

(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2017-519791

(P2017-519791A)

(43) 公表日 平成29年7月20日(2017.7.20)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C O 7 C 319/02	(2006.01)	C O 7 C	319/02	4 H O O 6
C O 7 C 321/04	(2006.01)	C O 7 C	321/04	4 H O 3 9
C O 7 C 319/14	(2006.01)	C O 7 C	319/14	
C O 7 C 321/14	(2006.01)	C O 7 C	321/14	
C O 7 B 61/00	(2006.01)	C O 7 B	61/00	3 0 0
審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 23 頁)				

(21) 出願番号	特願2016-575836 (P2016-575836)	(71) 出願人	505005522
(86) (22) 出願日	平成27年6月29日 (2015. 6. 29)		アルケマ フランス
(85) 翻訳文提出日	平成29年2月23日 (2017. 2. 23)		フランス国エフ92700コロンブ、リュ・デスティエンヌ・ドルブ、420
(86) 国際出願番号	PCT/FR2015/051759	(74) 代理人	110001173
(87) 国際公開番号	W02016/001553		特許業務法人川口国際特許事務所
(87) 国際公開日	平成28年1月7日 (2016. 1. 7)	(72) 発明者	フレミ, ジョルジュ
(31) 優先権主張番号	1456439		フランス国、64390・ソプテール・ドゥ・ベアム、シュマン・ドゥ・クロム
(32) 優先日	平成26年7月4日 (2014. 7. 4)	(72) 発明者	パール, パトリス
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		フランス国、64140・ロン、アレ・デ・アンコリ・8
		(72) 発明者	レイモン, ジャンーミシェル
			フランス国、40300・コネイユ、ル・クリュック
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 メチルメルカプタンを製造する方法

(57) 【要約】

本発明は、バッチ式または連続式で、好ましくは連続式で、メチルメルカプタンを製造する方法に関し、当該方法は少なくとも下記の工程：a) 少なくとも1種の炭化水素原料を硫化水素 (H_2S) の存在下および任意選択的に硫黄 (S) の存在下で反応させ、二硫化炭素 (CS_2) および水素 (H_2) を生成する工程、b) 二硫化炭素 (CS_2) を、工程a) で得られた水素 (H_2) の存在下で水素化により反応させ、メチルメルカプタン (CH_3SH)、硫化水素 (H_2S) および場合により水素 (H_2) を生成する工程、c) 任意選択的に、工程b) において生成された硫化水素 (H_2S) を工程a) へ再循環させる工程およびd) メチルメルカプタンを回収する工程を含む。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

バッチ式または連続式で、好ましくは連続式で、メチルメルカプタンを製造する方法であって、少なくとも下記の工程：

a) 少なくとも 1 種の炭化水素供給材料を、硫化水素 (H_2S) の存在下および場合により硫黄 (S) の存在下で反応させ、二硫化炭素 (CS_2) および水素 (H_2) を生成する工程、

b) 工程 a) で得られた二硫化炭素 (CS_2) を、工程 a) で得られた水素 (H_2) の存在下で水素化反応させ、メチルメルカプタン (CH_3SH)、硫化水素 (H_2S) および場合により水素 (H_2) を生成する工程、

c) 場合により、工程 b) で生成された前記硫化水素 (H_2S) を工程 a) へ再循環させる工程、ならびに

d) メチルメルカプタンを回収する工程を含む、方法。

【請求項 2】

炭化水素供給材料は、気体形態、液体形態または固体形態の炭化水素供給材料であり、好ましくは気体形態または液体形態の炭化水素供給材料であり、より好ましくは気体形態の炭化水素供給材料であり、および、飽和または不飽和の、直鎖状、分岐状または環状の炭化水素鎖を有する炭化水素を少なくとも 1 種含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

炭化水素供給材料が、少なくとも 1 種のアルカンを含み、好ましくは少なくともメタン (CH_4)、エタン、プロパンまたはブタンを含む、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

炭化水素供給材料がメタンである、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

工程 b) で生成された硫化水素が、工程 a) へ再循環される、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

工程 b) で場合により生成された水素を、硫黄と反応させて硫化水素を生成し得る、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

H_2S / 炭化水素供給材料のモル比が、端点を含む、0 から約 100 の間であり、好ましくは 0.5 から 10 の間であり、より好ましくは 1 から 3 の間である、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

工程 a) における反応温度が、有利には 500°C から 1300°C の間であり、好ましくは 700°C から 1100°C の間であり、より好ましくは 800°C から 1000°C の間である、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

工程 b) における反応温度が、 100°C から 400°C の間であり、好ましくは 200°C から 300°C の間である、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

メチルメルカプタンを、硫黄と反応させてジメチルジスルフィドを生成する、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、炭化水素供給材料、硫化水素および場合により硫黄からメルカプタンを製造する、特にメチルメルカプタンを製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

メルカプタンは工業上重要であり、特により複雑な有機分子を合成するための前駆体または出発原料として、近年化学工業界で非常に広く利用されている。例えば、メチルメルカプタン (CH_3SH) は、家畜飼養で大いに使用される必須アミノ酸であるメチオニンの合成における出発原料として使用される。メチルメルカプタンは、ジアルキルジスルフィドを合成するためにも使用され、数ある用途の中でも特に石油留分用の水素処理触媒を硫化するための添加剤であるジメチルジスルフィド (DMDS) を合成するために使用される。

【0003】

近年、一般にメチルメルカプタンは、下記の反応 (1) :



に従い、メタノール (CH_3OH) と硫化水素 (H_2S) から、トン単位で工業的に製造される。

【0004】

しかし、この合成経路は多くの欠点を有する。欠点として、メタノールを使用するという欠点が挙げられ、この欠点は、メタノールが炭化水素供給材料から製造されるため、補足工程を必要とする。また欠点として、特にジメチルエーテル (CH_3OCH_3)、硫化ジメチル (CH_3SCH_3) および熱分解産物 (例えば、一酸化炭素および二酸化炭素のような) ならびに水に代表される二次生成物をもたらすという欠点が挙げられるが、ここに示す欠点は一部にすぎない。さらにこれらの種の二次生成物の存在は、メチルメルカプタンに関する多くの精製工程につながり、高い生産性および高い選択率を損ね、従って最適収量を損ねる。

【0005】

この合成経路およびそのいくつかの改良は、例えば文献 $\text{WO}2004/096760$ 、 $\text{WO}2006/015668$ 、 $\text{WO}2007/028708$ 、 $\text{WO}2008/118925$ および $\text{WO}2013/092129$ に記載される。

【0006】

他の合成方法はメタノールを使用する必要がなく、下記の反応 (2) :



に従う、一酸化炭素 (CO) からのメチルメルカプタンの製造を含む。

【0007】

しかし一酸化炭素 (CO) は基本的に CO/H_2 混合物である合成ガスから生じるため、 CO の使用にも欠点がある。 CO の使用は、結果として、

- ・合成ガスを得るために炭化水素源を水蒸気改質する補足工程、
- ・下記の反応 (A) :



によって定義される水性ガスシフト反応による CO/H_2 比の調整を必要としない、一酸化炭素 (CO) および水素 (H_2) を適切な割合で有する合成ガスの利用を必要とする。

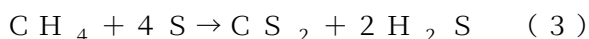
【0008】

さらに、上記反応 (2) に従う方法は、二酸化炭素 (CO_2)、メタン (CH_4)、硫化ジメチル (CH_3SCH_3) および水 (H_2O) のような二次生成物を生じさせるという欠点を有する。これらの方法は、例えば文献 $\text{US}2007213564$ 、 $\text{US}2008293974$ 、 $\text{US}2010094059$ および $\text{US}2010286448$ に記載される。

【0009】

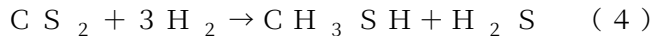
さらに他の方法が文献に記載され、異なる反応、例えば、

- ・下記の反応 (3) :



に従う、メタンおよび硫黄からの CS_2 および H_2S の生成

・下記の反応（４）：



に従う、上記で生成された水素を用いる CS_2 の水素化を組み合わせる。

【００１０】

これらの方法は、反応（４）を行うために補足の水素源を必要とするというさらなる問題と共に、反応（１）および（２）に関して記載された欠点を明らかに兼ね備える。

【００１１】

さらに他の方法は、文献 $\text{WO}2010/046607$ に開示され、不飽和 $\text{C}=\text{S}$ を持つ硫黄化合物の水素化を含み、より具体的には上記反応（４）に従う二硫化炭素（ CS_2 ）からメチルメルカプタン（ CH_3SH ）への水素化を含む。

10

【００１２】

しかしこの文献で実施される方法は、厳格な安全手段の設置の下で工業的に使用できる、危険で有毒な物質である二硫化炭素（ CS_2 ）を用い、企業および工場は皆、二硫化炭素の保有のために要求される安全基準を満たす工場設備を整備することを望まないまたは整備することができない。

【００１３】

国際特許出願 $\text{WO}2001/96290$ は、水素を同時に生成しながら、メタン（ CH_4 ）および H_2S からメチルメルカプタンを直接合成する方法を提案する。このメタンと H_2S の間の直接反応は、コロナ放電に伴うパルスプラズマによって達成される。この特許出願はいかなる合成例も記載しておらず、メチルメルカプタンを合成するためにこの方法を工業規模で実施することを予想することはできないと思われる。さらにこの方法は、 H_2S が利用できない場合、 H_2S の合成を必要とする。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【００１４】

【特許文献１】国際公開第 $2004/096760$ 号

【特許文献２】国際公開第 $2006/015668$ 号

【特許文献３】国際公開第 $2007/028708$ 号

【特許文献４】国際公開第 $2008/118925$ 号

30

【特許文献５】国際公開第 $2013/092129$ 号

【特許文献６】米国特許出願公開第 $2007/0213564$ 号明細書

【特許文献７】米国特許出願公開第 $2008/0293974$ 号明細書

【特許文献８】米国特許出願公開第 $2010/0094059$ 号明細書

【特許文献９】米国特許出願公開第 $2010/0286448$ 号明細書

【特許文献１０】国際公開第 $2010/046607$ 号

【特許文献１１】国際公開第 $2001/096290$ 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１５】

40

従って、従来の方法にみられる欠点を示さず、それ故に環境により優しく、生態毒性がより低く、より安全でさえある、メチルメルカプタンの合成方法であって、さらに、可能な限り安価に実施される方法であると同時に、高い収率と選択性を損なわないまたは従来の方法と比べてさらに高い収率と選択性を伴う方法が現在求められている。

【課題を解決するための手段】

【００１６】

前述の欠点は、以下の記載に詳述される本発明に係るメチルメルカプタンを製造する方法により、完全にまたは少なくとも部分的に解消できることが見出された。より具体的には、本発明の方法は、前述の反応（１）および（２）に基づく方法における多くの欠点を解決することができる。

50

【0017】

従って本発明は、第一の態様において、バッチ式または連続式で、好ましくは連続式で、メチルメルカプタンを製造する方法であって、少なくとも下記の工程：

a) 少なくとも1種の炭化水素供給材料を硫化水素 (H_2S) の存在下および場合により硫黄 (S) の存在下で反応させ、二硫化炭素 (CS_2) および水素 (H_2) を生成する工程、

b) 工程 a) で得られた二硫化炭素 (CS_2) を、工程 a) で得られた水素 (H_2) の存在下で水素化反応させ、メチルメルカプタン (CH_3SH)、硫化水素 (H_2S) および場合により水素 (H_2) を生成する工程、

c) 場合により、ただし好ましくは、工程 b) で生成された硫化水素 (H_2S) を工程 a) へ再循環させる工程、ならびに

d) メチルメルカプタンを回収する工程を含む、方法を提供する。

【発明の効果】

【0018】

この方法は、反応中に生成された硫化水素 (H_2S) を消費するおよび場合により硫化水素 (H_2S) を化学量論的に消費することすらあるという非常に大きな利点を有し、従って本発明の方法において消費される硫化水素は全て本方法によって生成されることを意味する。従って本発明の方法は、硫化水素 (H_2S) の過度な追加を回避し、場合により硫化水素 (H_2S) の過度な除去すらも回避し、または先行技術における従来の方法で場合により必要とされる硫化水素 (H_2S) のさらなる合成を回避する。

【0019】

さらに本発明の方法は、実施しやすく、生態毒性が低い、安価な方法である。本発明の方法は、メチルメルカプタンに関し高い収率および高い選択性を得ることも可能にする。別段の記載がない限り、本記載において参照される百分率は重量パーセントである。

【発明を実施するための形態】

【0020】

本発明に係る方法は、2つの工程の間で中間体を精製する必要のない、2つの連続する反応工程（上記の工程 a) および b)）からなる方法である。概略的に、方法の第一の工程（工程 a)）は、好ましくは高い温度で行われる、反応 (5)：



に従う炭化水素供給材料（ここで例示されるのはメタン）と硫化水素 (H_2S) の間の反応である。

【0021】

第二の工程（工程 b)）において、工程 a) で生成された二硫化炭素は、反応 (6)：



に従い、同様に工程 a) で生成された水素を用いて触媒的水素化を受ける。

【0022】

この一連の2つの反応工程は、生成されるメチルメルカプタンのモル数が消費されるメタンのモル数と一致すること、および工程 b)（反応6）で生成される硫化水素の2倍の物質量の硫化水素を工程 a)（反応5）が必要とすることが重要である。

【0023】

本発明の特に有益な一実施形態において、工程 b) で生成された硫化水素は、工程 a) へ再循環される。この実施形態において、その結果、生成された全ての硫化水素が工程 a) で再利用され得、生成された硫化水素の蓄積を回避すると認められる。

【0024】

他の実施形態において、工程 b) の最後に生成された硫化された水素（すなわち硫化水素）は、工程 a) へ再循環されなくてもよく、後に使用するために回収されてもよい。

【0025】

上記で示されたように、工程 b)（上記反応 (6)）で生成された硫化水素の量は、工

10

20

30

40

50

程 a) における反応 (5) を実現するためのモル量に足りず、工程 a) を実施するために、さらに追加量の硫化水素を供給する必要がある。

【0026】

特に有利な一実施形態において、例えば文献 WO 2004/022482 に記載される方法に従い、特に工程 b) で生成された水素を、下記の反応 (B) :



に従って硫黄と反応させて、不足量の硫化水素を合成することを検討してもよい。

【0027】

変形形態として、生成された水素は、燃焼によって、熱エネルギーを供給するために使用され得、この熱エネルギーは、方法の必要に応じて、特に工業的に許容可能な性能レベルを目指し高温を必要とする工程 a) で有利に使用され得る。

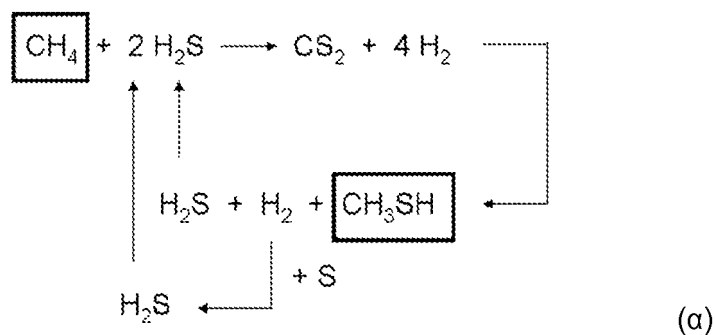
10

【0028】

この上記のさらなる反応 (B) に伴い、工程 a) に導入される硫化水素の合成を目的として、全体の物質収支を考慮して、本発明に係る方法は、生成された量の水素および硫化水素を完全に消費しつつ、消費されるメタン 1 モル当たりに 1 モルのメチルメルカプタンを生成するという非常に大きな利点を有する。その結果、本発明のこの実施形態は、下記の反応スキーム (α) :

【0029】

【化 1】



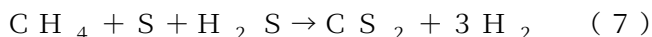
20

で示されるように図式化され得る。

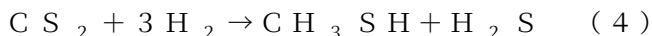
30

【0030】

本発明の方法の変形形態によると、硫黄は、第一の工程 (工程 a)) へ導入され得る。そのときの平衡反応は、スキーム (7) :



の通りに書き表され得、そのときの本方法の工程 b) は、反応スキーム (4) :



で示され得る。

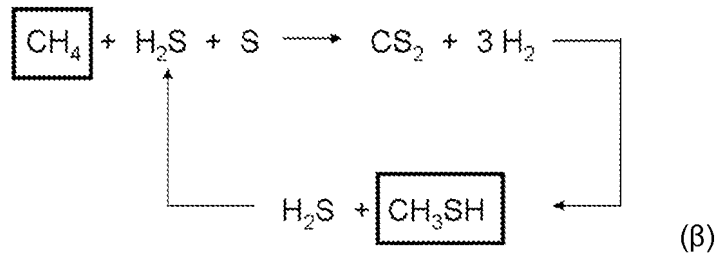
【0031】

この場合、スキーム (4) の反応に従い工程 b) で生成された硫化水素の全量は、全て (化学量論が順守され) 有利に工程 a) へ (スキーム (7) へ) 再循環され得、これは、補足設備を用いる補足的な硫化水素の合成を回避する。従って、本発明のこの実施形態は、下記の反応スキーム (β) :

40

【0032】

【化 2】

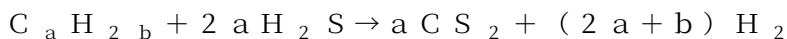


で示されるように図式化され得る。

10

【0033】

上記の反応は全てメタン (CH_4) を出発点の炭化水素供給材料とするが、本発明の方法は、あらゆる種類の炭化水素供給材料から同様の方法で行われ得る。 C_aH_b 型の炭化水素供給材料に関し、第一の工程（工程 a））の反応に相当する一般式は：



となる（式中、 a が 1 を表す場合 b は 2 を表すという制限の下、 a は、整数であり、好ましくは 1 から 30 の間（端点を含む）の整数であり、より好ましくは 1 から 20 の間（端点を含む）の整数であり、より好ましくは 1 から 10 の間（端点を含む）の整数であり、 b は、 $a/2$ から $2(a+1)$ の間（端点を含む）の整数を表す。）。

【0034】

20

従って、示された例のように、例えば炭化水素供給材料がプロパン (C_3H_8 、 $a=3$ 、 $b=4$) である場合、得られる見込みの生成物は 3CS_2 および 10H_2 である。

【0035】

従って、工程 a) で硫化水素 (H_2S) と反応する炭化水素供給材料は、当業者に知られるあらゆる種類の供給材料であり得、一般的に気体形態、液体形態または固体形態の炭化水素供給材料であり、好ましくは気体形態または液体形態の炭化水素供給材料であり、より好ましくは気体形態の炭化水素供給材料であり、飽和または不飽和の、直鎖状、分岐状または環状の炭化水素鎖を有する炭化水素を少なくとも 1 種含む。

【0036】

より好ましくは、炭化水素フィラーは、少なくとも 1 種のアルカンを含み、好ましくは少なくともメタン (CH_4)、エタン、プロパンまたはブタンを含み、非常に好ましくはメタンを含む。さらに有利には、炭化水素供給材料は純物質であり、これは炭化水素供給材料が単一化合物を含有することを意味し、例えばアルカンを含有することを意味し、好ましくはメタン (CH_4)、エタン、プロパンまたはブタンを含有することを意味し、非常に好ましくはメタンを含有することを意味する。

30

【0037】

上に定義された炭化水素供給材料は、天然物、人工物または合成物質にかかわらず、多数の供給源からもたらされ得、例えば天然の供給源からもたらされ、さらに直接合成、メタセシスなどによってももたらされ、これらの供給源は全て当業者に知られる。本発明の方法に使用されることができる、例示的であり限定的でない炭化水素供給材料の供給源の例として、バイオマス、石油、木炭、石炭、瀝青頁岩、瀝青砂などが挙げられる。

40

【0038】

特に好ましい一態様によると、工程 a) で用いられる炭化水素供給材料は、天然ガス、シェールガスおよびシェール油から選択される。炭化水素供給材料の供給源は、好ましくは天然ガス、シェールガスおよびバイオガスから選択される。

【0039】

本発明との関連において有利に用いられ得る炭化水素供給材料供給源の他の例として、ナフサ、原油、蒸留生成物、石油留分が挙げられ、好ましくは脱金属、脱酸素化および／または脱窒素化された分解生成物が挙げられ、より具体的にはバイオマスの天然または工業的メタン化生成物が挙げられる。

50

【0040】

本発明との関連において、主に経済的な理由から、近年のシェールガス採掘における発展に伴い、出発点の炭化水素供給材料としてメタンが優先して使用される。

【0041】

その後の精製および方法を実施する容易さ（あらゆる再循環工程に伴う蓄積の危険性）という明白な理由により、炭化水素供給材料の混合物のみの使用または純粋なメタンの使用が優先されるにもかかわらず、前述の炭化水素供給材料と異なり、出発点の炭化水素供給材料として使用されるメタンは1種以上の他のガスと共に用いられ得る。

【0042】

純粋なメタンが使用される場合、さらに出発点の炭化水素供給材料がメタン単独でない場合も、過剰な H_2S は工程b)の最後で有利に再循環されるため、工程a)で使うことができる H_2S/CH_4 モル比または H_2S /炭化水素供給材料モル比に関し実質的な制限はない。亜化学量論的な量で硫化水素が使用される場合、メタンの転化または炭化水素供給材料の転化のそれぞれにおいて、および水素の生成において効果が認められる。

【0043】

H_2S を用いずに、上に定義された反応(3)に従う炭化水素供給材料と硫黄の反応によって必要とされる H_2S をインサイチュで生成する第一の工程を検討することも可能である。従って H_2S /炭化水素供給材料モル比は、0（硫黄が存在する場合）となり得、最大で約100となり得、モル比は、好ましくは0.5から10の間であり、より好ましくは1から3の間であり、これらの数値範囲は端点が含まれると解釈される。出発点の炭化水素供給材料がメタンであるまたはメタンを含む場合、これらの値は特に適切である。

【0044】

炭化水素供給材料および硫化水素は、より具体的には方法が連続式で実施されるかバッチ式で実施されるかに依存して、連続的にまたは非連続的に、本方法/本発明が実施される1つ以上の反応器中に有利に供給される。炭化水素供給材料および H_2S は、有利には液体形態または固体形態または気体形態であり、好ましくは気体形態である。

【0045】

一実施形態によると、工程a)は硫黄の非存在下で実施される。他の実施形態によると、工程a)は硫黄の存在下で実施される。本実施形態において、硫黄は液体形態、固体形態または気体形態であり、好ましくは液体形態または気体形態である。

【0046】

一実施形態によると、工程a)は触媒の存在下で行われる。この実施形態において、触媒は元素の周期表における第6族から第11族（VIB族、VIIB族、VIIIB族）の元素から選択される、好ましくは第6族、第9族および第10族の元素から選択される遷移金属を有利に含み、より好ましくは、触媒は、白金、ロジウム、クロムおよびパラジウムから選択される1種以上の遷移金属を含む。より好ましくは、触媒は、白金、ロジウム、クロムまたはパラジウムから選択される1種以上の遷移金属を含み、非常に好ましくは、触媒は白金を含む。

【0047】

従って、工程a)における触媒は、1種の金属もしくは複数の金属を含み、これらの金属は混合物の形態であることが可能であり、当該1種以上の金属（もしくは複数の金属）は金属の形態であることが可能であり、さらに酸化物の形態または硫化物の形態であることが可能である。触媒が金属酸化物の形態で存在する場合、当業者に知られる方法に従って硫化工程が有利に行われ得る。

【0048】

工程a)で使われる触媒は、好ましくは担持触媒であり、担持体は好ましくはアルミナ、シリカ、ゼオライト、活性炭素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、粘土、ハイドロタルサイト、ヒドロキシアパタイト、酸化マグネシウムなどから選択される。触媒は、固定床、流動床、循環床または沸騰床内で好適に使用され得る。好ましくは、触媒は固定床内で使用される。他の実施形態によると、工程a)は触媒の非存在下で行われる。

【0049】

工程 a) における反応温度は、有利には 500℃ から 1300℃ の間であり、好ましくは 700℃ から 1100℃ の間であり、より好ましくは 800℃ から 1000℃ の間である。下限に関しては転化の理由により、上限に関しては材料の耐性の理由により、700℃ から 1100℃ の間の温度範囲が優先され、好ましくは 800℃ から 1000℃ の間の温度範囲が優先される。

【0050】

工程 a) の反応は、選択的に大気圧で、大気圧を超える圧力下で、さらには大気圧未満の圧力下で行われ得、当業者であれば、用いられる反応物の性質、選択された反応温度、流れの循環速度ならびに望みの転化率および望みの収率に従って反応圧力条件を適用する方法を認識している。

10

【0051】

一般的に言うと、工程 a) は、50 mbar から 100 bar の間（すなわち 5×10^3 から 1×10^7 Pa の間）の圧力下で行われ得、より好ましくは大気圧から 50 bar（すなわち 5×10^6 Pa）の間の圧力下で行われ得、有利には大気圧から 15 bar（すなわち 1.5×10^5 Pa）の間の圧力下で行われ得る。

【0052】

工程 a) における反応の持続時間は、具体的には各反応物の性質および量、使用される触媒の性質および量、ならびに選択された温度および圧力に依存し、広い範囲内で変動し得る。一般的に言うと、工程 a) における反応時間は、数秒から数分の間で変動し得る。

20

【0053】

工程 a) における反応の実施に関し硫黄が存在する場合、硫黄 / CH_4 モル比は、好ましくは、端点は除外される 0 から 4 の間であり、またはより一般的には硫黄 / 炭化水素供給材料モル比は、好ましくは、端点は除外される 0 から $(2a + b)$ の間であり、ここで a および b は上に定義された通りである。

【0054】

反応 (3) を考慮すると、4 以上の硫黄 / CH_4 モル比は、メタンから CS_2 および H_2S への完全な転化をもたらし得、これは、水素を必要とする方法の工程 b) にとって望ましくない。従って、本発明の好ましい一態様によると、硫黄 / CH_4 モル比は、端点は除外される 0 から 4 の間であり、好ましくは、端点は除外される 0 から 2.5 の間であり、より好ましくは、端点は除外される 0 から 1.5 の間である。

30

【0055】

上記で示されたように、本発明に係る方法は、工程 a) と工程 b) の間の精製工程の必要性をなくす。この理由は、工程 b) を実施する間、工程 a) で得られた水素 (H_2) および二硫化炭素 (CS_2) は、共に直接反応して硫化水素 (H_2S) およびメチルメルカプタン (CH_3SH) を生成し、場合により水素 (H_2) を生成する。従って、工程 b) で用いられる反応物の各々の比は、工程 a) の最後に得られる生成物の比に直接依存する。

【0056】

工程 b) における反応の実施は当業者に知られており、例えば国際特許出願 WO 2010/046607 に記載される。従って、水素が化学量論的に存在するまたは過剰に存在する場合、この反応によって 100% の CS_2 が選択率 100% でメチルメルカプタンへ転化されることが知られている。結果として、この工程 b) で生成されたメチルメルカプタンは、その反応混合物がメチルメルカプタン、 H_2S 、水素（水素が過剰であった場合）および場合により工程 a) において過剰であり得る炭化水素供給材料のみを含有するため、反応混合物から分離することが非常に容易であり、硫黄の完全転化を達成する。なお、過剰な炭化水素供給材料は、不活性な状態で工程 b) へ移行した後に、生成されたメチルメルカプタンの分離後に、 H_2S と共に工程 a) へ再循環され得る。

40

【0057】

一実施形態によると、工程 b) は触媒の存在下で行われ得る。好ましい一実施形態にお

50

いて、触媒は、二硫化炭素のメチルメルカプタンへの水素化のために使用される。使用され得る触媒は、水素化触媒として当業者に知られる、いかなる種類の触媒であってもよい。有利には、本発明に係る方法の工程b)に使用される触媒は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物または酸化物が少なくとも1種ドーパされた少なくとも1種の金属を水素触媒が含む、国際特許出願WO 2010/046607に記載されるものから選択され得る。

【0058】

本発明の触媒中に存在する金属は、周期表の元素分類(IUPAC)における第6族および/または第8族のいかなる金属でもよく、好ましくは、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)、白金(Pt)、モリブデン(Mo)、タングステン(W)、クロム(Cr)、鉄(Fe)およびこれらの2種以上の組み合わせからなる群から選択され、好ましくはそれらの金属の2種の組み合わせであり、より具体的にはCo/Mo、Ni/Mo、Ni/W、W/Moであり、ニッケルとモリブデンの組み合わせが特別優先される。

10

【0059】

本発明の触媒中に存在する1種以上の金属は、金属硫化物の形態で直接存在し得る。これらの金属硫化物は、当業者に知られるあらゆる方法によって、対応する酸化物からも得られ得る。

【0060】

通常、本発明の触媒は、本分野で一般的に使用されるあらゆる種類の担持体上に有利に担持され、例えばアルミナ、シリカ、二酸化チタン(TiO_2)、ゼオライト、炭素、ジルコニウム、酸化マグネシウム(MgO)、粘土、およびハイドロタルサイトなどならびにこれらの2種以上の混合物から選択される担持体上に有利に担持される。

20

【0061】

工程a)で使用される触媒に関し、用いられる触媒は、固定床、流動床、循環床または沸騰床内で好適に使用される。好ましくは、触媒は固定床内に存在する。

【0062】

工程a)で使用される触媒の量および工程b)で使用される触媒の量は、取得したいメチルメルカプタンの量に依存する。従って、工程a)および工程b)で用いられる触媒の量は、触媒1リットル当たり0.1kg/hから20kg/hの生産性でメチルメルカプタンを得ることを目的として調整される。この構成において、本発明に係る方法は、工業的および経済的収益性の観点から特に興味深いことが判明した。別の実施形態によると、工程b)は触媒を用いずに行われる。

30

【0063】

工程b)における反応温度は、一般的に工程a)で使用される反応温度よりも低く、通常100℃から400℃の間であり、好ましくは200℃から300℃の間であり、この範囲内の温度範囲で、最適な転化のための、メチルメルカプタンに関する最大の選択率が観測される。

【0064】

工程a)と同様に、工程b)は、あらゆる圧力下で行われ得、好ましくは50mbarから100barの間(すなわち $5 \times 10^3 \text{ Pa}$ から $1 \times 10^7 \text{ Pa}$ の間)の圧力下で行われ得、より好ましくは大気圧から50bar(すなわち $5 \times 10^6 \text{ Pa}$)の間の圧力下で行われ得、有利には大気圧から15bar(すなわち $1.5 \times 10^5 \text{ Pa}$)の間の圧力下で行われ得る。

40

【0065】

水素化時間は、各反応物の性質および量、ならびに使用される触媒の性質および量に従って変動する。例えば、反応は数秒から数分の間で変動する。

【0066】

工程a)および工程b)は、高温反応を受けるのに適する、あらゆる種類の反応器内で実施され得、反応器の例として合金製反応器、ハステロイ製反応器、インコロイ製反応器

50

および他の種類の反応器が挙げられる。

【0067】

好ましい一実施形態によると、工程 a) および工程 b) は、それぞれ個別の反応器内で行われる。別の実施形態によると、工程 a) および工程 b) は、同一の反応器内で連続して行われる。

【0068】

上記で示されたように、本発明に係る方法は、場合により、ただし好ましくは工程 b) の最後で生成された硫化水素を再循環させる工程 c) を含み、工程 b) の最後で生成された硫化水素は、工程 a) を実施するため出発点の供給材料へ再導入される。この生成された硫化水素を再循環させる工程 c) は、この方法によりエクスサイチュでの硫化水素の合成を回避できるという利点を有する。

10

【0069】

従って硫化水素は、当業者に知られるあらゆる方法に従って、例えば蒸留（好ましくは加圧下で）、凍結、膜分離などによって、工程 b) の反応混合物から分離された後に再循環され得る。

【0070】

別の実施形態によると、メチルメルカプタンは、それ自体が知られるあらゆる方法に従って、例えば、水素および硫化水素のような、より揮発性の高い化合物の脱ガスによって、工程 b) の反応混合物から単離される。転化されていない炭化水素供給材料ならびに全ての転化されていない二硫化炭素も、蒸留によってメチルメルカプタンから分離される。

20

【0071】

工程 b) の残りの全反応混合物（メチルメルカプタンが取り除かれた反応混合物）は、方法の工程 a) へ有利に再導入再循環され得る。この実施形態は、出発点の炭化水素供給材料も再循環させるという利点を有し、その結果、最初に導入された炭化水素供給材料に対するメチルメルカプタンの生産収率の実質的な改善を可能にする。出発点の炭化水素供給材料に存在する各炭素原子は 1 分子のメチルメルカプタンへ転化されるため、方法はこのようにして最適化される。

【0072】

従って、一変形形態によると、本発明に係る方法は、硫化水素の再循環だけでなく、残余の化合物の再循環、すなわち未反応化合物の再循環も含む。これら残余の化合物は、二硫化炭素であり、場合により水素であり、場合により炭化水素供給材料であり、場合により硫黄であり、場合により不純物である。一般的に言うと、再循環は当業者に良く知られる技術に従って行われる。

30

【0073】

さらに、本発明に係る方法の実施中にコークスが生成される場合、コークスは硫化水素（および場合により存在する硫黄）と反応し、水素および二硫化炭素を生成することが観測された。従って、本発明に係る方法は、高温で炭化水素供給材料が存在するにもかかわらず、硫化水素の排出なしに、有害な反応器内でのコークスの生成なしに、完全に自立した系として運転されるという非常に大きな利点を有する。さらに本発明の方法によると、メチルメルカプタンの生産収率は、従って出発点の炭化水素供給材料に対して 100% である。

40

【0074】

本発明の方法の工程 d) は、生成されたメチルメルカプタンの回収に相当する。先に示されたように、この回収は、先行技術の知られるあらゆる方法によって行うことが可能であり、例えば上記で示されたように凝縮、加圧冷却によって行うことが可能である。加圧冷却が有利に用いられ、結果として反応混合物の液化により反応混合物からメチルメルカプタンが分離される。

【0075】

従って本発明は、完全に自立した、収率の高い、先行技術で知られる方法と比べより環境に優しく、より経済的な、メチルメルカプタンを製造する工業的方法を提供する。

50

【0076】

本発明の方法の一変形形態において、副生成物が再循環されない場合または硫化水素のみが再循環される場合、副生成物である硫化水素、水素および場合により二硫化炭素を利用することが可能である。本発明の方法において生成された水素に関し、特に興味深い一つの利用法は、液体硫黄と共に使用し硫化水素を生成するその利用法であり、既に上記で示されたように、硫化水素はひいてはメチルメルカプタンを製造するために本発明の方法で使用され得る。

【0077】

本発明に係る方法の前述の利点により、概して工程b)における触媒1リットル当たり毎時0.1kgから20kg程度のメチルメルカプタンが生産される、高いメチルメルカプタン生産性を達成することが可能である。

10

【0078】

このようにして本発明の方法により生成されたメチルメルカプタンは、当業者に知られる全ての分野で使用され得、先に示されたように、例えばWO2013/029690に記載されるように、例えばメチオニンおよびバイオメチオニンの合成における出発原料として使用され得る。メチルメルカプタンは、ジアルキルジスルフィドの合成のためにも使用され得、特に触媒（特に石油留分を水素処理するための触媒）の硫化添加剤として近年広く使用されるジスルフィドであるジメチルジスルフィド(DMDS)の合成のためにも使用され得、または農業における土壌燻蒸剤として使用され得る。

20

【0079】

例えばEP0976726に記載されるように、下記の反応スキーム(10)：



に従って、メチルメルカプタンは、実際には、硫黄の作用によってジメチルジスルフィドへ容易に転化できる。

【0080】

本発明のメチルメルカプタン合成方法の工程a)へ非常に有利に再循環され得る硫化水素を同時に生成するため、ジメチルジスルフィドを生成するメチルメルカプタンと硫黄の反応は非常に有益であり、特に経済的である。

【0081】

従って、さらなる態様に従い、本発明は、ジメチルジスルフィドを生成する、上記のように製造されたメチルメルカプタンと硫黄との反応に関する。

30

【0082】

より具体的には、さらなる主題に従い、本発明は、ジメチルジスルフィドを製造する方法であって、少なくとも下記の工程：

a) 少なくとも1種の炭化水素供給材料を硫化水素(H_2S)の存在下および場合により硫黄(S)の存在下で反応させ、二硫化炭素(CS_2)および水素(H_2)を生成する工程、

b) 工程a)で得られた二硫化炭素(CS_2)を、工程a)で得られた水素(H_2)の存在下で水素化反応させ、メチルメルカプタン(CH_3SH)、硫化水素(H_2S)および場合により水素(H_2)を生成する工程、

40

c) 場合により、ただし好ましくは、工程b)で生成された硫化水素(H_2S)を工程a)へ再循環させる工程、

e) 工程c)で生成されたメチルメルカプタンを硫黄と反応させ、ジメチルジスルフィドおよび硫化水素を生成する工程、

f) 場合により工程e)で生成された硫化水素を工程a)へ再循環させる工程および

g) ジメチルジスルフィドを回収する工程

を含む、方法に関する。

【0083】

好ましい一実施形態によると、工程c)からの硫化水素は工程a)へ再循環される。別の好ましい実施形態によると、工程f)の硫化水素が工程a)へ再循環される。さらに別

50

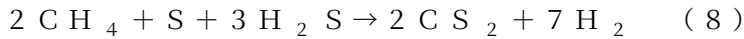
の好ましい実施形態によると、工程 c) からの硫化水素および工程 f) からの硫化水素は、工程 a) へ再循環される。

【0084】

従って、本発明に係るジメチルジスルフィドを合成する方法は、メチルメルカプタンの合成に関して上記で挙げられた利点をもたらす、すなわちメタノールの使用を必要とせず、結果として生産コストを低減する。

【0085】

本発明に係るジメチルジスルフィドを合成する方法は、図式的に下記の反応：



によって表され得る。

【0086】

なお、反応 (9) および (10) の各々で生成された硫化水素（それぞれ 2 モルと 1 モル）は、反応 (8) の需要に完全に対応する。従って、前述のメチルメルカプタンを製造する方法の場合のように、生成された硫化水素の全てが、ジメチルジスルフィドを製造する方法の工程 a) における出発原料として使用するために有利に再循環され得る。

【0087】

さらに、やはり前述のメチルメルカプタンを製造する方法の場合のように、硫化水素を製造するためにまたは燃焼による熱エネルギーを提供するために、反応 (9) は硫黄との反応に使用することができる水素を同時生成する。この熱エネルギーは、方法の必要に応じて、特に工業的に許容可能な性能レベルを目指し高温（約 900 °C から約 1100 °C の間）を必要とする反応 (8) に有利に使用することができる。

【0088】

以下、本発明は下記の実施例を用いて説明され、下記の実施例は制限的な性質を持たず、従って下記の実施例は特許請求の範囲に記載されている発明の範囲を制限できると理解され得ない。

【実施例】

【0089】

各実施例に関し、反応生成物および反応していない生成物は、気化され、検出器を備えるキャピラリーカラム（マイクロ GC、Agilent Technologies が提供するスクリーニングカラム / PPU と Poraplot カラムが直列に接続、μTCD 検出器）を用いてガスクロマトグラフィーによって分析される。

【0090】

以下の実施例において、転化率および選択率は下記の通りに決定される。

【0091】

・ CH_4 のモル転化率（% C_{CH_4} ）：

$$\% \text{C}_{\text{CH}_4} = \left[\left(n_{0\text{CH}_4} - n_{\text{CH}_4 \text{ 残余}} \right) / n_{0\text{CH}_4} \right] \times 100$$

式中、 $n_{0\text{CH}_4}$ は CH_4 の最初のモル数であり、 $n_{\text{CH}_4 \text{ 残余}}$ は未反応の CH_4 のモル数である。

【0092】

・ CS_2 のモル転化率（% C_{CS_2} ）：

$$\% \text{C}_{\text{CS}_2} = \left[\left(n_{0\text{CS}_2} - n_{\text{CS}_2 \text{ 残余}} \right) / n_{0\text{CS}_2} \right] \times 100$$

式中、 $n_{0\text{CS}_2}$ は CS_2 の最初のモル数であり、 $n_{\text{CS}_2 \text{ 残余}}$ は未反応の CS_2 のモル数である。

【0093】

・ CH_3SH に関するモル選択率（% SCH_3SH ）：

$$\% \text{SCH}_3\text{SH} = \left[n_{\text{CH}_3\text{SH}} / \left(n_{0\text{CS}_2} - n_{\text{CS}_2 \text{ 残余}} \right) \right] \times 100$$

式中、 $n_{\text{CH}_3\text{SH}}$ は、本発明に係る方法において生成された CH_3SH のモル数である。

10

20

30

40

50

【0094】

・CS₂に関するモル選択率：

$$\% S_{CS_2} = [n_{CS_2} / (n_{CH_4} - n_{CH_4 \text{ 残余}})] \times 100$$

式中、n_{CS₂}は、本発明の方法で生成されたCS₂のモル数である。

【0095】

[実施例1]

アルミナ上に担持された白金を0.5重量%含む触媒を12グラム含有する、STREMから販売されているIncoloy（登録商標）800HT反応器をオープン内に入れる。触媒は2層のカーボランダムの上に挿入する。

【0096】

反応器に20NL/h（すなわち893mmol/h）の硫化水素（H₂S）、および10NL/h（すなわち446mmol/h）のメタン（CH₄）を供給する。これら2種の気体は、反応器に入る前に、個別に500℃まで予熱される。反応器は、オープンを用いて900℃の温度まで熱せられ、反応器出口における圧力は絶対圧で3barに制御される。流出気体の流量は、標準状態の温度および圧力の下で、言い換えると0℃および1大気圧（101325Pa）の下で37.5NL/hである。

【0097】

流出気体のガスクロマトグラフ分析は、4種の気体：未転化のCH₄およびH₂S、ならびにH₂/CS₂モル比が4で生成されたCS₂およびH₂の存在を示す。これらの条件下で、CH₄のモル転化率は32%であり、CS₂に関する選択率は100%である。

【0098】

250℃の制御温度まで冷却した後、これらの流出気体は、（特許出願WO2010/046607に記載される「Cata3」の調整に従い）K₂Oが11.6%ドーピングされたNiMo/アルミナ触媒（Axensから販売されているHR448）を50mL含有する第二の反応器へ導入する。オープン内の圧力は、250℃において絶対圧で3bar（0.3MPa）である。流出気体のガスクロマトグラフ分析は、メチルメルカプタンに関する選択率が100%でCS₂が完全に転化（100%）されたことを示し、言い換えると、反応（4）に従い二硫化炭素の分子が各々メチルメルカプタンへ転化されたことを示す。反応混合物は、硫化水素、水素および未反応のメタンも含む。これらの化合物は全て工程a）へ再循環され得る。

【0099】

[実施例2]

実施例2では、10NL/h（すなわち446mmol/h）のメタンに5.7g/h（すなわち178mmol/h）で硫黄を添加し、20NL/hのH₂Sを10NL/h（446mmol/h）まで減らして、実施例1を繰り返した。硫黄は130℃の液体形態で他の反応物と共に反応器の頂部へ導入される。反応器の初期温度は900℃に維持され、内部圧力は絶対圧で3bar（3×10⁵Pa）に維持される。流出気体の流量は、標準状態の温度および圧力の下で28NL/hである。

【0100】

流出気体のガスクロマトグラフ分析は、次のモル組成：CH₄：21%（すなわち262mmol/h）、H₂S：22%（すなわち275mmol/h）、CS₂：14%（すなわち175mmol/h）およびH₂：43%（すなわち537mmol/h）を示す。

【0101】

これらの分析によって得られた物質収支は、硫黄が100%まで転化されたこと、メタンが39%まで二硫化炭素（CS₂）へ転化されたことおよび3.07のH₂/CS₂モル比でCS₂および水素（H₂）が生成されたことを示す。

【0102】

実施例1と同じ方法で、250℃の制御温度まで冷却した後、流出気体は、K₂Oが11.6%ドーピングされたNiMo/アルミナ触媒（Axensから販売されているHR44

10

20

30

40

50

8) を 50 mL 含有する第二の反応器へ導入する。圧力は絶対圧で 3 bar である。

【0103】

流出気体のガスクロマトグラフ分析は、メチルメルカプタンに関する選択率が 100% で CS_2 が 100% (すなわち 175 mmol/h) まで転化されたことを示す。さらに、この第二の工程の最後で回収された H_2S の量は、測定誤差の範囲内で、第一の工程に必要なとされる量 (すなわち約 450 mmol/h) に相当する。本発明に係る方法は、残余化合物 (例えば H_2S) の工程 1) への再循環を有利に可能にする、自立した系である。 CS_2 および水素は定量化不可能であった。

【0104】

本実施例は、メチルメルカプタンを合成する方法であって、生成された H_2S 全てを再循環させることができ、メチルメルカプタンを合成する方法のために H_2S を合成する必要のない方法を構想することが十分可能であることを示す。

【0105】

下記の実施例は、上記の実施例 1 で示された本発明の方法をさらに説明するが、第一の工程は異なる触媒を用いて再現する。

【0106】

[実施例 3]

実施例 1 の第一の工程の触媒を、アルミナ上に担持されたパラジウムを 2 重量% 含む触媒 (Engelhard) 30 mL に置き換えた。続いて 700°C、800°C および 900°C で反応を行った。結果を表 1 にまとめる。

【0107】

[実施例 4]

実施例 1 の第一の工程の触媒を、直径 0.4 mm の白金線 60 cm に置き換えた。続いて 900°C で反応を行った。結果を表 1 にまとめる。

【0108】

[実施例 5]

実施例 1 の第一の工程の触媒を、白金およびロジウムで作製され、Umicore が販売している、20 枚の重ね合わされたシート (シート 1 枚の厚さ = 0.152 mm、シート 20 枚の体積 = 0.611 mL) に置き換えた。続いて 900°C、1000°C および 1100°C で反応を行った。結果を表 1 にまとめる。

【0109】

[実施例 6]

実施例 1 の第一の工程の触媒を、アルミナ上に担持された酸化クロム (Cr_2O_3) を 19 重量% 含む触媒 (Sud-Chemie から販売されている T2777) 30 mL に置き換えた。 Cr_2O_3 を Cr_2S_3 に変換し、メタンと H_2S の主反応の間に含酸素生成物が生成することを防ぐため、 H_2S 流 (20 NL/h) を用いて、触媒に事前の硫化処理を 900°C で 4 時間施した。これらの含酸素生成物は、続くメチルメルカプタン回収工程の妨げとなり得る。続いて 900°C で反応を行った。結果を下記の表 1 にまとめる。

【0110】

10

20

30

【表 1】

- 表 1 -

実施例番号	温度(°C)	CH ₄ 転化率%	CS ₂ 選択率%
3	700	9	100
3	800	12	100
3	900	18	100
4	900	11	100
5	900	30	100
5	1000	57	100
5	1100	85	100
6	900	28	100

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2015/051759

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07C319/02 C07C319/24
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)
C07C

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

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

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 880 933 A (KUBICEK DONALD H) 29 April 1975 (1975-04-29) column 4, line 17 - line 31 examples I-III claim 1	1-4, 9
A	----- US 3 337 638 A (BERNARD GOURDON ET AL) 22 August 1967 (1967-08-22) example 1 claim 1	1-10
A	----- WO 01/96290 A1 (UNIV WYOMING [US]; AGARWAL PRADEEP K [US]; LINJEWILE TEMI M [US]; HULL) 20 December 2001 (2001-12-20) cited in the application claim 1	1-10
	----- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 September 2015

Date of mailing of the international search report

01/10/2015

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

Seitner, Irmgard

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2015/051759

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 822 938 A (AUDEH COSTANDI A [US] ET AL) 18 April 1989 (1989-04-18) claim 1 columns 1,3 -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2015/051759

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3880933	A	29-04-1975	NONE

US 3337638	A	22-08-1967	BE 653415 A 22-03-1965
		DE 1244166 B 13-07-1967	
		FR 1412376 A 01-10-1965	
		GB 1066836 A 26-04-1967	
		LU 46882 A1 04-03-1965	
		NL 6411051 A 24-03-1965	
		OA 308 A 15-05-1966	
		US 3337638 A 22-08-1967	

WO 0196290	A1	20-12-2001	AU 6980501 A 24-12-2001
		BR 0111690 A 07-10-2003	
		CA 2412057 A1 20-12-2001	
		EP 1301478 A1 16-04-2003	
		JP 2004503528 A 05-02-2004	
		KR 20030029056 A 11-04-2003	
		MX PA02012448 A 06-09-2004	
		US 2004249217 A1 09-12-2004	
		WO 0196290 A1 20-12-2001	

US 4822938	A	18-04-1989	NONE

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2015/051759

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. C07C319/02 C07C319/24
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)
C07C

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, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 3 880 933 A (KUBICEK DONALD H) 29 avril 1975 (1975-04-29) colonne 4, ligne 17 - ligne 31 exemples I-III revendication 1	1-4, 9
A	US 3 337 638 A (BERNARD GOURDON ET AL) 22 août 1967 (1967-08-22) exemple 1 revendication 1	1-10
A	WO 01/96290 A1 (UNIV WYOMING [US]; AGARWAL PRADEEP K [US]; LINJEWILE TEMI M [US]; HULL) 20 décembre 2001 (2001-12-20) cité dans la demande revendication 1	1-10
	----- -/-	

☒ 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

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

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

21 septembre 2015

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

01/10/2015

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

Seitner, Irmgard

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2015/051759

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	US 4 822 938 A (AUDEH COSTANDI A [US] ET AL) 18 avril 1989 (1989-04-18) revendication 1 colonnes 1,3 -----	1-10

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2015/051759

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3880933	A	29-04-1975	AUCUN	

US 3337638	A	22-08-1967	BE 653415 A	22-03-1965
			DE 1244166 B	13-07-1967
			FR 1412376 A	01-10-1965
			GB 1066836 A	26-04-1967
			LU 46882 A1	04-03-1965
			NL 6411051 A	24-03-1965
			OA 308 A	15-05-1966
			US 3337638 A	22-08-1967

WO 0196290	A1	20-12-2001	AU 6980501 A	24-12-2001
			BR 0111690 A	07-10-2003
			CA 2412057 A1	20-12-2001
			EP 1301478 A1	16-04-2003
			JP 2004503528 A	05-02-2004
			KR 20030029056 A	11-04-2003
			MX PA02012448 A	06-09-2004
			US 2004249217 A1	09-12-2004
			WO 0196290 A1	20-12-2001

US 4822938	A	18-04-1989	AUCUN	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

Fターム(参考) 4H006 AA02 AB84 AC63 BA02 BA14 BA21 BA55 BC10 BC11 BD33
BD52 BE20 TA04
4H039 CA60 CB20