



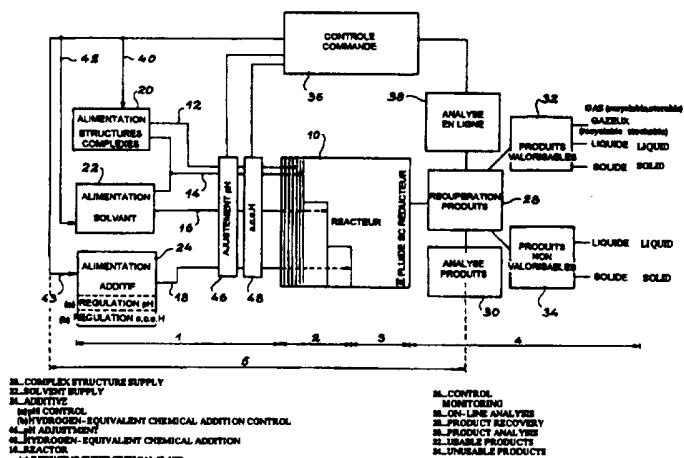
DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : B01J 19/00, 3/00, A62D 3/00	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 96/17680 (43) Date de publication internationale: 13 juin 1996 (13.06.96)
---	----	---

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR95/01600 (22) Date de dépôt international: 5 décembre 1995 (05.12.95) (30) Données relatives à la priorité: 94/14664 6 décembre 1994 (06.12.94) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'ELECTROLYSE [FR/FR]; Zone Industrielle du Maucoulet, F-33360 Latresne (FR). (71)(72) Déposant et inventeur: SENTAGNES, Dominique [FR/FR]; 46, rue de Soissons, F-33000 Bordeaux (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): BERDEU, Bernard [FR/FR]; 11, allée Brignon, F-33140 Villenave d'Oron (FR). DEMAZEAU, Gérard [FR/FR]; 42, rue de Chouinay, Boîte postale 24, F-33171 Gradignan Cédex (FR). GARRABOS, Yves [FR/FR]; 118, avenue du Docteur-A.-Schweitzer, F-33600 Pessac (FR). LARGETEAU, Alain [FR/FR]; 13, avenue Saint-Hubert, F-33610 Cestas (FR). (74) Mandataire: SOCIETE DE PROTECTION DES INVENTIONS; 25, rue de Ponthieu, F-75008 Paris (FR).	(81) Etats désignés: JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i>
--	---

(54) Title: METHOD FOR THE CHEMICAL CONVERSION OF COMPLEX CHEMICAL STRUCTURES UNDER REDUCING CONDITIONS IN A SUPERCRITICAL FLUID

(54) Titre: PROCEDE EN MILIEU REDUCTEUR DE TRANSFORMATION CHIMIQUE DE STRUCTURES CHIMIQUES COMPLEXES DANS UN FLUIDE SUPERCRITIQUE



(57) Abstract

A method for the chemical conversion of complex chemical structures in a supercritical medium is disclosed. One or more chemical structures (20) may be converted by means of a reduction reaction in a supercritical solvent (22). The method is useful for destroying hazardous products, processing industrial effluents and natural products, and altering molecular structures.

(57) Abrégé

Transformation chimique de structures chimiques complexes en milieu supercritique. La transformation d'une ou plusieurs structures chimiques (20) comporte au moins une réaction de réduction dans un solvant (22) à l'état supercritique. Application à la destruction de produits dangereux, au traitement d'effluents industriels et produits naturels, à la modification de structures moléculaires.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

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

AT	Autriche	GB	Royaume-Uni	MR	Mauritanie
AU	Australie	GE	Géorgie	MW	Malawi
BB	Barbade	GN	Guinée	NE	Niger
BE	Belgique	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	HU	Hongrie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IT	Italie	PL	Pologne
BR	Brésil	JP	Japon	PT	Portugal
BY	Bélarus	KE	Kenya	RO	Roumanie
CA	Canada	KG	Kirghizstan	RU	Fédération de Russie
CF	République centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CN	Chine	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LV	Lettonie	TG	Togo
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DE	Allemagne	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

PROCEDE EN MILIEU REDUCTEUR DE TRANSFORMATION CHIMIQUE
DE STRUCTURES CHIMIQUES COMPLEXES DANS UN FLUIDE
SUPERCRTIQUE

5 Domaine technique

La présente invention concerne de façon générale un procédé de transformation de structures chimiques complexes dans un fluide supercritique.

On entend par structure chimique complexe tout 10 édifice chimique, c'est-à-dire toute association d'atomes ou de molécules, qui peut être soit solide, liquide ou gazeux. La structure chimique complexe peut être soit de nature organique telle que par exemple des huiles lourdes ou des composés aromatiques, soit de 15 nature inorganique ou minérale telle que par exemple des nitrates, des acétates métalliques, des boues d'hydroxydes...

De même, la transformation peut concerner soit une seule structure chimique ou une association de 20 structures chimiques complexes. Dans ce cas particulier, un effet de synergie peut être mis en oeuvre, l'une des structures chimiques complexes pouvant jouer le rôle de catalyseur vis-à-vis de l'autre (ou de ses produits de dégradation).

25 L'invention trouve des applications dans des domaines très variés. Elle peut être appliquée par exemple à la modification de structures moléculaires en ingénierie moléculaire ou en pharmacologie. Elle peut aussi être appliquée à la dégradation d'effluents 30 industriels, par exemple la dégradation de boues de désencrage ou des boues d'hydroxydes métalliques. L'invention peut être appliquée aussi à la destruction d'explosifs ou de produits dangereux, tels que par exemple les PCB (polychlorobiphényles). Un autre 35 domaine encore peut être le recyclage de produits

naturels tels que, par exemple les lisiers, les effluents de chais et ceux issus du traitement du lait.

Etat de la technique antérieur

5 De façon générale, les structures chimiques complexes peuvent être transformées, dégradées et séparées en phases gazeuses, liquides et/ou solides, au travers de procédés physico-chimiques mettant en jeu des systèmes polyphasés. Les fluides supercritiques
10 présentent l'avantage au travers d'un système monophasé - état supercritique - de mieux contrôler le procédé de transformation de structure complexes.

Des traitements oxydants en milieu supercritique - principalement dans l'eau - ont été
15 étudiés et développés. On peut citer à ce sujet le document (1) WO-A-81/00855 qui concerne le traitement de matériaux organiques dans de l'eau supercritique. Les produits obtenus lors de ce traitement sont essentiellement du monoxyde et du dioxyde de carbone.
20 Ce document prévoit également d'utiliser des métaux capteurs d'hydrogène (Ni, Mo, Co, Pd, Pt) et leurs oxydes, comme catalyseurs du traitement.

De façon générale le caractère exothermique des réactions mises en jeu dans les traitements par
25 oxydation, est, de façon connue, mis à profit dans l'entretien, tout au moins partiel du procédé de traitement. Ceci est le cas notamment lorsque le traitement est mis en oeuvre avec de l'eau supercritique dont la température critique est voisine
30 de 374°C.

Les procédés de traitement par oxydation en milieu supercritique connus présentent cependant un certain nombre de limitations et d'effets désavantageux. Parmi ceux-ci, on peut relever tout
35 d'abord le fait que la chaleur produite lors des

traitements est difficilement stockable, ce qui à défaut de pouvoir la consommer directement sur place conduit à des pertes importantes en termes énergétiques. Par ailleurs, la dégradation ou la 5 transformation des effluents aboutit en général à des produits peu valorisables ou pour le moins non directement valorisables, tels que H_2O , CO_2 , CO par exemple.

10 Un autre problème est celui de la corrosion et de la tenue mécanique des enceintes de traitement et plus généralement des moyens de confinement et des systèmes d'alimentation des enceintes. Ces dispositifs sont généralement réalisés en métaux ou en alliages sensibles au traitement oxydant.

15 Des traitements autres que les traitements mettant en jeu une oxydation en milieu supercritique sont connus par exemple du document EP-A-0 157 339 qui décrit un procédé permettant de préparer des hydrocarbures, de préférence saturés à partir de boues 20 de station d'épuration ayant une teneur en eau de 70 à 98,5 %, par traitement de ces boues à une température de 300 à 600°C et à une pression de 100 à 500 bars. Les boues, immédiatement après ce traitement à température et pression élevées, ou simultanément à ce traitement, 25 subissent une hydrogénéation avec addition d'hydrogène moléculaire, à raison de 2 à 25 % en poids, obligatoirement en présence d'un catalyseur. On abaisse ensuite par étapes la température et la pression pour séparer la phase gazeuse en diverses fractions.

30 Le document US-A-5 118 447 concerne un procédé de dénitrification de composés azotés, en particulier de nitrates et de nitrites présents dans de nombreux effluents aqueux industriels issus par exemple de l'industrie chimique, des industries du traitement de 35 surface, des industries des explosifs et des munitions.

Ce procédé comprend les étapes consistant à déterminer la concentration en nitrates et en nitrites présents dans un effluent, à induire dans cet effluent la présence de formate en tant que réducteur des nitrates 5 et nitrites, à chauffer le mélange à une température de 200 à 600°C et à une pression suffisante pour maintenir l'effluent liquide dans un domaine monophasique soit liquide, soit supercritique, pendant un temps de séjour suffisant pour réduire la teneur en nitrates et en 10 nitrites et donner essentiellement de l'azote, du gaz carbonique, et des carbonates et bicarbonates. On se place donc dans un domaine de pression et de température très restreint et très proche de la limite du domaine supercritique qui peut même laisser 15 l'effluent à traiter à l'état liquide dans un domaine subcritique.

Un but de la présente invention est de proposer de façon très générale un procédé de transformation de structures chimiques ne présentant pas les 20 inconvénients et limitations des procédés évoqués ci-dessus.

Un autre but de la présente invention est de proposer un procédé de transformation de structures chimiques qui aboutisse directement, soit à des 25 produits valorisables, soit à des produits dont les caractéristiques sont conformes aux normes de rejet dans le milieu naturel.

Un autre but encore de la présente invention est une transformation de structures chimiques qui ne 30 soumette pas les enceintes et dispositifs de traitement à une action corrosive, ou qui tout au moins limite une telle action corrosive.

Enfin, plus précisément, un autre but de la présente invention est un procédé qui ne mette en 35 oeuvre ni hydrogène moléculaire ni catalyseur, et qui

permette, grâce au contrôle des paramètres tels que température, pression et paramètres chimiques, de piloter et d'orienter à volonté les réactions et les transformations se produisant dans le domaine 5 supercritique du fluide ou milieu réactionnel afin d'obtenir à volonté les produits valorisables voulus.

Exposé de l'invention

Pour atteindre ces objectifs, l'invention concerne plus précisément un procédé de transformation 10 chimique d'au moins une structure chimique complexe en au moins un produit final, caractérisé en ce que la transformation chimique comporte au moins une réaction de réduction dans un solvant à l'état supercritique.

Autrement dit, l'objectif de l'invention est de 15 favoriser, au travers de réactions chimiques contrôlées, la dégradation d'effluents, de molécules ou de structures chimiques complexes, au moins une des étapes de ces réactions chimiques étant une réduction.

On entend par transformation chimique à la fois 20 la dégradation de l'édifice moléculaire (ou atomique) de la ou des structures chimiques complexes, en une ou plusieurs structures chimiques avec un édifice moléculaire plus simple, et l'interaction chimique des édifices moléculaires plus ou moins complexes, entre 25 eux, ou avec le solvant à l'état supercritique.

L'interaction chimique des édifices moléculaires se traduit par un ensemble de réactions ou de solubilisations dont une ou plusieurs sont des réductions.

30 On entend par phénomène de réduction toute réaction conduisant pour l'un des éléments de la structure chimique à dégrader, à un gain d'électrons.

On définit dans un premier temps, et pour l'essentiel, l'état supercritique, dans lequel ont lieu 35 la ou les réductions, par rapport au solvant. A titre

d'exemple, le solvant peut être de l'eau, un alcool tel que l'éthanol, un mélange eau-alcool, ou tout autre solvant approprié. Son choix dépend essentiellement des structures chimiques que l'on souhaite transformer.

5 De plus, en s'appuyant d'une part sur les propriétés physico-chimiques spécifiques des fluides supercritiques et, d'autre part, sur les conditions réductrices permettant de sauvegarder certaines fonctions pour les produits finaux résultant de la 10 transformation, il est possible selon les structures à traiter d'aboutir simplement à la dégradation, ou à la formation de composés valorisables, comme cela apparaît dans la suite de la description.

15 Selon l'invention, de manière générale, les milieux supercritiques ont été utilisés afin d'accroître la réactivité "in-situ" et selon un aspect spécifique de la présente invention, de mieux contrôler les réactions chimiques pouvant se développer dans le milieu.

20 Selon la nature particulière des structures chimiques que l'on souhaite transformer, la mise en oeuvre du procédé peut être adaptée.

Dans une première mise en oeuvre du procédé, celui-ci peut comporter les étapes suivantes :

25 a) - formation d'un fluide réactionnel comportant la (les) structure(s) chimique(s) complexe(s) en solution ou en suspension dans le solvant, et au moins un additif ayant un caractère réducteur, par exemple, si les mécanismes réactionnels 30 prévus ne conduisent pas à un caractère réducteur suffisant dans les conditions d'utilisation,

b) - mise en condition supercritique pour provoquer la transformation chimique, et

c) - retour aux conditions de pression et de 35 température ambiantes.

Dans le cas où soit le solvant, soit la ou l'une des structures chimiques complexes que l'on souhaite transformer, présentent un caractère réducteur en conditions supercritiques, un additif réducteur 5 spécifique n'est pas indispensable lors de la formation du fluide réactionnel. L'étape a) se résume alors à la formation d'un fluide réactionnel comportant au moins la (les) structure(s) chimique(s) complexe(s) en solution ou en suspension dans le solvant, le solvant 10 et/ou au moins une des structures chimiques du fluide réactionnel présentant, au conditions de pression et de température supercritiques du solvant, un caractère réducteur.

Ceci est le cas d'un exemple détaillé plus 15 loin, où on traite des boues de désencrage de papiers de journaux qui contiennent des encres présentant en condition supercritique un caractère réducteur. L'ajout d'un additif (borohydrure de sodium par exemple) peut favoriser la transformation mais n'est pas 20 indispensable.

Il est possible aussi qu'aucune des structures chimiques, ni le solvant, initialement présents dans le milieu réactionnel ne présentent de caractère réducteur, mais qu'au moins l'un d'entre eux se dégrade 25 en une nouvelle structure chimique qui est réductrice dans les conditions supercritiques.

L'étape a) du procédé comporte alors la formation d'un fluide réactionnel comportant la (les) structure(s) chimique(s) complexe(s) à traiter en 30 solution ou en suspension dans le solvant, avec au moins l'une des structures chimiques complexes ou le solvant se transformant en condition supercritique en un composé présentant un caractère réducteur.

Ceci est le cas par exemple pour le traitement de la caséine qui se transforme notamment en hydrocarbures légers et en carbone.

La mise en condition supercritique consiste 5 pour l'essentiel à augmenter la pression et la température du milieu réactionnel à des valeurs au moins supérieures à la pression critique et à la température critique du solvant.

Par ailleurs, le fluide réactionnel comporte 10 généralement de 1 à 20% en masse de structures chimiques complexes à transformer.

Selon un aspect particulier de l'invention, la transformation réductrice peut être décrite en terme d'équivalents hydrogène nécessaires pour obtenir, lors 15 de celle-ci, les produits finaux ciblés.

Dans ce cas, on peut déterminer en fonction du (des) produit(s) final(s) visé(s) un apport chimique en équivalent hydrogène (a.c.e.H.) nécessaire pour la transformation et on modifie la composition du milieu réactionnel pour disposer dans ce milieu d'un apport chimique en équivalent hydrogène supérieur ou égal à l'apport chimique en équivalent hydrogène résultant de la composition des réactifs (structures chimiques complexes, solvant), éventuellement au moyen d'un 25 additif.

Le fait d'ajuster l'apport chimique en équivalent hydrogène désigné par a.c.e.H dans la suite du texte, permet non seulement d'orienter la transformation vers des produits finaux particuliers 30 tels que CH₄ ou C₂H₆ par exemple, mais aussi d'entraver l'éventuelle corrosion des dispositifs et appareils de traitement en condition supercritique en ajustant l'a.c.e.H. à une valeur juste supérieure à l'a.c.e.H. requis pour obtenir les produits visés.

Après le retour aux conditions de pression et de température ambiantes, les produits issus de la transformation sont séparés selon des procédés connus tels que la sédimentation, la distillation, ou encore 5 avec une méthode membranaire.

Conformément à un mode de réalisation préféré et particulièrement avantageux de la présente invention, les présents inventeurs ont mis en évidence que le domaine supercritique du milieu ou fluide 10 réactionnel pouvait schématiquement et globalement être divisé en au moins trois grands domaines ou zones que nous dénommerons dans ce qui suit domaine A, domaine B et enfin domaine C.

Dans le domaine supercritique du milieu ou 15 fluide réactionnel, le domaine A est un domaine dans lequel règnent de basses températures et de hautes pression, c'est-à-dire que la pression est une pression supérieure à la pression critique du milieu ou fluide réactionnel et est la plus adaptée à la solubilisation 20 (à la mise en solution) des produits et/ou structures chimiques complexes se trouvant dans le système ou mélange complexe ou milieu ou fluide réactionnel, tandis que la température est la température la plus basse possible qui permette de se trouver dans le 25 domaine supercritique du système ou mélange complexe, ou milieu ou fluide réactionnel. Dans ce domaine, le fluide a une densité proche de celle de la phase liquide. La solubilité des structures chimiques complexes est donc largement facilitée dans ce domaine.

30 Dans le domaine supercritique du milieu ou fluide réactionnel, le domaine B est un domaine de hautes températures, c'est-à-dire que la température est une température supérieure à la température critique du milieu réactionnel et est la plus adaptée à 35 la dégradation des produits et/ou structures chimiques

complexes se trouvant dans le milieu ou fluide réactionnel, tandis que la pression est la pression la plus basse possible qui permette de se trouver dans le domaine supercritique du système ou mélange complexe ou 5 milieu ou fluide réactionnel.

Dans ce domaine, le fluide présente une densité beaucoup plus faible. La solubilité des structures chimiques complexes est réduite, mais en revanche, les réactions de dégradation et/ou de coupure sont plus 10 importantes.

Dans le domaine supercritique du milieu ou fluide réactionnel, le domaine C est un domaine intermédiaire où les températures et les pressions sont intermédiaires ou complémentaires de celles définies 15 pour les domaines A et B définis ci-dessous. C'est-à-dire qu'il se produit dans ce domaine à la fois une solubilisation des structures complexes, et une dégradation de ces structures et, on peut y réaliser une optimisation entre solubilité et dégradation 20 thermique.

Conformément à l'invention dans cette forme de réalisation préférée, on peut réaliser un pilotage de la transformation chimique complexe à travers l'un ou plusieurs de ces différents domaines afin d'obtenir des 25 produits finaux recherchés parfaitement ciblés. En effet, il est possible de réaliser le traitement du milieu réactionnel contenant au moins une structure chimique complexe dans un seul domaine ou bien successivement dans deux, trois ou plusieurs de ces 30 domaines, l'ordre dans lequel chacun des domaines A, B, C est traversé pouvant être différent.

Il est toutefois essentiel, selon l'invention, que l'on se situe tout au long du procédé à l'intérieur du domaine supercritique du système ou mélange complexe 35 ou milieu ou fluide réactionnel. Autrement dit, selon

l'invention, on se place constamment dans un domaine monophasique qui est exclusivement un domaine supercritique, à la différence de l'art antérieur tel que défini par exemple par le document US-A-5 118 447 5 où l'on se place certes dans un domaine monophasique, mais n'excluant pas l'état liquide.

On note donc, que contrairement à la présente invention, notamment dans cette forme de réalisation préférée, le document EP-A-0 157 339 comporte une 10 hydrogénéation par l'hydrogène moléculaire et se limite spécifiquement à des boues de station d'épuration, ce qui est restrictif par rapport aux objectifs précités.

L'utilisation d'hydrogène moléculaire et l'absence d'un choix judicieux de conditions de 15 pression et de température dans le domaine supercritique propre à favoriser la réaction nécessitent obligatoirement dans ce document l'utilisation de catalyseurs pour l'étape d'hydrogénéation. L'introduction non contrôlée 20 d'hydrogène moléculaire peut déplacer l'équilibre monophasique du milieu supercritique en deux phases (liquide et gaz).

Au contraire, le présent procédé pilote les conditions de pression et température dans un domaine, 25 ou suivant un cycle, dans le domaine exclusivement supercritique du fluide ou milieu réactionnel, ce qui favorise les réactions chimiques ciblées. Tout est mis en oeuvre pour utiliser tout l'hydrogène sous forme atomique disponible dans le fluide réactionnel. Si 30 nécessaire, un apport est fait par l'intermédiaire d'additifs hydrogénés pour lesquels l'énergie de liaison entre l'hydrogène et l'atome auquel il est lié est plus faible que l'énergie de liaison entre les atomes d'hydrogène dans l'hydrogène moléculaire. 35 L'a.c.e.H. permet de gérer cet ajout. Dans ces

conditions, l'utilisation de catalyseurs n'est pas nécessaire.

De même, le document US-A-5 118 147 déjà mentionné ci-dessus décrit un procédé dans lequel on cherche à se placer dans un domaine de pressions et de températures très restreint et très proche de la limite du domaine supercritique, dans ce procédé on peut même laisser l'effluent à traiter à l'état liquide, c'est-à-dire dans un domaine subcritique.

10 Au contraire, le procédé selon l'invention s'impose de rester dans le domaine supercritique du fluide réactionnel et s'autorise à se déplacer largement dans ce domaine.

15 La nature des réactions chimiques pouvant intervenir au sein du fluide, c'est-à-dire du système ou mélange complexe se trouvant à l'état supercritique va donc dépendre :

20 - d'une part des paramètres P et T qui conditionnent l'aptitude pour la structure chimique complexe initiale ou de ses composants à se solubiliser et de l'énergie nécessaire pour induire la ou les réaction(s),

25 - d'autre part, des paramètres caractéristiques des conditions chimiques du milieu, à savoir essentiellement valeur de l'a.c.e.H. apte à contrôler l'étape de réduction, valeur du pH, etc.

30 Le contrôle des divers paramètres décrits ci-dessus, que ce soit d'une part les paramètres P, T et d'autre part les paramètres chimiques permet d'orienter à volonté les réactions chimiques se produisant en fonction des produits valorisables que l'on souhaite préférentiellement obtenir.

35 Cette flexibilité et ce pilotage du procédé permettant de maîtriser la formation des produits obtenus n'est révélée ni suggérée par les documents de

l'art antérieur et constitue l'un des effets et avantages surprenants obtenus par le procédé de l'invention dans ce mode de réalisation préféré.

Par exemple, si le procédé se déroule 5 uniquement dans le domaine A défini ci-dessus, on obtiendra préférentiellement - à la condition bien sûr que le milieu ou effluent de départ et les structures chimiques complexes qui s'y trouvent le permette - des composés tels que des hydrocarbures à chaîne longue.

10 Si l'on se place uniquement dans le domaine B ou si l'on effectue un cycle de réaction débutant dans le domaine A, puis se poursuivant dans le domaine B, on obtiendra plutôt des produits tels que des hydrocarbures à chaînes courtes.

15 Il est également possible de mettre en oeuvre un cycle de réactions commençant par la mise en solution maximale des réactifs dans le domaine A (en créant ainsi des chaînes longues), puis se poursuivant par un déplacement vers le domaine B afin de favoriser 20 progressivement, en passant au travers du domaine C, des coupures de chaînes induites par la température.

Conformément à ce mode de réalisation préféré de l'invention et grâce au pilotage au travers des divers domaines, on obtient des temps de séjour dans le 25 domaine supercritique du milieu réactionnel beaucoup plus courts que dans l'art antérieur, le temps de séjour est en effet la plupart du temps inférieur ou égal à 10 minutes (par exemple entre 1 et 5 minutes) et peut même atteindre une ou quelques secondes ou même 30 encore moins (1/10 ou 1/100 de seconde). De ce fait, il se produit dans le procédé selon l'invention moins, ou quasiment pas, de réactions intermédiaires plus ou moins incontrôlables qui conduisent à des produits finaux que l'on ne souhaite pas. La chimie du procédé 35 est, selon l'invention, parfaitement contrôlée,

maîtrisée et pilotée par les paramètres indiqués ci-dessus, notamment par la température et la pression qui permettent d'ajuster et d'optimiser la vitesse de réaction.

On augmente ainsi selon l'invention la cinétique de la réaction en jouant uniquement notamment sur la température et la pression sans qu'il soit nécessaire d'ajouter un catalyseur, obligatoire dans l'art antérieur.

10 Si l'on agit de plus sur l'a.c.e.H par exemple en l'augmentant, grâce notamment à l'ajout d'un hydrure tel que NaBH_4 , il est possible de procéder à une orientation supplémentaire des réactions chimiques et de diriger les réactions vers la production de produits 15 spécifiques.

Ainsi, on pourra obtenir dans les cas cités ci-dessus, des produits à chaîne longue ou chaîne courte saturés préférentiellement aux produits insaturés.

20 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront mieux de la description des exemples et des figures annexées qui va suivre. Cette description est donnée à titre purement illustratif et non limitatif.

25

Brève description des figures

- la figure 1 est un diagramme illustrant de façon schématique une mise en oeuvre d'un procédé de transformation chimique conforme à l'invention,

30 - la figure 2 est un diagramme montrant en ordonnée la quantité de gaz (exprimée en unités arbitraires) produite lors d'une transformation chimique conforme à l'invention en fonction du temps compté à partir de la mise en condition supercritique 35 du milieu réactionnel.

Exposé d'exemples expérimentaux de mise en oeuvre de l'invention

La figure 1 représente à la fois les étapes 5 principales du procédé et leur enchaînement chronologique.

Une double flèche avec la référence 1 désigne la constitution d'un milieu réactionnel adapté à l'optimisation de la réduction (transformation) d'au 10 moins une structure chimique complexe.

Viennent ensuite, référencé par le caractère 2, le mélange et la mise en condition du milieu réactionnel correspondant à l'état supercritique du solvant utilisé.

15 La double flèche 3 désigne la transformation chimique en condition supercritique avec au moins une réaction de réduction, et la double flèche 4 désigne la récupération, l'analyse et la séparation des produits de la transformation.

20 Un réacteur 10, est alimenté respectivement par des lignes 12, 14, 16 et 18 en une ou plusieurs structures chimiques complexes 20, un solvant 22 et éventuellement un ou plusieurs additifs 24.

La ou les structure(s) chimique(s) à 25 transformer peuvent être mises en solution ou en suspension dans le solvant, dans le réacteur 10, ce qui correspond aux lignes 12 et 14. Il est possible également que les structures chimiques soient déjà initialement en suspension ou en solution dans une 30 phase liquide qui constitue le solvant, ce qui correspond à la ligne 12 (et éventuellement 16) lorsque le terme de solvant est élargi à la notion de structure chimique complexe. A titre d'exemple, lorsqu'on souhaite traiter des boues de désencrage, celles-ci 35 comportent de la cellulose et des encres en suspension

5 dans de l'eau. La cellulose et les encres sont ainsi les structures chimiques complexes à transformer et l'eau le solvant dont on peut contrôler la quantité. Le mélange structures chimiques-solvant est dans ce cas effectué préalablement à son introduction dans le réacteur (ligne 14).

10 A la sortie du réacteur 10, les références 28 et 30 désignent la récupération et l'analyse des produits de la transformation. Les produits récupérés sont ensuite séparés en produits valorisables 32 (solides, liquides ou gazeux), c'est-à-dire recyclables et stockables, et en produits non valorisables 34. Enfin, la double flèche 5 distingue le domaine du 15 contrôle commande du procédé.

15 Afin d'orienter la transformation vers des produits finaux ciblés et d'optimiser les réactions souhaitées, il est possible d'ajuster la composition du mélange initial. Le contrôle de la composition, qui porte la référence générale 36 est effectué en fonction 20 de l'analyse 38 des produits issus de la transformation.

25 Les flèches 40, 42, 43 désignent un ajustage initial de la composition du fluide réactionnel, c'est-à-dire du mélange structures chimiques-solvant-additif réducteur (éventuellement).

Dans le cas d'une hydrogénéation, l'ajustage de la composition du fluide réactionnel est effectué en vue de disposer d'un a.c.e.H. suffisant.

30 Un contrôle consiste à vérifier le pH et/ou l'a.c.e.H. du fluide réactionnel. Ce contrôle porte les références 46 et 48. On peut noter à ce sujet que l'ajustage du pH et/ou l'a.c.e.H. en 46 et 48 peut avoir lieu essentiellement en agissant sur l'alimentation en additif du réacteur 10, mais il peut 35 aussi concerner l'alimentation en structures chimiques

ou en solvant. En particulier, un ou plusieurs additifs contrôlant respectivement le caractère réducteur, le pH ou l'a.c.e.H. peuvent être dosés.

A titre d'exemple, lors de la transformation 5 d'une structure complexe de formule globale $C_xH_yO_zM_i$ et si le principal produit final visé issu de la réduction est CH_4 , l'a.c.e.H. peut être défini comme l'apport chimique en équivalents hydrogène pour transformer tout le carbone en CH_4 dans les conditions de l'expérience 10 et compte tenu des équivalents hydrogène déjà présents dans la structure complexe initiale. Cet apport chimique en équivalents hydrogène peut être par exemple défini en milligrammes d'additif réducteur par gramme de matière initiale.

15 Si l'on imagine que la structure complexe $C_xH_yO_zM_i$ de masse $12x+y+16z+Z_i$ (Z = masse de l'élément M) est diluée dans 10 litres de solvant (dissolution ou suspension), on peut définir l'a.c.e.H. également par rapport au volume : soit par litre de solvant.

20 Ainsi, pour transformer $12x$ grammes de carbone il faut $4x$ grammes d'hydrogène, mais y équivalents hydrogènes préexistant au sein de la structure complexe, l'a.c.e.H. nécessaire est $(4x-y)$ grammes ou $(4x-y) \cdot 10^3$ mg soit $(4x-y) \cdot 10^2$ mg/litre. La quantité 25 d'additif réducteur à apporter dépendra de son aptitude, par exemple, à libérer des hydrogènes (ou équivalents hydrogènes) par gramme. Elle est introduite alors au travers du contrôle de commande.

30 Dans le cas où le réducteur ne contient pas d'hydrogène on doit prendre en compte son aptitude à capter l'oxygène de telle manière à garder le rapport $\frac{C_x}{H_y}$.

Par ailleurs, l'une des structures complexes, ou l'un des produits issus de la dégradation de l'une

d'entre elles peut servir de catalyseur pour l'obtention des produits finaux ciblés.

L'influence de différents paramètres gouvernant la transformation ressort de l'exposé d'exemples expérimentaux de mise en oeuvre de l'invention qui va suivre.

EXEMPLE 1

Le tableau I, ci-après, se réfère à un premier exemple de mise en oeuvre expérimental de l'invention dans lequel environ 30 à 125ml de fluide réactionnel avec un pH égal à 7 contenant en suspension 3 à 5% en masse de boues issues d'une cellule de désencrage ayant traité des magazines (encres colorées) sont traités dans diverses conditions de pressions ($30 < P < 90 \text{ MPa}$) et de température ($500 < T < 600^\circ\text{C}$) au sein d'une enceinte réactionnelle étanche de 150 cm^3 . La quantité de fluide réactionnel introduite dans l'enceinte permet alors de gouverner, pour une température donnée, la pression finale selon sa valeur propre d'expansion thermique. Le tableau I donne l'évolution des conditions de solubilisation des boues en fonction des paramètres de traitement (pression P et température T). La durée de traitement (durée du palier où P et T ont des valeurs constantes) est égale à 5 minutes.

On remarque que la solubilité croît lorsque la pression diminue. La quantité de gaz produite est, par contre, trop faible pour être recueillie et analysée quelle que soit la valeur du pH (acide, neutre ou basique).

30

EXEMPLE 2

Dans un second exemple expérimental, on utilise 30ml d'un fluide réactionnel avec un pH égal à 7 contenant en suspension environ 3 à 5% en masse de boues de désencrage identiques à celles traitées dans

l'exemple 1. On ajoute 5ml d'éthanol, pouvant, dans le domaine supercritique, induire un caractère réducteur. Après traitement dans les conditions optimales issues de l'exemple 1 (600°C, 40 MPa, pH 7, 5min), on 5 n'observe pratiquement plus de résidu solide. En revanche, un certain nombre de gaz sont mis en évidence. Ces gaz comprennent principalement du méthane (CH₄).

10 **EXEMPLE 3**

Dans un troisième exemple expérimental, 55ml d'un fluide réactionnel contenant en suspension des boues très noires, provenant de cellules de désencrage de vieux papiers de journaux (c'est-à-dire avec une 15 encre traditionnelle fortement chargée en matières carbonées) sont placés dans une enceinte réactionnelle de 150ml environ. Les paramètres pression et température sont ajustés en fonction du rapport entre le volume de phase liquide introduit et celui de 20 l'enceinte de réaction. En particulier lorsque la température est voisine de 600°C, la pression est de l'ordre de 60 MPa. La durée du traitement est modifiée de 3 à 30 puis à 60 minutes.

Les résultats expérimentaux de cet exemple sont 25 résumés dans le tableau II ci-après.

De la valeur initiale 7, le pH de la solution passe après transformation à 8. En outre, un volume de gaz sensiblement voisin est recueilli après réaction dans les trois cas (3, 30 et 60 min, à 600°C et 600 bar 30 (60MPa)).

Une analyse par chromatographie en phase gazeuse montre que le gaz formé est principalement du méthane (CH₄). Il apparaît donc qu'en fonction de la nature de l'encre utilisée pour l'impression, il est 35 possible, sans ajout d'additif réducteur, d'obtenir une

source énergétique gazeuse. Le traitement peut être optimisé en ajustant les conditions de pression et de température, mais la durée de traitement n'a pas un effet déterminant.

5

EXEMPLE 4

De façon très similaire un quatrième exemple expérimental montre l'influence sur les résultats du pH du milieu réactionnel avant traitement.

10

Le tableau III ci-après résume à ce sujet les résultats d'un essai où, comme dans le troisième exemple 55ml d'un fluide réactionnel contenant en suspension des boues très noires provenant de cellules de désencrage de vieux papiers journaux sont placés dans une enceinte réactionnelle d'un volume voisin de 150ml. La quantité correspondante en matière sèche par rapport à la phase liquide est d'environ 3 à 5%. La température est gardée constante (600°C) ainsi que la 15 durée du traitement qui est de 3 minutes. Plusieurs expériences sont réalisées à pression variable (de 60 à 20 100 MPa) et pour diverses valeurs du pH (4, 7, 13) sans ajout d'un additif réducteur.

On constate à la lecture des tableaux III et IV ci-après, que de faibles valeurs du pH ne facilitent pas la réduction de l'effluent en CH₄. En revanche, l'accroissement de pression, pour une même valeur de pH, augmente la formation de CH₄.

Il peut ainsi être avantageux d'ajuster le pH 30 du milieu réactionnel à une valeur sensiblement neutre (pH₇) avant traitement, par exemple en y ajoutant soit un additif basique tel que de la soude, soit un acide tel que chlorhydrique par exemple.

35 EXEMPLE 5

Un cinquième exemple de mise en oeuvre de l'invention concerne le traitement d'un effluent tel qu'un hydrocarbure.

Dans cet exemple, 30 à 125ml d'une phase liquide contenant environ 3% en masse d'huile de vidange d'automobile en suspension dans l'eau sont introduits dans une enceinte réactionnelle d'environ 150ml de volume utile. La température étant maintenue à environ 600°C, la pression peut être modulée selon la quantité de fluide réactionnel introduit dans l'enceinte.

Le tableau V ci-après précise les conditions expérimentales utilisées, ainsi que les principaux résultats observés.

La lecture du tableau V ci-après montre que l'accroissement de la pression tend à favoriser la dégradation de l'huile ainsi que la formation de gaz. Ceci résulte notamment de la comparaison des expériences B₂ et B₆. L'ajout d'un additif (borohydruro de lithium) conférant au fluide réactionnel un caractère réducteur permet aussi de réduire la pression à laquelle est effectué le traitement, comme le montre l'expérience B₇. Dans l'expérience B₇, un additif réducteur tel que le LiBH₄ a été ajouté dans des proportions d'environ 0,5g pour 50ml de fluide réactionnel. L'ajout de l'additif conduit aussi à une dégradation quasi-complète de l'huile et à une production de gaz plus importante.

La figure 2 annexée est un diagramme obtenu par une analyse chromatographique et illustre l'influence de l'additif réducteur sur le dégagement de gaz.

Les courbes référencées B₆ et B₇ correspondent respectivement au dégagement de gaz lors des expériences B₆ et B₇.

Il apparaît que la nature des gaz est sensiblement la même, principalement pour le premier pic dû au CH₄, mais la quantité est fortement augmentée par l'ajout d'un agent réducteur. L'optimisation de ce 5 dernier permet aussi de gouverner la nature et la pureté de la phase gazeuse obtenue selon le degré de réduction. Il est ainsi possible de commander par exemple la production d'hydrocarbures saturés ou insaturés lors du traitement.

10 EXEMPLE 6

Cet exemple concerne des boues d'hydroxydes métalliques et montre qu'il est possible dans ce cas également d'évaluer le rôle des divers paramètres (pression, température, durée) sur leur transformation. 15 Les résultats expérimentaux de cet exemple sont reportés dans le tableau VI ci-après. Ce tableau montre que le domaine de 600°C, 600 bar (60MPa) conduit à une dégradation importante des boues. La masse de solide résiduelle est faible. Le temps de traitement ne joue 20 pas un rôle déterminant. On peut noter, en outre, que la phase aqueuse résultant du traitement est incolore. Une analyse des principaux constituants contenus dans cette phase aqueuse montre qu'elle satisfait totalement aux normes de rejet dans la nature.

25 EXEMPLE 7

Cet exemple concerne des résidus de pressage de vendange après fermentation et montre qu'il est possible d'appliquer le procédé à ce type de structures chimiques complexes associées.

30 On prend 19g de ce mélange en présence de 50 cm³ d'eau. L'ensemble est porté à une température de 600°C et une pression de 800 bar. Après 5 minutes de palier dans ces conditions expérimentales, le mélange est ramené dans les conditions normales (température et 35 pression ambiantes). On observe la formation d'une

phase gazeuse comprenant divers hydrocarbures, d'une phase liquide comportant plusieurs composés chimiques, notamment des dérivés terpéniques, et une phase solide constituée de carbone pulvérulent d'une masse de 5 l'ordre de 1g.

EXEMPLE 8

10 Au mélange de structures chimiques complexes identique à celui traité à l'exemple 7 est ajouté 0,1g de borohydrure de sodium pour 19g de matière initiale et 50cm³ d'eau. L'ensemble est traité pendant 5 minutes à une température de 600°C et une pression de 900 bar. Après retour aux conditions normales de l'ensemble, on observe un accroissement du volume de la phase gazeuse constituée d'hydrocarbures légers, montrant le rôle de 15 l'apport chimique en équivalents hydrogène. Une phase liquide contenant du carbone en suspension est également extraite du réacteur. La masse du carbone est de l'ordre de 1g.

EXEMPLE 9

20 Dans un réacteur de 150cm³ réalisé en alliage à base de nickel-cobalt, on introduit 50cm³ d'éthanol. Le réacteur est porté à une température de 600°C. La pression atteinte est alors de l'ordre de 800 bar. La durée du traitement dans ces conditions étant maintenue 25 à 1 minute, le réacteur est ensuite ramené dans les conditions normales. Après ouverture du réacteur, on observe la formation d'hydrocarbures légers provenant de la dégradation de l'alcool dans une partie du domaine supercritique.

EXEMPLE 10

30 Dans le même réacteur que celui utilisé à l'exemple 9, on introduit 125 cm³ d'éthanol. Le réacteur est porté à une température de 275°C, la pression étant alors voisine de 550 bar. Ce traitement 35 est maintenu pendant 2 minutes environ.

Après retour dans les conditions normales, puis ouverture du réacteur, on n'observe pas de phase gazeuse, et la phase liquide présente est constituée d'éthanol.

5 EXEMPLE 11

Cet exemple concerne une association de structures chimiques complexes de type caséine. On prend 5g de caséine en présence de 50 cm³ d'eau. Le mélange est alors porté à une température de 600°C, la 10 pression atteinte étant de l'ordre de 850 bar. Après un palier de 10 minutes, l'ensemble est ramené dans les conditions normales.

Après ouverture du réacteur, on observe la formation d'une phase gazeuse constituée 15 d'hydrocarbures légers, d'une phase liquide contenant divers composés chimiques à chaînes courtes et du carbone très finement divisé en suspension. La masse de carbone final est de l'ordre de 0,15g.

EXEMPLE 12

20 Cet exemple concerne une association de structures chimiques complexes dérivée du lait et connue sous le nom de lactosérum. On prend 50 cm³ de lactosérum et 0,1g de NaHB₄ (borohydrure de sodium). L'ensemble est porté à une température de 600°C, la 25 pression atteinte étant de l'ordre de 750 bar. Après un tel traitement d'une durée de 15 minutes, l'ensemble est ramené dans les conditions normales.

Après ouverture du réacteur, on observe la formation d'une phase gazeuse inflammable et composée 30 d'hydrocarbures légers, d'une phase liquide avec quelques particules carbonées en suspension.

Les exemples 13 à 15 fournis ci-après ont, sur la base de produits initiaux identiques à ceux mentionnés par le document EP-A-0 157 339 (boues 35 biologiques), pour objectifs de tester avec et sans

apport d'a.c.e.H.) leur dégradation dans les domaines A, B, C précités.

Dans les exemples 13 à 15 qui suivent, le fluide réactionnel est donc constitué d'eau à un pH de 5 7 avec en suspension 1 % en masse de boue biologique.

EXEMPLE 13

On se situe dans cet exemple uniquement dans le domaine A défini ci-dessus.

13a - Un volume de 32 ml de fluide réactionnel est 10 traité à une température de 400°C et une pression de 2000 bars (200 Mpa) pendant 10 min.

Après retour aux conditions P, T normales, on observe que la boue a été majoritairement dégradée, 15 seules substituant quelques particules solides en suspension.

Aucune phase gazeuse n'a été produite.

Après séparation et analyse, on constate que la phase liquide contient principalement des hydrocarbures entre C5 et C8.

20 13b - Pour un même volume de 32 ml, un traitement identique à celui décrit dans l'exemple 13a est mis en oeuvre, mais on ajoute au fluide réactionnel 0,6 g de borohydrure de sodium afin d'accroître l'a.c.e.H du milieu.

25 Pour une température de 400°C et une pression de 1850 bars (185 MPa), le temps de traitement est de 10 min.

30 Après le retour dans les conditions normales, on observe une meilleure dégradation de la boue que pour l'exemple 13a. En particulier, la quantité de particules solides a diminué par rapport à 13a. Il en ressort que l'accroissement d'a.c.e.H., lié à l'ajout de NaBH₄, a permis de poursuivre les réactions chimiques en phase supercritique.

35 Aucune phase gazeuse n'a pu être recueillie.

Après séparation et analyse de la phase liquide, on constate qu'elle contient principalement des hydrocarbures entre C5 et C8.

EXEMPLE 14

5 14a - Le traitement de 54 ml du fluide réactionnel prédéterminé est effectué dans les conditions suivantes : passage dans le domaine A ($P=2000$ bars (200 MPa) $T = 400^{\circ}\text{C}$ pendant 10 min), puis la pression est abaissée et la température augmentée afin d'obtenir
10 500 bars (50 MPa) et 600°C (domaine B). Ces dernières conditions sont maintenues pendant 10 min.

Après un retour aux conditions normales, on observe la dégradation de la boue, semblant plus complète que dans les exemples 13a et 13b, ce qui est
15 notamment indiqué par une clarification de la phase liquide et la présence de nettement moins de particules solides.

On observe également la formation d'une phase gazeuse.

20 La séparation et l'analyse de ces phases ont montré la présence d'hydrocarbures allant de C5 à C8 en solution et de méthane, éthylène, acétylène, éthane, propane, isobutane, au sein de la phase gazeuse.

Le méthane est majoritaire (de l'ordre de 56%),
25 les autres constituants étant l'éthane (environ 17%), le propane (environ 12,5%) et des hydrocarbures insaturés de type éthylène ou acétylène à l'état de traces (environ 0,8%).

14b - L'addition de 0,6 g de NaBH_4 au fluide
30 réactionnel conduit après traitement dans les mêmes conditions qu'en 14a à une dégradation encore plus complète de la boue, ce qui correspond à la dégradation maximale obtenue pour la série d'essais 13a, 13b, 14a, 14b (clarification de la phase liquide et disparition
35 des particules solides).

On observe la récupération d'un volume supérieur de gaz par rapport à l'exemple 14a.

Dans cet exemple 14, comme pour l'exemple 13, l'accroissement d'a.c.e.H (lié à l'ajout de NaBH_4) a 5 permis de poursuivre les réactions chimiques.

Les analyses des diverses phases ont montré la présence d'hydrocarbures de C5 à C8 dans le liquide et méthane, éthylène, acétylène, éthane, propane, butane, isobutane au sein de la phase gazeuse.

10 Le méthane est majoritaire et sa présence augmente de manière substantielle (71%) par rapport à 14a (56%). Le pourcentage d'éthane augmente également (environ 20%).

15 Il faut remarquer que la plus grande quantité de gaz recueillie peut être attribuée à une désorption et une décomposition des hydrocarbures de la phase liquide (de C5 à C8) en molécules saturées plus légères, ce phénomène étant induit par l'accroissement de l'a.c.e.H.

20

EXEMPLE 15

Après passage dans le domaine A, un volume de 32 ml du milieu réactionnel avec addition de 0,6g de NaBH_4 est traité à une pression de 1100 bars (110 Mpa) 25 et une température de 600°C pendant une durée de 10 minutes.

Après retour dans les conditions normales, on constate une dégradation de la boue biologique relativement moins complète que celle observée dans les 30 exemples précédents (13a, 13b, 14a, 14b). Aucune phase gazeuse n'a pu être recueillie.

L'analyse de la phase liquide montre qu'elle contient en solution des hydrocarbures de C5 à C8.

TABLEAU I

Réf.	Conditions de traitement			couleur du liquide	pH après traitement	Gaz
	PH	T (°C)	P (MPa)			
A témoin	7	-	-	-	-	-
A filtré	7	-	-	-	-	-
A1	7	500	95	5	4,121	traces
A2	7	500	40	5	1,752	traces
A4	7	500	72	5	0,613	traces
A5	7	500	30	5	1,593	traces
A8	7	600	60	5	0,281	traces
A9	7	600	40	5	traces	traces
A12	7	600	90	5	traces	traces
A14	5	600	40	5	nul	traces
A15	10	600	35	5	traces	traces

TABLEAU II

Réf.	Conditions de traitement			Masses de résidu (g/1)	couleur du liquide	pH	Gaz
	T (°C)	P (MPa)	temps (min)				
B	-	-	-	16,2	incolore	7	-
B-4-3-3	400	30	3	10,6	marron, précipitation	7	traces
B-4-3-30	400	30	30	10,5	marron, précipitation	7	traces
B-6-6-3	600	60	3	7,7	incolore	8	CH ₄ prédominant et autres alcanes
B-6-6-30	600	60	30	7,4	incolore	8	"
B-6-6-60	600	60	60	7,2	incolore	8	"

TABLEAU III

Réf.	pH initial	Conditions expérimentales			Aspect du liquide	pH final	Quantité de gaz	Analyse des gaz
		T (°C)	P (MPa)	durée (min)				
BR	7	600	60	3	Clair+dépôt gris	7-8	++	CH ₄
BR1	4	600	60	3	foncé+dépôt noir	6-7	0	-
BR2	4	600	100	3	foncé+dépôt noir	6-7	+	CH ₄
BR10	13	600	50	3	gris clair+dépôt gris	8	+	CH ₄

Les signes -, +, ++, +++ désignent respectivement une présence trop faible pour l'analyse d'un produit déterminé, une présence faible, une présence moyenne et une forte présence du produit.

TABLEAU IV

pH initial	T (°C)	P (MPa)	Temps (min)	SOLUTION	GAZ
3-4	600	60	3	Tout est solubilisé solution de couleur plus foncée que dans le cas de 600°C 600bar, pH=7	Neant
3-4	600	100	3		Quantité importante (CH ₄ ,...)
7	600	100	3	Solution foncée avec présence d'un dépôt blanchâtre	Quantité très importante de gaz (CH ₄ ,...)

TABLEAU V

Réf.	pH	Conditions de traitement			Présence d'huile	pH après traitement	Gaz
		T (°C)	P (MPa)	temps (min)			
B1	7	600	60	5	-	7-8	peu (+)
B2	7	600	45	5	++	7-8	trop peu (-)
B6	7	600	110-70	5	+	7-8	(++)
B7 (+LiBH ₄)	7	600	50	5	+	9-10	(++++)

Les signes -, +, ++, +++ désignent respectivement une présence trop faible pour l'analyse d'un produit déterminé, une présence faible, une présence moyenne et une forte présence du produit.

TABLEAU VI

Réf.	Conditions de traitement			couleur du liquide	pH	Gaz
	T (°C)	P (MPa)	temps (min)			
A non traité	-	-	-	2,27	8	-
A-4-4-3	400	40	3	2,03	8	traces
A-4-3-30	400	30	30	2,01	8	traces
A-6-6-3	600	60	3	1,66	9	Prédominance
A-6-6-30	600	60	30	1,62	9	d'azote et d'oxygène
				incolore +++		"

REVENDICATIONS

1. Procédé de transformation chimique d'au moins une structure chimique complexe en au moins un produit final, caractérisé en ce que la transformation chimique comporte au moins une réaction de réduction dans un solvant à l'état supercritique.
5
2. Procédé de transformation selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :
 - 10 a) - formation d'un milieu réactionnel comportant la (les) structure(s) chimique(s) complexe(s) (20) en solution ou en suspension dans le solvant, et au moins un additif ayant un comportement réducteur, dans les conditions expérimentales,
 - 15 b) - mise en condition supercritique pour provoquer la transformation chimique, et
 - c) - retour aux conditions de pression et de température ambiantes.
3. Procédé de transformation selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'additif réducteur est choisi parmi l'éthanol, le borohydrure de sodium et tout composé susceptible d'apporter des équivalents hydrogène.
20
4. Procédé de transformation selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :
 - 25 a) - formation d'un milieu réactionnel comportant au moins la (les) structure(s) chimique(s) complexe(s) en solution ou en suspension dans le solvant, le solvant et/ou au moins une des structures chimiques du milieu réactionnel présentant, au conditions de pression et de température supercritiques du solvant, un caractère réducteur,
 - 30 b) - mise en condition supercritique pour provoquer la transformation chimique, et
35

c) - retour aux conditions de pression et de température ambiantes.

5. Procédé de transformation selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comporte les 5 étapes suivantes :

- a) - formation d'un milieu réactionnel comportant la (les) structure(s) chimique(s) complexe(s) à traiter en solution ou en suspension dans le solvant, au moins l'une des structures chimiques 10 complexe se transformant en condition supercritique en un composé présentant un caractère réducteur,
- b) - mise en condition supercritique pour provoquer la transformation chimique, et
- c) - retour aux conditions de pression et de 15 température ambiantes.

6. Procédé de transformation selon l'une des revendications 4 ou 5, caractérisé en ce que le milieu réactionnel comporte en outre un additif réducteur.

7. Procédé selon la revendication 1, 20 caractérisé en ce qu'au moins une étape de réduction est initiée par apport chimique en équivalent hydrogène.

8. Procédé de transformation selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'on détermine, en 25 fonction du (des) produit(s) final(s) visé(s) un apport chimique en équivalent hydrogène nécessaire pour la transformation, et on modifie la composition du milieu réactionnel pour disposer dans ce milieu d'un apport chimique en équivalent hydrogène supérieur ou égal à 30 l'apport chimique en équivalent hydrogène résultant de la composition des réactifs (structures chimiques complexes, solvant), éventuellement au moyen d'un additif.

9. Procédé de transformation selon l'une 35 quelconque des revendications 2 à 8, caractérisé en ce

qu'on ajuste la composition du milieu réactionnel pour obtenir un pH proche de la neutralité.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'on ajoute au milieu réactionnel au 5 moins un additif (24) correcteur du pH.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le solvant (22) est choisi parmi un alcool, un mélange eau-alcool, eau-NH₃, et l'eau.

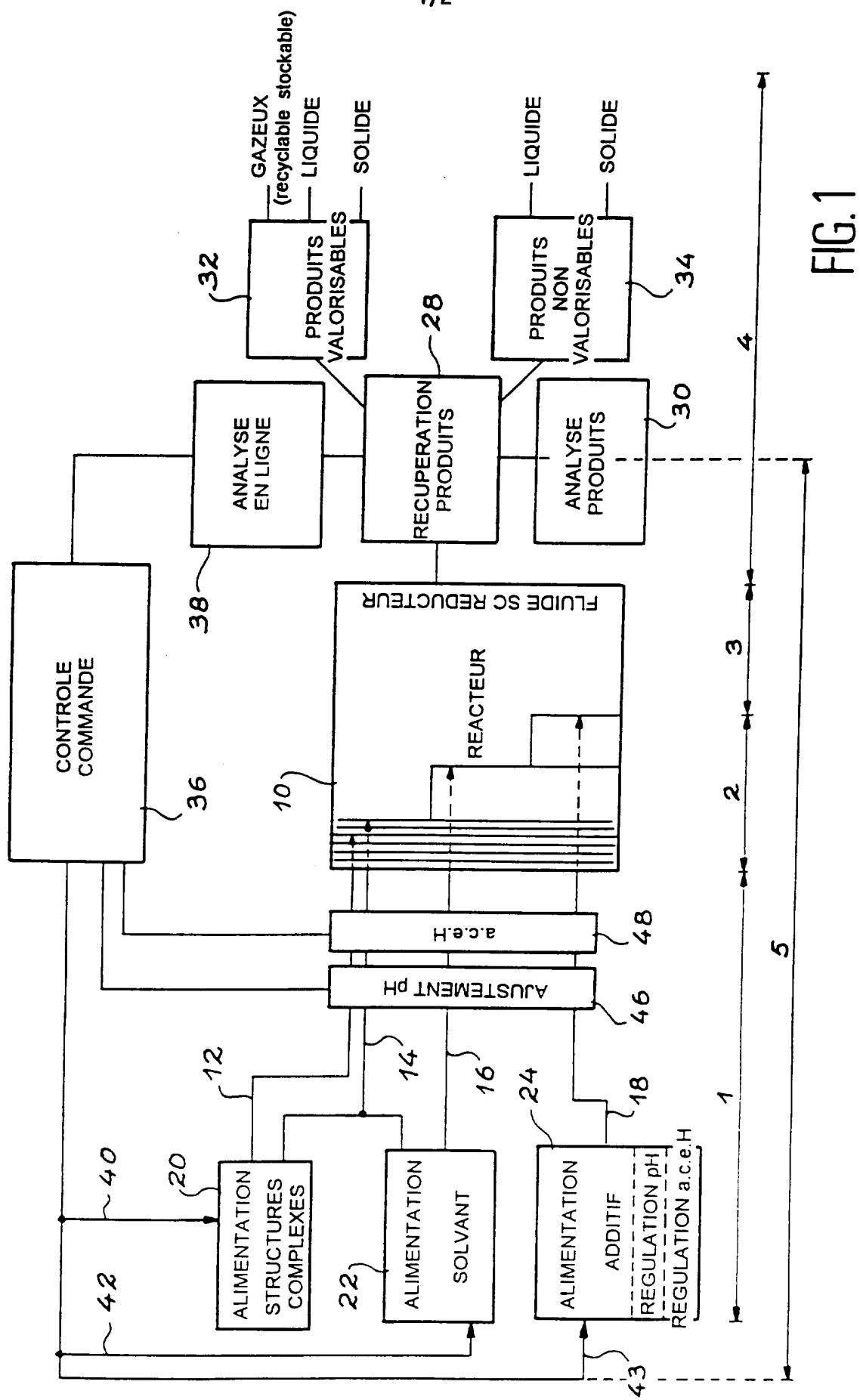
10 12. Procédé selon les revendications 10 et 11, caractérisé en ce qu'une des structures complexes, ou l'un des produits issus de la dégradation de l'une d'entre elles peut servir de catalyseur pour l'obtention des produits finaux ciblés.

15 13. Procédé selon l'une des revendications 2 à 5, caractérisé en ce que le fluide réactionnel comporte de 1 à 20% en masse de structures chimiques complexes à transformer.

20 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on maintient l'état supercritique pendant la durée nécessaire à l'obtention des produits finaux ciblés.

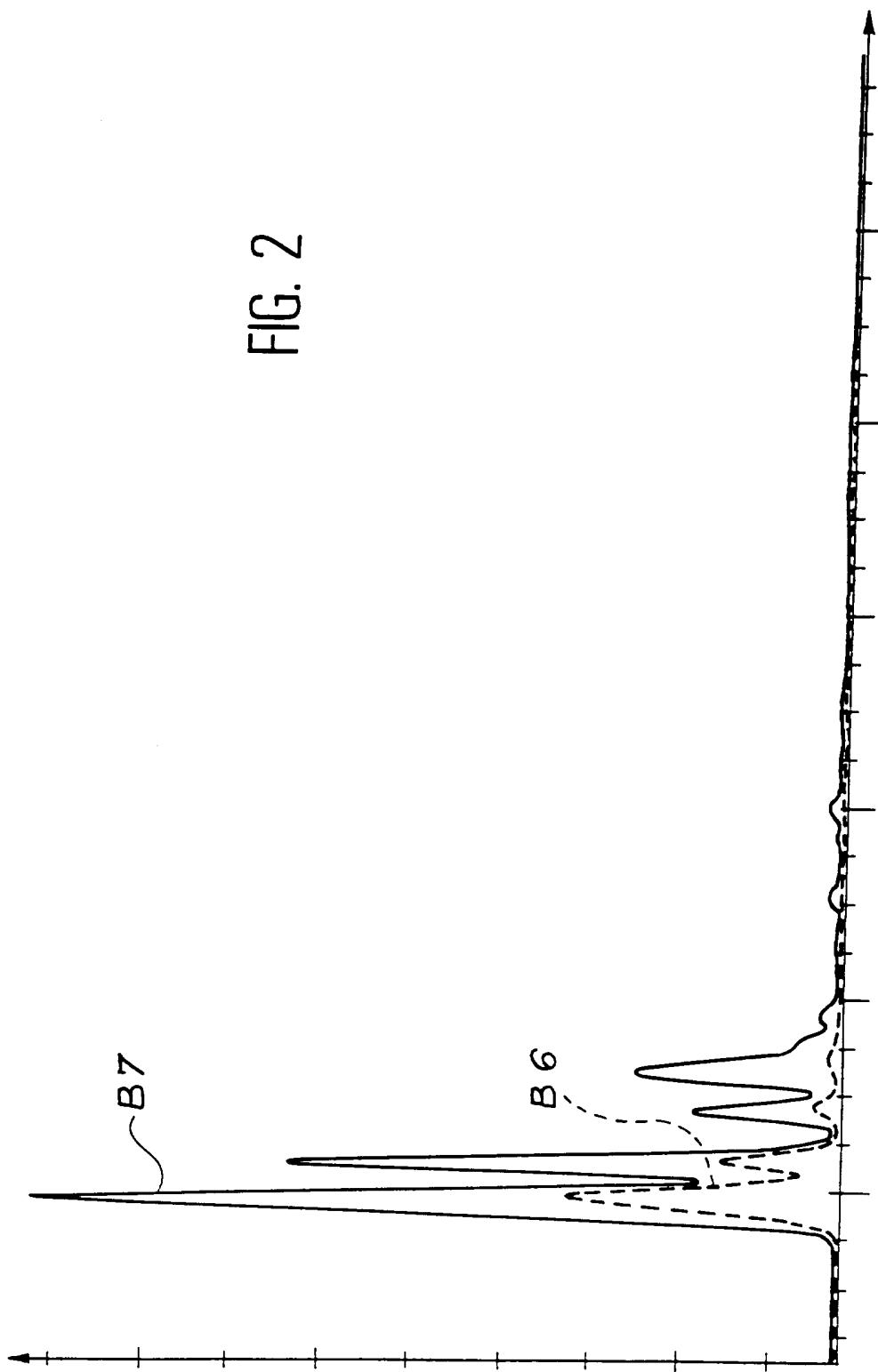
25 15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'une partie des produits finaux ciblés obtenus sont valorisables.

1/2



1
FIG.

FIG. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 95/01600

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 B01J19/00 B01J3/00 A62D3/00

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 C02F A62D

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,A,0 157 339 (FRIED. KRUPP GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG) 9 October 1985 cited in the application see page 2, line 18 - page 4, line 8 see page 8, line 32 - page 9, line 19	1-4,6,7, 11,13-15
A	---	5,8-10
X	US,A,5 118 447 (BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE) 2 June 1992 cited in the application see column 2, line 49 - line 55 see column 3, line 3 - line 45 see column 4, line 9 - column 6, line 42	1-4,6-8, 11,14
A	---	5,9,10
A	WO,A,92 18426 (BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE) 29 October 1992 see the whole document	1-15

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

1

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
2 April 1996	11-04-1996
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentstaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Authorized officer Stevnsborg, N

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 95/01600

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0157339	09-10-85	DE-A-	3412536	31-10-85
		AU-B-	569386	28-01-88
		AU-B-	4071385	10-10-85
		JP-A-	60231792	18-11-85
		US-A-	4652686	24-03-87
US-A-5118447	02-06-92	NONE		
WO-A-9218426	29-10-92	US-A-	5221486	22-06-93
		AU-B-	658613	27-04-95
		AU-B-	1328392	17-11-92
		BR-A-	9205866	02-08-94
		CA-A-	2108118	13-10-92
		EP-A-	0580595	02-02-94
		HU-A-	71429	28-11-95
		JP-T-	6506391	21-07-94

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem: Internationale No

PCT/FR 95/01600

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
 CIB 6 B01J19/00 B01J3/00 A62D3/00

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 C02F A62D

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,A,0 157 339 (FRIED. KRUPP GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG) 9 Octobre 1985 cité dans la demande voir page 2, ligne 18 - page 4, ligne 8 voir page 8, ligne 32 - page 9, ligne 19	1-4,6,7, 11,13-15
A	---	5,8-10
X	US,A,5 118 447 (BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE) 2 Juin 1992 cité dans la demande voir colonne 2, ligne 49 - ligne 55 voir colonne 3, ligne 3 - ligne 45 voir colonne 4, ligne 9 - colonne 6, ligne 42	1-4,6-8, 11,14
A	---	5,9,10
	-/-	

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
- *'&' document qui fait partie de la même famille de brevets

1

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 2 Avril 1996	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 11-04- 1996
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax (+ 31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé Stevnsborg, N

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALEDern : Internationale No
PCT/FR 95/01600**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	WO,A,92 18426 (BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE) 29 Octobre 1992 voir le document en entier -----	1-15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem Internationale No

PCT/FR 95/01600

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0157339	09-10-85	DE-A- 3412536 AU-B- 569386 AU-B- 4071385 JP-A- 60231792 US-A- 4652686	31-10-85 28-01-88 10-10-85 18-11-85 24-03-87
US-A-5118447	02-06-92	AUCUN	
WO-A-9218426	29-10-92	US-A- 5221486 AU-B- 658613 AU-B- 1328392 BR-A- 9205866 CA-A- 2108118 EP-A- 0580595 HU-A- 71429 JP-T- 6506391	22-06-93 27-04-95 17-11-92 02-08-94 13-10-92 02-02-94 28-11-95 21-07-94