'huiles non alimentaires.

**[0049]** Un autre avantage encore lié au procédé combiné de valorisation selon l'invention est que les tourteaux de plantes oléagineuses non alimentaires produits habituellement dans les huileries est une biomasse non stable dans le temps, qui se dégrade et qui ne peut donc pas ou difficilement être stockée. Or ces tourteaux  
25 sont toxiques et les producteurs d'huile sont confrontés à la délicate gestion de cette biomasse toxique. Le procédé de l'invention apporte ainsi une solution efficace et plus respectueuse de l'environnement en ce que les tourteaux sont transformés en charbon actif, produits économiquement plus avantageux avec de nombreuses applications, telles que par exemple celles décrites ci-dessus.

**[0050]** Les charbons actifs préparés selon le procédé de la présente invention peuvent également être utilisés pour la production d'énergie, soit comme composé pur, soit en mélange avec au moins un autre combustible d'origine renouvelable ou fossile.

**[0051]** En effet, la production de charbon actif s'accompagne d'une très grande quantité de chaleur, qui peut être partiellement ou totalement récupérée pour les besoins de la production d'huile, par exemple pour réchauffer les graines avant pression, afin de les ramollir, pour faciliter l'extraction d'huile, ou encore pour purifier l'huile brute. Il est également possible de régler et réguler la température de production de charbon actif afin d'ajuster et d'assurer la quantité d'énergie nécessaire à la production, l'extraction et/ou la purification de l'huile obtenue à partir desdites plantes oléagineuses.

**[0052]** En outre, le charbon végétal obtenu dispose d'une surface spécifique qui le rend réactif. Certains charbons minéraux (fossiles) de faible qualité produisent beaucoup de cendre à cause d'une combustion incomplète. En mélange avec du charbon minéral de pauvre qualité, un effet de synergie est obtenu car la plus grande réactivité du charbon végétal permet une forte augmentation de température du mélange et donc une meilleure combustion et ainsi un meilleur rendement énergétique conduisant à une plus faible émission de gaz à effet de serre.

**[0053]** Les exemples illustratifs suivants feront mieux comprendre la portée de l'invention, sans toutefois en limiter la portée.

#### **Exemple 1 :**

**[0054]** Un tourteau de ricin fourni par la société Jayant-Agro Organics Ltd (Inde) présente les caractéristiques résumées dans le Tableau 1, ci-dessous. Ce tourteau a été produit après extraction de l'huile à l'hexane.

**Tableau 1 : caractéristiques du tourteau de ricin brut**

|                                     |      |
|-------------------------------------|------|
| Humidité (%)                        | 8,5  |
| Cendres (%)                         | 5,9  |
| Matières volatiles (%)              | 63   |
| Densité tassée (g/cm <sup>3</sup> ) | 0,67 |

| <u>Spécifications chimiques</u> |         |
|---------------------------------|---------|
| N                               | 4% mini |
| P                               | 1% mini |
| K                               | 1% mini |
| H <sub>2</sub> O                | < 12%   |

| <u>Granulométrie</u> |      |
|----------------------|------|
| > 4,75 mm            | 5,5  |
| [3,35 - 4,75] mm     | 4,0  |
| [2 - 3,35] mm        | 15,2 |
| [1 - 2] mm           | 45,9 |
| [0,425 - 1] mm       | 21,3 |
| < 0,425 mm           | 8,1  |

**[0055]** La première opération consiste à carboniser à 550°C pendant 1 heure sous atmosphère de gaz de combustion propane, après avoir enlevé les parties les plus fines < 1 mm.

5 **[0056]** Le rendement est de 37%, exprimé comme le ratio pondéral entre la matière sortant du four et la matière initiale. On note un taux de cendres de 14% et une densité vrac de 0,37.

**[0057]** Après activation à 900°C sous vapeur d'eau (192 g/h) et azote (200 L/h) pendant 25 minutes ou 50 minutes, les produits finaux présentent les propriétés  
10 présentées dans le Tableau 2 suivant.

**[0058]** On rappelle rapidement ici que le volume poreux est le volume total d'azote adsorbé à saturation à la température de 77 K (-196°C, température de l'azote liquide à la pression atmosphérique), mesuré selon la norme française NF X 11-621 et exprimé en cm<sup>3</sup> par gramme de charbon.

15 **[0059]** La surface spécifique BET est la surface totale accessible à l'azote à 77 K en m<sup>2</sup> par gramme de charbon ; elle se mesure, comme la quantité précédente, par adsorption volumétrique d'azote à basse température (norme française NF X 11-621).

**[0060]** L'indice d'iode est mesuré selon la norme ASTM D4607 et l'indice de bleu  
20 de méthylène se mesure par le nombre de millilitres de solution standard de bleu de méthylène décoloré par 0,1 g de charbon actif (compté sec), selon la méthode CEFIC (Conseil Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique) telle que décrite dans Deutsches Arzneibuch, 6<sup>e</sup> édition).

**[0061]** Le taux de cendres est déterminé à partir d'un charbon actif séché à  
25 100°C, puis soumis à un traitement thermique à 650°C ± 25°C en atmosphère oxydante jusqu'à disparition des particules grises ou noires de carbone. La teneur en cendres est définie par la quantité de matières résiduelles rapportée au poids de charbon actif sec initial.

**[0062]** La détermination de la taille moyenne des particules est réalisée par  
30 tamisage sur des tamis de différentes ouvertures. La répartition granulométrique résulte de la pesée des différents lots de particules de charbon retenus ou passants sur des tamis d'ouvertures définies.

**Tableau 2**

|                                               | 1 <sup>ère</sup> activation<br>25 minutes | 2 <sup>ème</sup> activation<br>50 minutes |
|-----------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|
| Cendres (%)                                   | 20,9                                      | 27,5                                      |
| Indice d'iode (mg/g) (selon norme ASTM D4607) | 720                                       | 920                                       |
| Indice de bleu de méthylène (méthode CEFIC)   | 8                                         | 12                                        |
| Rendement (%)                                 | 62,7                                      | 42,9                                      |
| Taille moyenne (mm)                           | 2,4                                       | 2,4                                       |

**[0063]** Les rendements sur les deux opérations se montent donc respectivement à 23% et 16%, ce qui est plus élevé que ce qu'on obtient sur d'autres matières végétales.

**[0064]** Les teneurs en cendres relativement élevées ne représentent pas un vrai handicap, car on effectue industriellement des traitements de lavage. Les extractions à l'acide montrent la présence de potassium, phosphore, magnésium et de calcium. On ne détecte pas de métaux lourds (Hg, Cd, Pb, ...).

**[0065]** Les mesures de surface et porosité montrent que ces charbons issus de tourteaux sont surtout microporeux, comparativement à des charbons à base de bois de pin. Le tableau 3, ci-dessous, résume les données.

**Tableau 3**

|                                            | Charbon à base de<br>bois de pin | Charbon à base de<br>tourteau de ricin |
|--------------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------------|
| Surface spécifique BET (m <sup>2</sup> /g) | 977                              | 952                                    |
| Volume microporeux DFT (< 2 nm)            | 0,373                            | 0,381                                  |
| Volume mésoporeux DFT (2 - 5 nm)           | 0,192                            | 0,034                                  |
| Volume macroporeux DFT (> 5 nm)            | 0,57                             | 0,188                                  |

**[0066]** L'ensemble de ces caractérisations montre qu'il est possible d'obtenir un charbon présentant des propriétés proches de certains produits commerciaux.

**[0067]** Des applications de tels charbons en grains pour le traitement des COV sont possibles avec ce type de caractéristiques.

**Exemple 2:**

[0068] On effectue un lavage acide du charbon correspondant à la deuxième activation de l'exemple 1.

5 [0069] Pour ce faire, en traitant 10 g de charbon dans 100 mL d'acide nitrique 1M pendant 2 heures à 25°C, on obtiendra après filtration, les caractéristiques suivantes :

- taux de cendres : 0,5% ;
- Indice d'iode (ASTM D4607) : 1190 mg/g ;
- Indice de bleu de méthylène (CEFIC) : 14 ;
- 10 - Surface BET : 1300 m<sup>2</sup>/g.

[0070] Ces caractéristiques montrent que le charbon obtenu, débarrassé de ces cendres présente un intérêt dans des applications telles que la purification de principes pharmaceutiques, la constitution d'électrodes de supercondensateurs ou comme support de catalyseurs.

## **REVENDICATIONS**

- 5 1. Procédé de valorisation des résidus, en particulier des résidus toxiques, obtenus comme sous-produits lors des procédés d'extraction d'huiles des plantes oléagineuses, de préférence des plantes oléagineuses non-alimentaires, ledit procédé comprenant le procédé de production combinée d'huiles de plantes oléagineuses, de préférence non alimentaires, et de production de charbon actif à  
10 partir des tourteaux, en association éventuelle avec les coquilles, desdites plantes oléagineuses.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la production d'huile et la production de charbon actifs sont réalisées sur le même site industriel.
- 15 3. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans lequel le procédé de préparation de charbon actif à partir de tourteaux, et éventuellement de coquilles, de plantes oléagineuses, de préférence non alimentaires, comprend au moins les étapes suivantes :
- 20 a) carbonisation de tourteaux, et éventuellement de coquilles, à une température comprise entre 200°C et 700°C, par exemple aux environs de 550°C ;
- b) activation à une température comprise entre 500°C et 1200°C, avantageusement aux environs de 900°C ;
- 25 c) éventuellement lavage à l'aide d'un acide, de préférence un acide fort ; et
- d) récupération du charbon actif.
4. Procédé selon la revendication 3, dans lequel l'étape de carbonisation est réalisée sous atmosphère neutre ou pauvre en oxygène, par exemple sous azote  
30 ou sous argon, ou, selon un mode de réalisation préféré dans une atmosphère constituée des gaz de combustion d'un carburant hydrocarboné, tel que par exemple méthane, éthane, propane, butane, et autres, ou encore des gaz de distillation.

5. Procédé selon la revendication 3, dans lequel l'étape d'activation est réalisée sous pression partielle de vapeur d'eau et/ou sous pression partielle de CO<sub>2</sub>, le complément à pression atmosphérique pouvant être assuré par tout gaz  
5 inerte vis-à-vis de l'activation, par exemple azote, gaz de combustion, et autres.

6. Procédé selon la revendication 3, dans lequel l'éventuelle lavage acide est réalisé par au moins un acide choisi parmi les acides nitrique, chlorhydrique, sulfurique, acétique, citrique, méthane-sulfonique et autres, ainsi que leurs  
10 mélanges.

7. Utilisation de tourteaux, éventuellement avec les coquilles, de plantes oléagineuses, de préférence non alimentaires, pour la préparation de charbon actif.  
15

8. Utilisation selon la revendication 7, dans laquelle la plante est choisie parmi le ricin, le jatropha, le vernonia, le cuphée, l'hévéa, le lin oléagineux, le colza érucique, la lunaire, le carthame, le camélina, le *Calophyllum inophyllum*, le *Pongamia pinnata* et les plantes oléagineuses correspondantes, génétiquement  
20 modifiées, ainsi que les mélanges de deux ou plusieurs d'entre elles.

9. Utilisation de charbon actif obtenu selon le procédé de la revendication 1, comme agent de purification de solides, liquides, gaz, notamment dans le domaine alimentaire, par exemple comme agent de purification d'eau, de vin, de  
25 bière, d'intermédiaires de synthèse ou de produits finis, en particulier de principes pharmaceutiques, mais aussi dans tous les domaines où sont habituellement utilisés les charbons actifs, par exemple comme constituant d'électrodes de supercondensateurs, comme support de catalyseurs, ou encore comme adsorbant de composés organiques volatiles (COV), notamment en phase gaz.

30

10. Utilisation de charbon actif obtenu selon le procédé de la revendication 1, pour la production d'énergie, soit comme composé pur, soit en mélange avec au moins un autre combustible d'origine renouvelable ou fossile.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/FR2010/050415

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C01B31/08

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)

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, 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         | TAY T ET AL: "Preparation and characterization of activated carbon from waste biomass"<br>JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS, ELSEVIER,<br>vol. 165, no. 1-3,<br>14 October 2008 (2008-10-14), pages<br>481-485, XP026053735<br>ISSN: 0304-3894<br>[retrieved on 2008-10-14] | 1,2,7,8               |
| Y         | page 481, column II, line 13 - page 482,<br>column IV, line 40<br>-----<br>-/--                                                                                                                                                                                          | 3-6                   |

☒ 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 document 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

26 July 2010

Date of mailing of the international search report

04/08/2010

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

Lecerf, Nicolas

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2010/050415

## C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | C.A. TOLES, W.E. MARSHALL, M.M. JOHNS:<br>"Granular Activated Carbons from Nutshells<br>for the Uptake of Metals and Organic<br>Compounds"<br>CARBON,<br>vol. 35, no. 9, 1997, pages 1407-1414,<br>XP002557210                                                                                                                                                                                          | 9                     |
| Y         | page 1408, column III, line 1 - page 1409,<br>column V, line 53                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 3-6                   |
| X         | -----<br>NADEEM M ET AL: "Sorption of lead from<br>aqueous solution by chemically modified<br>carbon adsorbents"<br>JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS, ELSEVIER,<br>vol. 138, no. 3,<br>1 December 2006 (2006-12-01), pages<br>604-613, XP025023079<br>ISSN: 0304-3894<br>[retrieved on 2006-12-01]<br>page 604, column I, line 1 - page 605,<br>column IV, line 31                                        | 9                     |
| X         | -----<br>YAMAN S: "Pyrolysis of biomass to produce<br>fuels and chemical feedstocks"<br>ENERGY CONVERSION AND MANAGEMENT, ELSEVIER<br>SCIENCE PUBLISHERS, OXFORD, GB,<br>vol. 45, no. 5, 1 March 2004 (2004-03-01),<br>pages 651-671, XP004476200<br>ISSN: 0196-8904<br>page 653, lines 1-5                                                                                                             | 10                    |
| A         | -----<br>W. HESCHEL, E. KLOSE: "On the Suitability<br>of Agricultural By-Products for the<br>Manufacture of Granular Activated Carbon"<br>FUEL,<br>vol. 74, no. 12, 1995, pages 1786-1791,<br>XP002557211<br>the whole document                                                                                                                                                                         | 1-10                  |
| A         | -----<br>SENSOZ S ET AL: "Pyrolysis of safflower<br>( <i>Charthamus tinctorius</i> L.) seed press cake<br>in a fixed-bed reactor: Part 2. Structural<br>characterization of pyrolysis bio-oils"<br>BIORESOURCE TECHNOLOGY, ELSEVIER BV, GB,<br>vol. 99, no. 13,<br>1 September 2008 (2008-09-01), pages<br>5498-5504, XP022647389<br>ISSN: 0960-8524<br>[retrieved on 2007-12-21]<br>the whole document | 1-10                  |
| A         | -----<br>JP 51 045101 A (AJINOMOTO KK)<br>17 April 1976 (1976-04-17)<br>* abstract                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 1-10                  |
|           | -----<br>-/--                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                       |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2010/050415

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                  | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 55 010472 A (TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES LTD) 24 January 1980 (1980-01-24)<br>* abstract<br>----- | 1-10                  |
| A         | JP 55 130811 A (TOYO BOSEKI)<br>11 October 1980 (1980-10-11)<br>* abstract<br>-----                 | 1-10                  |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2010/050415

| Patent document<br>cited in search report |   | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| JP 51045101                               | A | 17-04-1976          | JP 959199 C                | 14-06-1979          |
|                                           |   |                     | JP 53038081 B              | 13-10-1978          |
| JP 55010472                               | A | 24-01-1980          | JP 1389219 C               | 14-07-1987          |
|                                           |   |                     | JP 61058567 B              | 12-12-1986          |
| JP 55130811                               | A | 11-10-1980          | JP 63025119 B              | 24-05-1988          |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°  
PCT/FR2010/050415

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. C01B31/08

ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

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

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 cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie* | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents                                                                                                                                                                         | no. des revendications visées |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| X          | TAY T ET AL: "Preparation and characterization of activated carbon from waste biomass"<br>JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS, ELSEVIER,<br>vol. 165, no. 1-3,<br>14 octobre 2008 (2008-10-14), pages<br>481-485, XP026053735<br>ISSN: 0304-3894<br>[extrait le 2008-10-14] | 1,2,7,8                       |
| Y          | page 481, colonne II, ligne 13 - page 482,<br>colonne IV, ligne 40<br>-----<br>-/--                                                                                                                                                                                    | 3-6                           |

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

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

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

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

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

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

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

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

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

26 juillet 2010

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

04/08/2010

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Lecerf, Nicolas

## 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          | C.A. TOLES, W.E.MARSHALL, M.M.JOHNS:<br>"Granular Activated Carbons from Nutshells<br>for the Uptake of Metals and Organic<br>Compounds"<br>CARBON,<br>vol. 35, no. 9, 1997, pages 1407-1414,<br>XP002557210                                                                                                                                                                                             | 9                             |
| Y          | page 1408, colonne III, ligne 1 - page<br>1409, colonne V, ligne 53<br>-----                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 3-6                           |
| X          | NADEEM M ET AL: "Sorption of lead from<br>aqueous solution by chemically modified<br>carbon adsorbents"<br>JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS, ELSEVIER,<br>vol. 138, no. 3,<br>1 décembre 2006 (2006-12-01), pages<br>604-613, XP025023079<br>ISSN: 0304-3894<br>[extrait le 2006-12-01]<br>page 604, colonne I, ligne 1 - page 605,<br>colonne IV, ligne 31<br>-----                                       | 9                             |
| X          | YAMAN S: "Pyrolysis of biomass to produce<br>fuels and chemical feedstocks"<br>ENERGY CONVERSION AND MANAGEMENT, ELSEVIER<br>SCIENCE PUBLISHERS, OXFORD, GB,<br>vol. 45, no. 5, 1 mars 2004 (2004-03-01),<br>pages 651-671, XP004476200<br>ISSN: 0196-8904<br>page 653, ligne 1-5<br>-----                                                                                                               | 10                            |
| A          | W. HESCHEL, E. KLOSE: "On the Suitability<br>of Agricultural By-Products for the<br>Manufacture of Granular Activated Carbon"<br>FUEL,<br>vol. 74, no. 12, 1995, pages 1786-1791,<br>XP002557211<br>le document en entier<br>-----                                                                                                                                                                       | 1-10                          |
| A          | SENSOZ S ET AL: "Pyrolysis of safflower<br>( <i>Charthamus tinctorius</i> L.) seed press cake<br>in a fixed-bed reactor: Part 2. Structural<br>characterization of pyrolysis bio-oils"<br>BIORESOURCE TECHNOLOGY, ELSEVIER BV, GB,<br>vol. 99, no. 13,<br>1 septembre 2008 (2008-09-01), pages<br>5498-5504, XP022647389<br>ISSN: 0960-8524<br>[extrait le 2007-12-21]<br>le document en entier<br>----- | 1-10                          |
| A          | JP 51 045101 A (AJINOMOTO KK)<br>17 avril 1976 (1976-04-17)<br>* abrégé<br>-----                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 1-10                          |
|            | -----<br>-/--                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                               |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2010/050415

| 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                                               | JP 55 010472 A (TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES LTD) 24 janvier 1980 (1980-01-24)<br>* abrégé<br>----- | 1-10                          |
| A                                               | JP 55 130811 A (TOYO BOSEKI)<br>11 octobre 1980 (1980-10-11)<br>* abrégé<br>-----                 | 1-10                          |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2010/050415

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|-------------------------------------------------|------------------------|-----------------------------------------|------------------------|
| JP 51045101 A                                   | 17-04-1976             | JP 959199 C                             | 14-06-1979             |
|                                                 |                        | JP 53038081 B                           | 13-10-1978             |
| JP 55010472 A                                   | 24-01-1980             | JP 1389219 C                            | 14-07-1987             |
|                                                 |                        | JP 61058567 B                           | 12-12-1986             |
| JP 55130811 A                                   | 11-10-1980             | JP 63025119 B                           | 24-05-1988             |