

Code de distribution interne :

- (A) [] Publication au JO
(B) [] Aux Présidents et Membres
(C) [X] Aux Présidents

D E C I S I O N
du 12 juillet 2000

N° du recours : T 1077/97 - 3.3.5

N° de la demande : 94403013.9

N° de la publication : 0662454

C.I.B. : C02F 9/00

Langue de la procédure : FR

Titre de l'invention :

Procédé d'élimination d'effluents aqueux comprenant notamment des composés hydroxynitroaromatiques

Demandeur :

RHODIA CHIMIE

Opposant :

-

Référence :

Effluents aqueux/RHODIA

Normes juridiques appliquées :

CBE Art. 54, 56

Mot-clé :

"Revendications modifiées - nouveauté (oui), activité inventive (oui)"

Décisions citées :

-

Exergue :

-



N° du recours : T 1077/97 - 3.3.5

D E C I S I O N
de la Chambre de recours technique 3.3.5
du 12 juillet 2000

Requérant : RHODIA CHIMIE
25, Quai Paul Doumer
F - 92408 Courbevoie Cédex (FR)

Mandataire : Ricalens, François
RHODIA CHIMIE
Direction de la Propriété Industrielle
25, Quai Paul Doumer
F - 92408 Courbevoie Cédex (FR)

Décision attaquée : Décision de la division d'examen de l'Office européen des brevets signifiée par voie postale le 13 juin 1997 par laquelle la demande de brevet n° 94 403 013.9 a été rejetée conformément aux dispositions de l'article 97(1) CBE.

Composition de la Chambre :

Président : R. K. Spangenberg
Membres : M. M. Eberhard
P. H. Muehlens

Exposé des faits et conclusions

I. La demande de brevet européen n° 94 403 013.9 (n° de publication 0 662 454) a été rejetée par décision de la Division d'examen pour manque de nouveauté. Cette décision était basée sur les revendications telles que déposées. La revendication 1 a le libellé suivant :

"1. Procédé d'élimination d'effluents aqueux contenant notamment des composés hydroxynitroaromatiques, dans lequel on met en contact un mélange de composés nitroaromatiques et notamment de composés hydroxynitroaromatiques avec un milieu lavant à base d'eau et d'un agent neutralisant, puis dans lequel on sépare les phases organique et aqueuse résultantes, caractérisé en ce que le milieu lavant précité est constitué en partie par la phase aqueuse ainsi séparée, recyclée, et en ce que l'on purge périodiquement une fraction du milieu lavant pour la détruire."

II. Dans sa décision la Division d'examen a considéré que le procédé selon la revendication 1 manquait de nouveauté par rapport au procédé divulgué dans le document US-A-4 604 214 (ci-après D1) ou dans le document US-A-4 597 875 (D2). Elle a notamment souligné que dans les procédés selon D1 et D2 la fraction de phase aqueuse purgée subissait une profonde altération au cours des traitements additionnels puisque les composés nitrophénoliques étaient soit oxydés (D1) soit transférés dans une phase organique après acidification (D2). Etant donné que le mot "destruction" signifiait d'après le dictionnaire "Micro Robert" (1974, page 298) l'action d'altérer profondément une substance, les traitements additionnels de la fraction aqueuse purgée dans D1 et D2 pouvaient être assimilés à une

destruction.

III. La requérante a formé un recours contre cette décision. Elle a déposé, avec son mémoire de recours, deux jeux de revendications modifiées en tant que requête principale et requête subsidiaire. Dans une notification la requérante a été informée de l'opinion provisoire de la chambre quant à la nouveauté des procédés selon ces revendications. L'attention de la requérante a notamment été attirée sur l'exemple 1 de D2 et sur la définition du terme "destruction" indiquée dans le "Dictionnaire de la chimie et de ses applications", Duval, 1978, page 335. En réponse à cette notification, de nouvelles revendications ont été déposées le 9 juin 2000. Une procédure orale a eu lieu le 12 juillet 2000. Pendant cette procédure orale, la requérante a soumis un jeu de revendications en remplacement de tous les jeux de revendications soumis antérieurement. La revendication 1 a le libellé suivant :

"1. Procédé d'élimination d'effluents aqueux contenant notamment des composés hydroxynitroaromatiques, dans lequel on met en contact un mélange de composés nitroaromatiques et notamment de composés hydroxynitroaromatiques avec un milieu lavant à base d'eau et d'un agent neutralisant, puis on sépare les phases organique et aqueuse résultantes, on met en oeuvre le procédé en continu avec un milieu lavant constitué par la phase aqueuse ainsi séparée, recyclée, et par un appoint en milieu lavant, on purge périodiquement une fraction du milieu lavant, correspondant à 3 à 10% en poids de la quantité totale du milieu lavant, la quantité d'appoint en milieu lavant correspondant à la fraction purgée, on incinère ladite fraction purgée."

IV. La requérante a fait valoir que le procédé revendiqué était nouveau vis-à-vis du procédé selon l'exemple 1 de D2. Il s'en distinguait notamment par l'étape d'incinération de la fraction aqueuse purgée, et par le fait qu'il était mis en oeuvre en continu. Le procédé selon l'exemple 1 de D2 n'était pas un procédé continu mais transitoire. De plus, même si dans l'exemple 1 de D2 des fractions de 10% du milieu lavant étaient écartées à chaque étape, le milieu lavant final était traité en totalité de manière à transformer, par acidification, les impuretés en composés insolubles dans la phase aqueuse pour pouvoir les isoler et les détruire. Au contraire, dans le procédé selon l'invention, le milieu aqueux était recyclé en continu sans nécessiter de traitement d'acidification. Un état stationnaire était atteint dans la boucle de recyclage et pouvait être conservé indéfiniment. L'exemple 1 ne précisait pas ce qu'il advenait des fractions écartées à chaque cycle. Considérer que ces fractions étaient incinérées semblait être contraire à l'enseignement de D2. Le simple rejet de ces fractions ne permettait pas de résoudre totalement le problème de pollution causé par la présence des impuretés organiques.

En ce qui concerne l'activité inventive, la requérante a fait valoir que l'exemple 2 de D2 représentait l'état de la technique le plus proche car il s'agissait d'un procédé continu et industrialisable. Le procédé selon cet exemple permettait, certes, de résoudre le problème de l'élimination des composés hydroxynitroaromatiques ; cependant, il ne résolvait pas le problème du rejet d'effluents aqueux contenant des acides organiques et des quantités importantes de sels minéraux. De plus, comme la phase aqueuse présentait un pH d'environ 1 après le traitement d'acidification, elle ne pouvait

être rejetée sans neutralisation préalable conduisant à la formation de sels minéraux supplémentaires. Dans le procédé de D1 la demande chimique en oxygène était plus favorable que dans celui de D2, cependant D1 ne résolvait pas non plus le problème du rejet d'effluents aqueux très acides et chargés en sels minéraux. Les procédés selon D1 et D2, contrairement au procédé revendiqué, rendaient obligatoire la mise en oeuvre d'étapes de transformation chimique supplémentaires et l'emploi de composés chimiques et d'un appareillage supplémentaires. Aucun des documents cités ne suggérait un procédé aussi simple et économique que le procédé revendiqué et permettant de détruire efficacement et totalement les effluents aqueux, sans avoir à utiliser d'étapes, de composés et d'appareillage supplémentaires. De plus, le procédé revendiqué permettait de rentabiliser au maximum l'agent neutralisant.

- V. La requérante a requis l'annulation de la décision de la Division d'examen et la délivrance d'un brevet sur la base des revendications 1 à 7 déposées lors de la procédure orale.

Motifs de la décision

1. Le recours est recevable.
2. D2 décrit un procédé de séparation de composés nitrophénoliques d'un mélange contenant des composés nitroaromatiques et nitrophénoliques et de destruction desdits composés nitrophénoliques. Ce procédé comprend (a) la mise en contact dudit mélange avec une solution aqueuse alcaline pour convertir les composés nitrophénoliques en sels hydrosolubles, (b) la

séparation des phases organique et aqueuse résultantes, (c) le recyclage d'une partie de la phase aqueuse séparée et sa mise en contact avec un nouveau mélange de composés nitrophénoliques et nitroaromatiques, augmentant ainsi la concentration en sels hydrosolubles de composés nitrophénoliques dans la phase aqueuse jusqu'à une valeur d'environ 0,7 à 1,4% en poids, (d) la mise en contact de la phase aqueuse résultante avec un acide, la quantité d'acide étant suffisante pour transformer les sels de composés nitrophénoliques hydrosolubles en composés nitrophénoliques insolubles dans l'eau, (e) la séparation des phases aqueuse et organique, et (f) l'incinération de la phase organique contenant les composés nitrophénoliques (voir revendication 1, col. 3, lignes 3-50).

Dans l'exemple 1 de D2 on met en contact une solution aqueuse diluée de carbonate de sodium avec un mélange contenant des dinitrotoluènes et notamment des trinitrocrésols, dans une ampoule à décanter, puis après décantation, on sépare les phases organique et aqueuse résultantes. Une partie de la phase aqueuse, à savoir 10% en volume, est prélevée et rejetée. Le reste de la phase aqueuse est recyclé dans l'ampoule à décanter et mis à nouveau en contact avec un deuxième mélange contenant des dinitrotoluènes et des trinitrocrésols. Une solution de carbonate de sodium est ajoutée à cette fraction aqueuse recyclée de façon à maintenir le pH du mélange après équilibre à une valeur comprise entre 7,4 et 7,7. Le procédé est répété neuf fois. La quantité de phase aqueuse prélevée et rejetée après chaque équilibre est suffisante pour compenser le volume de solution de carbonate de sodium frais ajouté dans l'étape d'équilibre suivante. Le milieu lavant final qui contient 1.13% en poids de trinitrocrésols, est acidifié

à un pH de 1 par addition d'acide sulfurique pour transformer les sels de composés nitrophénoliques solubles dans l'eau en une phase organique insoluble dans l'eau. La phase organique est séparée et incinérée.

Le procédé selon l'exemple 2 est une simulation en discontinu d'un procédé continu de lavage alcalin à contre-courant du dinitrotoluène. Dans cette simulation, le procédé à contre-courant est mis en oeuvre dans des ampoules d'extraction en cascade, le milieu lavant étant une solution aqueuse de carbonate de sodium. Le milieu aqueux chargé en sels solubles de trinitrocrésol est ensuite traité chimiquement par acidification suivie d'une séparation de phases pour concentrer le nitrocrésol qui est finalement incinéré.

Le procédé selon la revendication 1 diffère du procédé selon l'exemple 1 de D2 en ce que la fraction purgée est incinérée et le procédé est mis en oeuvre en continu. De plus, le procédé tel que défini dans la revendication 1 exclut implicitement les traitements supplémentaires d'acidification/séparation du milieu lavant recyclé, qui sont nécessaires dans le procédé de D2.

Le procédé de la revendication 1 diffère du procédé selon l'exemple 2 de D2 au moins par les caractéristiques suivantes : (i) on purge périodiquement 3 à 10% en poids de la quantité totale du milieu lavant, (ii) la fraction purgée est incinérée, (iii) le milieu lavant est constitué par la phase aqueuse séparée et recyclée et par un appoint en milieu lavant dont la quantité correspond à la fraction purgée, et (iv) le milieu lavant recyclé n'est pas soumis aux opérations d'acidification et séparation indispensables dans le procédé de D2.

3. D1 divulgue un procédé de séparation de trinitrocrésols d'un mélange contenant des composés nitroaromatiques et des trinitrocrésols et de destruction desdits trinitrocrésols. Ce procédé comprend la mise en contact dudit mélange avec une solution aqueuse alcaline pour convertir les trinitrocrésols en sels hydrosolubles, la séparation des phases organique et aqueuse résultantes, le recyclage de la phase aqueuse séparée et sa mise en contact avec un nouveau mélange de composés nitroaromatiques et de trinitrocrésols pour augmenter la concentration en sels hydrosolubles dans la phase aqueuse jusqu'à une valeur d'environ 0,5 à 1,5% en poids, la mise en contact de la phase aqueuse résultante avec une quantité d'acide suffisante pour diminuer le pH jusqu'à une valeur d'environ 2 à 4,5, la mise en contact de la phase aqueuse acidifiée avec de l'eau oxygénée et des ions ferreux pour oxyder les trinitrocrésols en gaz carbonique, acide nitrique et acides carboxyliques, et le rejet de la phase aqueuse résultante (voir revendication 1 et col. 3, lignes 8- 34).

Le procédé selon la revendication 1 est nouveau par rapport à ce procédé. En effet, il en diffère par (i) une mise en oeuvre en continu, (ii) la purge périodique d'une quantité de milieu lavant correspondant à 3 à 10% en poids de la quantité totale de milieu lavant, (iii) l'incinération de la fraction purgée, (iv) l'utilisation d'un milieu lavant constitué de la phase aqueuse recyclée et d'un appoint en milieu lavant dont la quantité correspond à la fraction purgée, et (v) l'absence de traitement d'acidification et d'oxydation du milieu lavant recyclé.

Il résulte des considérations précédentes que le procédé tel que défini dans la revendication 1 satisfait à la

condition de nouveauté par rapport aux procédés selon D1 et D2.

4. Selon la requérante, l'exemple 2 de D2 représente l'état de la technique le plus proche du procédé revendiqué. Cet exemple contient, certes, moins de caractéristiques en commun avec le procédé revendiqué que l'exemple 1 de D2 ; cependant, considérant que l'exemple 2 simule un procédé en continu et illustre, contrairement à l'exemple 1, un procédé en continu utilisable à l'échelle industrielle comme le procédé revendiqué, la chambre accepte qu'il constitue également un point de départ approprié pour la définition du problème technique.

- 4.1 Comme souligné par la requérante, le procédé selon l'exemple 2 de D2 (voir paragraphe 2 ci-dessus) permet d'éliminer les composés hydroxynitroaromatiques des effluents aqueux ; cependant, il est relativement compliqué du fait des étapes supplémentaires d'acidification et de séparation employées pour obtenir le nitrocrésol concentré. De plus, les effluents aqueux obtenus après lesdites étapes supplémentaires contiennent des acides organiques tels que les acides formique, acétique et oxalique ainsi que des sels minéraux en quantité importante, et ils présentent un pH très acide. Ces effluents aqueux ne peuvent donc être rejetés sans traitement additionnel.

En partant de cet état de la technique, le problème technique à la base du procédé revendiqué était donc de procurer un procédé qui, d'une part, permette d'éliminer des effluents aqueux comprenant notamment des composés hydroxynitroaromatiques, en particulier des effluents aqueux provenant d'un procédé de nitration de composés

aromatiques, et qui, d'autre part, associe simplicité, efficacité et possibilité d'utilisation à l'échelle industrielle.

Il est proposé de résoudre ce problème par le procédé tel que défini dans la revendication 1. Ce dernier diffère du procédé selon l'exemple 2 de D2 au moins par la purge périodique d'une quantité de milieu lavant correspondant à 3 à 10% en poids de la quantité totale de milieu lavant, l'incinération de la fraction aqueuse purgée, l'utilisation d'un milieu lavant constitué de la phase aqueuse recyclée et d'un appoint en milieu lavant dont la quantité correspond à la fraction purgée, et l'absence des étapes d'acidification et de séparation du milieu lavant recyclé. Il est manifeste que ce procédé est simple et efficace comparativement au procédé de l'exemple 2 de D2 qui nécessite la mise en oeuvre des étapes d'acidification et de séparation ainsi que l'emploi de composés chimiques et d'un appareillage supplémentaires pour leur accomplissement, et qui, néanmoins, conduit à des effluents aqueux ne pouvant être rejetés sans traitements additionnels. Il est crédible que le procédé revendiqué est applicable à l'échelle industrielle. La chambre considère donc que le problème indiqué ci-dessus a été effectivement résolu.

- 4.2 Dans l'exemple 2 de D2 qui simule un procédé de lavage-extraction en continu et à contre-courant dans des réacteurs/décanteurs disposés en cascade, la concentration en impuretés organiques du milieu lavant n'est pas constante mais augmente progressivement au cours du recyclage du milieu lavant, contrairement au procédé revendiqué. L'exemple 1 de D2 divulgue un procédé qui comprend le prélèvement d'une fraction de 10% en volume du milieu lavant et le recyclage d'un

milieu lavant constitué de la phase aqueuse recyclée et d'un appoint en milieu lavant dont la quantité correspond à la fraction purgée, ce procédé étant exemplifié à l'échelle laboratoire. Cependant, comme souligné par la requérante, le procédé selon l'exemple 1 **n'est pas un procédé en continu**, mais un procédé **transitoire et discontinu** qui est arrêté dès que le maximum souhaité en impuretés dans la phase aqueuse est atteint, c'est-à-dire dans le cas de l'exemple 1, après que le procédé ait été répété neuf fois. Au contraire, dans le procédé revendiqué la phase organique est mise en contact en continu avec un milieu lavant dont la concentration est sensiblement constante dans la boucle de recyclage (état stationnaire). Dans ces circonstances, ni le procédé discontinu de l'exemple 1, ni l'enseignement général de D2 n'auraient suggéré à l'homme du métier confronté au problème indiqué précédemment, d'une part, de remplacer le lavage en continu à contre-courant de l'exemple 2 par un lavage en continu à l'aide d'un milieu lavant constitué de la phase aqueuse recyclée et d'un appoint en milieu lavant, la quantité d'appoint correspondant à une fraction du milieu lavant (3-10% en poids) qui est purgée périodiquement et incinérée, et d'autre part, de supprimer les étapes d'acidification et de séparation considérées comme essentielles dans D2.

Dans le procédé selon D1, la phase aqueuse alcaline peut être recyclée jusqu'à ce que la concentration en sels hydrosolubles de composés nitrophénoliques dans la phase aqueuse atteigne 0,5 à 1.5% en poids. Au moins une partie de cette phase est alors soumise aux traitements d'acidification et d'oxydation considérés comme obligatoires dans le procédé de D1 (voir revendication 1 et col. 3, lignes 22-34). D1 ne contient aucune

information susceptible d'inciter l'homme du métier confronté au problème technique indiqué ci-dessus, à prélever périodiquement une fraction (3-10% en poids) du milieu lavant recyclé pour incinération, à utiliser dans un procédé en continu un milieu lavant constitué de la phase aqueuse recyclée et d'un appoint en milieu lavant en quantité correspondant la fraction prélevée, et à supprimer les étapes essentielles d'acidification et oxydation (D1) ou acidification et séparation (D2). Par conséquent, l'enseignement de D1, même en combinaison avec celui de D2, n'aurait pu mettre l'homme du métier sur la voie de la solution revendiquée.

- 4.3 Il résulte des considérations précédentes que le procédé selon la revendication 1 implique une activité inventive par rapport aux documents D1 et D2 cités dans le rapport de recherche et satisfait donc aux dispositions des articles 52(1) et 56 CBE.
5. Les revendications dépendantes 2 à 7, qui concernent des modes de réalisation particuliers du procédé selon la revendication 1 bénéficient de la brevetabilité de cette dernière et sont donc également acceptables.

Dispositif

Pour ces motifs, il est statué comme suit :

1. La décision de la Division d'examen est annulée.
2. L'affaire est renvoyée à la Division d'examen pour délivrance d'un brevet sur la base des revendications 1 à 7 déposées au cours de la procédure orale et d'une description à adapter.

Le Greffier :

Le Président :

S. Hue

R. Spangenberg