



SPF Economie, PME, Classes
Moyennes & Energie
Office de la Propriété intellectuelle

1023752 B1

Date de délivrance : 11/07/2017

BREVET D'INVENTION

Date de priorité : 20/05/2015

Classification internationale : B01J 20/04, B01J 20/32, B01J 20/02, B01J 20/28

Numéro de dépôt : BE2016/5369

Date de dépôt : 20/05/2016

Titulaire :

S.A. LHOIST RECHERCHE ET DEVELOPPEMENT
1342, OTTIGNIES-LOUVAIN-LA-NEUVE
Belgique

Inventeur :

HEISZWOLF Johan
3040 HULDENBERG
Belgique

NYSSSEN Olivier
7011 GHLIN
Belgique

CLERC Vincent
1400 NIVELLES
Belgique

EMMERICH Jens
1420 BRAINE-L'ALLEUD
Belgique

**COMPOSITION DE SORBANT À BASE DE CHAUX POUR L'ÉLIMINATION DE MERCURE ET SON
PROCÉDÉ DE FABRICATION**

La présente invention concerne une composition de sorbant contenant des particules de type noyau-enveloppe pour éliminer les métaux lourds, en particulier le mercure, de gaz, ledit noyau comprenant un composé calco-magnésien répondant à la formule $aCaCO_3.bMgCO_3.xCaO.yMgO.zCa(OH)_2.tMg(OH)_2.uI$, où I représente les impuretés, a, b, x, y, z et t sont chacune des fractions massiques > 0 et $\leq 100\%$, u est une fraction massique ≥ 0 et $\leq 20\%$ en poids, et étant revêtu d'une enveloppe présentant une épaisseur comprise dans la plage allant de 50 nm à 20 μm , et comprenant au moins un sel métallique et un composé à base de soufre et son procédé de préparation.

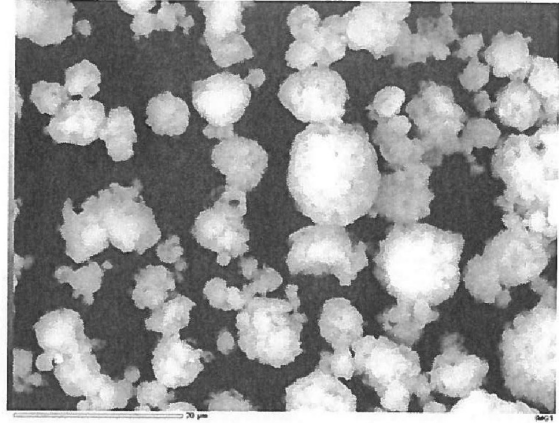


Fig. 1

« COMPOSITION DE SORBANT À BASE DE CHAUX POUR L'ÉLIMINATION DE MERCURE ET SON PROCÉDÉ DE FABRICATION »

La présente invention concerne une composition de sorbant contenant des particules pour éliminer les métaux lourds, en particulier le mercure, des gaz de fumées.

Les compositions de sorbant contenant des particules solides
5 sont bien connues dans le métier.

Le document US7923397B2 décrit un sorbant à base de charbon actif modifié (avec une poudre de soufre élémentaire) pour éliminer les métaux lourds des gaz de fumées. Bien que le charbon actif soit la meilleure technique de sorbant disponible jusqu'à présent en ce qui concerne
10 l'absorption de mercure (quantité de mercure absorbé par gramme de sorbant), le charbon est sensible à la combustion à l'intérieur du courant de gaz de fumées, ce qui est l'un des principaux inconvénients de ce sorbant (voir également le brevet US 2002/0035925).

En outre, l'utilisation de sorbant à base de charbon actif
15 augmente la teneur totale en carbone organique dans les poussières présentes lors de l'évacuation de ces gaz de fumées, laquelle teneur en carbone étant de nos jours extrêmement réglementée.

En outre, le charbon colore en noir le gypse produit à partir d'un procédé de désulfuration par voie humide alors que la blancheur de ce
20 matériau détermine sa valeur de valorisation lors de la vente à un fabricant de gypse.

En outre, le charbon actif est naturellement retenu dans le flux de déchets de cendres volantes. Cependant, le charbon actif peut interagir de manière indésirable avec les additifs utilisés dans les formulations de ciment
25 et de béton, excluant par conséquent l'utilisation desdites cendres volantes contenant du charbon actif en tant qu'additif dans l'industrie du ciment qui doivent donc plutôt être éliminées, à un coût relativement élevé.

Pour ces raisons, il est nécessaire de fournir des alternatives à l'utilisation du charbon actif, plus compétitives en termes de coûts, pour leur acquisition, mais aussi pour le traitement des sous-produits et la valorisation de la matière résiduelle issue du traitement des gaz de fumées.

5 Le document US2014/0050641A1 concerne une composition aqueuse de sorbant pour mercure. Une telle composition est produite en mélangeant

(a) une solution aqueuse d'un précurseur contenant de la silice (tel que l'acide silicique, la silice colloïdale) ;

10 (b) une solution aqueuse d'une espèce métallique (telle que des sels de cuivre) ; et

(c) une solution d'une espèce à base de soufre (telle que des sels de (poly)sulfure ou des dithiocarbamates) avec

(d) l'eau du procédé.

15 Malheureusement, une telle silice imprégnée implique un procédé de fabrication assez complexe et est vendue sur le marché comme étant un produit de spécialité assez coûteux, en particulier, lorsque la silice doit être très poreuse pour de bonnes propriétés d'absorption, alors que d'un autre côté, elle est destinée à traiter les déchets. Par conséquent, même si
20 cette solution est assez bien acceptée sur le marché, notamment parce que, jusqu'à présent, aucune autre composition de sorbant minéral suffisamment efficace a été proposée, il subsiste un problème pour les acteurs industriels quant à l'utilisation d'une silice coûteuse pour traiter des gaz de fumées qui sont des déchets.

25 En outre, selon ce document, la composition de sorbant est destinée à être utilisée en suspension aqueuse dans deux applications différentes. Dans la première application, la suspension aqueuse est conçue pour être utilisée dans des unités de désulfuration humide de gaz de combustion, où elle est suffisamment stable. Dans la seconde application, la
30 suspension aqueuse est injectée dans le gaz de fumée sec et chaud. Toutefois, dans ce dernier cas, la suspension aqueuse est séchée dans le gaz de fumée chaud, provoquant probablement dans un tel cas, une perte d'efficacité due à

une sensibilité à la décomposition thermique et un manque de reproductibilité étant donné que le procédé de séchage du sorbant est seulement subi et non contrôlé. En effet, des essais effectués dans notre étude ont démontré que les particules de silice colloïdale séchées par atomisation ont tendance à piéger les composés chimiques actifs dans le noyau des particules pendant l'étape de séchage par atomisation, réduisant ainsi l'efficacité globale.

En outre, le manque de reproductibilité d'une installation à une autre, ainsi que les difficultés liées à la manipulation et à l'injection d'un additif liquide dans un procédé traitant un gaz chaud, sont d'autres problèmes rencontrés avec ce type de produit.

Le document WO2014/164975A1 décrit également un sorbant permettant d'éliminer le mercure ou le soufre d'un courant gazeux. Une telle composition est décrite comme étant une composition à l'état solide de

(a) une base inorganique (telle que l'hydroxyde de calcium, le sesquicarbonate de sodium, le (bi)carbonate de sodium, le carbonate de potassium et/ou le carbonate de calcium) ; et

(b) un sulfure (tel que le sulfure d'ammonium, le sulfure de métal alcalin, le sulfure de métal alcalino-terreux et/ou le sulfure de métal de transition) ; et

(c) facultativement un support (tel que le silicate, l'aluminate, l'aluminosilicate, et/ou le charbon) portant le mélange. D'autres mélanges sont également décrits dans le brevet WO2014/164980 contenant des sorbants de silicate.

Les brevets US2013/089479, US2011/012422, WO2015/057420, US6719828 ou US 7288499 décrivent également des compositions de sorbant à base d'argiles ou d'autres sorbants de silicate connues.

Malheureusement, toutes les compositions de sorbant pour l'élimination de mercure disponibles sur le marché présentent des inconvénients car soit elles sont constituées d'un matériau sorbant organique et présentent donc une grande efficacité en termes d'élimination de mercure,

mais présentent des risques d'inflammation, soit elles sont globalement minérales, mais ont une faible efficacité en termes d'élimination de mercure et/ou typiquement coûtent chères.

Il subsiste donc un besoin de fournir une composition de sorbant minérale, efficace pour l'élimination du mercure de gaz de fumée, chimiquement stable, abordable d'un point de vue du coût et compatible avec la valorisation des cendres volantes.

La présente invention concerne plus précisément une composition de sorbant contenant des particules pour éliminer les métaux lourds, en particulier le mercure, des gaz de fumées, dans laquelle lesdites particules sont des particules de type noyau-enveloppe dans le but de résoudre au moins une partie des inconvénients mentionnés ci-dessus en fournissant une composition pour matériau sorbant oxydant utilisée dans l'absorption des métaux lourds, et plus particulièrement du mercure ionique et métallique, et son procédé de fabrication. Les métaux lourds peuvent être éliminés d'un fluide, de préférence d'un fluide gazeux, notamment de gaz de fumées, où les métaux lourds sont généralement gazeux, dans des centrales au charbon, des incinérateurs municipaux de déchets solides, et/ou des fours à ciment et/ou d'autres gaz d'échappement industriels.

Pour résoudre ce problème, la présente invention concerne une composition de sorbant à base de chaux, dans laquelle le noyau comprend un composé calco-magnésien répondant à la formule $a\text{CaCO}_3.b\text{MgCO}_3.x\text{CaO}.y\text{MgO}.z\text{Ca}(\text{OH})_2.t\text{Mg}(\text{OH})_2.u\text{l}$, où l représente les impuretés, a, b, z et t sont chacune des fractions massiques > 0 et $\leq 100 \%$, x et y sont chacune des fractions massiques ≥ 0 et $\leq 50 \%$, u est une fraction massique ≥ 0 et $\leq 20 \%$, le total a, b, x, y, z, t et u est égal à 100 % en poids, par rapport au poids total dudit au moins un composé calco-magnésien, caractérisé en ce que ledit noyau est recouvert d'une enveloppe comprenant un sel métallique et un composé à base de soufre, ledit composé à base de soufre étant présent en une quantité suffisante pour permettre un effet protecteur de la composition, de préférence du noyau et présentant une épaisseur inférieure à 20 μm et supérieure à 50 nm.

Selon la présente invention, les teneurs en CaCO_3 , MgCO_3 , CaO , MgO , Ca(OH)_2 et Mg(OH)_2 dans les composés calco-magnésiens peuvent être aisément déterminées par des méthodes classiques. Par exemple, elles peuvent être déterminées par une analyse de fluorescence aux rayons X, dont
5 la procédure est décrite dans la norme EN 15309, couplée à une mesure de perte au feu et une mesure du volume de CO_2 selon la norme EN 459-2: 2010 EN.

Les impuretés I comprennent notamment celles que l'on rencontre dans les calcaires et les dolomies naturels, tels que les argiles du
10 type silico-aluminate, la silice, les impuretés à base de fer ou de manganèse,... ou celles provenant du procédé de fabrication du composé calco-magnésien.

Des essais effectués dans notre étude ont démontré, lors de l'expérimentation d'un mélange de chaux hydratée avec un composé à base de soufre, que la chaux, présente soit à la surface, soit dans le mélange avec le
15 composé à base de soufre, lorsqu'elle est en contact avec des gaz de combustion, a une forte tendance à réduire le mercure ionique en mercure élémentaire, donnant ainsi une perte d'efficacité en termes d'élimination du mercure car le mercure doit être sous forme ionique pour réagir avec le composé à base de soufre. Dans le présent document, la chaux hydratée
20 signifie un composé calco-magnésien industriel se composant essentiellement de dihydroxyde de calcium Ca(OH)_2 avec des impuretés.

De façon surprenante, selon la présente invention, en raison de la structure de type noyau-enveloppe des particules de calco-magnésien revêtues d'une enveloppe présentant une épaisseur supérieure à 50 nm et
25 inférieure à 20 μm , l'effet négatif de la chaux est réduit, ce qui augmente considérablement la capacité d'élimination du mercure de la composition selon la présente invention.

En effet, dans le produit de la présente invention, le noyau des particules de calco-magnésien est protégé des composés de mercure par la
30 couche d'enveloppe du composé à base de soufre.

Le noyau des particules de calco-magnésien est revêtu d'une enveloppe comprenant un composé à base de soufre en une quantité

suffisante pour permettre un effet protecteur de la composition, de préférence du noyau. Le terme « effet protecteur de la composition » ne signifie pas nécessairement que 100 % des particules composant la composition sont entièrement recouvertes par la couche d'enveloppe du composé à base de soufre. La quantité de particules qui sont recouvertes par la couche d'enveloppe du composé à base de soufre peut être de 30 % en poids, de manière avantageuse de 35 % en poids, de préférence de 40 % en poids, plus préférablement de 45 % en poids, en particulier de 50 % en poids, de manière avantageuse de 55 % en poids, de préférence de 60 % en poids, plus préférablement de 65 % en poids, en particulier de 70 % en poids, encore plus préférablement de 75 % en poids, de manière particulièrement avantageuse de 80 % en poids, de préférence de 85 % en poids, plus préférablement de 90 % en poids, de manière avantageuse de 95 % en poids, en particulier de 100 % en poids, par rapport à la composition à base de chaux.

Le revêtement des particules par la couche d'enveloppe du composé à base de soufre peut être total ou partiel, à condition qu'un effet protecteur de la composition, notamment du noyau, soit obtenu. Cela signifie que certaines particules enrobées de la composition peuvent présenter certaines parties de leur surface qui sont revêtues tandis que d'autres parties de leur surface ne présentent pas de revêtement, tout en permettant d'éviter une réduction du mercure ionique en mercure élémentaire et en fournissant ainsi l'effet protecteur de la composition selon l'invention.

Par conséquent, la composition de sorbant à base de chaux peut contenir des particules qui sont efficacement et totalement revêtues par la couche d'enveloppe du composé à base de soufre, des particules qui sont partiellement revêtues par la couche d'enveloppe du composé à base de soufre, des particules qui ne sont pas revêtues par la couche d'enveloppe du composé à base de soufre et qui sont donc uniquement constituées du composé calco-magnésien et des particules qui sont totalement constituées du composé à base de soufre. Les particules qui sont totalement constituées

du composé à base de soufre sont le résultat de la précipitation et de l'agglomération du composé à base de soufre.

En outre, la présence d'un noyau de chaux alcaline (composé calco-magnésien) contribue à améliorer la stabilité du composé à base de soufre dans la couche d'enveloppe sous sa forme la plus réactive qui est S^{2-} tout en empêchant en même temps les émissions d' H_2S dues aux conditions acides.

Par conséquent, le composé à base de soufre du noyau peut réagir avec le mercure ionique présent dans les gaz de fumées et former HgS .

Dans un mode de réalisation préféré, dans la composition de sorbant à base de chaux selon la présente invention, ledit composé à base de soufre répond à la formule $A_\alpha S_\beta O_\gamma$ où α , β et γ sont chacun une fraction massique avec $\beta \neq 0$ et où A est choisi dans le groupe constitué par le calcium, le magnésium, le potassium, le sodium et leur mélange. En particulier, ledit composé à base de soufre est choisi dans le groupe constitué par les sels de sulfure, tels que le sulfure de calcium, les dithiocarbamates, les sels de sulfate, tels que le sulfate de calcium, les polymères à base de dithiocarbamates, les sels de polysulfure, tels que le polysulfure de calcium, et leur mélange.

Par conséquent, la composition à base de chaux selon la présente invention est principalement de nature inorganique, contribuant ainsi à réduire la teneur globale en carbone dans les cendres volantes.

Dans un mode de réalisation particulier de la présente invention, dans la composition de sorbant à base de chaux selon l'invention, ledit sel métallique est choisi dans le groupe constitué par les sels de titane, vanadium, manganèse, fer, nickel, cuivre, zinc et leur mélange, de préférence de cuivre.

Dans un mode de réalisation préféré, ledit sel métallique est un sulfure de cuivre ou un polysulfure de cuivre.

Dans un autre mode de réalisation selon la présente invention, la composition de sorbant à base de chaux selon l'invention comprend en outre un agent dopant choisi dans le groupe constitué par les halogénures de métaux alcalins tels que les halogénures de sodium ou de potassium, les

halogénures de métaux alcalino-terreux tels que les halogénures de calcium ou de magnésium, les halogénures d'ammonium et leurs mélanges.

En outre, dans un autre mode de réalisation préféré selon la présente invention, la composition de sorbant à base de chaux selon
5 l'invention comprend en outre un agent dispersant choisi dans le groupe constitué par les (poly)sulfates, tels que le dodécylsulfate de sodium (SDS), les (poly)sulfonates, les (poly)phosphates, les (poly)phosphonates, tels que le diéthylènetriamine-penta(acide méthylène phosphonique) (DTPMP), les polyols et leurs mélanges.

10 Dans une composition de sorbant à base de chaux avantageuse selon l'invention, dans le composé calco-magnésien répondant à la formule $a\text{CaCO}_3 \cdot b\text{MgCO}_3 \cdot x\text{CaO} \cdot y\text{MgO} \cdot z\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot t\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot u\text{l}$, $z + t \geq 60\%$, préférentiellement $\geq 70\%$, de préférence $\geq 80\%$, plus préférablement $\geq 90\%$, en particulier $\geq 93\%$ en poids, par rapport au poids total dudit au moins un
15 composé de calcium-magnésium.

Dans une autre composition de sorbant à base de chaux avantageuse selon l'invention, dans le composé calco-magnésien répondant à la formule $a\text{CaCO}_3 \cdot b\text{MgCO}_3 \cdot x\text{CaO} \cdot y\text{MgO} \cdot z\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot t\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot u\text{l}$, $z \geq 60\%$, préférentiellement $\geq 70\%$, de préférence $\geq 80\%$, plus préférablement $\geq 90\%$,
20 en particulier $\geq 93\%$ en poids, par rapport au poids total dudit au moins un composé de calcium-magnésium.

Par conséquent, la plupart des particules de noyau dans la composition de sorbant à base de chaux sont constituées de chaux hydratée, également appelée chaux éteinte, ce qui signifie que certaines particules
25 peuvent avoir un noyau qui se compose totalement de particules de chaux éteinte ou d'un mélange de chaux éteinte et de chaux vive dans le même noyau ou même de particules de chaux partiellement éteinte ; à un taux tel que la quantité de chaux éteinte par rapport aux particules de calco-magnésien est supérieure à 60 % en poids.

30 Ledit au moins un composé calco-magnésien selon la présente invention est donc au moins formé de chaux éteinte, de chaux dolomitique

éteinte, de chaux magnésienne éteinte ou de chaux vive provenant de la calcination de calcaires naturels ou dolomites naturelles.

La composition selon l'invention peut donc comprendre également des carbonates de calcium ou de magnésium, tels que des matières non brûlées provenant de la calcination de calcaires naturels ou dolomites naturelles ou encore d'autres produits provenant de la recarbonatation de composés calco-magnésiens. Enfin, elle peut également comprendre des oxydes de calcium ou de magnésium qui sont dus à l'hydratation (extinction) partielle de composés calco-magnésiens.

Selon une autre variante selon la présente invention, le composé calco-magnésien de la composition de sorbant à base de chaux présente une distribution granulométrique dans laquelle d_{10} est compris dans la plage allant de 0,5 à 2 μm ; d_{90} est compris dans la plage allant de 2 à 50 μm , de préférence de 5 à 40 μm , d_{50} est compris dans la plage allant de 0,5 à 50 μm , de préférence de 1 à 30 μm .

La notation d_x représente un diamètre exprimé en μm , par rapport auquel X% en masse des particules mesurées sont plus petites ou identiques.

Dans encore un autre mode de réalisation avantageux de la composition de sorbant à base de chaux selon la présente invention, ladite enveloppe présente une épaisseur inférieure à 10 μm , de préférence inférieure à 5 μm , en particulier inférieure à 2 μm , de manière avantageuse inférieure à 1 μm , plus préférablement inférieure à 700 nm, et supérieure à 75 nm, de préférence supérieure à 100 nm, en particulier supérieure à 150 nm.

Il est bien entendu que plus la particule de noyau est petite, plus sa surface externe est grande, permettant donc d'avoir à disposition une plus grande quantité d'additif de soufre dans la couche externe, pour un rapport soufre/composé calco-magnésien (noyau) donné. Cela devrait améliorer l'absorption globale du mercure.

Dans un mode de réalisation particulièrement avantageux selon la présente invention, le rapport entre le composé calco-magnésien (noyau) et

le soufre sous la forme de sulfure est compris dans la plage allant de 15:1 m/m à 1:1 m/m, de préférence de 10:1 à 2:1 et de préférence est de 5:1, de manière avantageuse est de 4:1, plus préférablement est de 3:1, préférentiellement est de 2,5:1 m/m, par rapport à la composition de sorbant à base de chaux, dans la composition de sorbant à base de chaux.

La quantité du composé à base de soufre par rapport à la composition selon la présente invention doit être suffisante pour permettre un effet protecteur de la composition, de préférence du noyau des particules.

Dans un autre mode de réalisation avantageux, le rapport entre le composé calco-magnésien (noyau) et ledit sel métallique est compris dans la plage allant de 15:1 m/m à 1:1 m/m, de préférence de 10:1 à 2:1, de manière avantageuse de 8:1 à 3:1, préférentiellement de 7:1 à 4:1 et de préférence est de 5:1 m/m par rapport à la composition de sorbant à base de chaux, dans la composition de sorbant à base de chaux selon l'invention.

D'autres modes de réalisation de la composition de sorbant à base de chaux selon la présente invention sont mentionnés dans les revendications jointes.

La présente invention concerne également un procédé pour produire une composition de sorbant à base de chaux, comprenant les étapes consistant à :

i) alimenter une suspension aqueuse de composé calco-magnésien répondant à la formule $a\text{CaCO}_3 \cdot b\text{MgCO}_3 \cdot x\text{CaO} \cdot y\text{MgO} \cdot z\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot t\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot u\text{I}$, où I représente les impuretés, a, b, z et t sont chacune des fractions massiques > 0 et ≤ 100 %, x et y sont chacune des fractions massiques ≥ 0 et ≤ 50 %, u est une fraction massique ≥ 0 et ≤ 20 %, le total a, b, x, y, z, t et u est de 100 % en poids, sur la base du poids total dudit au moins un composé calco-magnésien dans un sécheur atomiseur

ii) alimenter une solution de polysulfure de calcium-magnésium dans ledit sécheur atomiseur,

ladite alimentation de ladite suspension aqueuse du composé calco-magnésien et l'alimentation de la solution de polysulfure de calcium-

magnésium étant réalisées séparément ou ensemble, éventuellement sous la forme d'un pré-mélange de ladite solution de polysulfure de calcium-magnésium et de ladite suspension aqueuse du composé calco-magnésien

iii) former une composition à base de chaux séchée par atomisation présentant des particules qui sont des particules de type noyau-enveloppe, dans lesquelles le noyau comprend ledit composé calco-magnésien, ledit noyau étant revêtu d'une enveloppe présentant une épaisseur supérieure à 50 nm et inférieure à 20 μm , ce qui permet de fournir un effet protecteur au noyau vis-à-vis du milieu des gaz de fumées et comprenant au moins un composé à base de soufre, ledit procédé comprend en outre l'étape consistant à amener un complexe d'ammoniaque-métal sous la forme d'une solution

- (1) à ladite solution de polysulfure de calcium-magnésium ou à ladite suspension aqueuse du composé calco-magnésien ou au pré-mélange de ladite solution de polysulfure de calcium-magnésium et de ladite suspension aqueuse du composé calco-magnésien, ladite composition à base de chaux séchée par atomisation formée présentant des particules qui sont des particules de type noyau-enveloppe comprenant en outre au moins un sel métallique dans l'enveloppe ou,
- (2) audit sécheur atomiseur séparément ou ensemble avec ladite solution de polysulfure de calcium-magnésium ou avec ladite suspension aqueuse du composé calco-magnésien ou avec le pré-mélange de ladite solution de polysulfure de calcium-magnésium et de ladite suspension aqueuse du composé calco-magnésien, ladite composition à base de chaux séchée par atomisation formée présentant des particules qui sont des particules de type noyau-enveloppe comprenant en outre au moins un sel métallique dans l'enveloppe ou,
- (3) à la composition à base de chaux séchée par atomisation présentant des particules qui sont des particules de type noyau-enveloppe, ladite enveloppe se composant d'une première couche comprenant ledit composé à base de soufre et d'une seconde couche comprenant au moins un sel métallique.

Le sécheur atomiseur utilisé dans le procédé selon l'invention présente l'avantage de permettre la formation d'une composition sèche récupérant la majorité des composants introduits au cours du procédé. Par conséquent, la quantité des différents composants par rapport à la composition sèche peut être approximativement déterminée par la quantité

5 de ces composants initialement introduits au cours du procédé.

Comme dit précédemment, l'effet protecteur de la composition à base de chaux séchée par atomisation ne signifie pas nécessairement que 100 % des particules composant la composition sont entièrement revêtues

10 par la couche d'enveloppe du composé à base de soufre. La quantité de particules qui sont revêtues par la couche d'enveloppe du composé à base de soufre peut être de 30 % en poids, de manière avantageuse de 35 % en poids, de préférence de 40 % en poids, plus préférablement de 45 % en poids, en particulier de 50 % en poids, de manière avantageuse de 55 % en poids, de

15 préférence de 60 % en poids, plus préférablement de 65 % en poids, en particulier de 70 % en poids, encore plus préférablement de 75 % en poids, de manière particulièrement avantageuse de 80 % en poids, de préférence de 85 % en poids, plus préférablement de 90 % en poids, de manière avantageuse de 95 % en poids, en particulier de 100 % en poids par rapport à

20 la composition à base de chaux séchée par atomisation.

Le revêtement des particules par la couche d'enveloppe du composé à base de soufre peut également être total ou partiel. Ce qui signifie que certaines particules revêtues de la composition peuvent avoir certaines parties de leur surface qui sont revêtues tandis que d'autres parties de leur

25 surface ne présentent pas de revêtement.

Par conséquent, la composition à base de chaux séchée par atomisation peut contenir des particules qui sont efficacement et totalement revêtues par la couche d'enveloppe du composé à base de soufre, des particules qui sont partiellement revêtues par la couche d'enveloppe du

30 composé à base de soufre, des particules qui ne sont pas revêtues par la couche d'enveloppe du composé à base de soufre et qui sont donc uniquement constituée de chaux et des particules qui sont totalement

constituées du composé à base de soufre. Les particules qui sont totalement constituées du composé à base de soufre sont le résultat de la précipitation et de l'agglomération du composé à base de soufre.

De préférence, ledit complexe d'ammoniaque-métal est obtenu par mélange d'un sel métallique avec une solution d'ammoniaque, dans lequel le rapport entre ledit sel métallique et ladite solution d'ammoniaque est compris dans la plage allant de 1:2 m/m à 1:10 m/m et de préférence de 1:4 m/m, de manière avantageuse est de 1:5 m/m, préférentiellement est de 1:5,5 m/m, plus préférablement est de 1:6.

De manière avantageuse, ladite solution de polysulfure de calcium-magnésium est obtenue par mélange d'un composé à base de soufre avec un composé calco-magnésien répondant à la formule $p\text{CaO}\cdot q\text{MgO}\cdot r\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot s\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot u\text{l}$, où l représente des impuretés, u est une fraction massique ≥ 0 et $\leq 20\%$, p, q, r et s sont des fractions massiques ≥ 0 et $\leq 100\%$, avec $p+q+r+s \geq 60\%$ en poids, par rapport au poids total dudit au moins un composé calco-magnésien pour former ladite solution de polysulfure de calcium-magnésium.

En particulier, dans le procédé selon la présente invention, ladite suspension aqueuse du composé calco-magnésien, également appelée lait du composé calco-magnésien, présente une teneur en matière solide comprise entre 30 et 45 % en poids par rapport au poids total de la suspension du composé calco-magnésien.

De manière avantageuse, dans le procédé selon la présente invention, la suspension aqueuse du composé calco-magnésien comprend des particules ayant une distribution granulométrique dans laquelle d_{50} est compris dans la plage allant de 0,5 à 20 μm , de préférence de 0,5 à 10 μm et plus préférablement de 1 à 5 μm .

Dans un mode de réalisation particulier selon la présente invention, ledit composé à base de soufre répond à la formule $A_\alpha S_\beta O_\gamma$ où α , β et γ sont chacun une fraction massique avec $\beta \neq 0$ et où A est choisi dans le groupe constitué par le calcium, le magnésium, le potassium, le sodium et leur mélange. En particulier, ledit composé à base de soufre est choisi dans le

groupe constitué par les sels de sulfure, tels que le sulfure de calcium, les dithiocarbamates, les sels de sulfate, tels que le sulfate de calcium, les polymères à base de dithiocarbamates, les sels de polysulfure, tels que le polysulfure de calcium, et leurs mélanges.

5 De manière avantageuse, ledit sel métallique est choisi dans le groupe constitué par les sels de titane, vanadium, manganèse, fer, nickel, cuivre, zinc et leur mélange, de préférence de cuivre.

Dans un mode de réalisation préféré, ledit sel métallique est un sulfure de cuivre ou un polysulfure de cuivre.

10 De préférence, ledit complexe d'ammoniaque-métal est un complexe d'ammoniaque-halogénure de cuivre, de préférence un complexe d'ammoniaque-chlorure de cuivre.

Dans une variante du procédé selon la présente invention, le procédé comprend en outre une étape consistant à ajouter un agent dopant
15 choisi dans le groupe constitué par les halogénures de métaux alcalins tels que les halogénures de sodium ou de potassium, les halogénures de métaux alcalino-terreux tels que les halogénures de calcium ou de magnésium, les halogénures d'ammonium et leurs mélanges.

Un tel agent dopant peut être ajouté à la composition à base de
20 chaux séchée par atomisation, ce qui signifie après le séchage par atomisation, ou à la solution de polysulfure de calcium-magnésium, de préférence à la solution de polysulfure de calcium-magnésium.

Dans une autre variante du procédé selon la présente invention, le procédé comprend en outre une étape consistant à ajouter un
25 agent dispersant choisi dans le groupe constitué par les (poly)sulfates, tels que le dodécylsulfate de sodium (SDS), les (poly)sulfonates, les (poly)phosphates, les (poly)phosphonates, tels que le diéthylènetriamine-penta(acide méthylène phosphonique) (DTPMP), les polyols et leurs mélanges.

Cet agent dispersant est de préférence ajouté à la suspension
30 aqueuse du composé calco-magnésien, avant, après ou simultanément avec le complexe d'ammoniaque-métal.

De préférence, dans le composé calco-magnésien répondant à la formule $a\text{CaCO}_3 \cdot b\text{MgCO}_3 \cdot x\text{CaO} \cdot y\text{MgO} \cdot z\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot t\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot u\text{l}$, $z + t \geq 60 \%$, préférentiellement $\geq 70 \%$, de préférence $\geq 80 \%$, plus préférablement $\geq 90 \%$, en particulier $\geq 93 \%$ en poids, par rapport au poids total dudit au moins un composé calco-magnésien.

Dans un autre mode de réalisation avantageux de l'invention, dans le composé calco-magnésien répondant à la formule $a\text{CaCO}_3 \cdot b\text{MgCO}_3 \cdot x\text{CaO} \cdot y\text{MgO} \cdot z\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot t\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot u\text{l}$, $z \geq 60 \%$, préférentiellement $\geq 70 \%$, de préférence $\geq 80 \%$, plus préférablement $\geq 90 \%$, en particulier $\geq 93 \%$ en poids, par rapport au poids total dudit au moins un composé calco-magnésien.

Plus particulièrement, dans le procédé selon la présente invention, ladite enveloppe présente une épaisseur inférieure à $10 \mu\text{m}$, de préférence inférieure à $5 \mu\text{m}$, en particulier inférieure à $2 \mu\text{m}$, de manière avantageuse inférieure à $1 \mu\text{m}$, préférentiellement inférieure à 700 nm , et supérieure à 75 nm , de préférence supérieure à 100 nm , en particulier supérieure à 150 nm .

Dans un mode de réalisation préféré du procédé selon la présente invention, le rapport entre le composé calco-magnésien et le soufre sous forme de sulfure est compris dans la plage allant de $15:1 \text{ m/m}$ à $1:1 \text{ m/m}$, de préférence de $10:1$ à $2:1$ et de préférence est de $5:1$, de manière avantageuse est de $4:1$, plus préférablement est de $3:1$, préférentiellement est de $2,5:1 \text{ m/m}$, dans la solution de polysulfure de calcium-magnésium.

Dans un autre mode de réalisation préféré de la présente invention, le rapport entre ledit composé calco-magnésien et ledit sel métallique est compris dans la plage allant de $15:1 \text{ m/m}$ à $1:1 \text{ m/m}$, de préférence de $10:1$ à $2:1$, de manière avantageuse de $8:1$ à $3:1$, préférentiellement de $7:1$ à $4:1$ et de préférence est de $5:1 \text{ m/m}$ par rapport à la teneur en matière solide dans la suspension de particules de calcium-magnésium sur lesquelles le métal est dispersé.

De préférence, le composé calco-magnésien présente une surface spécifique mesurée par manométrie avec adsorption d'azote après

dégazage sous vide à 190 °C pendant au moins 2 heures et calculée selon la méthode multipoint BET telle que décrite dans la norme ISO 9277:2010^E, comprise entre 5 m²/g et 50 m²/g.

5 D'autres modes de réalisation du procédé selon la présente invention sont mentionnés dans les revendications jointes.

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention vont être tirés de la description non limitative qui suit et en se référant aux exemples et aux dessins.

10 La figure 1 représente une image MEB des particules de l'échantillon « produit 1 » (obtenu à partir de l'exemple 1). Les particules présentent un diamètre moyen d'environ 5 µm, la granulométrie étant typiquement comprise entre 1 et 10 µm.

15 La figure 2 est une présentation schématique du dispositif utilisé pour mesurer l'absorption de mercure avec les différents échantillons selon l'invention et les échantillons des exemples comparatifs.

La figure 3 représente les résultats de l'exemple 1.

La figure 4 représente les résultats de l'exemple 2.

La figure 5 représente les résultats de l'exemple comparatif 1.

Figure 6 représente les résultats de l'exemple comparatif 2.

20 Figure 7 représente les résultats de l'exemple comparatif 3.

Figure 8 représente les résultats de l'exemple 3.

Sur les dessins, les mêmes numéros de référence ont été attribués aux mêmes éléments ou à des éléments analogues.

25 L'invention concerne un sorbant sous la forme d'une composition à base de chaux pour le nettoyage de gaz de fumées chargés de métaux lourds gazeux, en particulier de mercure, comprenant :

30 a) un composé calco-magnésien qui est un support (par exemple un composé calco-magnésien au moins formé avec de la chaux éteinte, de la chaux dolomitique éteinte, de la chaux magnésienne éteinte, mais qui peut également comprendre des carbonates ou des oxydes de calcium ou de magnésium),

b) un sel métallique (tel que les sels de titane, vanadium, manganèse, fer, nickel, cuivre, zinc et leur mélange, et de préférence le sulfure de cuivre ou le polysulfure de cuivre), et

c) un composé contenant du soufre (tel que les sels de sulfure, les dithiocarbamates, les sels de sulfate, un polymère à base de dithiocarbamate, les sels de polysulfure et leur mélange ; de préférence le sulfure de calcium, le polysulfure de calcium, le sulfate de calcium et leur mélange et plus préférablement le polysulfure de calcium).

De manière avantageuse, un agent dopant (tel que des halogénures de métaux alcalins, des halogénures de métaux alcalino-terreux, des halogénures d'ammonium et leurs mélanges, de préférence des halogénures de sodium, potassium, calcium ou magnésium) peut être ajouté à la composition à base de chaux séchée par atomisation ou à la solution de polysulfure de calcium-magnésium, de préférence à la solution de polysulfure de calcium-magnésium.

Facultativement, un agent de dispersion peut être mélangé avec la suspension de composé calco-magnésien répondant à la formule $a\text{CaCO}_3.b\text{MgCO}_3.x\text{CaO}.y\text{MgO}.z\text{Ca}(\text{OH})_2.t\text{Mg}(\text{OH})_2.u\text{l}$ (tel que des (poly)sulfates, des (poly)sulfonates, des (poly)phosphates, des (poly)phosphonates, des polyols, et leurs mélanges, de préférence le diéthylènetriamine-penta(acide méthylènephosphonique) (DTPMP) ou le docécylsulfate de sodium).

Le sorbant est une poudre, en particulier synthétisée par séchage par atomisation et comprend notamment des particules sphériques présentant une structure de type noyau-enveloppe dans laquelle le composé calco-magnésien formant le support est le noyau, et dans laquelle le sel métallique et le composé du soufre composent l'enveloppe.

La distribution granulométrique de ce sorbant représentée sur la figure 1 est de préférence la suivante : $d_{10}=1 \mu\text{m}$ et $d_{90}=10 \mu\text{m}$, avec d_{50} égal à $5 \mu\text{m}$.

Le mode de réalisation préféré du procédé selon la présente invention est le suivant :

i) une solution de polysulfure de calcium est préparée séparément. Ce composé chimique est bien connu depuis plusieurs années. Sa production exige un mélange basique de chaux et de soufre élémentaire, les deux étant dissous dans de l'eau bouillante (80 °C-100 °C), agité à 300
5 tours/minute pendant 2 heures. Les rapports entre la chaux et le soufre peuvent varier (de 1:1 m/m à 1:2). Des produits chimiques supplémentaires peuvent également être utilisés (un polyphosphonate par exemple). Pour cette étape du procédé, n'importe quelle chaux hydratée ou chaux vive peut être utilisée (chaux hydratée standard ou avec une grande surface et/ou un
10 grand volume poreux) ;

ii) le chlorure de cuivre est dissous dans de l'eau avec de l'ammoniaque (1:3 à 1:6 m/m) pour former un complexe d'ammoniaque-cuivre, stable à pH élevé. Cette solution est ensuite mélangée avec un lait de chaux (suspension aqueuse de chaux hydratée dans de l'eau) pendant
15 plusieurs heures pour assurer une dispersion totale du cuivre sur les particules de chaux. Pour cette étape du procédé, il est avantageux d'utiliser du lait de chaux fin (ce qui signifie avec une distribution granulométrique où d_{10} est compris entre 0,5 et 1,5 μm , d_{50} est compris entre 1 et 4 μm et d_{90} est compris entre 2 et 10 μm) et fortement concentré avec une teneur en matière solide
20 comprise entre 30 % en poids et 45 % en poids par rapport au poids total de la suspension de lait de chaux ;

iii) lorsque les deux préparations sont terminées, les deux sont mélangées et agitées avec un cisaillement élevé pendant une courte durée (pour limiter les réactions soufre-cuivre), puis introduites dans un sécheur
25 atomiseur. Au cours du séchage par atomisation, il y a une réaction chimique entre le complexe d'ammoniaque-cuivre et le polysulfure de calcium, conduisant vraisemblablement à la formation de molécules de (poly)sulfure de cuivre avec une partie du polysulfure de calcium qui n'a pas réagi. L'ammoniaque est éliminé au cours du procédé de séchage. Une partie des
30 contre-ions de chlorure est également présente dans le produit final.

Avant le séchage par atomisation, le futur matériau d'enveloppe est principalement constitué par $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4$ et $\text{CuCl}_2/\text{CaS}_x$ en excès

par rapport à la quantité de cuivre. Après séchage par atomisation, l'enveloppe se compose principalement de CuS_x et CaS_x (la quantité restante de l'excès) et $\text{CuCl}_2/\text{Cu}(\text{OH})_2$ (traces possibles) ainsi que de CaCl_2 (traces possibles).

5 L'invention va maintenant être décrite à l'aide d'exemples non limitatifs.

Exemples.-

Dans les exemples suivants, les solutions de polysulfure de calcium sont préparées selon le mode opératoire général suivant : de la chaux et du soufre élémentaire, les deux étant dissous dans de l'eau bouillante (80 °C-100 °C), sont mélangés ensemble et agités à 300 tours/min pendant 2 heures. Les rapports entre la chaux et le soufre peuvent varier (de 1:1 m/m à 1:2). Des produits chimiques supplémentaires peuvent être éventuellement utilisés (un polyphosphonate par exemple). Pour cette étape du procédé, n'importe quelle chaux hydratée ou chaux vive peut être utilisée (chaux hydratée standard ou avec une grande surface et/ou un grand volume poreux).

Exemple 1.-

20 Environ 523 g d'un lait de chaux selon le brevet WO2014/064234 avec une teneur en matière solide de 45 % sont mélangés avec 50 g de chlorure de cuivre (grade 97 % de Alfa Aesar) et 300 ml d'ammoniaque (solution à 25 % de VWR) et agités à 300 tours/min pendant 3 heures pour former la suspension de lait de chaux n°1.

25 Une solution de polysulfure de calcium est synthétisée en utilisant le procédé susmentionné proposé avec un rapport de chaux/soufre de 1:1,5 m/m jusqu'à ce que l'eau soit complètement saturée avec le polysulfure. La poudre de soufre (99 %) est achetée auprès de VWR Chemicals. La solution est ensuite filtrée.

30 487,5 ml de cette solution de polysulfure de calcium saturée sont ensuite mélangés avec la suspension de lait de chaux n°1 et le mélange est séché par atomisation pour obtenir le produit 1.

Le sécheur atomiseur est le Atomizer Model MOBILE MINOR, de Brand GEA. La cuve a une capacité d'environ 500 dm³, la pression d'air peut varier d'environ 0 à 5,5 bars. La vitesse d'injection dépend de la pompe péristaltique utilisée.

5 Les paramètres du sécheur atomiseur sont les suivants :

Mode : contre-courant,

Pression d'entrée : 1 bar,

Débit d'entrée : 25 ml/min,

Température d'entrée : 210 °C

10 L'analyse carbone-soufre de ce produit (réalisée sur un Eltra CS 2000 en utilisant les recommandations du fabricant avec un four à haute température à 1450 °C, en utilisant 100 mg du produit 1 + 100mg de phosphate de fer pour améliorer la combustion) montre une teneur totale en soufre de 11 %, qui est proche de nos attentes (11 à 14 %).

15 La capacité d'absorption de ce produit est ensuite évaluée sur un banc de mercure illustré sur la figure 2.

La figure 2 donne une représentation schématique du banc de mercure utilisé pour évaluer les performances des sorbants.

20 Le banc de mercure 1 utilisé et illustré sur la figure 2 se compose de quelques dispositifs reliés ensemble. Une liste exhaustive est donnée ci-dessous :

- le générateur de mercure et de gaz de fumées (illustré par le numéro 2) est l'équipement central du banc conçu pour réguler le flux des gaz 3, 4, 5, 6 (respectivement N₂, O₂, HCl et SO₂). Il régule également le flux de la solution de mercure 7 (solution aqueuse d'HgCl₂ dilué dans de l'HCl) vers l'évaporateur 8 avec une pompe péristaltique,

25 - l'évaporateur 8 est un dispositif essentiel et le début du circuit, conçu pour transformer la solution liquide de mercure 7 en vapeur dans le flux de gaz se composant à ce stade de N₂ (illustré par le numéro 3) et
30 d'O₂ (illustré par le numéro 4),

- l'unité de réduction de mercure 9, 9' est une pièce d'équipement similaire à l'évaporateur 8, chargée avec un matériau catalytique pour réduire le mercure ionique en mercure métallique,
 - le four (non illustré) est l'unité de chauffage du réacteur 10. La température à l'intérieur du réacteur 10 est fixée à environ 180 °C,
 - le réacteur 10 est un cylindre métallique de faible largeur. Il est branché à un raccord en T permettant l'accès au flux de gaz et à un thermocouple pour un enregistrement précis de la température à l'intérieur du réacteur 10. Il se termine par un filtre métallique de 2 µm situé à la sortie du réacteur 10,
 - le contournement 11 est situé entre les vannes centrales. Il aide à stabiliser les taux de mercures métallique et ionique avant le début de l'essai,
 - les refroidisseurs (illustrés par le numéro 12) sont dédiés à l'élimination de l'eau dans le flux de gaz qui est une opération obligatoire en raison de la sensibilité des analyseurs 13 vis-à-vis de l'eau. Leur température est réglée à 1 °C,
 - les débitmètres 14 sont des dispositifs utilisés pour mesurer et réguler le flux de gaz. Leur fonction est de faire en sorte que le flux soit réparti à parts égales entre les 2 lignes,
 - les analyseurs de mercure (illustrés par le numéro 13) sont des analyseurs (un sur chaque ligne) pour détecter le mercure métallique uniquement dans le flux de gaz après les débitmètres. Le premier (ligne principale, équipée de l'unité de réduction de mercure 9') montre la concentration en mercure totale (puisque le mercure ionique a été réduit juste avant). Le deuxième montre la concentration en mercure métallique uniquement, ce qui conduit à la concentration en mercure ionique par une simple soustraction.
- Le banc de mercure est utilisé pour mesurer l'élimination du mercure selon la procédure expérimentale suivante.
- Le sorbant testé est tout d'abord mélangé avec du sable purifié (lavé avec de l'HCl, triple rinçage avec de l'eau déminéralisée, taille comprise

entre 125 µm et 250 µm) et versé dans un réacteur cylindrique à lit fixe. Ensuite, un gaz de fumées ayant la composition suivante est injecté à un débit total de $5,8 \times 10^{-5}$ Nm³/s de sorte à traverser ce lit :

Mercure : 800 µg/Nm³

5

Dioxyde de soufre : 70 ppm

Chlorure d'hydrogène : 60 ppm

Dioxygène : 11 %

Le reste étant du diazote

Avec deux analyseurs de mercure, il est possible de mesurer les
10 taux à la fois de mercures ionique et métallique à la sortie du réacteur. Pour ce faire, le flux de gaz est également divisé en deux lignes. Avant son arrivée au niveau du détecteur/analyseur, le gaz circulant dans la première ligne traverse une unité de réduction de mercure de façon à convertir, en mercure métallique, la fraction éventuelle de mercure présente sous forme ionique. De
15 cette façon, la totalité du mercure est mesurée. Sur l'autre ligne, seul le mercure métallique est détecté, ce qui permet le calcul du taux de mercure ionique par une simple soustraction. Avec ce dispositif, il est possible d'évaluer la capacité de réduction du mercure par un solide en appliquant le principe de la courbe de percée. La capacité de réduction est exprimée en (µg
20 Hg)/g de solide.

Le test commence par une période de stabilisation de 10 minutes, puis le gaz est redirigé vers le réacteur et le test commence. Il se termine lorsque le niveau de mercure total ("Hg tot" sur les figures 3 à 7) est de retour à sa valeur de base.

25

À partir de ce test, des calculs sont réalisés par intégration de la courbe totale du mercure pour accéder à la valeur d'absorption de mercure, en µg d'Hg/g de sorbant utilisé. En outre, un rapport entre la valeur de référence du taux de mercure et le taux stable de mercure minimal est calculé (taux d'élimination maximal, en %).

30

Environ 100 mg de produit 1 sont mélangés avec 6,5 g de sable purifié et versés dans le réacteur à lit fixe. L'absorption de mercure est de 2000 µg/g. Environ 98 % du mercure total sont éliminés pendant les 15

premières minutes du test. Les résultats du test sont illustrés sur la figure 3, où on peut voir que le produit n°1 montre une cinétique d'absorption de mercure, permettant au produit 1 d'atteindre son taux d'élimination le plus élevé en quelques secondes. Après environ deux heures, le mercure est encore absorbé dans la phase gazeuse mais à un taux bien inférieur, qui est probablement causé par un procédé de diffusion du mercure à l'intérieur des particules de sorbant.

Exemple 2.-

Environ 523 g d'un lait de chaux selon le brevet WO2014/064234 avec une teneur en matière solide de 45 % sont mélangés avec 12,5 g de chlorure de cuivre (grade 97 % d'Alfa Aesar) et 75 ml d'ammoniaque (solution à 25 % de VWR) et agités à 300 tours/min pendant 3 heures pour former la suspension de lait de chaux n°2.

Une solution de polysulfure de calcium est synthétisée en utilisant le procédé susmentionné proposé avec un rapport de chaux/soufre de 1:1,5 m/m jusqu'à ce que l'eau soit complètement saturée avec le polysulfure. La poudre de soufre (99 %) est achetée auprès de VWR Chemicals. La solution est ensuite filtrée.

Environ 122 ml de cette solution de polysulfure de calcium saturée sont ensuite mélangés avec la suspension de lait de chaux n°2 et séchés par atomisation pour obtenir le produit 2.

La capacité d'absorption de ce produit est ensuite évaluée sur un banc de mercure conformément au mode opératoire expérimental décrit dans l'exemple 1.

Environ 100 mg de produit 2 sont mélangés avec 6,5 g de sable purifié et le mélange est versé dans le réacteur à lit fixe. La valeur d'absorption de mercure est de 850 µg/g. Environ 95 % du mercure total sont éliminés pendant les 5 premières minutes du test.

Les résultats de test sont illustrés sur la figure 4 où on peut voir que le produit n°2 a un comportement similaire à celui du produit n°1 pendant les 15 premières minutes du test. Après cette période de temps, l'écart entre la valeur totale de mercure détectée et la valeur de base est

beaucoup plus petit et réduit plus vite que pour le produit n°1, montrant donc une diffusion limitée en raison de la couche d'enveloppe plus mince de soufre. L'absorption totale est intéressante (850 µg/g vs 2000 µg/g, avec 4 fois moins de cuivre et de soufre).

5

Exemple comparatif 1.-

La capacité d'absorption du charbon actif selon l'art antérieur est également évaluée sur le même banc de mercure et selon le même mode opératoire expérimental comme décrit dans l'exemple 1.

10

Pour ce test, environ 50 mg de produit commercial Darco Hg-LH sont mélangés avec 6,5 g de sable purifié et le mélange est versé dans le réacteur à lit fixe.

15

La valeur d'absorption de mercure est de 8000 µg/g. Environ 95 % du mercure total sont éliminés pendant 70 minutes, après une période de stabilisation de 1 heure.

20

Les résultats du test sont illustrés sur la figure 5 où on peut voir, comme prévu, que les charbons actifs ont de bonnes valeurs d'absorption de mercure, avec une cinétique cependant plus lente, car il faut presque 1 heure pour atteindre le taux d'absorption maximal. On n'observe pas de stabilisation du taux de mercure total au-dessous de la valeur de base, ce qui signifie qu'il n'y a pas de diffusion, probablement en raison de la structure très poreuse du charbon actif et d'une bonne accessibilité de ces pores.

Exemple comparatif 2.-

25

Environ 10 g de bentonite sont mélangés avec 7,8 g de chlorure de cuivre et 40 ml d'ammoniaque et agités à 300 tours/min pendant 5 heures. La suspension est ensuite filtrée en utilisant un filtre Büchner. La phase solide est ensuite mélangée avec une solution de 20,65 g de Na₂S dans 100 ml d'H₂O et agitée pendant 5 heures. Après une seconde filtration sur Büchner, la phase solide est séchée pendant une nuit pour obtenir un échantillon de bentonite imprégnée de sulfure de cuivre.

30

La capacité d'absorption de ce produit est ensuite évaluée sur un banc de mercure conformément au mode opératoire expérimental décrit dans l'exemple 1.

5 Environ 100 mg de bentonite imprégnée de sulfure de cuivre sont mélangés avec 6,5 g de sable purifié et versés dans le réacteur à lit fixe. La valeur d'absorption de mercure est de 100 µg/g. Environ 80 % du mercure total sont éliminés pendant les 5 premières minutes du test.

10 Les résultats du test sont illustrés sur la figure 6, où on peut voir que la bentonite, qui est connue pour être un bon échangeur de cations, permet au cuivre d'être accessible et présente une bonne capacité d'oxydation du mercure, mais l'absorption du mercure total résultante est faible.

Exemple comparatif 3.-

15 Environ 625 g de Ludox HS-40 (silice colloïdale disponible auprès de Sigma-Aldrich, teneur en solide de 40 %) sont mélangés avec 50 g de chlorure de cuivre et 300 ml d'ammoniaque (solution à 25 %) dans 2 kg d'eau déionisée et agités pendant 3 heures à 300 tours/min de sorte à former une suspension de silice colloïdale.

20 Une solution de polysulfure de calcium est synthétisée en utilisant le procédé proposé avec un rapport de chaux/soufre de 1:1,5 m/m jusqu'à ce que l'eau soit complètement saturée avec le polysulfure. La solution est ensuite filtrée.

25 600 ml de cette solution de polysulfure de calcium saturée sont ensuite mélangés avec ladite suspension de silice colloïdale et séchés par atomisation pour obtenir le produit de silice colloïdale séchée par atomisation.

La capacité d'absorption de ce produit est ensuite évaluée sur un banc de mercure conformément au mode opératoire expérimental décrit dans l'exemple 1.

30 Environ 100 mg de silice colloïdale séchée par atomisation sont mélangés avec 6,5 g de sable purifié et le mélange est versé dans le réacteur à lit fixe.

La valeur d'absorption de mercure est de 500 µg/g. Environ 93 % du mercure total sont éliminés pendant les 15 premières minutes du test.

Les résultats du test sont illustrés sur la figure 7, où on peut voir que l'échantillon de silice colloïdale séchée par atomisation a une bonne cinétique et un bon taux d'élimination, mais une faible absorption de mercure totale par comparaison au produit n°1 en raison de la quantité de composé d'imprégnation emprisonné entre les particules de silice colloïdale dans le noyau de sorbant.

10

Exemple 3.-

Le test est réalisé pour évaluer l'effet protecteur des compositions de sorbant à base de chaux selon la présente invention.

En effet, comme mentionné précédemment, la chaux, lorsqu'elle est en contact avec des gaz de combustion, a tendance à réduire l'Hg²⁺ en Hg, compliquant significativement la tâche d'absorption de mercure dans le gaz de combustion.

La présente invention permet de réduire de manière significative cet effet indésirable par la production de particules de type noyau-enveloppe, dans lesquelles la chaux est protégée par une enveloppe comprenant un composé à base de soufre.

Pour évaluer cet effet protecteur, un test a été mis au point afin de mesurer et de comparer la propension de trois sorbants différents à réduire le mercure ionique présent dans un gaz en mercure métallique. Ces trois différents sorbants sont constitués de :

- Sorbant 1 : (S1) composition de chaux éteinte en poudre classique (exemple comparatif 1).
- Sorbant 2 : (S2) mélanges solides de chaux éteinte classique et de polysulfure de calcium (exemple comparatif 2).
- Sorbant 3: (S3) composition comprenant des particules de type noyau-enveloppe dont le noyau est de la chaux éteinte et l'enveloppe est du polysulfure de calcium (selon l'invention).

Le sorbant 3 est préparé selon le mode opératoire suivant. Une solution de polysulfure de calcium est synthétisée en utilisant le procédé susmentionné avec un rapport de chaux/soufre de 1:1,5 m/m. Ensuite, des quantités différentes de cette solution sont mélangées avec un lait de chaux (suspension aqueuse de chaux éteinte classique dans de l'eau) pendant 1 heure puis introduits dans un sécheur atomiseur pour obtenir des particules de type noyau-enveloppe ayant différentes quantités de polysulfure de calcium. Au cours du séchage par atomisation, il est considéré que la plupart des molécules de polysulfure de calcium sont déposées sur la surface de la chaux, ce qui crée une enveloppe. Intentionnellement, une source de sel métallique n'est pas ajoutée dans ce procédé afin de ne pas fausser les résultats du test en raison du caractère oxydant de ce composé (qui oxyderait alors l' Hg^0 en Hg^{2+}).

Le sorbant 2 (S2) est préparé par séchage par atomisation de la même solution de polysulfure de calcium, seule, afin d'obtenir des particules pures de polysulfure séchées par atomisation. Le produit résultant est ensuite mélangé avec de la chaux éteinte en poudre classique (S1) pour créer un mélange solide avec les mêmes quantités de polysulfure que pour les sorbants 3 (S3).

Le test de l'effet protecteur est réalisé sur le banc de mercure, décrit dans l'exemple 1, selon la procédure expérimentale suivante.

Le sorbant testé est tout d'abord mélangé avec du sable purifié (lavé avec de l'HCl, triple rinçage avec de l'eau déminéralisée, taille comprise entre 125 μm et 250 μm) et versé dans un réacteur cylindrique à lit fixe. Ensuite, un gaz de combustion ayant la composition suivante est injecté à un débit total de $9,33 \times 10^{-5} \text{ Nm}^3/\text{s}$ de sorte à traverser ce lit :

Mercure : 800 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$

Dioxyde de soufre : 500 ppm

Chlorure d'hydrogène : 90 ppm

Dioxygène : 7 %

Le reste étant du diazote

Le test commence avec une période de stabilisation de 10 minutes, puis le gaz est redirigé vers le réacteur et le test commence. Il se termine lorsque le taux de mercure métallique est de retour à sa valeur initiale.

5 D'après ce test, des calculs sont réalisés par intégration de la courbe de mercure métallique pour obtenir une propension à réduire le mercure, exprimée en μg de Hg/g de sorbant utilisé.

Les résultats sont présentés sur la figure 8 où on peut voir qu'une composition de chaux éteinte en poudre classique (sorbant 1) 10 présente une propension à réduire le mercure ionique en mercure métallique ($\text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Hg}^0$) qui est égale à 110 $\mu\text{g}/\text{g}$.

On peut également voir sur cette figure que les particules de type noyau-enveloppe (sorbant 3) présentent une plus faible propension à réduire le mercure ionique que la chaux éteinte classique, en raison de l'effet 15 protecteur généré par l'enveloppe de polysulfure de calcium recouvrant le noyau de chaux.

En outre, on peut voir que les mélanges solides de chaux éteinte classique et de polysulfure de calcium (sorbant 2) ne présentent pas un effet protecteur aussi bon que les particules de type noyau-enveloppe, 20 étant donné que pour une quantité donnée de polysulfure de calcium, la valeur obtenue avec le sorbant 2 est presque toujours plus élevée que celle obtenue avec le sorbant 3. En outre, un tel mélange solide, en fonction de la quantité de polysulfure de calcium, peut même avoir une propension à réduire davantage le mercure ionique que la chaux éteinte en poudre 25 classique puisque la valeur obtenue avec les sorbants 2 peut être supérieure à celle de la référence (sorbant 1).

Il est évident que la présente invention ne se limite pas aux modes de réalisation décrits et que des variations peuvent être appliquées, sans s'éloigner de la portée des revendications jointes.

« REVENDEICATIONS »

1. Composition de sorbant à base de chaux contenant des particules pour éliminer les métaux lourds, en particulier le mercure, de gaz de fumées, lesdites particules étant des particules de type noyau-enveloppe caractérisées en ce que le noyau comprend un composé calco-magnésien répondant à la formule $a\text{CaCO}_3.b\text{MgCO}_3.x\text{CaO}.y\text{MgO}.z\text{Ca}(\text{OH})_2.t\text{Mg}(\text{OH})_2.u\text{l}$, où l représente les impuretés, a, b, z et t sont chacune des fractions massiques > 0 et $\leq 100 \%$, x et y sont chacune des fractions massiques ≥ 0 et $\leq 50 \%$, u est une fraction massique ≥ 0 et $\leq 20 \%$, le total a, b, x, y, z, t et u est égal à 100 % en poids, par rapport au poids total dudit au moins un composé calco-magnésien, caractérisées en ce que ledit noyau est recouvert d'une enveloppe comprenant un sel métallique et un composé à base de soufre, ledit composé à base de soufre étant présent en une quantité suffisante pour permettre un effet protecteur de la composition, de préférence du noyau et présentant une épaisseur inférieure à 20 μm et supérieure à 50 nm.

2. Composition de sorbant à base de chaux selon la revendication 1, dans laquelle ledit composé à base de soufre répond à la formule $A_\alpha S_\beta O_\gamma$ où α , β et γ sont chacun une fraction massique avec $\beta \neq 0$ et où A est choisi dans le groupe constitué par le calcium, le magnésium, le potassium, le sodium et leur mélange.

3. Composition de sorbant à base de chaux selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans laquelle ledit composé à base de soufre est choisi dans le groupe constitué par les sels de sulfure, tels que le sulfure de calcium, les dithiocarbamates, les sels de sulfate, tels que le sulfate de calcium, les polymères à base de dithiocarbamates, les sels de polysulfure, tels que le polysulfure de calcium, et leur mélange.

4. Composition de sorbant à base de chaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle ledit sel métallique est choisi dans le groupe constitué par les sels de titane, vanadium, manganèse, fer, nickel, cuivre, zinc et leur mélange, de préférence de cuivre.

5. Composition de sorbant à base de chaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle ledit sel métallique est un sulfure de cuivre ou un polysulfure de cuivre.

6. Composition de sorbant à base de chaux selon l'une
5 quelconque des revendications 1 à 5, comprenant en outre un agent dopant choisi dans le groupe constitué par les halogénures de métaux alcalins tels que les halogénures de sodium ou de potassium, les halogénures de métaux alcalino-terreux tels que les halogénures de calcium ou de magnésium, les halogénures d'ammonium et leurs mélanges.

7. Composition de sorbant à base de chaux selon l'une
10 quelconque des revendications 1 à 6, comprenant en outre un agent dispersant choisi dans le groupe constitué par les (poly)sulfates, tels que le dodécylsulfate de sodium (SDS), les (poly)sulfonates, les (poly)phosphates, les (poly)phosphonates, tels que le diéthylènetriamine-penta(acide méthylène
15 phosphonique) (DTPMP), les polyols et leurs mélanges.

8. Composition de sorbant à base de chaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans laquelle $z + t \geq 60\%$, préférentiellement $\geq 70\%$, de préférence $\geq 80\%$, plus préférentiellement $\geq 90\%$, en particulier $\geq 93\%$ en poids, par rapport au poids total dudit au moins un
20 composé calco-magnésien.

9. Composition de sorbant à base de chaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans laquelle le composé calco-magnésien présente une distribution granulométrique dans laquelle d_{10} est compris dans la plage allant de 0,2 à 3 μm , de préférence de 0,5 à 2 μm ; d_{90}
25 est compris dans la plage allant de 2 à 50 μm , de préférence de 5 à 40 μm , d_{50} est compris dans la plage allant de 0,5 à 50 μm , de préférence de 1 à 30 μm .

10. Composition de sorbant à base de chaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans laquelle ladite enveloppe présente une épaisseur inférieure à 10 μm , de préférence inférieure à 5 μm , en
30 particulier inférieure à 2 μm , de manière avantageuse inférieure à 1 μm , plus préférentiellement inférieure à 700 nm, et supérieure à 75 nm, de préférence supérieure à 100 nm, en particulier supérieure à 150 nm.

11. Composition de sorbant à base de chaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans laquelle le rapport entre le composé calco-magnésien et le soufre sous forme de sulfure est compris dans la plage allant de 15:1 m/m à 1:1 m/m, de préférence de 10:1 à 2:1 et de
5 préférence est de 5:1, de manière avantageuse est de 4:1, plus préférablement est de 3:1, préférentiellement est de 2,5:1 m/m, par rapport à la composition de sorbant à base de chaux.

12. Composition de sorbant à base de chaux selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le rapport entre
10 ledit composé calco-magnésien et ledit sel métallique est compris dans la plage allant de 15:1 m/m à 1:1 m/m, de préférence de 10:1 à 2:1, de manière avantageuse de 8:1 à 3:1, préférentiellement de 7:1 à 4:1 et de préférence est de 5:1 m/m par rapport à la composition de sorbant à base de chaux.

13. Procédé de production d'une composition de sorbant à
15 base de chaux comprenant les étapes consistant à :

i) alimenter une suspension aqueuse d'un composé calco-magnésien répondant à la formule $a\text{CaCO}_3.b\text{MgCO}_3.x\text{CaO}.y\text{MgO}.z\text{Ca}(\text{OH})_2.t\text{Mg}(\text{OH})_2.u\text{l}$, où l représente les impuretés, a, b, z et t sont chacune des fractions massiques > 0 et $\leq 100\%$, x
20 et y sont chacune des fractions massiques ≥ 0 et $\leq 50\%$, u est une fraction massique ≥ 0 et $\leq 20\%$, le total a, b, x, y, z, t et u est de 100 % en poids, sur la base du poids total dudit au moins un composé calco-magnésien dans un sécheur atomiseur

ii) alimenter une solution de polysulfure de calcium-magnésium dans ledit sécheur atomiseur,
25

ladite alimentation de ladite suspension aqueuse du composé calco-magnésien et l'alimentation de la solution de polysulfure de calcium-magnésium étant réalisées séparément ou ensemble, éventuellement sous la forme d'un pré-mélange de ladite solution de polysulfure de calcium-magnésium et de ladite suspension aqueuse du composé calco-magnésien
30

iii) former une composition à base de chaux séchée par atomisation présentant des particules qui sont des particules de type noyau-

enveloppe, dans lesquelles le noyau comprend ledit composé calco-magnésien, ledit noyau étant revêtu d'une enveloppe présentant une épaisseur supérieure à 50 nm et inférieure à 20 μm , ce qui permet de fournir un effet protecteur à la composition vis-à-vis du milieu des gaz de fumées et

5 comprenant au moins un composé à base de soufre,

ledit procédé comprend en outre l'étape consistant à utiliser un complexe d'ammoniaque-métal sous la forme d'une solution

- 10 (1) à ladite solution de polysulfure de calcium-magnésium ou à ladite suspension aqueuse du composé calco-magnésien ou au pré-mélange de ladite solution de polysulfure de calcium-magnésium et de ladite suspension aqueuse du composé calco-magnésien, ladite composition à base de chaux séchée par atomisation formée présentant des particules qui sont des particules de type noyau-enveloppe comprenant en outre au moins un sel métallique dans l'enveloppe ou,
- 15 (2) audit sécheur atomiseur séparément ou ensemble avec ladite solution de polysulfure de calcium-magnésium ou avec ladite suspension aqueuse du composé calco-magnésien ou avec le pré-mélange de ladite solution de polysulfure de calcium-magnésium et de ladite suspension aqueuse du composé calco-magnésien, ladite composition
- 20 à base de chaux séchée par atomisation formée présentant des particules qui sont des particules de type noyau-enveloppe comprenant en outre au moins un sel métallique dans l'enveloppe ou,
- 25 (3) à la composition à base de chaux séchée par atomisation présentant des particules qui sont des particules de type noyau-enveloppe, ladite enveloppe se composant d'une première couche comprenant ledit composé à base de soufre et d'une seconde couche comprenant au moins un sel métallique.

14. Procédé selon la revendication 13, dans lequel ladite

30 suspension aqueuse du composé calco-magnésien présente une teneur en matière solide comprise entre 30 et 45 % en poids par rapport au poids total de la suspension aqueuse du composé calco-magnésien.

15. Procédé selon la revendication 13 ou la revendication 14, dans lequel la suspension aqueuse du composé calco-magnésien comprend des particules ayant une distribution granulométrique dans laquelle d_{50} est compris dans la plage allant de 0,5 à 20 μm , de
5 préférence de 0,5 à 10 μm et plus préférablement de 1 à 2,5 μm .

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, dans lequel ledit composé à base de soufre répond à la formule $A_{\alpha}S_{\beta}O_{\gamma}$ où α , β et γ sont chacun une fraction massique avec $\beta \neq 0$ et où A est choisi dans le groupe constitué par le calcium, le magnésium, le potassium, le sodium et leur
10 mélange.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 16, dans lequel ledit composé à base de soufre est choisi dans le groupe constitué par les sels de sulfure, tels que le sulfure de calcium, les dithiocarbamates, les sels de sulfate, tels que le sulfate de calcium, les
15 dithiocarbamates polymères, les sels de polysulfure, tels que le polysulfure de calcium, et leur mélange.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 17, dans lequel ledit sel métallique est choisi dans le groupe constitué par les sels de titane, vanadium, manganèse, fer, nickel, cuivre, zinc et leur mélange,
20 de préférence de cuivre.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 18, dans lequel ledit sel métallique est un sulfure de cuivre ou un polysulfure de cuivre.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à
25 19, dans lequel ledit complexe d'ammoniaque-métal est un complexe d'ammoniaque-halogénure de cuivre, de préférence un complexe d'ammoniaque-chlorure de cuivre.

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à
20, comprenant en outre une étape consistant à ajouter un agent dopant
30 choisi dans le groupe constitué par les halogénures de métaux alcalins tels que les halogénures de sodium ou de potassium, les halogénures de métaux

alcalino-terreux tels que les halogénures de calcium ou de magnésium, les halogénures d'ammonium et leurs mélanges.

22. Procédé selon la revendication 21, dans lequel ledit agent dopant est ajouté à la solution de polysulfure de calcium-magnésium.

5 23. Procédé selon la revendication 21, dans lequel ledit agent dopant est ajouté à la composition à base de chaux séchée par atomisation.

24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 23, comprenant en outre une étape consistant à ajouter un agent dispersant
10 choisi dans le groupe constitué par les (poly)sulfates, tels que le dodécylsulfate de sodium (SDS), les (poly)sulfonates, les (poly)phosphates, les (poly)phosphonates, tels que le diéthylènetriamine-penta(acide méthylène phosphonique) (DTPMP), les polyols et leurs mélanges à la suspension aqueuse du composé calco-magnésien répondant à la formule
15 $a\text{CaCO}_3 \cdot b\text{MgCO}_3 \cdot x\text{CaO} \cdot y\text{MgO} \cdot z\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot t\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot u\text{l}$.

25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 24, dans lequel dans le composé calco-magnésien répondant à la formule $a\text{CaCO}_3 \cdot b\text{MgCO}_3 \cdot x\text{CaO} \cdot y\text{MgO} \cdot z\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot t\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot u\text{l}$, $z + t \geq 60\%$,
20 préférentiellement $\geq 70\%$, de préférence $\geq 80\%$, plus préférentiellement $\geq 90\%$, en particulier $\geq 93\%$ en poids, par rapport au poids total dudit au moins un composé calco-magnésien.

26. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 25, dans lequel ladite enveloppe présente une épaisseur inférieure à $10\ \mu\text{m}$, de préférence inférieure à $5\ \mu\text{m}$, en particulier inférieure à $2\ \mu\text{m}$, de manière
25 avantageuse inférieure à $1\ \mu\text{m}$, plus préférentiellement inférieure à $700\ \text{nm}$, et supérieure à $75\ \text{nm}$, de préférence supérieure à $100\ \text{nm}$, en particulier supérieure à $150\ \text{nm}$.

28. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 26, dans lequel le rapport entre le composé calco-magnésien et le soufre sous
30 forme de sulfure est compris dans la plage allant de 15:1 m/m à 1:1 m/m, de préférence de 10:1 à 2:1 et de préférence est de 5:1, de manière avantageuse

est de 4:1, plus préférablement est de 3:1, préférentiellement est de 2,5:1 m/m dans la solution de polysulfure de calcium-magnésium. BE2016/5369

28. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 27, dans lequel le rapport entre ledit composé calco-magnésien et ledit sel métallique est compris dans la plage allant de 15:1 m/m à 1:1 m/m, de préférence de 10:1 à 2:1, de manière avantageuse de 8:1 à 3:1, 5 préférentiellement de 7:1 à 4:1 et de préférence est de 5:1 m/m par rapport à la teneur en matière solide dans la suspension de particules de calcium-magnésium sur lesquelles le métal est dispersé.

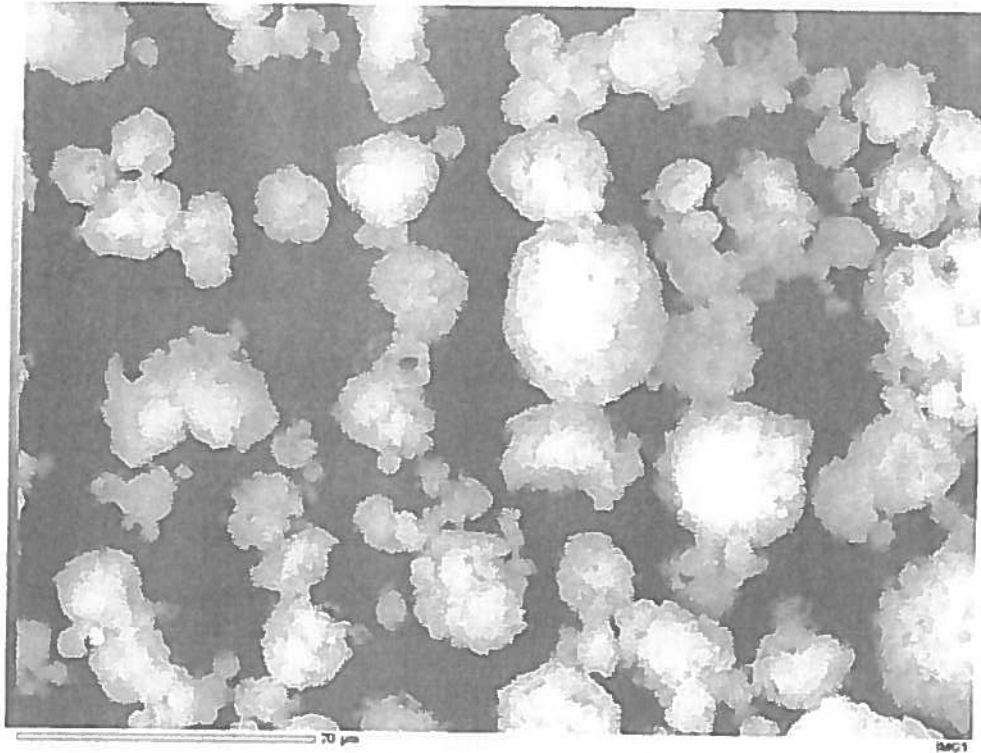


Fig. 1

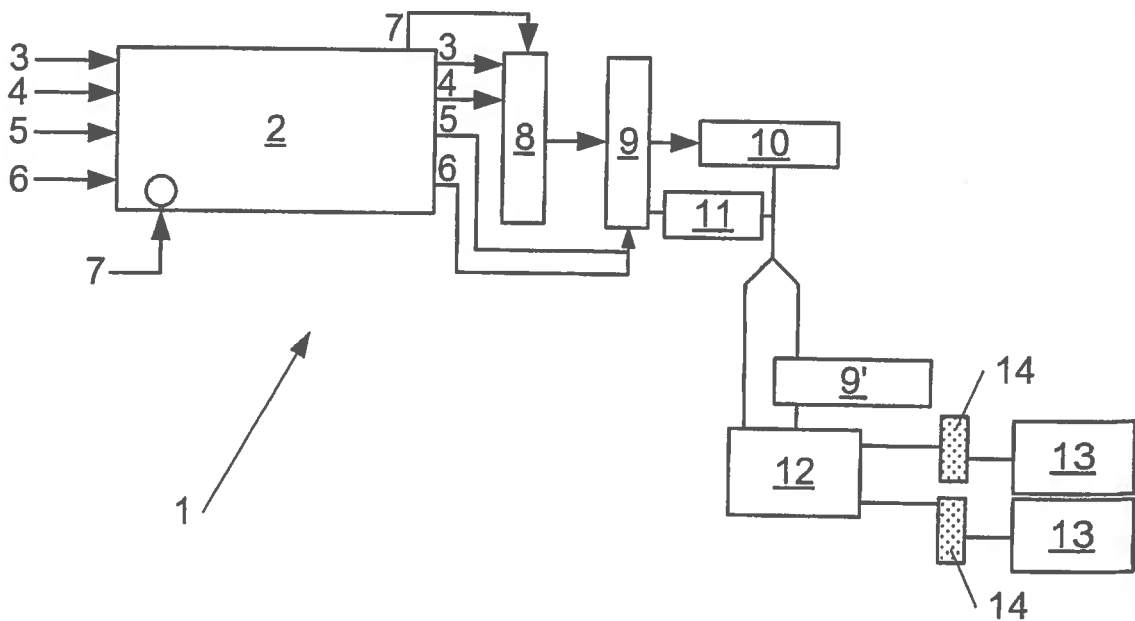
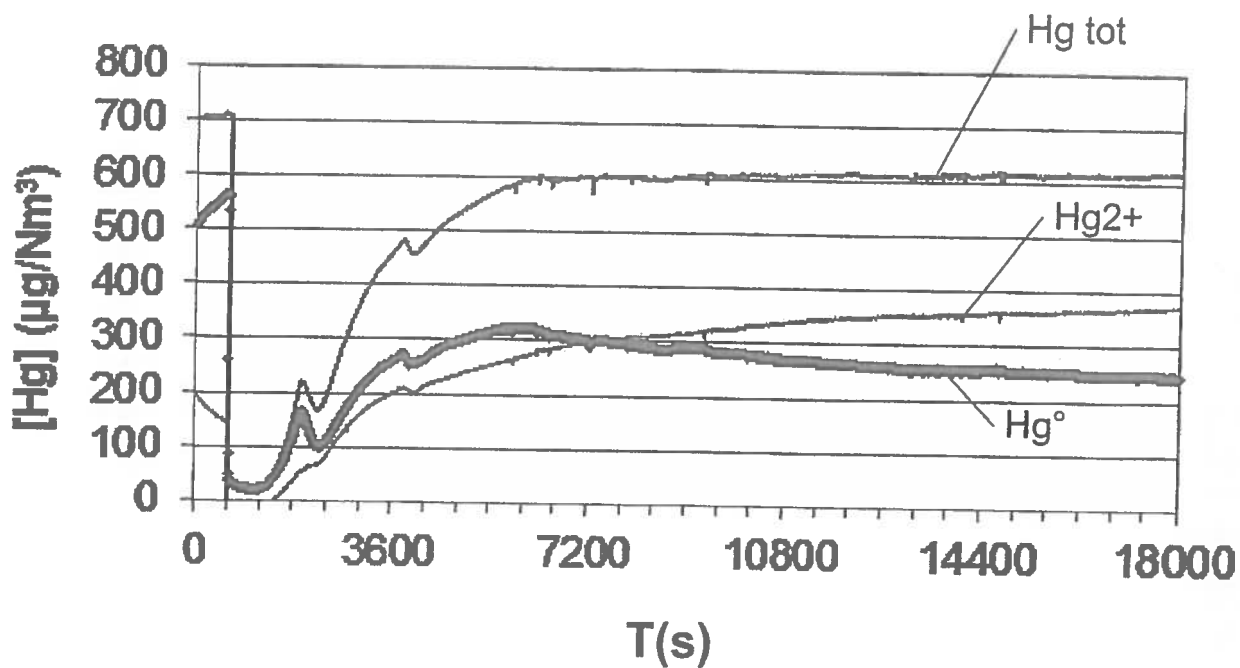
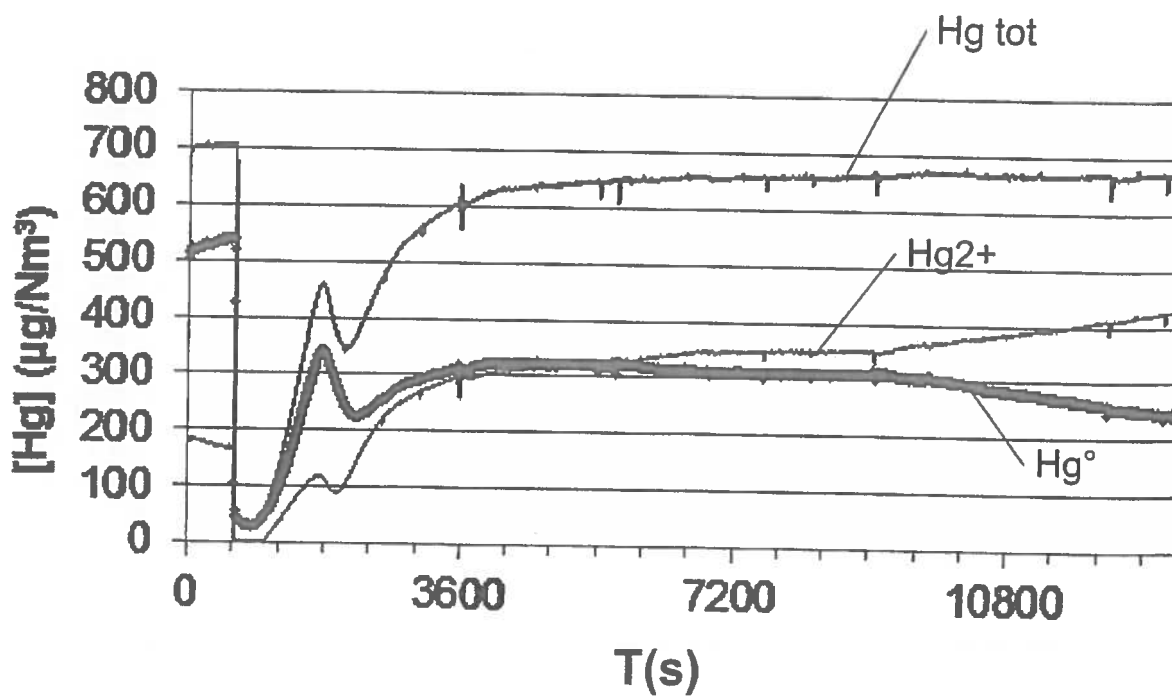
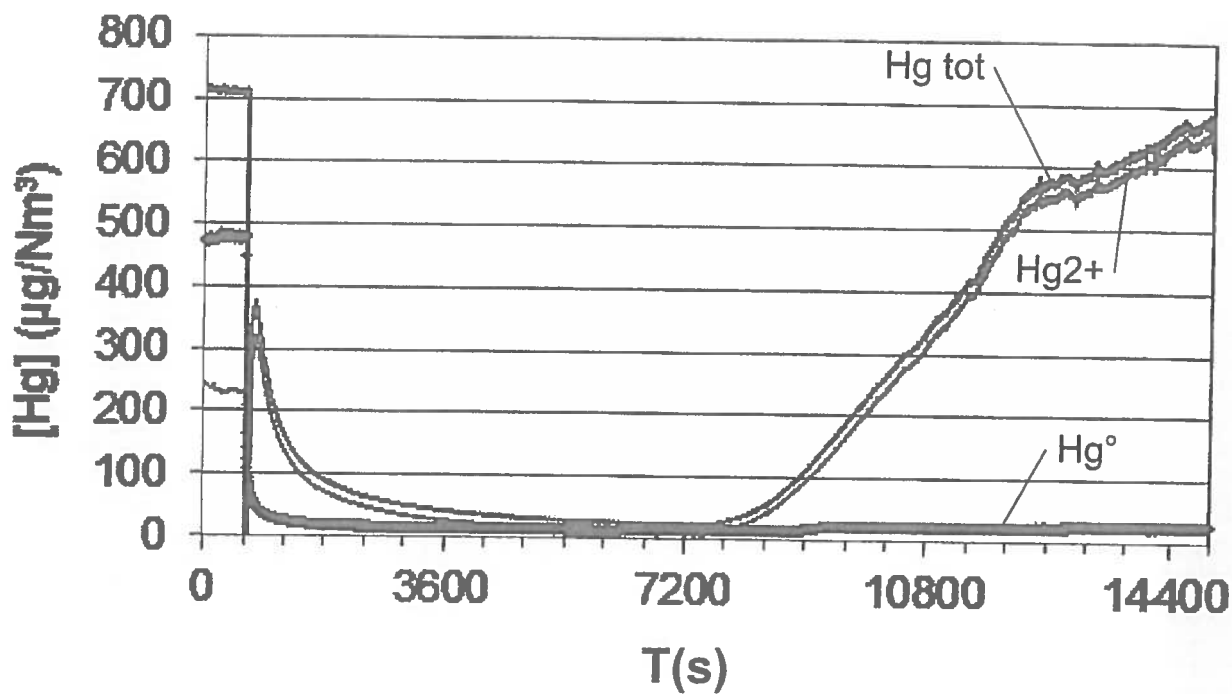
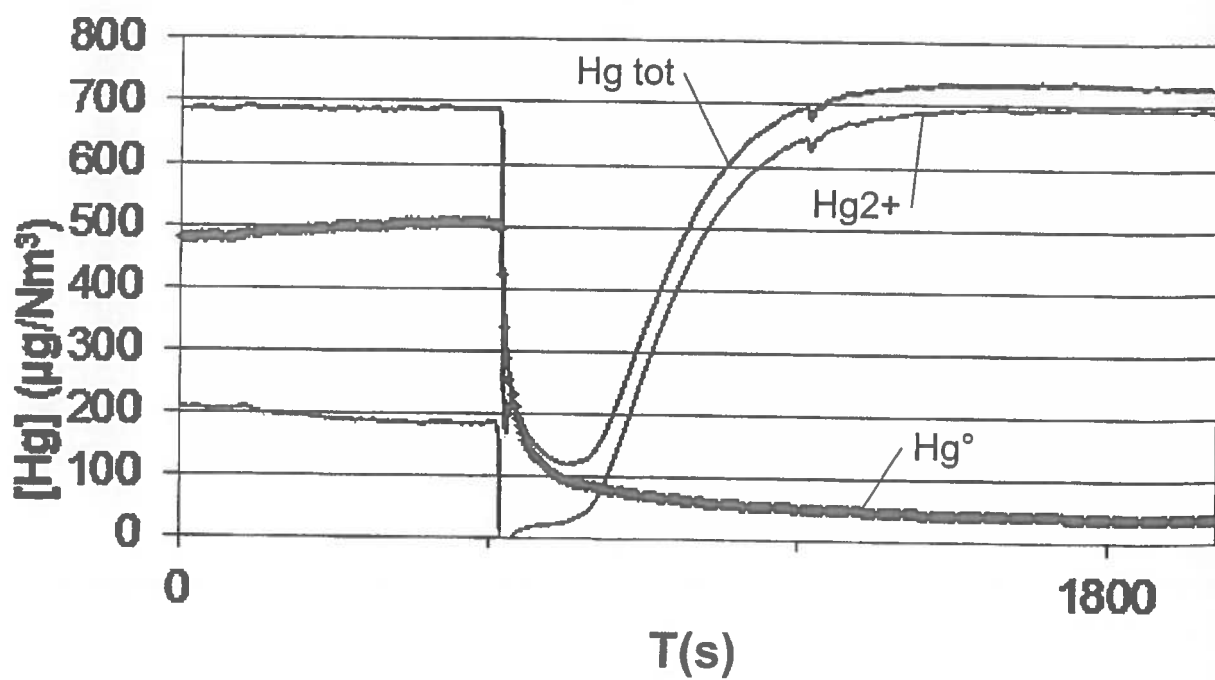


Fig. 2

**Fig. 3****Fig. 4**

**Fig. 5****Fig. 6**

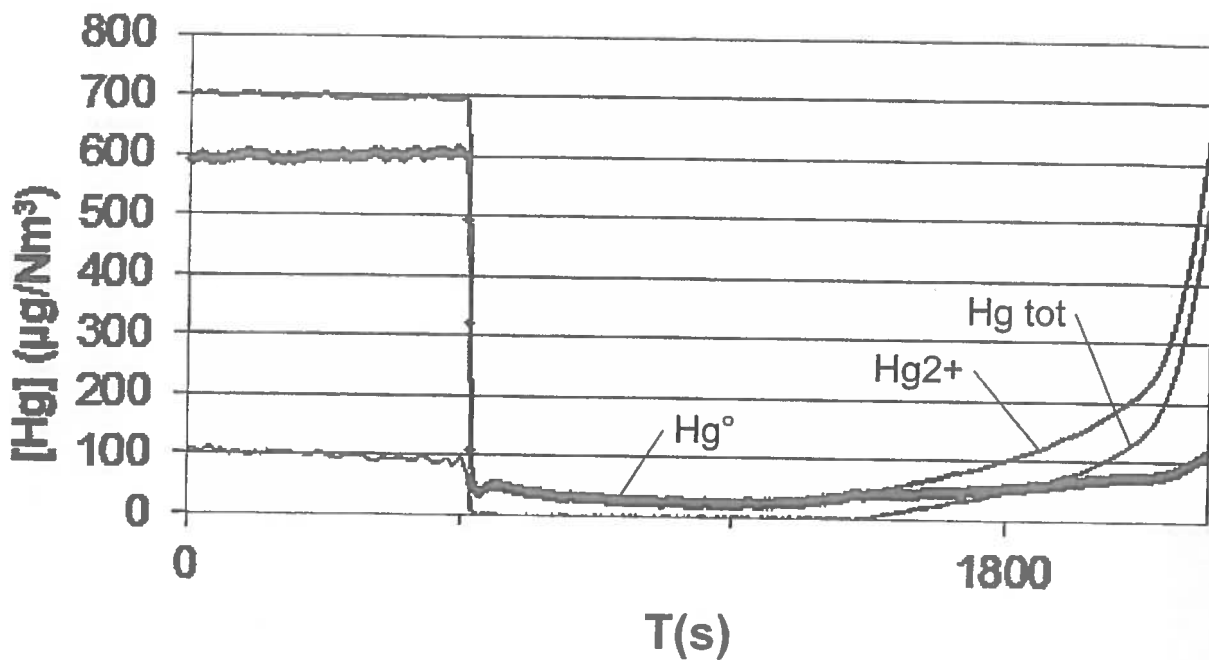


Fig. 7

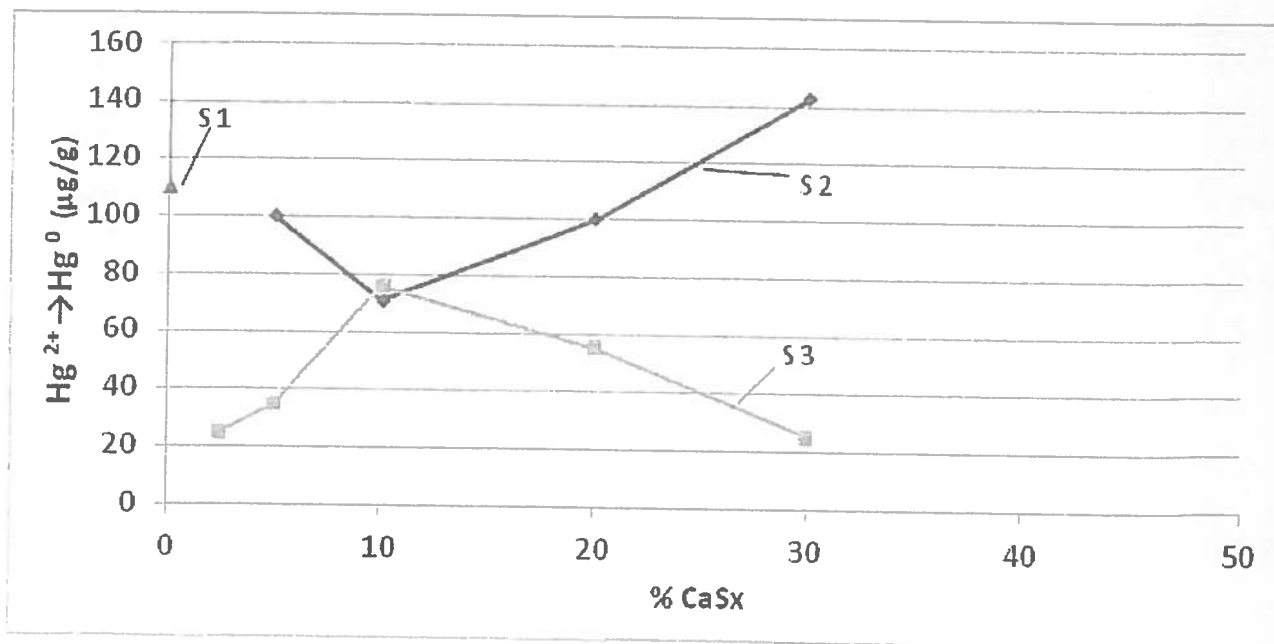


Fig. 8

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL ETABLI EN VERTU DE L'ARTICLE 21 § 9 DE LA LOI BELGE SUR LES BREVETS D'INVENTION DU 28 MARS 1984

IDENTIFICATION DE LA DEMANDE INTERNATIONALE	REFERENCE DU DEPOSANT OU DU MANDATAIRE 2506624BE00 LUC
Demande nationale belge n° 2016/05369	Date du dépôt 20-05-2016
	Date de priorité revendiquée 20-05-2015
Déposant (Nom) S.A. LHOIST RECHERCHE ET DEVELOPPEMENT	
Date de la requête d'une recherche de type international 06-08-2016	Numéro attribué par l'administration chargée de la recherche internationale à la requête d'une recherche de type international SN 67003
I. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE (en cas de plusieurs symboles de la classification, les indiquer tous)	
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB B01J20/04 B01J20/32 B01J20/02 B01J20/28	
II. DOMAINES RECHERCHES	
Documentation minimale consultée	
Système de classification	Symboles de la classification
IPC	B01J B01D
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents font partie des domaines consultés	
III. <input type="checkbox"/> IT A ETE ESTIME QUE CERTAINES REVENDICATIONS NE POUVAIENT FAIRE L'OBJET D'UNE RECHERCHE (Observations sur la feuille supplémentaire)	
IV. <input type="checkbox"/> ABSENCE D'UNITE DE L'INVENTION ET/OU CONSTATATION RELATIVE A L'ETENDUE DE LA RECHERCHE (Observations sur la feuille supplémentaire)	

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

Demande de recherche No

BE 201605369

<p>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B01J20/04 B01J20/32 B01J20/02 B01J20/28 ADD.</p>		
<p>Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB</p>		
<p>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</p>		
<p>Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B01J B01D</p>		
<p>Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche</p>		
<p>Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data</p>		
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</p>		
Catégorie °	Documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X,D	US 2013/089479 A1 (ERLANG NICHOLAS S [US] ET AL) 11 avril 2013 (2013-04-11) cité dans la demande	1-12
A	* alinéa [0059] - alinéa [0060] * * alinéa [0067] * * alinéa [0068] - alinéa [0069] * * alinéa [0101] * * alinéa [0103] - alinéa [0115]; exemples 1-4 *	13-28
A	----- US 2011/123422 A1 (WANG ZHEN [US]) 26 mai 2011 (2011-05-26) * le document en entier *	1-28
A	----- US 2002/035925 A1 (EL-SHOUBARY YOUSSEF [US] ET AL) 28 mars 2002 (2002-03-28) * le document en entier *	1-28
<p><input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</p>		
<p>° Catégories spéciales de documents cités:</p>		
<p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt 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, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p>		<p>"T" document ultérieur publié après la date de dépôt 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</p>
<p>Date à laquelle la recherche de type international a été effectivement achevée</p> <p>2 février 2017</p>		<p>Date d'expédition du rapport de recherche de type international</p>
<p>Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale</p> <p>Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016</p>		<p>Fonctionnaire autorisé</p> <p>Klemps, Christian</p>

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande de recherche n

BE 201605369

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2013089479	A1	11-04-2013	US 2013089479 A1 11-04-2013
			US 2014084209 A1 27-03-2014
			WO 2013052876 A1 11-04-2013

US 2011123422	A1	26-05-2011	AU 2011357684 A1 27-06-2013
			BR 112013013784 A2 13-09-2016
			CA 2820097 A1 09-08-2012
			CN 103313770 A 18-09-2013
			EP 2670510 A1 11-12-2013
			EP 2870990 A1 13-05-2015
			JP 5923526 B2 24-05-2016
			JP 2014508638 A 10-04-2014
			KR 20130141591 A 26-12-2013
			US 2011123422 A1 26-05-2011
			WO 2012106007 A1 09-08-2012

US 2002035925	A1	28-03-2002	AUCUN



OPINION ÉCRITE

Dossier N° SN67003	Date du dépôt(<i>jour/mois/année</i>) 20.05.2016	Date de priorité (<i>jour/mois/année</i>) 20.05.2015	Demande n° BE201605369
Classification internationale des brevets (CIB) INV. B01J20/04 B01J20/32 B01J20/02 B01J20/28			
Déposant S.A. LHOIST RECHERCHE ET DEVELOPPEMENT			

La présente opinion contient des indications et les pages correspondantes relatives aux points suivants :

- Cadre n° I Base de l'opinion
- Cadre n° II Priorité
- Cadre n° III Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- Cadre n° IV Absence d'unité de l'invention
- Cadre n° V Déclaration motivée quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- Cadre n° VI Certains documents cités
- Cadre n° VII Irrégularités dans la demande
- Cadre n° VIII Observations relatives à la demande

Formulaire BE237A (feuille de couverture) (Janvier 2007)	Examineur Klemps, Christian
--	--------------------------------

Cadre n° I Base de l'opinion

1. Cette opinion a été établie sur la base des revendications déposées avant le commencement de la recherche.
2. En ce qui concerne **la ou les séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande, le cas échéant, cette opinion a été effectuée sur la base des éléments suivants :
 - a. Nature de l'élément:
 - un listage de la ou des séquences
 - un ou des tableaux relatifs au listage de la ou des séquences
 - b. Type de support:
 - sur papier
 - sous forme électronique
 - c. Moment du dépôt ou de la remise:
 - contenu(s) dans la demande telle que déposée
 - déposé(s) avec la demande, sous forme électronique
 - remis ultérieurement
3. De plus, lorsque plus d'une version ou d'une copie d'un listage des séquences ou d'un ou plusieurs tableaux y relatifs a été déposée, les déclarations requises selon lesquelles les informations fournies ultérieurement ou au titre de copies supplémentaires sont identiques à celles initialement fournies et ne vont pas au-delà de la divulgation faite dans la demande internationale telle que déposée initialement, selon le cas, ont été remises.
4. Commentaires complémentaires :
voir feuille séparée

OPINION ÉCRITE

Demande n°
BE201605369

Cadre n° V Opinion motivée quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

Nouveauté	Oui :	Revendications	1-28
	Non :	Revendications	
Activité inventive	Oui :	Revendications	13-28
	Non :	Revendications	1-12
Possibilité d'application industrielle	Oui :	Revendications	1-28
	Non :	Revendications	

2. Citations et explications

voir feuille séparée

Cadre n° VIII Observations relatives à la demande

voir feuille séparée

Ad point I

Base du rapport

- 1 Il est à noter que le jeu de revendications servant comme base du présent rapport contient deux revendications distinctes numérotées chacune "28". Ainsi au sein du présent rapport, ces deux dernières revendications du jeu de revendications sont appelées revendications 27 et 28, respectivement.

Ad point V

Déclaration motivée quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle ; citations et explications à l'appui de cette déclaration

Il est fait référence au document suivant :

- D1** US 2013/089479 A1 (ERGANG NICHOLAS S [US] ET AL) 11 avril 2013 (2013-04-11) cité dans la demande
- 2 La présente demande ne remplit pas les conditions de brevetabilité, l'objet des revendications 1 à 12 n'impliquant pas d'activité inventive :
- 2.1 **D1**, qui est considéré comme l'état de la technique le plus proche de l'objet des revendications 1 à 12, divulgue (alinéa [0101]; alinéa [0103] - alinéa [0115]; exemples 1-4) une composition de sorbant à base de chaux contenant des particules *adaptées pour* l'élimination des métaux lourds, en particulier le mercure, de gaz de fumées, lesdites particules étant des particules de type noyau-enveloppe caractérisées en ce que le noyau comprend du $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et que le noyau est recouvert d'une enveloppe comprenant du polysulfide de calcium et du sulfate de cuivre.
- 2.2 Par conséquent, l'objet de la revendication 1 diffère de cette composition connue en ce que le noyau comprend un composé calco-magnésien répondant à la formule $a\text{CaCO}_3.b\text{MgCO}_3.x\text{CaO}.y\text{MgO}.z\text{Ca}(\text{OH})_2.t\text{Mg}(\text{OH})_2.u\text{l}$, où l représente les impuretés, a, b, z et t sont chacune des fractions massiques > 0 et $\leq 100\%$, x et y sont chacune des fractions massiques ≥ 0 et $\leq 50\%$, u est une fraction massique ≥ 0 and $\leq 20\%$, le total a, b, x, y, z, t et u est égal à 100% en poids, par rapport au poids total dudit au moins un composé calco-magnésien.

Dans la mesure où **D1** ne divulguerait pas certains paramètres utilisés dans les revendications présentes pour définir l'objet revendiqué, il est considéré, pour les buts présents de la recherche et de l'examen, que les compositions de sorbants divulguées dans **D1** possèdent ces propriétés paramétriques.

- 2.3 Aucun effet semble être associé à ces différences.
- 2.4 Le problème que la présente invention se propose de résoudre peut donc être considéré comme la fourniture d'une composition de sorbant alternative à base de chaux pour l'élimination des métaux lourds.
- 2.5 La solution proposée dans la revendication 1 de la présente demande ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive : **D1** même divulgue (alinéa [0067]) en tant que solide inorganique basique de la composition de sorbant à base de chaux, outre que l'hydroxyde de calcium (Ca(OH)_2), l'oxyde de calcium (CaO), le chaux dolomitique, le carbonate de calcium (CaCO_3), l'oxyde de magnésium (MgO), l'hydroxyde de magnésium (Mg(OH)_2), le carbonate de magnésium (MgCO_3), ainsi que leurs combinaisons.
- 2.6 L'homme du métier, confronté au problème mentionné ci-dessus, inclurait donc des combinaisons d'hydroxyde de calcium (Ca(OH)_2), d'oxyde de calcium (CaO), de chaux dolomitique, de carbonate de calcium (CaCO_3), d'oxyde de magnésium (MgO), d'hydroxyde de magnésium (Mg(OH)_2), ainsi que de carbonate de magnésium (MgCO_3) en tant que solide inorganique basique, telles que connues de **D1**, dans la composition de sorbant à base de chaux, également connue de **D1**, reproduisant ainsi l'objet de la revendication 1 sans aucune implication d'une activité inventive quelconque.

Concernant spécifiquement les fractions massiques x et y en CaO et MgO (≥ 0 et $\leq 50\%$), il est considéré que, puisque les compositions de sorbants de **D1** sont préparées en présence de l'eau (alinéa [0103] - alinéa [0115]; exemples 1-4), CaO et MgO sont tous les deux présents sous la forme hydratée.

Il est également à noter que pour les buts présents de la recherche et de l'examen, le terme "composé calco-magnésien répondant à la formule $a\text{CaCO}_3.b\text{MgCO}_3.x\text{CaO}.y\text{MgO}.z\text{Ca(OH)}_2.t\text{Mg(OH)}_2.u\text{l}$ " est considéré comme équivalent à un "mélange de composés comprenant CaCO_3 , MgCO_3 et optionnellement CaO , MgO , Ca(OH)_2 , Mg(OH)_2 et l" (voir également le point VIII ci-dessous).

- 2.7 Les revendications dépendantes 2 à 12 ne semblent pas contenir de caractéristiques supplémentaires qui satisfassent aux exigences d'activité inventive en étant combinées aux caractéristiques de l'une quelconque des revendications auxquelles lesdites revendications dépendantes sont liées, les caractéristiques techniques de ces revendications étant également connues de **D1**.
- Concernant en particulier les revendications 6 et 7, **D1** divulgue en outre (alinéa [0068] - alinéa [0069]) la présence des halogénures et phosphates de métaux alcalins, tel que le chlorure de potassium, le chlorure de sodium et le phosphate de potassium dans la composition de sorbant.
- 2.8 **D1** est également considéré comme l'état de la technique le plus proche de l'objet des revendications 13 à 28 et divulgue (alinéa [0101]; alinéa [0103] - alinéa [0115]; exemples 1-4) un procédé de production d'une composition de sorbant comprenant une étape d'atomisation d'une solution comprenant le polysulfure de calcium, le sulfate de cuivre ainsi que l'ammoniaque, sur du CaO pour produire ladite composition de sorbant.
- 2.9 Par conséquent, l'objet de la revendication 13 diffère de ce procédé connu en ce qu'une suspension d'un composé calco-magnésien est mélangé avec un complexe d'ammoniaque-métal, puis avec une solution de polysulfure de calcium-magnésium, puis atomisation. L'objet de la revendication 13 est ainsi nouveau.
- 2.10 Le problème que la présente invention se propose de résoudre peut donc être considéré comme la fourniture d'un procédé alternatif pour la production d'une composition de sorbant à base de chaux.
- 2.11 La solution proposée dans la revendication 13 de la présente demande est considérée comme impliquant une activité inventive : Aucun document de l'art antérieur disponible au moment de la recherche ne semble divulguer ou suggérer de mélanger une suspension d'un composé calco-magnésien avec un complexe d'ammoniaque-métal, puis avec une solution de polysulfure de calcium-magnésium, puis atomisation.
- 2.12 Les revendications 14 à 28 dépendent de la revendication 13 et impliquent ainsi également une activité inventive.

Ad point VIII

Certaines observations relatives à la demande

3 Les revendications 1, 13, 23 et 24 ne sont pas claires :

Au sein des revendications 1, 13, 23 ainsi que 24 un "composé calco-magnésien répondant à la formule $\text{CaCO}_3 \cdot b\text{MgCO}_3 \cdot x\text{CaO} \cdot y\text{MgO} \cdot z\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot t\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot u\text{l}$ " est défini. Le terme "composé" semble indiquer que la formule ferait référence à une entité chimique avec une composition chimique et structure moléculaire distincte. Or, la formule, telle qu'elle est écrite elle-même semble également suggérer qu'il s'agit en effet d'un mélange de différents composés chimiques, à savoir un mélange de carbonate de calcium, carbonate de magnésium, oxyde de calcium, oxyde de magnésium, hydroxyde de calcium, hydroxyde de magnésium ainsi que des impuretés, chacun de ces composés distincts étant présent dans une certaine fraction massique.

La notion de "impuretés" elle-même exclue la définition du "composé calco-magnésien" en tant qu'entité chimique distincte. En effet, une impureté est un composé distinct et différent présent à coté d'un autre composé (principal).