



SPF ECONOMIE, P.M.E.,
CLASSES MOYENNES & ENERGIE

NUMERO DE PUBLICATION : 1015949A3

NUMERO DE DEPOT : 2004/0136

Classif. Internat. : B01D

Date de délivrance le : 06 Décembre 2005

Le Ministre de l'Economie,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 15 Mars 2004 à 14H20 à l'Office de la Propriété Intellectuelle

ARRETE:

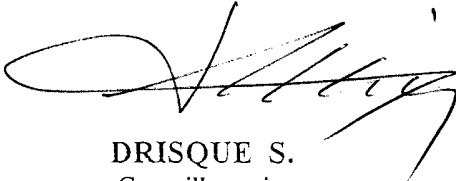
ARTICLE 1.- Il est délivré à : S.A. LHOIST RECHERCHE ET DEVELOPPEMENT
rue Charles Dubois 28, B-1342 OTTIGNIES-LOUVAIN-LA-NEUVE(BELGIQUE)

représenté(e)s par : CLAEYS Pierre, GEVERS & VANDER HAEGHEN, Holidaystraat 5, - B 1831 DIEGEM.

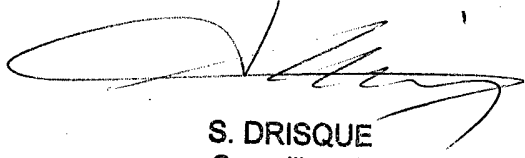
un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE D'ABATTEMENT DE MERCURE ET DE METAUX LOURDS DES GAZ DE FUMES.

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Pour expédition certifiée conforme


DRISQUE S.
Conseiller a.i.

Bruxelles, le 06 Décembre 2005
PAR DELEGATION SPECIALE :


S. DRISQUE
Conseiller a.i.

PROCEDE D'ABATTEMENT DE MERCURE ET DE METAUX LOURDS
DES GAZ DE FUMÉES

La présente invention se rapporte à un procédé d'abattement
5 de mercure et de métaux lourds présents dans les gaz de fumées
comprenant une étape de mise en contact des gaz de fumées avec une
matière solide de sorption à l'état sec.

L'abattement de mercure et de métaux lourds présents dans
les gaz de fumées est généralement dans l'état de la technique opéré au
10 moyen de composés carbonés, tels les charbons actifs ou le coke de
lignite. Ils peuvent être mis en œuvre soit tels quels, soit en mélange avec
un absorbant basique, en lit fixe sous forme granulaire ou par injection
dans le gaz sous forme pulvérulente ; les particules solides sont alors
piégées en aval, par exemple dans un filtre textile, où leur action est
15 prolongée.

L'efficacité des composés carbonés pour capter ces métaux
est unanimement reconnue. Néanmoins, l'emploi de ces composés
carbonés dans les gaz de fumées présente deux inconvénients majeurs :

- l'augmentation de la teneur en carbone dans les poussières issues de
20 la filtration de ces fumées, teneur en carbone qui est sévèrement
réglementée ;
- le risque d'inflammabilité, d'autant plus important que la température
des gaz à épurer est élevée.

Une amélioration apportée par l'homme du métier pour
25 résoudre les problèmes d'ignition des composés carbonés a été de les
utiliser en mélange avec des retardateurs d'inflammabilité, tels que la
chaux. Malheureusement, cette amélioration a effectivement réduit les
problèmes d'ignition des composés carbonés mais ne les a pas
complètement résolus. En effet, des points chauds peuvent encore
30 apparaître même à des basses températures (par exemple 150 °C),
notamment en présence d'infiltration d'air dans des zones où les

composés carbonés font l'objet d'accumulation. Les composés carbonés sont en outre des composés coûteux et l'étape mettant en oeuvre lesdits composés carbonés s'intègre difficilement dans un procédé complet de traitement des gaz de fumées. En effet, de nos jours, un procédé
5 complet, de par les nouvelles normes de plus en plus strictes, doit souvent éliminer aussi les produits azotés des gaz de fumées. L'élimination des oxydes d'azote par voie catalytique est généralement pratiquée à une température de gaz plus élevée ($> 200\text{ }^{\circ}\text{C}$). Pour une compatibilité sécurisée avec une étape de procédé utilisant les
10 composés carbonés, il faut alterner refroidissement des gaz de fumées et chauffage de ces derniers. Ceci représente un manque à gagner économique, de temps et une perte énergétique importante. Il est donc difficile d'intégrer les composés carbonés dans un procédé de traitement de fumées étant donné les problèmes d'ignition que ces composés
15 provoquent.

Les documents "ES 8704428", et "GIL, M. ISABEL; ECHEVERRIA, SAGRARIO MENDIOROZ; MARTIN-LAZARO, PEDRO JUAN BERMEJO; ANDRES, VICENTA MUNOZ, Mercury removal from gaseous streams. Effects of adsorbent geometry, Revista de la Real
20 Academia de Ciencias Exactas, Fisicas y Naturales (Espana) (1996), 90(3), pp. 197-204" révèlent qu'il est possible de s'affranchir du carbone pour l'abattement des métaux lourds, en particulier du mercure, par l'utilisation de soufre comme réactif. Le soufre est déposé sur un support minéral, tels des silicates naturels. De telles formulations pallient ainsi les
25 inconvénients précités des phases carbonées. Dans ce cas, le silicate est considéré comme un support inerte par rapport au polluant à capter ; ce dernier est piégé par réaction avec le composé soufré pour former en général un sulfure.

Malheureusement, les silicates fonctionnalisés par des
30 composés soufrés font l'objet d'une fabrication dangereuse, lourde et coûteuse qui pénalise son utilisation. Par exemple, le document ES

8704428 divulgue une sulfuration d'un silicate par une réaction d'oxydation d'acide sulfhydrique à une proportion molaire bien définie dans le but d'adsorber du soufre élémentaire sur ledit silicate. La manipulation d'acide sulfhydrique est une manipulation dangereuse et toxique et la
5 proportion molaire stricte nécessaire pour éviter toute réaction d'oxydation ultérieure est très contraignante.

L'invention a pour but de remédier à ces inconvénients en procurant un procédé d'abattement de mercure et de métaux lourds présents dans les gaz de fumées utilisant un composé de sorption dont la
10 mise en oeuvre est simplifiée, moins dangereuse et peu coûteuse.

A cette fin, le procédé selon l'invention est caractérisé en ce que la matière solide de sorption est un composé minéral non fonctionnalisé choisi dans le groupe constitué de l'halloysite et des phyllosilicates du sous-groupe des "palygorskite-sépiolite" selon la
15 classification de Dana.

Dès lors, la mise en oeuvre du composé de sorption ne nécessite que l'obtention d'un produit usuel, bon marché qui soit sec et dès lors seulement une étape de séchage suffit.

De plus, le procédé comprend aussi une mise en contact, à
20 l'état sec, réalisée à une température comprise dans la plage allant de 120°C à 350°C, de préférence entre 120°C et 250°C. La possibilité d'opérer à des températures supérieures à 100°C pour la mise en contact permet de maintenir une température relativement constante tout au long du procédé de traitement des gaz de fumée et d'éviter les étapes de
25 refroidissement et de chauffage consécutives pour l'élimination des métaux lourds puis, celle des composés azotés par catalyse.

Le procédé selon l'invention est un procédé d'abattement de mercure et de métaux lourds dans les gaz de fumées à intégrer de préférence dans un traitement complet de gaz de fumées. En effet, le
30 procédé selon l'invention comprend une étape d'élimination des polluants acides majoritaires par mise en contact desdits gaz de fumées avec des

absorbants basiques. D'une manière générale, les polluants acides majoritaires dans les gaz de fumées comprennent les acides chlorhydrique, fluorhydrique, les oxydes de soufre ou encore les oxydes d'azotes, leurs teneurs à l'émission dans les gaz de fumées avant
5 traitement sont de l'ordre de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de mg/Nm³

Dans le procédé, lesdits absorbants basiques, par exemple, la chaux ou le carbonate de calcium, et ledit composé minéral non fonctionnalisé choisi dans le groupe constitué de l'halloysite et des
10 phyllosilicates du sous-groupe des "palygorskite-sépiolite" selon la classification de Dana sont mis en oeuvre en mélange. Ceci permet un gain d'investissement et d'espace à impact économique non négligeable puisque dès lors deux étapes peuvent être réalisées simultanément et au même endroit.

15 D'autres formes de réalisation du procédé sont indiquées dans les revendications annexées.

La présente invention se rapporte en outre à une utilisation de composé minéral non fonctionnalisé à l'état sec, choisi dans le groupe constitué de l'halloysite et des phyllosilicates du sous-groupe des
20 "palygorskite-sépiolite" selon la classification de Dana, pour l'abattement du mercure et des métaux lourds présents dans les gaz de fumées et à une utilisation d'un mélange d'absorbant basique et dudit composé minéral non fonctionnalisé choisi dans le groupe constitué de l'halloysite et des phyllosilicates du sous-groupe des "palygorskite-sépiolite" à l'état sec pour
25 le traitement des gaz de fumées.

La présente invention a donc pour objet un procédé d'abattement du mercure ou des métaux lourds présents dans les gaz de fumées, au moyen d'un composé minéral du groupe constitué de l'halloysite et des phyllosilicates. Les composés minéraux utilisés de
30 préférence dans le procédé selon l'invention sont l'halloysite et parmi le

groupe des phyllosilicates, la sépiolite et la palygorskite, aussi appelée attapulgite.

Ces composés minéraux sont envisagés tels quels (non fonctionnalisés par un composé, tel le soufre). Parmi les phyllosilicates, sont concernés par la présente invention ceux du sous-groupe "palygorskite-sépiolite", selon la classification de Dana. L'halloysite et les phyllosilicates visés par l'invention présentent une porosité élevée, typiquement un volume poreux compris entre 0,25 et 0,6 cm³/g, mesurés par la méthode BJH, en désorption d'azote. Cet intervalle de porosité vaut pour les pores de taille comprise entre 2 et 100 nanomètres.

De façon inattendue, on a pu mettre en évidence que ces composés minéraux du groupe constitué de l'halloysite et des phyllosilicates permettent d'abattre le mercure ou les métaux lourds présents dans les gaz de fumées.

Dans une réalisation préférentielle du procédé selon l'invention, le composé minéral est mis en contact avec le courant gazeux à traiter, soit tel quel, soit en mélange avec un absorbant basique tel que la chaux. De préférence, le composé minéral selon l'invention est utilisé sous forme pulvérulente, à savoir que la taille des particules est inférieure à 1 mm. Le composé minéral est alors injecté par voie pneumatique dans la veine gazeuse.

L'invention va maintenant être décrite plus en détail au moyen d'exemples non limitatifs.

Exemple 1.-

On a utilisé de la sépiolite non fonctionnalisée dans un incinérateur d'ordures ménagères, d'une capacité de 8 t/h de déchets, qui génère environ 50 000 Nm³/h de fumées à traiter. La sépiolite, dont 90% des particules étaient de taille inférieure à 600 µm, est dosée au moyen d'une vis et injectée pneumatiquement dans le courant gazeux à 150 °C, à raison de 12 kg/h, puis arrêtée dans un filtre à manches.

On a mesuré les teneurs en mercure et (cadmium + thallium) dans les fumées, en aval de l'injection et du filtre. Les métaux sont dosés par absorption atomique ou spectrométrie d'émission à plasma à couplage inductif:

- 5 • sur les particules solides véhiculées par le gaz, piégées sur un filtre puis minéralisées et
- sur les fractions volatiles, captées par barbotage dans une solution d'absorption spécifique ;

la teneur en métaux étant la somme des valeurs mesurées sur les
10 fractions particulières et volatiles.

Les concentrations, normalisées sur gaz secs et à 11% d'oxygène sont respectivement de 50 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ pour le mercure et < 10 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ pour la somme des deux autres métaux. Ces résultats sont conformes à la législation en vigueur.

15 A titre de comparaison, une injection de 7 kg/h de charbon actif permet dans cette même installation de respecter habituellement les valeurs limites d'émissions en mercure et métaux lourds.

Exemple 2.-

On a injecté la même sépiolite qu'à l'exemple 1 de façon
20 analogue dans les fumées d'un autre incinérateur de déchets ménagers, à une température plus élevée soit 190°C. D'une capacité de 5 t/h, cet incinérateur génère un flux de fumées de 30 000 Nm^3/h ; on y a dosé la sépiolite comme à l'exemple 1, à raison de 5,5 kg/h.

Les concentrations en mercure mesurées en amont et en
25 aval de l'ajout de sépiolite, selon la méthode présentée à l'exemple 1, sont respectivement de 42 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ et 8 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$, soit un taux d'abattement de mercure de 80%.

Il doit être entendu que la présente invention n'est en aucune façon limitée aux modes de réalisation décrits ci-dessus et que

bien des modifications peuvent y être apportées sans sortir du cadre des revendications annexées.

REVENDEICATIONS

1. Procédé d'abattement de mercure et de métaux lourds présents dans les gaz de fumées comprenant une étape de mise en contact des gaz de fumées avec une matière solide de sorption à l'état sec, caractérisé en ce que la matière solide de sorption est un composé minéral non fonctionnalisé choisi dans le groupe constitué de l'halloysite et des phyllosilicates du sous-groupe des "palygorskite-sépiolite" selon la classification de Dana.
5
2. Procédé d'abattement de mercure et de métaux lourds présents dans les gaz de fumées selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite mise en contact, à l'état sec, est réalisée à une température comprise dans la plage allant de 120°C à 350°C.
10
3. Procédé d'abattement du mercure et des métaux lourds présents dans les gaz de fumées selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il comprend, en outre, une étape d'élimination des polluants acides majoritaires par mise en contact desdits gaz de fumées avec des absorbants basiques.
15
4. Procédé d'abattement du mercure et des métaux lourds présents dans les gaz de fumées selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que lesdits absorbants basiques et ledit composé minéral non fonctionnalisé choisi dans le groupe constitué de l'halloysite et des phyllosilicates du sous-groupe des "palygorskite-sépiolite" selon la classification de Dana sont mis en oeuvre en mélange.
20
5. Procédé d'abattement du mercure et des métaux lourds présents dans les gaz de fumées selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que ledit composé minéral non fonctionnalisé choisi dans le groupe constitué de l'halloysite et des phyllosilicates du sous-groupe des "palygorskite-sépiolite" selon la classification de Dana présentent un volume poreux compris entre 0,25 et 0,6 cm³/g, mesurés par la méthode BJH, en désorption d'azote.
25
30

6. Procédé d'abattement de mercure et de métaux lourds présents dans les gaz de fumées selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que ledit composé minéral non fonctionnalisé choisi dans le groupe constitué de l'halloysite et des phyllosilicates du sous-groupe des "palygorskite-sépiolite" est à l'état pulvérulent.
- 5
7. Procédé d'abattement du mercure et des métaux lourds présents dans les gaz de fumées selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que ledit composé minéral non fonctionnalisé choisi dans le groupe constitué de l'halloysite et des phyllosilicates du sous-groupe des "palygorskite-sépiolite" est injecté par voie pneumatique dans une veine gazeuse.
- 10
8. Utilisation d'un composé minéral non fonctionnalisé à l'état sec, choisi dans le groupe constitué de l'halloysite et des phyllosilicates du sous-groupe des "palygorskite-sépiolite" selon la classification de Dana, pour l'abattement du mercure et des métaux lourds présents dans les gaz de fumées.
- 15
9. Utilisation d'un mélange d'absorbant basique et de composé minéral non fonctionnalisé choisi dans le groupe constitué de l'halloysite et des phyllosilicates du sous-groupe des "palygorskite-sépiolite" à l'état sec pour le traitement des gaz de fumées.
- 20

ABREGE

PROCEDE D'ABATTEMENT DE MERCURE ET DE METAUX LOURDS
DES GAZ DE FUMÉES

5 Procédé d'abattement de mercure et de métaux lourds présents dans les
gaz de fumées comprenant une étape de mise en contact des gaz de
fumées avec une matière solide de sorption à l'état sec dans lequel la
matière solide de sorption est un composé minéral non fonctionnalisé.

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 OBEB 136.382 PC	
Demande nationale belge n° 2004/0136		Date du dépôt 15 mars 2003	
		Date de priorité revendiquée	
Déposant (Nom) S.A. LHOIST RECHERCHE ET DEVELOPPEMENT			
Date de requête de la recherche de type international		Numéro attribué par l'administration chargée de la recherche internationale SN 42718 BE	
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 Int.Cl.7: B01D53/64			
II. DOMAINES RECHERCHES			
Documentation minimale consultée			
Système de classification		Symboles de la classification	
Int.Cl.7:	B01D		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents font partie des domaines consultés			
III. ☐ IL A ETE ESTIME QUE CERTAINES REVENDICATIONS NE POUVAIENT FAIRE L'OBJET D'UNE RECHERCHE (Observations sur la feuille supplémentaire)			
IV. ☐ 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 200400136

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 B01D53*/64

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 B01D

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 réalisable, termes de recherche utilisés)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	ES 2 136 496 A (UNIV MADRID NAC EDUCACION; CONSEJO SUPERIOR INVESTIGACION) 16 novembre 1999 (1999-11-16) revendication 1	1-9
A	WO 02/076577 A (HUGHES KENNETH D ; WATERVISIONS INC (US)) 3 octobre 2002 (2002-10-03) page 22, ligne 14	1-9

-/--

☒ 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 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

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

G document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche de type international a été effectivement achevée

16 novembre 2004

Date d'expédition du rapport de recherche de type international

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, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Faria, C

C.(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie °	Documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>DATABASE CA 'en ligne! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; retrieved from STN Database accession no. 115:34760 XP002303805 abrégé & CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 115, no. 4, 29 juillet 1991 (1991-07-29) Columbus, Ohio, US; abstract no. 34760, DAZA, L.; MENDIOROZ, S; PAJARES, J.A.: "mercury adsorption by sulfurized fibrous silicates" abrégé</p> <p>----</p>	1-8
A	<p>DATABASE CA 'en ligne! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; retrieved from STN Database accession no. 114:30609 XP002303806 abrégé & CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 114, no. 4, 28 janvier 1991 (1991-01-28) Columbus, Ohio, US; abstract no. 30609, DAZA, L; MENDIOROZ, S; PAJARES, J: "Role of the structure and texture of palygorskite supported sulfur in mercury chemisorption" abrégé</p> <p>-----</p>	1-8

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande de recherche n

BE 200400136

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
ES 2136496	A	16-11-1999	ES 2136496 A1 16-11-1999
WO 02076577	A	03-10-2002	BR 0207026 A 17-02-2004
		CA 2437721 A1 03-10-2002	
		EP 1370338 A2 17-12-2003	
		JP 2004528965 T 24-09-2004	
		WO 02076577 A2 03-10-2002	