PCT ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets 6 : B01J 27/30, 37/20, 38/64, 23/94	A1	(11) Numéro de publication internationale: **WO 97/44131** (43) Date de publication internationale: 27 novembre 1997 (27.11.97)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/00847

(22) Date de dépôt international: 13 mai 1997 (13.05.97)

(30) Données relatives à la priorité:
96/06202 20 mai 1996 (20.05.96) FR

(71) Déposant *(pour tous les Etats désignés sauf US)*: PROCATALYSE [FR/FR]; 212-216, avenue Paul Doumer, F-92500 Rueil Malmaison (FR).

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants *(US seulement)*: OLLIVIER, James [FR/FR]; 236, chemin des Sanguières, F-30340 Saint Julien les Rosiers (FR). LE CLOIREC, Pierre [FR/FR]; 19, rue Antoine de Saint-Exupéry, F-44240 La Chapelle sur Erdre (FR). BOURNONVILLE, Jean-Paul [FR/FR]; 1, quartier Puech-Long, F-30340 Rousson (FR). NOCHER, Bernard [FR/FR]; Pavillon 21, Le-Petit-Beauregard, F-78170 La Celle Saint Cloud (FR).

(74) Mandataire: DUBRUC, Philippe; Rhône-Poulenc Chimie, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).

(81) Etats désignés: AU, CA, JP, KR, SG, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Publiée
Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: METHOD FOR REGENERATING A CATALYST WITH A SULPHURUS ACTIVE PHASE AND CONTAMINATED BY A MERCURY COMPOUND

(54) Titre: PROCEDE DE REGENERATION D'UN CATALYSEUR PRESENTANT UNE PHASE ACTIVE SOUFREE ET CONTAMINE PAR UN COMPOSE DU MERCURE

(57) Abstract

The invention features a method for treating a supported catalyst with a sulphur compound based active phase and a mercury compound contaminated mineral support. This method consists in implementing the following steps: the said catalyst is contacted with a basic aqueous solution of at least one sulphide selected among alkaline metal sulphides, alkaline-earth metal sulphides or ammonium sulphide; then the catalyst is separated from the basic aqueous solution. At the end of this process, the treated catalyst shows the same characteristics as before its contamination by mercury.

(57) Abrégé

L'invention concerne un procédé de traitement d'un catalyseur supporté présentant une phase active à base d'un composé du soufre et un support minéral, contaminé par un composé du mercure. Ce procédé consiste à mettre en oeuvre les étapes suivantes: on met en contact ledit catalyseur avec une solution aqueuse basique d'au moins un sulfure choisi parmi les sulfures de métaux alcalins, les sulfures de métaux alcalino-terreux ou le sulfure d'ammonium, puis on sépare le catalyseur de la solution aqueuse basique. A l'issue de ce traitement, le catalyseur traité présente les mêmes caractéristiques qu'il possédait avant sa contamination par le mercure.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	**ES**	Espagne	**LS**	Lesotho	**SI**	Slovénie
AM	Arménie	**FI**	Finlande	**LT**	Lituanie	**SK**	Slovaquie
AT	Autriche	**FR**	France	**LU**	Luxembourg	**SN**	Sénégal
AU	Australie	**GA**	Gabon	**LV**	Lettonie	**SZ**	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	**GB**	Royaume-Uni	**MC**	Monaco	**TD**	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	**GE**	Géorgie	**MD**	République de Moldova	**TG**	Togo
BB	Barbade	**GH**	Ghana	**MG**	Madagascar	**TJ**	Tadjikistan
BE	Belgique	**GN**	Guinée	**MK**	Ex-République yougoslave de Macédoine	**TM**	Turkménistan
BF	Burkina Faso	**GR**	Grèce			**TR**	Turquie
BG	Bulgarie	**HU**	Hongrie	**ML**	Mali	**TT**	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	**IE**	Irlande	**MN**	Mongolie	**UA**	Ukraine
BR	Brésil	**IL**	Israël	**MR**	Mauritanie	**UG**	Ouganda
BY	Bélarus	**IS**	Islande	**MW**	Malawi	**US**	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	**IT**	Italie	**MX**	Mexique	**UZ**	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	**JP**	Japon	**NE**	Niger	**VN**	Viet Nam
CG	Congo	**KE**	Kenya	**NL**	Pays-Bas	**YU**	Yougoslavie
CH	Suisse	**KG**	Kirghizistan	**NO**	Norvège	**ZW**	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	**KP**	République populaire démocratique de Corée	**NZ**	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun			**PL**	Pologne		
CN	Chine	**KR**	République de Corée	**PT**	Portugal		
CU	Cuba	**KZ**	Kazakstan	**RO**	Roumanie		
CZ	République tchèque	**LC**	Sainte-Lucie	**RU**	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	**LI**	Liechtenstein	**SD**	Soudan		
DK	Danemark	**LK**	Sri Lanka	**SE**	Suède		
EE	Estonie	**LR**	Libéria	**SG**	Singapour		

PROCEDE DE REGENERATION D'UN CATALYSEUR PRESENTANT UNE PHASE ACTIVE SOUFREE ET CONTAMINE PAR UN COMPOSE DU MERCURE

La présente invention concerne un procédé de traitement de catalyseurs usagés contaminés par du mercure afin de les régénérer et les réutiliser.

De nos jours, le traitement des produits usés, contaminés, est une activité prenant de plus en plus d'importance. Les contraintes en matière d'environnement conduisent à épurer tous types de liquides, solides ou gaz visant à abaisser leur taux de matières polluantes et éviter le rejet de ces dernières dans l'environnement.

De nombreux catalyseurs ont été développés dans le but d'éliminer ces impuretés par absorption, adsorption ou réactions chimiques. Cependant, une fois que les produits contaminés ont été épurés, les impuretés se retrouvent à fortes concentrations dans ces catalyseurs que l'on doit stocker ou détruire.

Actuellement, on tend à essayer de traiter ces catalyseurs usagés de manière à en éliminer les impuretés. Ce traitement vise, d'une part, à récupérer des impuretés pour les valoriser ou les transformer sous une forme facilement stockable, et d'autre part, à régénérer les catalyseurs usagés afin de pouvoir les réutiliser. Ce deuxième aspect permet en outre de réaliser des économies puisqu'il n'est pas nécessaire de racheter un nouvelle charge de catalyseur neuf.

Parmi les impuretés particulièrement néfastes pour l'environnement, le mercure, sous toutes ses formes, tient une place importante. Il est notamment présent dans le gaz naturel ou les coupes pétrolières. Un moyen d'éliminer le mercure de ces gaz est de les mettre en contact avec un catalyseur à base d'un composé du soufre par exemple un catalyseur supporté présentant un support minéral et une phase active à base d'un composé du soufre, par exemple du sulfure de cuivre.

Le mercure présent dans les gaz réagit au contact de ces catalyseurs pour former un composé du mercure, notamment du sulfure de mercure, qui reste adsorbé ou absorbé sur le catalyseur.

Actuellement, les catalyseurs usagés comprenant ces composés du mercure sont détruits ou stockés ; et une nouvelle charge de catalyseur neuf doit être utilisée pour continuer de traiter les gaz.

Un but de la présente invention est de proposer un procédé de traitement des catalyseurs usagés de ce type permettant non seulement d'en éliminer le mercure mais de plus de régénérer la phase active initiale dudit catalyseur de manière à pouvoir

l'utiliser de nouveau dans la même application sans avoir à redéposer une nouvelle phase active.

Dans ce but, l'invention concerne un procédé de régénération d'un catalyseur supporté présentant un phase active à base d'un composé du soufre et un support minéral, contaminé par un composé du mercure, dans lequel on met en oeuvre les étapes suivantes :

- on met en contact ledit catalyseur avec une solution aqueuse basique d'au moins un sulfure choisi parmi les sulfures de métaux alcalins, les sulfures de métaux alcalino-terreux ou le sulfure d'ammonium,
- puis on sépare le catalyseur de la solution aqueuse basique.

D'autres avantages de l'invention apparaîtront plus clairement à la lecture de la description et des exemples.

L'invention concerne donc un procédé de régénération d'un catalyseur supporté présentant un phase active à base d'un composé du soufre et un support minéral, contaminé par un composé du mercure, dans lequel on met en oeuvre les étapes suivantes :

- on met en contact ledit catalyseur avec une solution aqueuse basique d'au moins un sulfure choisi parmi les sulfures de métaux alcalins, les sulfures de métaux alcalino-terreux ou le sulfure d'ammonium,
- puis on sépare le catalyseur de la solution aqueuse basique.

Selon le procédé de l'invention, le catalyseur usagé, duquel il faut éliminer les composés du mercure, est mis en contact avec une solution aqueuse basique d'un ou plusieurs sulfures tels que définis ci-dessus.

De préférence, la solution aqueuse basique est une solution de sulfure de sodium ou de sulfure de potassium.

Selon un mode préféré du procédé de l'invention, cette solution aqueuse basique est obtenue par mélange d'une solution aqueuse d'un de ces sulfures et de soude.

Dans ce cas, la concentration de la soude est de préférence d'au moins 0,1 M dans le mélange, notamment d'au moins 0,5 M.

D'une manière générale, il est conseillé d'utiliser une solution aqueuse basique dont le pH est d'au moins 10, de préférence d'au moins 12.

De manière à optimiser les quantités de produits à mettre en oeuvre, on met en contact, de préférence, le catalyseur avec la solution aqueuse basique en telles quantités que le rapport molaire du soufre apporté par la solution aqueuse basique sur

le mercure présent dans le catalyseur (S/Hg) est d'au moins 5, de préférence d'au moins 10.

De même, il est conseillé de mettre en contact le catalyseur avec la solution aqueuse basique en telles quantités que le rapport du volume de la solution aqueuse basique sur la masse du catalyseur (L/S) est d'au moins 2 l/kg, de préférence d'au moins 5.

Le temps de contact du catalyseur usé et de la solution aqueuse basique peut être variable. Il est en général compris entre 30 minutes et 8 heures. Un temps de contact d'environ 2 heures est habituellement suffisant.

Selon un mode préféré, le traitement est effectué dans les conditions suivantes :

. le sulfure utilisé est le sulfure de sodium,

. la solution aqueuse basique de sulfure de sodium présente une concentration en Na_2S de 0,5 M,

. la solution aqueuse basique de sulfure de sodium présente une concentration en NaOH de 0,5 M,

. et le rapport L/S est de 5 l/kg.

La séparation entre le solide et la solution de traitement peut être réalisée par différentes techniques telles que filtration, égouttage, décantation, floculation et toute autre technique connue de l'homme de l'art.

Habituellement, après avoir séparé le catalyseur et la solution aqueuse basique, on peut laver le catalyseur à l'aide d'une solution aqueuse de lavage.

Cette solution aqueuse de lavage peut être une nouvelle solution aqueuse basique de sulfure(s) telle que définie précédemment ou simplement de l'eau.

En général, après avoir séparé le catalyseur et la solution aqueuse basique, et éventuellement lavé le catalyseur, on peut sécher le catalyseur.

Ce séchage peut être réalisé par étuvage, traitement sous balayage d'un gaz inerte en température à une température comprise entre 50 et 100 °C.

Il peut être intéressant, après avoir séparé le catalyseur de la solution aqueuse basique de traitement, de valoriser ladite solution aqueuse basique par traitement en présence d'un composé acide. En introduisant un composé acide dans la solution aqueuse basique issue du procédé selon l'invention, le composé du mercure s'y trouvant sous forme soluble est précipité si bien qu'il peut être facilement récupéré par une simple filtration.

La solution séparée du composé du mercure précipité est ensuite traitée pour récupérer H_2S en vue de son recyclage éventuel. Ainsi les sulfures contenus dans cette solution sont décomposés, par exemple par ajout d'un composé acide, pour donner de l'H_2S qui est éliminé par volatilisation (chauffage, barbotage de gaz tels que air, N_2, ...) puis récupéré par absorption dans une solutions basique à base de soude par exemple.

Cette solution basique issue de l'absorption de l'H_2S peut être réutilisée pour un nouveau cycle de traitement d'une charge de catalyseur usé.

Les composés acides permettant de précipiter le mercure et de décomposer les sulfures peuvent être choisis parmi l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique. Il est préférable d'ajouter à la solution aqueuse basique un composé acide de manière à ce que le pH du mélange, soit d'au plus 7, de préférence d'au plus 2.

Le procédé selon l'invention est particulièrement utile pour traiter un catalyseur supporté présentant une phase active à base de sulfure de cuivre. La quantité de ce composé dans le catalyseur à traiter peut être variable, elle peut atteindre 6 % en poids par rapport à la masse du catalyseur.

Le catalyseur supporté peut présenter un support minéral à base d'alumine, de silice, de silice-alumine ou de charbon.

L'élimination du mercure est suivie par analyse au moyen de différentes techniques analytiques connues pour le dosage du mercure, notamment par spectrométrie d'émission à plasma.

L'avantage du procédé selon l'invention est que non seulement le mercure est éliminé du catalyseur, mais de plus que la phase active du catalyseur est régénérée et que le support présente les mêmes caractéristiques que lors de sa première utilisation.

Le sulfure de mercure peut être valorisé.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

EXEMPLE

On part d'un catalyseur présentant les caractéristiques suivantes :

- Support : . alumine
  . SS = 125 m^2/g
  . VPT = 0,75 cm^3/g
- Phase active . CuS
  . taux : 15,3 % en poids par rapport au catalyseur

Ce catalyseur est utilisé dans une unité pour éliminer du mercure d'un gaz naturel. A la fin du traitement du gaz, le catalyseur comprend 5,2 % en poids de sulfure mercurique.

Le catalyseur est vidé de l'unité pour être traité selon le procédé de l'invention.

On introduit 1 kg de catalyseur usé dans un réacteur. On prépare 5 litres d'une solution aqueuse de sulfure de sodium et de soude présentant les caractéristiques suivantes :

- pH = 13 - 14
- concentration en NaOH = 0,5 M
- concentration en Na_2S = 0,5 M
- rapport molaire S/Hg = 11,2

On maintient pendant 2 heures une circulation de la solution de traitement sur le catalyseur.

Puis le réacteur est vidé de la solution de sulfure de sodium. Le catalyseur est lavé par une autre solution de sulfure de sodium présentant les mêmes caractéristiques que la précédente, puis par de l'eau.

Il est enfin séché.

La teneur résiduelle en sulfure mercurique est inférieure à 0,1 % en poids par rapport au catalyseur. La solution de traitement, contenant le sulfure mercurique, est ensuite additionnée d'acide chlorhydrique de façon à atteindre un pH inférieur ou égal à 2. Dans ces conditions, le sulfure mercurique précipite. Sa concentration résiduelle dans la solution après addition d'acide chlorhydrique est inférieure ou égale à 0,02 mg/l.

REVENDICATIONS

1. Procédé de régénération d'un catalyseur supporté présentant une phase active à base d'un composé du soufre et un support minéral, contaminé par un composé du mercure, caractérisé en ce qu'on met en oeuvre les étapes suivantes :
- on met en contact ledit catalyseur avec une solution aqueuse basique d'au moins un sulfure choisi parmi les sulfures de métaux alcalins, les sulfures de métaux alcalino-terreux ou le sulfure d'ammonium,
- puis on sépare le catalyseur de la solution aqueuse basique.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution aqueuse basique est une solution de sulfure de sodium ou de sulfure de potassium.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la solution aqueuse basique est obtenue par mélange d'une solution aqueuse d'au moins un sulfure, choisi parmi les sulfures de métaux alcalins, les sulfures de métaux alcalino-terreux ou le sulfure d'ammonium, et de soude.

4. Procédé selon la revendication 2 ou 3, caractérisé en ce que la concentration de la soude est d'au moins 0,1 M.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le pH de la solution aqueuse basique est d'au moins 10, de préférence d'au moins 12.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on met en contact le catalyseur avec la solution aqueuse basique en telles quantités que le rapport molaire du soufre apporté par la solution aqueuse basique sur le mercure présent dans le catalyseur (S/Hg) est d'au moins 5.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'on met en contact le catalyseur avec la solution aqueuse basique en telles quantités que le rapport du volume de la solution aqueuse basique sur la masse du catalyseur (L/S) est d'au moins 2, de préférence d'au moins 5.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'après avoir séparé le catalyseur et la solution aqueuse basique, on lave le catalyseur à l'aide d'une solution aqueuse de lavage.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'après avoir séparé le catalyseur et la solution aqueuse basique, et éventuellement lavé le catalyseur, on sèche le catalyseur.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'après avoir séparé le catalyseur et la solution aqueuse basique, on valorise ladite solution aqueuse basique par ajout d'un composé acide.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'on ajoute à la solution aqueuse basique un composé acide de manière à ce que le pH du mélange soit d'au plus 7.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le catalyseur supporté présente une phase active à base de sulfure de cuivre.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que le catalyseur supporté présente un support minéral à base d'alumine, de silice, de silice-alumine ou de charbon.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que le composé du mercure est le sulfure de mercure.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern ıal Application No
PCT/FR 97/00847

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 B01J27/30 B01J37/20 B01J38/64 B01J23/94

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 6 B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 153 233 A (EURECAT EUROP RETRAIT CATALYS) 28 August 1985 see claim 1; example 1 see page 2, line 1 - line 3	1,3,4,13
A	US 3 870 624 A (TICE JOHN D ET AL) 11 March 1975	
A	EP 0 198 730 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 22 October 1986	
A	US 4 740 491 A (WISE HENRY ET AL) 26 April 1988	
A	GB 1 109 939 A (TEXACO) 18 April 1968	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

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

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

"L" document which may throw doubts on priority 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	Date of mailing of the international search report
30 July 1997	11.08.97

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016	Thion, M

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Intern al Application No
PCT/FR 97/00847

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0153233 A	28-08-85	FR 2559402 A	16-08-85
		JP 5030503 B	10-05-93
		JP 60209256 A	21-10-85
US 3870624 A	11-03-75	CA 982999 A	03-02-76
EP 0198730 A	22-10-86	FR 2578447 A	12-09-86
		CA 1257243 A	11-07-89
		DE 3661400 A	19-01-89
		JP 6036868 B	18-05-94
		JP 61209047 A	17-09-86
		US 4830997 A	16-05-89
		US 4714688 A	22-12-87
US 4740491 A	26-04-88	NONE	
GB 1109939 A		DE 1545404 A	10-07-69

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem Internationale No
PCT/FR 97/00847

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 B01J27/30 B01J37/20 B01J38/64 B01J23/94

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 6 B01J

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 153 233 A (EURECAT EUROP RETRAIT CATALYS) 28 Août 1985 voir revendication 1; exemple 1 voir page 2, ligne 1 - ligne 3	1,3,4,13
A	US 3 870 624 A (TICE JOHN D ET AL) 11 Mars 1975	
A	EP 0 198 730 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 22 Octobre 1986	
A	US 4 740 491 A (WISE HENRY ET AL) 26 Avril 1988	
A	GB 1 109 939 A (TEXACO) 18 Avril 1968	

☐ 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'appartenenant 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

1

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
30 Juillet 1997	11. 08. 97

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Thion, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem. Internationale No
PCT/FR 97/00847

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0153233 A	28-08-85	FR 2559402 A	16-08-85
		JP 5030503 B	10-05-93
		JP 60209256 A	21-10-85
US 3870624 A	11-03-75	CA 982999 A	03-02-76
EP 0198730 A	22-10-86	FR 2578447 A	12-09-86
		CA 1257243 A	11-07-89
		DE 3661400 A	19-01-89
		JP 6036868 B	18-05-94
		JP 61209047 A	17-09-86
		US 4830997 A	16-05-89
		US 4714688 A	22-12-87
US 4740491 A	26-04-88	AUCUN	
GB 1109939 A		DE 1545404 A	10-07-69