

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
9 août 2012 (09.08.2012)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2012/104501 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C05B 7/00 (2006.01) *C05B 11/08* (2006.01)
C05D 3/02 (2006.01) *C05F 17/00* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2012/000036

(22) Date de dépôt international :
30 janvier 2012 (30.01.2012)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
11/00280 31 janvier 2011 (31.01.2011) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **AKAE-NO SAS** [FR/FR]; 2 Place des Corporations, Zone d'activités commerciales - Le Triadou, 34590 Marsillargues (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **HALLARD, Emilie** [FR/FR]; 89 rue de Reuilly - Bâtiment 7, 75012 Paris (FR). **BERGANTON, Alain** [FR/FR]; La Maison Neuve, 49150 Fougère (FR). **de MONTLEBERT, Caroline** [FR/FR]; 6 rue Mandar, 75002 Paris (FR).

(74) Mandataires : **PLAÇAIS Jean-Yves**, et al.; Cabinet NET-TER, 36 avenue Hoche, 75008 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

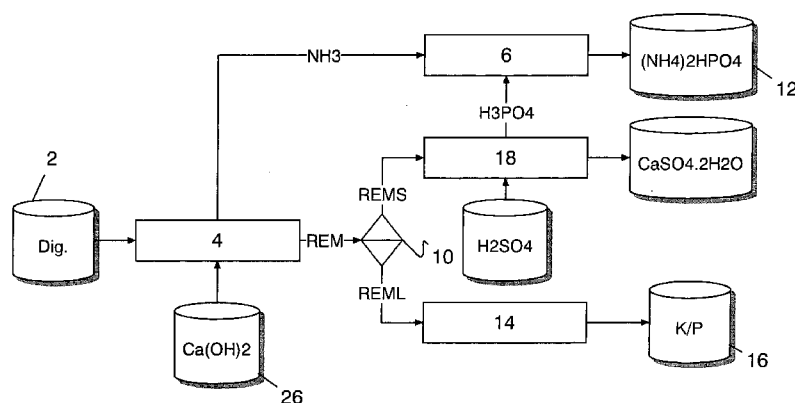
(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : IMPROVED PLANT FOR UPGRADING DIGESTATES

(54) Titre : INSTALLATION DE VALORISATION DE DIGESTATS AMÉLIORÉE



(57) Abstract : A plant for upgrading digestates comprises: an inlet for digestates (2), a separator (10), connected to the inlet for digestates, and arranged so as to separate the digestates at respectively an outlet for substantially liquid residues and an outlet for substantially solid residues, and an upgrading unit (18), comprising an inlet connected to the outlet for substantially solid residues of the separator (10), and arranged so as to produce phosphoric acid and gypsum at respective outlets.

(57) Abrégé : Une installation de valorisation de digestats comprend : une entrée pour des digestats (2), un séparateur (10), relié à l'entrée pour des digestats, et agencé pour séparer les digestats vers respectivement une sortie pour des restes sensiblement liquides et une sortie pour des restes sensiblement solides, et une unité de valorisation (18), comprenant une entrée reliée à la sortie pour des restes sensiblement solides du séparateur (10), et agencée pour produire de l'acide phosphorique et du gypse vers des sorties respectives.

WO 2012/104501 A1

Installation de valorisation de digestats améliorée

L'invention concerne la valorisation des digestats issus des procédés de méthanisation.

- 5 Le domaine de la méthanisation a connu des développements importants depuis quelques années, et de nombreux progrès ont été réalisés pour valoriser les digestats qui en sont issus.

Cependant, ces procédés et les installations qui leur sont associées nécessitent des quantités importantes de matières premières et sont peu modulables. Cela les rend peu efficaces et peu
10 utiles dans la pratique.

L'invention vient améliorer la situation.

À cet effet, la Demanderesse propose une installation de valorisation de digestats, qui
15 comprend :

- une entrée pour des digestats,
- un séparateur, relié à l'entrée pour des digestats, et agencé pour séparer les digestats vers respectivement une sortie pour des restes sensiblement liquides et une sortie pour des restes sensiblement solides, et
- 20 - une unité de valorisation, comprenant une entrée reliée à la sortie pour des restes sensiblement solides du séparateur, et agencée pour produire de l'acide phosphorique et du gypse vers des sorties respectives.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture de la
25 description qui suit, tirée d'exemples donnés à titre illustratif et non limitatif, tirés des dessins sur lesquels :

- la figure 1 représente un schéma générique d'une installation de valorisation de digestats selon l'invention,
- la figure 2 représente un mode de réalisation d'un élément de la figure 1,
- 30 - la figure 3 représente un mode de réalisation d'un deuxième élément de la figure 1,
- la figure 4 représente un mode de réalisation d'un troisième élément de la figure 1,
- la figure 5 représente un mode de réalisation d'un quatrième élément de la figure 1, et

- la figure 6 représente un schéma générique d'une autre installation de valorisation de digestats selon l'invention.

Les dessins et la description ci-après contiennent, pour l'essentiel, des éléments de caractère certain. Ils pourront donc non seulement servir à mieux faire comprendre la présente invention, mais aussi contribuer à sa définition, le cas échéant.

La figure 1 représente un schéma générique d'une installation de valorisation de digestats selon l'invention.

L'installation comprend une entrée 2 pour les digestats qui permet de stocker une quantité choisie de digestats et/ou d'alimenter en continu l'installation.

L'entrée 2 est reliée à une unité d'extraction 4 qui a pour fonction d'extraire l'azote des digestats.

L'unité d'extraction 4 opère selon un procédé appelé "stripping". Ce procédé repose sur une augmentation du pH des digestats reçus de l'entrée 2 afin de transformer les ions ammonium des digestats en ammoniac séparé.

Cette extraction de l'azote ammoniacal peut être réalisée selon deux technologies de mise en œuvre du procédé de "stripping".

La première technologie repose sur une extraction à l'air. Dans ce cas, de l'air est introduit en bas d'une colonne et propulsé vers le haut de cette colonne, tandis que les digestats sont introduits en haut de la colonne. L'air chargé en ammoniac (NH_3) gazeux est ensuite extrait en haut de la colonne.

La deuxième technologie repose sur un entraînement à la vapeur d'eau. La configuration est alors sensiblement la même que pour la première technologie, sauf que la vapeur extraite en haut de colonne contient des ions ammonium formant, après condensation, une solution d'ammoniaque (NH_4OH).

La figure 1 représente une installation dans laquelle l'unité d'extraction 4 met en œuvre la première technologie, c'est-à-dire l'extraction avec de l'air. Dans ce cas, l'installation comprend une première unité de valorisation 6 qui est reliée à la sortie de gaz NH_3 .

- 5 La première unité de valorisation 6 est utilisée pour produire un composant ammoniacal qui sera décrit plus bas.

Dans le cas où l'extraction est réalisée à la vapeur, l'installation comporte une première unité de valorisation 6 qui est reliée à la sortie de solution d'ammoniacale (NH_4OH) de l'unité d'extraction 4 et est utilisée pour produire un autre élément ammoniacal qui sera décrit plus bas. Une installation comprenant ce type d'unité d'extraction et cette première unité de valorisation 6 sera décrite plus en détail avec la figure 6.

15 L'unité d'extraction 4 présente également une sortie pour des restes de digestats dont l'azote ammoniacal vient d'être retiré. Cette sortie est reliée à l'entrée d'un séparateur 10. Le séparateur 10 vient séparer les restes de digestats vers deux sorties recevant respectivement une phase liquide et une phase solide pour valorisation supplémentaire.

20 La figure 2 représente un exemple de réalisation de l'unité d'extraction 4 de la figure 1. Dans ce mode de réalisation, l'unité d'extraction 4 comprend un corps 28 sensiblement cylindrique qui est utilisé pour le procédé de stripping.

Le corps 28 comprend trois entrées :

- une entrée pour les digestats de l'entrée 2 disposée dans la partie supérieure du corps 28,
- une entrée pour l'air disposée dans la partie inférieure du corps 28, et
- une entrée pour la chaux ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) également disposée dans la partie inférieure du corps 28.

30 La chaux fournit des ions OH^- qui servent à l'augmentation du pH des digestats reçus de l'entrée 2. Il faut donc comprendre que toute source d'ions OH^- , comme la potasse (KOH) ou la soude (NaOH), ou tout autre élément permettant d'augmenter le pH pourra être utilisée ici.

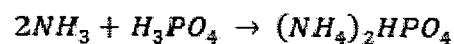
L'unité d'extraction 4 comprend également un moteur 30 pour entraîner l'air de la partie inférieure vers la partie supérieure du corps 28. Au contact de l'élément basique fourni par la chaux, les ions ammonium présents dans les digestats deviennent de l'ammoniac (NH_3) que l'air injecté extrait des digestats. Dans sa partie supérieure, le corps 28 comprend une sortie pour l'air qui a été au contact des digestats. Ainsi, à la sortie de l'unité d'extraction 4, l'air est chargé d'ammoniac.

La première unité de valorisation 6 a pour fonction la production du phosphate diammonique (DAP).

La figure 3 représente un exemple de réalisation de la première unité de valorisation 6. Comme on peut le voir sur cette figure, la première unité de valorisation 6 comprend un réacteur 32, un filtre 34, un cristalliseur 36, un centrifugeur 38, un sécheur 40, et un conditionneur 42.

Le réacteur 32 comprend deux entrées pour recevoir d'une part le gaz NH_3 issu de l'unité d'extraction 4, et d'autre part de l'acide phosphorique (H_3PO_4). Le gaz NH_3 et l'acide phosphorique sont mélangés dans le réacteur 32 dans les conditions stœchiométriques pendant 10 à 30 minutes, à une température de 85°C et sous un pH de 8. Pour cette réaction la concentration en P_2O_5 est de manière préférentielle comprise entre 30% et 54%.

Ce mélange produit la réaction chimique suivante :



Le mélange qui en résulte est une solution de DAP, qui est filtrée dans le filtre 34 pour retirer les impuretés. Cette solution est ensuite refroidie à 30°C dans le cristalliseur 36, ce qui produit des cristaux de DAP. Les cristaux de DAP sont alors centrifugés dans le centrifugeur 38, puis séchés dans le sécheur 40 afin de les déshydrater jusqu'à ce qu'ils présentent une teneur comprise entre 15% et 20%. Enfin, les cristaux de DAP sont transformés en granulés dans le conditionneur 42, et le DAP résultant est stocké en sortie dans un silo 12.

En variante, la première unité de valorisation 6 peut produire la solution de DAP différemment :

- une première étape durant laquelle l'acide phosphorique et l'ammoniac réagissent dans le réacteur 32 à une température comprise entre 80°C et 95°C pendant une durée comprise entre 10 et 30 minutes sous un pH compris entre 4 et 4,5,

- une deuxième étape de filtration dans le filtre 34,

- 5 - une troisième étape durant laquelle l'acide phosphorique et l'ammoniac réagissent à nouveau dans le réacteur 32 à une température comprise entre 80°C et 95°C pendant une durée comprise entre 10 et 30 minutes sous un pH compris entre 7,5 et 8.

10 La sortie pour les restes des digestats en phase liquide des restes de digestats du séparateur 10 est reliée à une deuxième unité de valorisation 14 qui sera décrite plus avant avec la figure 4. La deuxième unité de valorisation 14 produit en sortie des engrais à base de potassium et de phosphore conditionnés en granulés et stockés dans un silo 16.

15 Comme on peut le voir sur la figure 4, la deuxième unité de valorisation 14 comprend un sécheur 44, une chambre de combustion 46, et un conditionneur 48.

20 Dans le sécheur 44, la phase liquide des restes de digestats REML est mélangée avec des copeaux de bois, et ce mélange est déshydraté. Ensuite, le produit résultant est introduit dans la chambre de combustion 46 afin de brûler la matière organique contenue dans la phase liquide des restes de digestats REML, les copeaux de bois du mélange servant en partie de combustible, jusqu'à les réduire en cendres. Enfin, les cendres sont conditionnées en granulés dans le conditionneur 48.

25 En variante, il est possible d'utiliser d'autres éléments que des copeaux de bois, comme des matières grasses, des déchets verts, des palettes broyées, ou tout autre élément augmentant le pouvoir calorifique inférieur (PCI).

30 À la fin de ces traitements, les granulés obtenus forment un engrais riche en phosphore et en potassium.

La sortie pour les restes des digestats en phase solide REMS du séparateur 10 est reliée à une troisième unité de valorisation 18. D'une manière générique, la troisième unité de valorisation 18 reçoit les restes de digestats en phase solide REMS et de l'acide

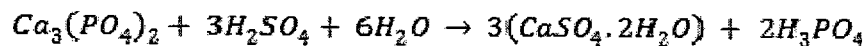
sulfurique (H_2SO_4), et produit en sortie de l'acide phosphorique (H_3PO_4) qui est utilisé par la première unité de valorisation 6, et du gypse ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) qui est stocké dans un silo.

La figure 5 représente un exemple de réalisation de la troisième unité de valorisation 18. La troisième unité de valorisation 18 comprend un sécheur 50, une chambre de combustion 52 et un réacteur 54 muni d'un moteur 56.

Le sécheur 50 reçoit les restes des digestats en phase solide REMS, et les déshydrate en vue de leur utilisation comme combustible dans la chambre de combustion 52. Les restes des digestats en phase solide REMS déshydratés sont riches en matière organique non dégradée et/ou non biodégradable, ainsi qu'en phosphore. La chambre de combustion 52 les réduit en cendres hautement chargées en sels de phosphate.

Si cela est nécessaire, la chambre de combustion 52 peut également être alimentée pour la chauffe par des copeaux de bois, des matières grasses, des déchets verts, des palettes broyées, ou tout autre élément augmentant le pouvoir calorifique inférieur (PCI).

Le réacteur 54 comprend une entrée pour de l'acide sulfurique (H_2SO_4) et une entrée pour les cendres chargées en phosphate de calcium ($Ca_3(PO_4)_2$). Le moteur 56 mélange l'acide sulfurique et le phosphate de calcium pour produire de l'acide phosphorique selon la réaction chimique suivante :



Le réacteur 54 est également muni d'un système de refroidissement non représenté qui permet de maintenir une température de réaction inférieure à $80^\circ C$. L'acide sulfurique est reçu d'une cuve de stockage 58, et entraîné dans le réacteur 54 par un moteur 60.

En sortie du réacteur 54, un moteur 62 entraîne le mélange d'acide phosphorique et de gypse dans un filtre 64 qui sépare au fur et à mesure d'une boucle d'extraction l'acide phosphorique liquide (H_3PO_4) d'une part et le gypse ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) d'autre part.

Afin de donner un ordre d'idée des avantages quantitatifs liés à cette installation, la Demanderesse fournit ci-après les quantités annuelles traitées, utilisées ou produites pour chaque élément. Ainsi, l'installation permet de traiter chaque année 22658 t de digestat, en

utilisant 961 t de chaux, 1034 t d'acide sulfurique, et produisant 987 t de solution ammoniacuée, 1091 t de DAP, environ 1000 t d'un engrais binaire PK et 1435 t de gypse ; et ce, grâce à la production de produits intermédiaires comme l'acide phosphorique (688 t) et d'ammoniac (238 t).

5

Cette installation est avantageuse, car elle permet de traiter intégralement les digestats, d'abord en récupérant son contenu azoté, puis en valorisant sa fraction solide et sa fraction liquide.

10 La deuxième unité de valorisation 14 est avantageuse car elle permet de valoriser les digestats sous forme d'engrais minéraux normés, particulièrement sous forme de granulés riches en phosphore et en potassium qui ne nécessitent pas de qualification particulière pour leur mise en vente.

15 La troisième unité de valorisation 18 est avantageuse, car elle permet de produire de l'acide phosphorique, qui est un élément onéreux, et qui peut être utilisé dans la première unité de valorisation pour produire le DAP.

20 La figure 6 représente un deuxième mode de réalisation de l'invention, dans lequel l'unité d'extraction 4 extrait les ions ammonium des digestats en utilisant de la vapeur au lieu d'utiliser de l'air. Cette installation repose sur un principe assez proche de celle de la figure 1, et les éléments de même fonction sont repris avec des numéros de référence identiques.

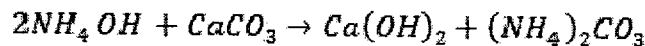
25 Elle présente néanmoins certaines différences, comme l'unité d'extraction 4 et la première unité de valorisation 6, ainsi qu'une branche supplémentaire de valorisation.

30 L'unité d'extraction 4 change relativement peu en elle-même, mais les produits ammoniacués produits en aval dans la première unité de valorisation 6 sont différents. En effet, si les restes de digestats sont sensiblement inchangés, la sortie dans la partie supérieure du corps 28 reçoit une solution ammoniacuée (NH_4OH) à 30 % et non plus du gaz ammoniac (NH_3).

Ce changement de produit en sortie permet d'utiliser la première unité de valorisation 6 pour produire du carbonate d'ammonium. Dans ce cas, l'acide phosphorique issu de la troisième

unité de valorisation 18 n'est plus utilisé pour produire le DAP, et est stocké à la place dans un réservoir 64.

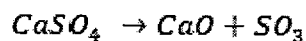
5 Pour produire le carbonate d'ammonium, la première unité de valorisation 6 utilise du carbonate de calcium (CaCO_3) qu'elle reçoit d'une entrée reliée à un silo 66. La première unité de valorisation 6 fait réagir le carbonate de calcium et la solution ammoniacquée qu'elle reçoit selon la réaction chimique suivante :



10 Le carbonate de calcium pourra être obtenu à partir de déchets divers. L'excès de solution ammoniacquée qui n'est pas utilisé pour la réaction est stocké dans un réservoir 68 et le carbonate d'ammonium est stocké dans un silo 70.

15 Dans ce deuxième mode de réalisation, le gypse produit en sortie de la troisième unité de valorisation 18 est introduit en entrée d'une quatrième unité de valorisation 20 qui représente la première partie de la branche supplémentaire de valorisation.

La quatrième unité de valorisation 20 est dans l'exemple décrit ici un four qui brûle le gypse issu de la troisième unité de valorisation 18 à une température d'environ 1400 °C. Cette
20 réaction de calcination permet de transformer le gypse en chaux selon la réaction chimique suivante :



25 Le trioxyde de soufre (SO_3) issu de cette réaction de calcination est dirigé en sortie de la quatrième unité de valorisation 20 vers une cinquième unité de valorisation 22.

La cinquième unité de valorisation 22 transforme le trioxyde de soufre en acide sulfurique par hydratation. De manière avantageuse, cet acide sulfurique est stocké dans la cuve 58 pour ensuite être utilisé par la troisième unité de valorisation 18 pour produire l'acide
30 phosphorique.

La réaction de calcination produit également de la chaux vive (CaO) qui est envoyée en sortie de la quatrième unité de valorisation 20 dans une sixième unité de valorisation 24 qui produit

de la chaux éteinte ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). En sortie, cette chaux est envoyée dans l'unité d'extraction 4 pour augmenter le pH des digestats, et l'excès est stocké dans un réservoir 26.

Comme cela ressort de ce qui précède, en dehors des quantités nécessaires au lancement de la production, l'installation est presque autosuffisante. En effet, chaque étage de valorisation produit la majorité des éléments nécessaires aux autres étages. De plus, ces étages fournissent une partie de l'énergie nécessaire à l'obtention des réactions et à l'alimentation des divers moteurs et autres éléments, et le reste pourra être fourni par brûlage de déchets.

L'installation de l'invention est donc particulièrement avantageuse car elle permet une valorisation des digestats qui fonctionne selon une boucle qui est presque autonome. En plus de rentabiliser les digestats à un niveau encore inconnu à ce jour, l'installation présente donc l'avantage supplémentaire d'être extrêmement économique. D'autre part, les eaux en sortie de ces installations sont propres et aptes à être évacuées sans traitement préalable.

La description qui précède a décrit deux modes de réalisation distincts d'une installation de valorisation de digestats. Cependant il doit être compris que chacune de ces installations peut comprendre des caractéristiques décrites en rapport à l'autre installation, et l'homme du métier saura combiner les caractéristiques distinctes de ces installations lorsque cela est utile.

Par exemple, il est possible de combiner les premières unités de valorisation de ces deux installations, pour produire de manière sélective tous les produits ammoniacués. De même, la branche de valorisation supplémentaire du deuxième mode de réalisation pourrait être adaptée dans la première installation.

De plus, les unités de valorisation sont indépendantes de l'unité d'extraction. Ainsi, il serait possible d'introduire les digestats directement dans le séparateur, puis dans les deuxième et troisième unités de valorisation. De plus, les unités de valorisation sont indépendantes entre elles et pourraient être mises en œuvre séparément, en particulier pour les deuxième et troisième unités de valorisation.

Revendications

1. Installation de valorisation de digestats, caractérisée en ce qu'elle comprend :
 - une entrée pour des digestats (2),
- 5 - un séparateur (10), relié à l'entrée pour des digestats, et agencé pour séparer les digestats vers respectivement une sortie pour des restes sensiblement liquides et une sortie pour des restes sensiblement solides, et
 - une unité de valorisation (18), comprenant une entrée reliée à la sortie pour des restes sensiblement solides du séparateur (10), et agencée pour produire de l'acide phosphorique et
- 10 du gypse vers des sorties respectives.

2. Installation selon la revendication 1, comprenant en outre une unité de valorisation (14) comprenant une entrée reliée à la sortie pour des restes sensiblement liquides du séparateur (10), et agencée pour produire des engrais comprenant du potassium et/ou du
- 15 phosphore.

3. Installation selon la revendication 1 ou 2, comprenant une unité d'extraction (4) disposée entre l'entrée pour les digestats (2) et le séparateur (10), et agencée pour extraire un produit ammoniacé des digestats vers une sortie pour un produit ammoniacé, et
- 20 comprenant en outre une unité de valorisation (6) reliée à la sortie de produit ammoniacé de l'unité d'extraction (4) et agencée pour produire un produit compris dans le groupe comprenant le carbonate d'ammonium et le phosphate diammonique.

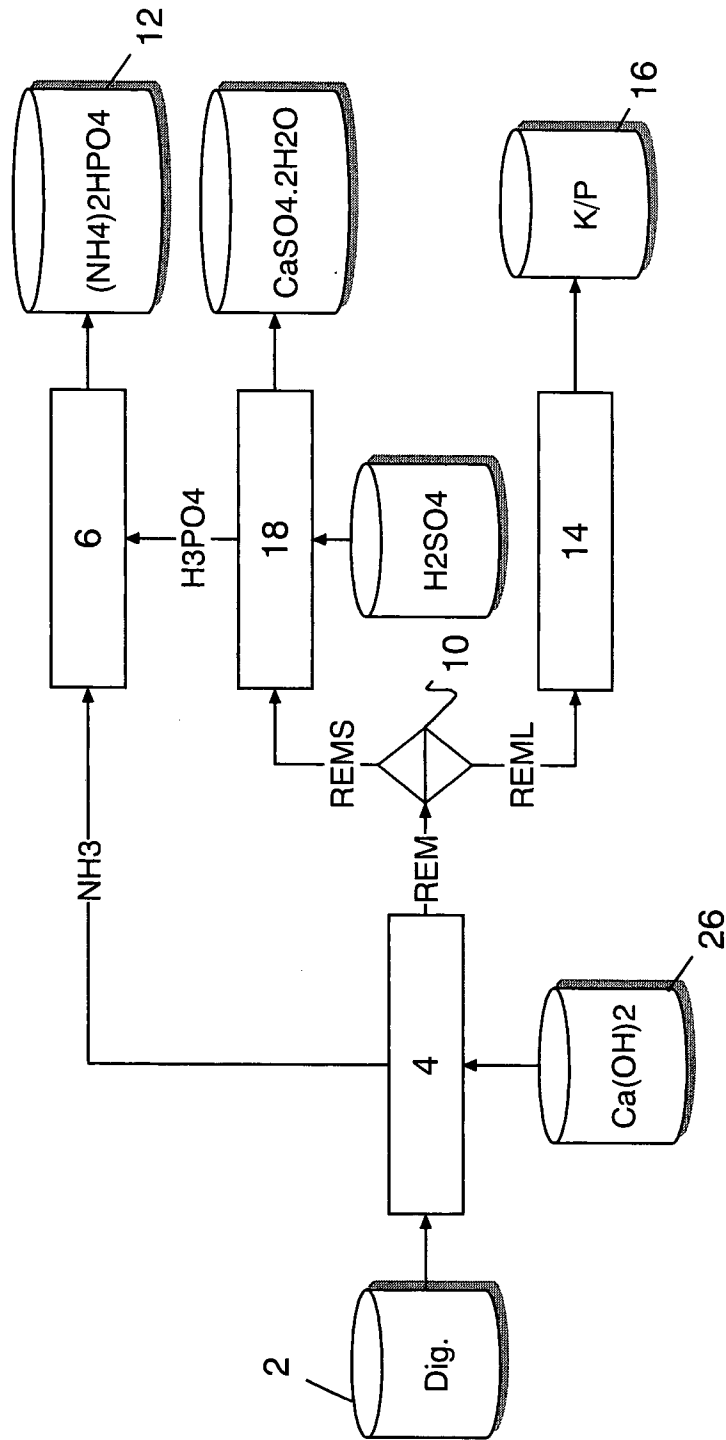
4. Installation selon la revendication 3, dans laquelle l'unité d'extraction (4) est agencée
- 25 pour extraire le produit ammoniacé des digestats par un procédé de stripping à l'air, et dans laquelle le produit ammoniacé est de l'ammoniac.

5. Installation selon la revendication 4, dans laquelle l'unité de valorisation (6) produisant un produit ammoniacé comprend en outre une entrée pour de l'acide phosphorique, et est
- 30 agencée pour produire du phosphate diammonique.

6. Installation selon la revendication 5, dans laquelle la sortie d'acide phosphorique est reliée à l'entrée pour de l'acide phosphorique.

7. Installation selon la revendication 3, dans laquelle l'unité d'extraction (4) est agencée pour extraire le produit ammoniacé des digestats par un procédé de stripping à la vapeur, et dans laquelle le produit ammoniacé est une solution ammoniacée.
- 5 8. Installation selon la revendication 7, dans laquelle l'unité de valorisation (6) produisant un produit ammoniacé comprend une entrée pour du carbonate de calcium, et est agencée pour produire du carbonate d'ammonium.
9. Installation selon l'une des revendications précédentes, comprenant en outre :
- 10 - une unité de valorisation (20) comprenant une entrée reliée à la sortie de gypse, et agencée pour produire de l'oxyde de calcium et du trioxyde de soufre vers des sorties respectives,
- une unité de valorisation (22) comprenant une entrée reliée à la sortie de trioxyde de soufre, et agencée pour produire de l'acide sulfurique vers une sortie reliée à une entrée pour
- 15 de l'acide sulfurique,
- une unité de valorisation (24), comprenant une entrée reliée à la sortie d'oxyde de calcium, et agencée pour produire de la chaux vers une sortie reliée à une unité d'extraction (4).
- 20 10. Installation selon la revendication 9, dans laquelle la sortie de chaux est également reliée à un stockage de chaux (26).

Fig.1



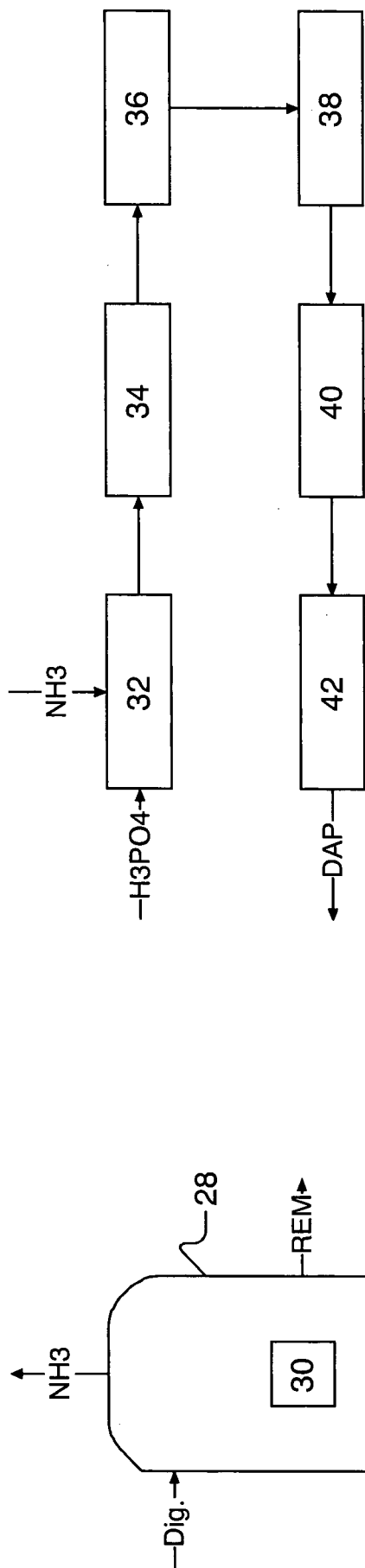


Fig.3

Fig.2

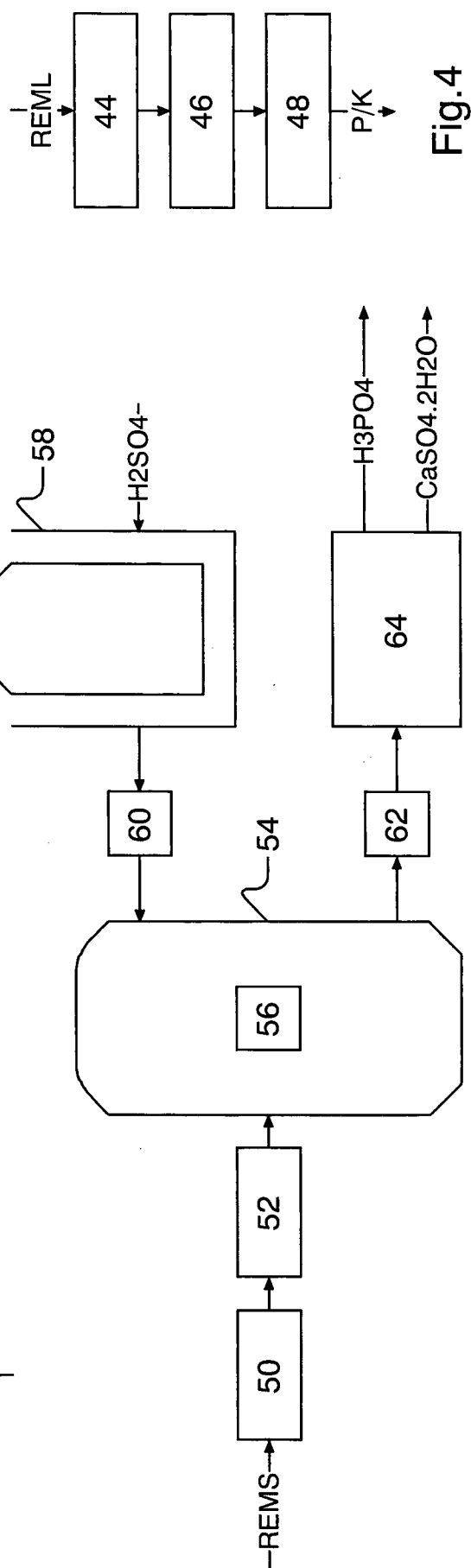


Fig.4

Fig.5

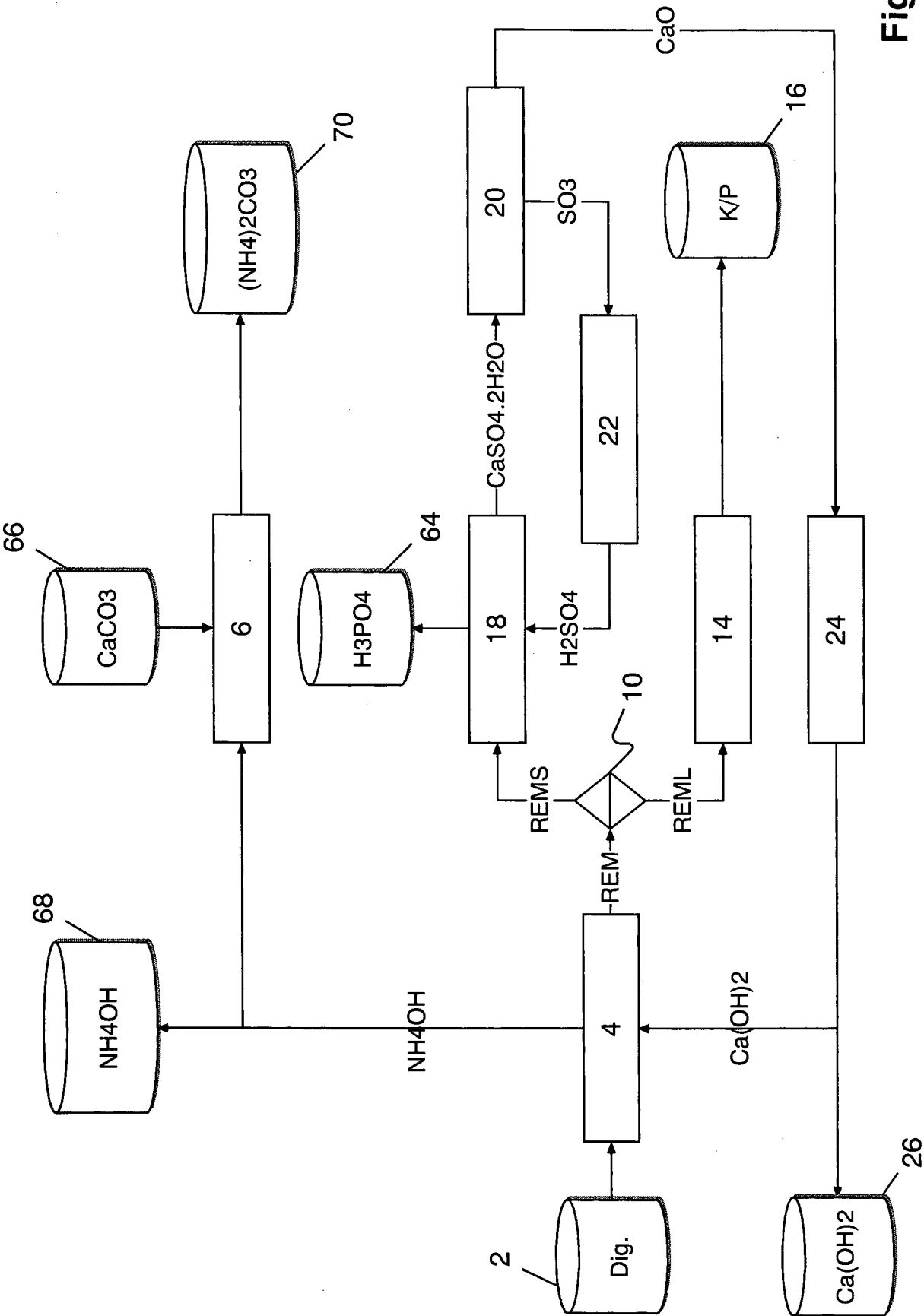


Fig.6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2012/000036

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C05B7/00 C05D3/02 C05B11/08 C05F17/00
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)

C05B C05D C05F

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 02/15945 A1 (GREEN FARM ENERGY AS [DK]; BONDE TORBEN A [DK]; PEDERSEN LARS JOERGEN) 28 February 2002 (2002-02-28) page 28, line 25 - page 29, line 3; figure 1 page 30, line 20 - line 27; figure 2 page 31, line 25 - page 32, line 15 page 40, line 10 - page 46, line 32 claims	1-10
Y	GB 2 066 231 A (CESKOSLOVENSKA AKADEMIE VED) 8 July 1981 (1981-07-08) page 2, line 16 - line 59; figure 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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 May 2012

Date of mailing of the international search report

16/05/2012

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

Cardin, Aurélie

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2012/000036

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1 258 467 A2 (SARIA BIO IND GMBH & CO VERWAL [DE]) 20 November 2002 (2002-11-20) paragraph [0018] - paragraph [0024] paragraph [0016] paragraph [0013] claims -----	1-10
Y	GB 1 187 952 A (POWER GAS LTD) 15 April 1970 (1970-04-15) claim 1 -----	1-10
A	US 2003/038078 A1 (STAMPER KEN [US] ET AL) 27 February 2003 (2003-02-27) paragraph [0022] - paragraph [0027] claims -----	1-10
A	US 2005/123644 A1 (REIF DIRK [US] ET AL) 9 June 2005 (2005-06-09) paragraph [0023] - paragraph [0026]; figure 1 -----	1-10
A	US 5 158 594 A (OXFORD RONALD E [US]) 27 October 1992 (1992-10-27) column 2, line 55 - column 3, line 330 claims -----	1-10
A	GB 2 052 467 A (POLITECHNIKA WROCLAWSKA) 28 January 1981 (1981-01-28) claims -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2012/000036

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0215945	A1	28-02-2002	AT 309001 T 15-11-2005
		AT 448801 T 15-12-2009	
		AU 8175401 A 04-03-2002	
		AU 2001281754 B2 30-11-2006	
		BG 107663 A 30-01-2004	
		CA 2420064 A1 28-02-2002	
		CN 1471409 A 28-01-2004	
		CN 101913926 A 15-12-2010	
		CZ 20030829 A3 12-11-2003	
		DE 60114863 D1 15-12-2005	
		DE 60114863 T2 14-09-2006	
		DK 1320388 T3 27-03-2006	
		DK 200300205 U1 06-08-2003	
		EE 200300076 A 15-12-2004	
		EP 1320388 A1 25-06-2003	
		EP 1595551 A1 16-11-2005	
		ES 2256280 T3 16-07-2006	
		HU 0303562 A2 29-03-2004	
		JP 2004506487 A 04-03-2004	
		MX PA03001611 A 01-11-2004	
		NO 20030833 A 22-04-2003	
		NZ 524883 A 25-06-2004	
		PL 361391 A1 04-10-2004	
		SI 1320388 T1 30-04-2006	
		SK 3702003 A3 03-02-2004	
		US 2004025715 A1 12-02-2004	
		WO 0215945 A1 28-02-2002	
GB 2066231	A	08-07-1981	AT 382358 B 25-02-1987
		CA 1134965 A1 02-11-1982	
		CS 201654 B1 28-11-1980	
		DE 2952794 A1 30-07-1981	
		FR 2474901 A1 07-08-1981	
		GB 2066231 A 08-07-1981	
		JP 1300688 C 31-01-1986	
		JP 56091896 A 25-07-1981	
		JP 60021799 B 29-05-1985	
		NL 7909266 A 16-07-1981	
		US 4710300 A 01-12-1987	
EP 1258467	A2	20-11-2002	DE 10124073 A1 28-11-2002
		EP 1258467 A2 20-11-2002	
GB 1187952	A	15-04-1970	NONE
US 2003038078	A1	27-02-2003	AU 2002331650 A1 10-03-2003
		EP 1478600 A2 24-11-2004	
		US 2003038078 A1 27-02-2003	
		WO 03018199 A2 06-03-2003	
US 2005123644	A1	09-06-2005	CA 2586639 A1 18-05-2006
		EP 1828078 A1 05-09-2007	
		US 2005123644 A1 09-06-2005	
		WO 2006052270 A1 18-05-2006	
US 5158594	A	27-10-1992	NONE
GB 2052467	A	28-01-1981	BE 883996 A1 16-10-1980

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2012/000036

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		DE 3004547 A1	15-01-1981
		FR 2459789 A1	16-01-1981
		GB 2052467 A	28-01-1981
		JP 56005392 A	20-01-1981
		PL 216704 A1	13-02-1981
		US 4321077 A	23-03-1982

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2012/000036

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. C05B7/00 C05D3/02 C05B11/08 C05F17/00
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)

C05B C05D C05F

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

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 02/15945 A1 (GREEN FARM ENERGY AS [DK]; BONDE TORBEN A [DK]; PEDERSEN LARS JOERGEN) 28 février 2002 (2002-02-28) page 28, ligne 25 - page 29, ligne 3; figure 1 page 30, ligne 20 - ligne 27; figure 2 page 31, ligne 25 - page 32, ligne 15 page 40, ligne 10 - page 46, ligne 32 revendications	1-10
Y	GB 2 066 231 A (CESKOSLOVENSKA AKADEMIE VED) 8 juillet 1981 (1981-07-08) page 2, ligne 16 - ligne 59; figure 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

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

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

8 mai 2012

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

16/05/2012

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

Cardin, Aurélie

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2012/000036

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 1 258 467 A2 (SARIA BIO IND GMBH & CO VERWAL [DE]) 20 novembre 2002 (2002-11-20) alinéa [0018] - alinéa [0024] alinéa [0016] alinéa [0013] revendications -----	1-10
Y	GB 1 187 952 A (POWER GAS LTD) 15 avril 1970 (1970-04-15) revendication 1 -----	1-10
A	US 2003/038078 A1 (STAMPER KEN [US] ET AL) 27 février 2003 (2003-02-27) alinéa [0022] - alinéa [0027] revendications -----	1-10
A	US 2005/123644 A1 (REIF DIRK [US] ET AL) 9 juin 2005 (2005-06-09) alinéa [0023] - alinéa [0026]; figure 1 -----	1-10
A	US 5 158 594 A (OXFORD RONALD E [US]) 27 octobre 1992 (1992-10-27) colonne 2, ligne 55 - colonne 3, ligne 330 revendications -----	1-10
A	GB 2 052 467 A (POLITECHNIKA WROCLAWSKA) 28 janvier 1981 (1981-01-28) revendications -----	1-10

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2012/000036

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0215945	A1	28-02-2002	AT 309001 T	15-11-2005
			AT 448801 T	15-12-2009
			AU 8175401 A	04-03-2002
			AU 2001281754 B2	30-11-2006
			BG 107663 A	30-01-2004
			CA 2420064 A1	28-02-2002
			CN 1471409 A	28-01-2004
			CN 101913926 A	15-12-2010
			CZ 20030829 A3	12-11-2003
			DE 60114863 D1	15-12-2005
			DE 60114863 T2	14-09-2006
			DK 1320388 T3	27-03-2006
			DK 200300205 U1	06-08-2003
			EE 200300076 A	15-12-2004
			EP 1320388 A1	25-06-2003
			EP 1595551 A1	16-11-2005
			ES 2256280 T3	16-07-2006
			HU 0303562 A2	29-03-2004
			JP 2004506487 A	04-03-2004
			MX PA03001611 A	01-11-2004
			NO 20030833 A	22-04-2003
			NZ 524883 A	25-06-2004
			PL 361391 A1	04-10-2004
			SI 1320388 T1	30-04-2006
			SK 3702003 A3	03-02-2004
			US 2004025715 A1	12-02-2004
			WO 0215945 A1	28-02-2002

GB 2066231	A	08-07-1981	AT 382358 B	25-02-1987
			CA 1134965 A1	02-11-1982
			CS 201654 B1	28-11-1980
			DE 2952794 A1	30-07-1981
			FR 2474901 A1	07-08-1981
			GB 2066231 A	08-07-1981
			JP 1300688 C	31-01-1986
			JP 56091896 A	25-07-1981
			JP 60021799 B	29-05-1985
			NL 7909266 A	16-07-1981
			US 4710300 A	01-12-1987

EP 1258467	A2	20-11-2002	DE 10124073 A1	28-11-2002
			EP 1258467 A2	20-11-2002

GB 1187952	A	15-04-1970	AUCUN	

US 2003038078	A1	27-02-2003	AU 2002331650 A1	10-03-2003
			EP 1478600 A2	24-11-2004
			US 2003038078 A1	27-02-2003
			WO 03018199 A2	06-03-2003

US 2005123644	A1	09-06-2005	CA 2586639 A1	18-05-2006
			EP 1828078 A1	05-09-2007
			US 2005123644 A1	09-06-2005
			WO 2006052270 A1	18-05-2006

US 5158594	A	27-10-1992	AUCUN	

GB 2052467	A	28-01-1981	BE 883996 A1	16-10-1980

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2012/000036

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
		DE 3004547 A1	15-01-1981
		FR 2459789 A1	16-01-1981
		GB 2052467 A	28-01-1981
		JP 56005392 A	20-01-1981
		PL 216704 A1	13-02-1981
		US 4321077 A	23-03-1982
