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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
13 octobre 2011 (13.10.2011)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2011/124773 A1

(51) Classification internationale des brevets : *B01D 53/68* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR2011/000102

(22) Date de dépôt international : 18 février 2011 (18.02.2011)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1001403 6 avril 2010 (06.04.2010) FR

(71) Déposant *(pour tous les États désignés sauf US)* : **IFP ENERGIES NOUVELLES** [FR/FR]; 1 et 4 avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant *(pour US seulement)* : **BRIOT, Patrick** [FR/FR]; Chemin de la Marolière, F-38260 Pommier de Beaurepaire (FR).

(74) Mandataire : **ELMALEH, Alfred**; IFP Energies Nouvelles, 1 et 4 avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).

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

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

Publiée :

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

(54) **Title** : METHOD FOR ELIMINATING ALKALI METAL HALIDES IN GASEOUS PHASE

(54) **Titre** : PROCEDE PERMETTANT L'ELIMINATION DES HALOGENURES ALCALINS EN PHASE GAZEUSE

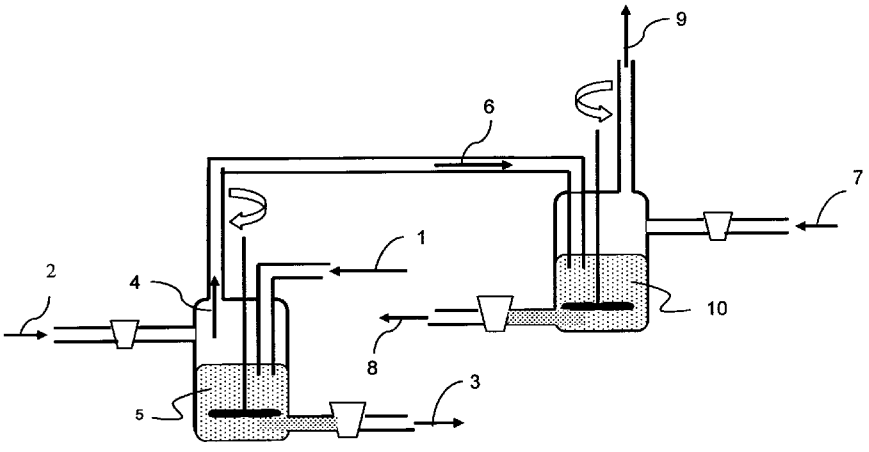


Figure 1

(57) **Abstract** : The present invention relates to a method of eliminating at least one alkali metal halide consisting of a halogen element and an alkali metal element contained in a gaseous feedstock, comprising at least one step consisting in bringing the gaseous feedstock into contact with a first material, comprising at least one metal oxide, under conditions for capturing the halogen element and at least a portion of the alkali metal element in the form of a solid with a perovskite structure, the other portion of the alkali metal element being found in a gaseous effluent in the form of an alkali metal monoxide.

(57) **Abrégé** :

[Suite sur la page suivante]

WO 2011/124773 A1

La présente invention concerne un procédé d'élimination d'au moins un halogénure alcalin constitué d'un élément halogène et d'un élément alcalin contenu dans une charge gazeuse comportant au moins une étape consistant à mettre en contact la charge gazeuse avec un premier matériau, comprenant au moins un oxyde métallique, dans des conditions permettant la capture de l'élément halogène et d'au moins une partie de l'élément alcalin sous forme d'un solide de structure pérovskite, l'autre partie de l'élément alcalin étant retrouvée dans un effluent gazeux sous la forme de monoxyde alcalin.

PROCEDE PERMETTANT L'ELIMINATION DES HALOGENURES ALCALINS EN PHASE GAZEUSE

La présente invention concerne le domaine de l'élimination des composés alcalins en phase gazeuse, et plus particulièrement les halogénures alcalins en phase gazeuse c'est-à-dire dans les fumées de combustion, les gaz de synthèse...

Il existe un certain nombre de procédés de gazéification de combustibles solides (par exemple de centrales thermiques) qui produisent un mélange de monoxyde de carbone (CO) et d'hydrogène (H_2) qui forme un gaz de synthèse. Ces combustibles peuvent être du charbon, du coke, de l'asphalte (obtenu par desasphaltage de coupes pétrolières lourdes), de la biomasse, ou des déchets ménagers.

Les gaz chauds sortant des unités de gazéification sont envoyés dans des échangeurs avec un échangeur à eau pour produire de la vapeur qui va entraîner une turbine pour produire de l'énergie.

Ces unités de gazéification peuvent aussi être utilisées pour produire de l'hydrogène. Dans ce cas, le gaz de synthèse est envoyé dans un réacteur de réaction de gaz à l'eau ("water-gas shift" selon la terminologie anglo-saxonne).

Une autre technique connue utilisant également un gazéifieur est la technologie de Cycle combiné à gazéification intégrée (ou IGCC pour Integrated Gasification Combined Cycle selon la terminologie anglo-saxonne)

Quelque soit la provenance et l'utilisation de ces gaz, ils contiennent en sortie d'unités de gazéification un certain nombre d'impuretés qui vont poser différents problèmes:

- au niveau des échangeurs de chaleur où elles vont se déposer et ainsi réduire les échanges de chaleurs,
- au niveau des catalyseurs utilisés en aval des unités de gazéification,
- corrosion des dispositifs.

Ces impuretés sont de natures diverses et avec des teneurs différentes en fonction de la charge utilisée dans l'alimentation des unités de gazéification. Notamment, des composés alcalins peuvent être présents dans ces gaz. Parmi ces composés

alcalins, il semble que le sodium et le potassium soient parmi les plus répandus. Ces composés se trouvent souvent sous la forme d'halogénures alcalins.

Un des moyens les plus efficaces connu pour éliminer les composés alcalins présent dans les gaz, est de refroidir les gaz à la sortie de l'unité de gazéification. Les composés alcalins se déposent (ou se condensent) alors sur les particules en suspension dans les gaz. Si la température de la colonne de refroidissement des gaz est maintenue entre 400°C et 500°C, la concentration en composés alcalins dans les gaz diminue pour atteindre 0,1 ppm (poids) et parfois moins. Cependant, cette méthode peut être considérée comme coûteuse du point de vue énergétique.

Les même problèmes se posent avec les gaz issus de combustion et calcinations diverses et utilisés ensuite de la même façon que les gaz de gazéification.

La présente invention a donc pour objet de palier un ou plusieurs des inconvénients de l'art antérieur en proposant un procédé simple et non couteux permettant d'éliminer les halogénures alcalins présents dans les gaz et par exemple les gaz de synthèse ou les gaz provenant de la combustion de matière solide, liquide (charbon, bois, paille, ordures ménagères...).

Pour cela la présente invention propose un procédé d'élimination d'au moins un halogénure alcalin constitué d'un élément halogène et d'un élément alcalin contenu dans une charge gazeuse comportant au moins une étape consistant à mettre en contact la charge gazeuse avec un premier matériau comprenant au moins un oxyde métallique dans des conditions permettant la capture de l'élément halogène et d'au moins une partie de l'élément alcalin sous forme d'un solide de structure pérovskite, l'autre partie de l'élément alcalin étant retrouvée dans un effluent gazeux sous la forme de monoxyde alcalin.

Selon un mode de réalisation de l'invention, la température de mise en contact de la charge gazeuse avec le matériau est supérieure ou égale à 200°C.

Selon un autre de mode de réalisation de l'invention, la mise en contact de la charge gazeuse avec le matériau est réalisée à une pression comprise entre 0,1 MPa et 20 MPa et une température comprise entre 200°C et 1500°C.

Selon un mode de réalisation de l'invention, l'halogénure alcalin est de formule CX, C étant un élément du groupe 1 de la classification de Mendeleïev, choisi parmi le lithium, le sodium, le potassium, le rubidium, le césium et X un élément du groupe 17 de la classification de Mendeleïev, choisi parmi le fluor, le chlore, le brome et l'iode.

Selon un mode de réalisation de l'invention, l'oxyde métallique est de formule BO, O étant de l'oxygène et B un élément du groupe 2 de la classification de Mendeleïev choisi parmi par le béryllium, magnésium, calcium, strontium, baryum.

Selon un mode de réalisation de l'invention, le procédé comprend une deuxième étape consistant à mettre en contact l'effluent gazeux issu de la première étape avec un deuxième matériau comprenant au moins un oxyde métallique dans des conditions permettant la capture sous forme de solide du monoxyde alcalin, retrouvée dans l'effluent gazeux.

Selon un mode de réalisation de l'invention, la température de mise en contact, de l'effluent gazeux avec le matériau, de la deuxième étape est supérieure ou égale à 200°C.

Selon un mode de réalisation de l'invention, la mise en contact de l'effluent gazeux avec le matériau de la deuxième étape se fait à une pression comprise entre 0,1 MPa et 20 MPa et une température comprise entre 200°C et 1500°C.

Selon un mode de réalisation de l'invention, l'oxyde métallique du deuxième matériau est de formule AxOy, O étant de l'oxygène et A est un élément appartenant au groupe 13 de la classification de Mendeleïev choisi parmi le bore, l'aluminium, le gallium, l'indium, le thallium et/ou au groupe 14 de la classification de Mendeleïev choisi parmi le carbone, le silicium, le germanium, l'étain, le plomb.

Selon un mode de réalisation de l'invention, la charge est constituée par des fumées de combustion ou des gaz issus d'une combustion ou un gaz de synthèse.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention seront mieux compris et apparaîtront plus clairement à la lecture de la description faite, ci-après, en se référant aux figures annexées et données à titre d'exemple:

- la figure 1 est une représentation schématique d'un mode de réalisation de l'invention.

- la figure 2 est une représentation schématique d'un autre mode de réalisation de l'invention.

La présente invention concerne un procédé d'élimination des composés alcalins se présentant sous la forme d'halogénures alcalins à partir d'une charge contenant des halogénures de métaux alcalins.

Est appelé halogénure alcalin ou halogénure de métal alcalin, tout composé de formule générale CX dans laquelle C est un élément du groupe 1 de la classification de Mendeleïev, choisi parmi le lithium, le sodium, le potassium, le rubidium, le césium et X est un élément du groupe 17 de la classification de Mendeleïev, choisi parmi le fluor, le chlore, le brome et l'iode. Par exemple et de façon non limitative les halogénures d'alcalins peuvent être le chlorure de sodium (NaCl), le chlorure de potassium (KCl), le fluorure de sodium (NaF), le iodure de lithium (LiI)...

Le procédé d'élimination des composés alcalins selon l'invention comporte au moins une première étape (étape 1) au cours de laquelle la charge comprenant au moins un halogénure alcalin est mise en contact avec un premier matériau comprenant au moins un oxyde métallique à des températures supérieures ou égales à 200°C. L'oxyde métallique de la première étape est de formule BO, avec O pour l'oxygène et B est un élément du groupe 2 de la classification de Mendeleïev, choisi parmi par le béryllium, magnésium, calcium, strontium, baryum. Le but de cette première étape est de capturer la totalité de l'halogène et une grande partie de l'élément alcalin sous forme solide. La partie non capturée se retrouve sous forme de monoxyde alcalin gazeux.

Au moins une partie du flux gazeux, contenant les halogénures de composés alcalins, subie la première étape.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, la totalité du flux gazeux, contenant les halogénures de composés alcalins, subie la première étape.

Le procédé d'élimination des composés alcalins selon l'invention peut comporter une deuxième étape (étape 2) au cours de laquelle l'effluent gazeux issu de l'étape 1 est alors mis en contact avec un deuxième matériau comprenant au moins un oxyde métallique à une température supérieure ou égales à 200°C. L'oxyde métallique de la deuxième étape est de formule AxOy, dans laquelle A est un élément appartenant

au groupe 13 de la classification de Mendeleïev choisi parmi le bore, l'aluminium, le gallium, l'indium, le thallium et/ou 14 de la classification de Mendeleïev choisi parmi le carbone, le silicium, le germanium, l'étain, le plomb. Le but de cette deuxième étape est de capturer sous forme solide le monoxyde alcalin gazeux formé lors de l'étape 1.

Au moins une partie du flux gazeux, contenant les halogénures alcalins, subie les deux étapes.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, la totalité du flux gazeux, contenant les halogénures de composés alcalins, subie les deux étapes.

Le procédé selon l'invention comporte ainsi soit la première étape (étape 1), soit la première étape et la deuxième étape (étapes 1 et 2).

Une partie des halogénures alcalins est piégée lors de la première étape. La deuxième étape permet de piéger les halogénures d'alcalins restant.

Le principe de l'invention est basé sur des réactions de transformations de phase des différents solides selon les réactions suivantes :

- *étape 1 :*

α CX (gazeux) + β BO (solide)--> (α-2β)CX.(β)BX_2 (solide) + β C_2O (gazeux)

α et β sont des coefficients stoechiométriques de la réaction. Ce sont des entiers positifs pouvant prendre des valeurs comprises entre 1 et 10.

Par exemple avec α = 2 et β = 1, C= K et X = Cl et B = Mg la réaction s'écrit alors :

3 KCl (gazeux)+ MgO (solide) --> $KCl.MgCl_2$ (solide) + K_2O (gaz)

Cette étape 1 permet de piéger la totalité de l'élément halogène X sous forme d'un solide (α-2β)CX.(β)BX_2, solide de structure appelée communément "pérovskite", et piéger $\left[100\times\frac{(\alpha-2\beta)}{\alpha}\right]$% de l'élément alcalin présent initialement dans la charge. Une partie de l'élément alcalin, $[100\times\beta]$% de l'élément alcalin contenu dans la charge initiale quitte l'étape 1 sous forme de monoxyde alcalin gazeux pour subir l'étape 2.

- *étape 2 :*

Dans l'étape 2, le monoxyde alcalin est capturé et transformé par un solide de type A_xO_y, où A est un élément appartenant au groupe 13 de la classification de Mendeleïev choisi parmi le bore, l'aluminium, le gallium, l'indium, le thallium et/ou 14 de la classification de Mendeleïev choisi parmi le carbone, le silicium, le germanium, l'étain, le plomb, et x et y étant des entiers compris entre 1 et 10, qui subit une réaction de transformation de phase selon une des réactions suivantes données à titre d'exemple :

$\beta\ C_2O + \beta\ A_xO_y \dashrightarrow \beta\ C_2A_xO_{(y+1)}$

$\beta\ C_2O + \beta\ n\ A_xO_y \dashrightarrow \beta\ C_2A_{nx}O_{(ny+1)}$

Si par exemple C est du potassium, suivant les solides AxOy utilisés on obtient:

- avec $A_xO_y = SiO_2$ (A=Si, x=1 et y=2)

$K_2O + 2\ SiO_2$ (silice)$\dashrightarrow K_2Si_2O_5$ (silicate de potassium)

- avec AxOy (A= mélange de silicium et d'aluminium Si et Al)

$K_2O + Al_2O_3.2SiO_2$ (métakaolinite) $\dashrightarrow K_2O.Al_2O_3.2SiO_2$ (kaliophilite)

L'étape 2 piège le restant de l'élément alcalin contenu dans la charge et transformé dans l'étape 1.

Les oxydes métalliques initiaux de l'étape 1, appartenant au groupe 2 de la classification périodique de Mendeleïev, peuvent se trouver sous forme massique, c'est-à-dire à l'état pur, par exemple l'oxyde de magnésiuem (MgO) sous forme de péricalase ou l'oxyde de calcium (CaO) sous forme de chaux vive ou en mélange les uns avec les autres. A titre non limitatif de l'invention, un mélange d'oxydes métallique initiaux utilisés dans le cadre de l'étape 1 de l'invention est un mélange d'oxydes de magnésium MgO et de calcium CaO comme $CaMgO_2$, Ca_2MgO_3, Ca_3MgO_4, Ca_4MgO_5, $CaMg_2O_3$, $CaMg_3O_4$...

Les oxydes métalliques initiaux utilisés pour l'étape 2, appartenant au groupe 2 de la classification périodique de Mendeleïev, peuvent se trouver sous forme massique, c'est-à-dire à l'état pur, ou en mélange les uns avec les autres. Les proportions du mélange dépendent des enthalpies de réactions liées à l'adsorbant sélectionné et aux conditions opératoires de la réaction, en général la température. A titre non

limitatif de l'invention, un mélange d'oxydes métallique initiaux utilisés dans le cadre de l'invention est un mélange d'alumine Al_2O_3 et de silice SiO_2 comme la Kyanite ou la Sillimanite de même formule générale $Al_2O_3.SiO_2$, ou de Metakaolinite de formule générale $Al_2O_3.2SiO_2$.....

Les oxydes métalliques initiaux utilisés pour l'étape 1 et 2 peuvent être supportés sur des matériaux de supports comme des silices, ou des alumines, ou silices-alumines, ou tout autre type matériaux de support solide bien connus de l'homme du métier. Des matériaux de supports solides tels que les zéolithes naturelles ou synthétiques peuvent être considérées dans la présente invention. A titre d'exemple, on peut citer les faujasites, les mordenites, les zéolithes X et Y .... Les oxydes métalliques initiaux utilisés pour l'étape 1 peuvent être également disposés sur des matériaux de supports tels que les argiles naturelles ou synthétiques, les aluminates, les silicates, les titanates, les structures "spinelles". La teneur en métal des oxydes métalliques initiaux supportés est comprise entre 0,01% poids et 15% poids, de manière préférée entre 0,01% poids et 7% poids, de manière encore plus préférée 0,01% et 5% en poids.

Les oxydes métalliques initiaux utilisés pour l'étape 1 et 2 peuvent être dans un matériau de mélange. Le matériau de mélange comprend le support ainsi que des composés ayant participé à la préparation du support, tel que par exemples des liants, des additifs, des diluants, des agents porogènes. A titre d'exemple non limitatif, des additifs lubrifiants pourront être utilisés (acide stéarique, graphique...), des additifs (amidon...), des additifs argileux (montmorillonite, kaolinite...) ou tout autre additif connu de l'homme de l'art. Lorsque l'oxyde métallique initial est dans un matériaux, le matériaux comprend de préférence plus de 15% en poids d'oxyde métallique, plus préférentiellement plus de 50% en poids d'oxyde métallique, et encore plus préférentiellement plus de 90% en poids d'oxyde métallique.

Les oxydes métalliques initiaux utilisés pour l'étape 1 et 2 peuvent être sous forme solide ou liquide, sous forme de poudre, de billes ou d'extrudés. L'invention n'exige pas de restriction particulière quant à la forme de l'oxyde métallique utilisée.

Le matériau (matériau de mélange, matériau de support ou tout autre matériau connu de l'homme du métier) utilisé pour l'étape 1 comprenant au moins un oxyde métallique initial avec lequel est mise en contact la charge et le matériau (matériau

de mélange, matériau de support ou tout autre matériau connu de l'homme du métier) utilisé pour l'étape 2 comprenant au moins un oxyde métallique initial avec lequel est mise en contact la charge, peuvent ainsi comprendre entre 0,01% poids et 100% poids d'oxyde métallique.

La charge du procédé selon l'invention contient entre 0,0001% volumique et 100% volumique d'halogénures alcalins sous forme gazeuse, préférentiellement entre 0,0001% volumique et 50% volumique d'halogénures alcalins et de façon plus préférentielle entre 0,0001% volumique et 10% volumique d'halogénures alcalins.

La charge du procédé selon l'invention peut être un effluent de gazéifieur de charbon, de bois, biomasse, d'ordures ménagères, ou tout gaz issu de la combustion ou de l'incinération. La charge peut être un effluent d'une unité d'oxydoréduction partielle d'hydrocarbure.

Le tableau ci-dessous présente les teneurs en sodium et en potassium présentes dans les gaz en sortie de gazéifieur selon la charge utilisée dans le gazéifieur.

	Na (mg/kg)	K (mg/kg)
Charbon	100-1500	50-3000
Lignite	100-300	100-1000
tourbe	400	700
sciure de bois	40	500
paille	100-5000	5000-10000
pneumatiques	200-600	200-600

Teneurs en sodium et potassium (sur base sèche) de différentes charges
(Zevenhoven et Kilpinen, "Trace elements, alkali metals, Chap 8 (2001):http://www.hut.fi/~rzevenho/tracalk.pdf))

Les conditions de mise en œuvre de la réaction entre les oxydes métallique de l'étape 1 et de l'étape 2 et la charge gazeuse contenant les halogénures alcalins CX sont choisies de manière à garder l'halogénure alcalin de la charge et le monoxyde alcalin issu de l'étape 1 sous forme gazeuse donc à des températures supérieures ou égales à 200°C.

De manière générale, le contact entre la charge comportant des halogénures alcalins et les oxydes métallique utilisés dans les étapes 1 et 2 peut être réalisé dans les conditions de disponibilité de la charge, à une pression comprise entre 0,1 MPa et 20 MPa, de préférence entre 0,1 MPa et 0,3 MPa et une température comprise entre 200°C et 1500°C, de préférence comprise entre 500°C et 1100°C. Dans le cas d'halogénures alcalins produits lors de l'incinération, la mise en contact entre la charge comportant les halogénures alcalins CX et les oxydes métalliques, utilisés dans les étapes 1 et 2, peut être réalisée à une pression comprise entre 0,1 et 0,3 MPa, et une température comprise entre 200°C et 1500°C, et de préférence entre 500°C et 1100°C. Le traitement selon le procédé de l'invention d'autres charges gazeuses telles que des gaz issus de gazéifieurs peut être réalisé dans des conditions de pression comprises entre 0,2 MPa et 20 MPa, et des températures comprises entre 200°C et 1500°C et préférentiellement entre 500°C et 1100°C.

La mise en contact entre les oxydes métalliques utilisés dans les étapes 1 et 2 du procédé et la charge contenant les halogénures alcalin peut être réalisée de multiples manières.

Cette mise en contact peut être effectuée dans une colonne de mise en contact de type gaz-solide ou liquide-solide bien connue de l'homme du métier. Les oxydes métalliques solides utilisés dans les étapes 1 et 2 peuvent être fixés sur les éléments de la colonne, par exemple sur les plateaux distributeurs ou sur le garnissage de la colonne ou être utilisé en tant que tel comme élément de garnissage de la colonne.

Dans un mode de réalisation de l'invention illustré sur la figure 1, la charge comportant l'halogénure alcalin arrivant par le conduit (2) de charge peut être mise en contact avec l'oxyde métallique initial de l'étape 1 BO en suspension dans un solvant liquide contenu dans une première enceinte (5). Les gaz épurés en halogénures et les oxydes alcalins formés dans l'étape 1 sont évacués par le conduit (4) provenant du haut de la première enceinte (5). Le solvant chargé en oxyde métallique transformé est évacué par le conduit (3) provenant du bas de l'enceinte (5). Le gaz, provenant de l'étape 1 par le conduit (4) provenant du haut de la première enceinte (5) est mis en contact, à l'aide du conduit (6) arrivant dans une deuxième enceinte (10), avec l'oxyde métallique AxOy initial de l'étape 2, A appartenant au groupe 13 et/ou 14 de la classification de Mendeleïev, en

suspension dans un solvant liquide contenu dans la deuxième enceinte (10). Les gaz épurés et éventuellement une partie des oxydes alcalins non capturés sont évacués par le conduit (9) partant du haut de la deuxième enceinte (10). Le solvant chargé en oxyde métallique transformé est évacué par le conduit (8) arrivant du bas de la deuxième enceinte (10). Au cours du procédé un appoint peut être réalisée si nécessaire par une première conduite d'appoint (1) arrivant dans la première enceinte (5) et une deuxième conduite d'appoint (7) arrivant dans la deuxième enceinte (10).

Dans d'autre modes de réalisation de l'invention la mise en contact peut s'effectuer dans des lits.

Comme illustré sur la figure 2, la mise en contact peut être réalisée par balayage de l'effluent comportant des halogénures alcalins CX arrivant par le conduit (13) d'arrivé de l'effluent dans un premier réacteur (11) contenant l'oxyde métallique BO disposé sous forme de lits fixes (12). L'effluent gazeux épuré des halogénures et contenant les oxydes alcalins libérés par la réaction produite dans la première étape est évacué du premier réacteur (11) par le conduit (14) provenant du premier réacteur (11). Ce gaz est alors envoyé dans la deuxième étape par le conduit (17) arrivant à un deuxième réacteur (15) contenant l'oxyde métallique AxOy disposé sous forme de lits fixes (16). L'effluent appauvri en alcalins est évacué du réacteur par le conduit (18) partant du haut du deuxième réacteur (15).

Dans une autre forme de mise en œuvre du procédé, il est possible d'utiliser la technique du lit mobile. Dans ce cas la charge comportant les halogénures alcalins est mis en contact dans un réacteur avec l'oxyde métallique initial BO sous forme de poudre ou de particules. La circulation de la charge permet de mettre en mouvement par effet d'entraînement les particules maintenant une répartition homogène et disjointe des particules d'oxydes métalliques BO. Il en est de même pour la deuxième étape.

Les exemples donnés ci-après permettent d'illustrer l'invention mais ne sont en aucun cas limitatifs.

Exemples:

Exemple 1 selon l'invention:

Procédé comportant une étape:

Cette expérimentation a été réalisée dans une unité pilote dans laquelle l'impureté sous forme solide est disposée dans une coupelle susceptible d'être chauffée jusqu'à 1000°C. Une masse de 0,3 gramme de chlorure de sodium (NaCl) est disposée dans cette coupelle. L'ensemble est chauffé à de la température ambiante à 840°C. De l'azote est injecté dans le système avec un débit de 25 ml/minute. Sous l'influence de la température, le solide NaCl fond vers 800°C. L'azote injecté dans le système va entraîner les vapeurs de chlorure de sodium vers un adsorbant situé en aval dans l'appareillage. L'adsorbant est constitué d'une masse de 4,8 g d'oxyde de magnésium (MgO). La coupelle contenant le chlorure de sodium est maintenu à 840°C et l'adsorbant à 890°C pendant 24 heures. Après refroidissement, la masse restante de chlorure de sodium est pesée. La différence de poids entre le début de l'expérimentation et la fin de l'expérimentation montre que 0,11 gramme de NaCl a traversé l'adsorbant. Les lignes après l'adsorbant sont lavées avec de l'eau déminéralisée. La teneur en sodium des eaux de lavage, dosée par spectroscopie atomique, permet de connaître la quantité de sodium non captée par l'adsorbant. Les analyses montrent que l'adsorbant a capté 41,9% du sodium injecté dans le système.

Exemple 2 selon l'invention:

Procédé comportant deux étapes:

Une deuxième expérimentation a été effectuée avec le même appareillage et dans les même conditions que dans l'exemple 1. Le chlorure de sodium a été chauffé à 840°C et l'adsorbant de l'étape 1 (MgO) à 890°C pendant 24 heures. Un deuxième module a été ajouté au montage expérimental précédent contenant l'adsorbant de la deuxième étape du procédé. Ce module contient 8,3 grammes de silice SiO_2. Cette silice est chauffée à 790°C pendant 24 heures. De la même façon que précédemment, la coupelle contenant le chlorure de sodium est pesée avant et après expérimentation. Cette différence de poids montre que 0,12 gramme de chlorure de sodium a été vaporisé et a traversé les deux adsorbants. Les lignes à la sortie du

deuxième adsorbant sont lavées avec de l'eau déminéralisée. La teneur en sodium des eaux de lavage, dosée par spectroscopie atomique, permet de connaître la quantité de sodium non captée par les adsorbants. Les analyses montrent que l'enchaînement des deux étapes a permis de capter 99,6% du sodium injecté dans le système.

Ce deuxième exemple illustre bien le fait que le procédé selon l'invention permet de capturer presque la totalité du sodium.

La présente invention ne doit pas être limitée aux détails donnés ci-dessus et permet des modes de réalisation sous de nombreuses autres formes sans s'éloigner du domaine d'application de l'invention.

REVENDICATIONS

1. Procédé d'élimination d'au moins un halogénure alcalin constitué d'un élément halogène et d'un élément alcalin contenu dans une charge gazeuse comportant au moins une étape consistant à mettre en contact la charge gazeuse avec un premier matériau, comprenant au moins un oxyde métallique, dans des conditions, pression comprise entre 0,1 MPa et 20 MPa et température comprise entre 200°C et 1500°C, permettant la capture de l'élément halogène et d'au moins une partie de l'élément alcalin sous forme d'un solide de structure pérovskite, l'autre partie de l'élément alcalin étant retrouvée dans un effluent gazeux sous la forme de monoxyde alcalin.

2. Procédé d'élimination d'au moins un halogénure alcalin selon la revendication 1, dans lequel l'halogénure alcalin est de formule CX, C étant un élément du groupe 1 de la classification de Mendeleïev, choisi parmi le lithium, le sodium, le potassium, le rubidium, le césium et X un élément du groupe 17 de la classification de Mendeleïev, choisi parmi le fluor, le chlore, le brome et l'iode.

3. Procédé d'élimination d'au moins un halogénure alcalin selon une des revendications 1 à 2, dans lequel l'oxyde métallique est de formule BO, O étant de l'oxygène et B un élément du groupe 2 de la classification de Mendeleïev choisi parmi par le béryllium, magnésium, calcium, strontium, baryum.

4. Procédé d'élimination d'au moins un halogénure alcalin selon l'une des revendications 1 à 3, comprenant une deuxième étape consistant à mettre en contact l'effluent gazeux issu de la première étape avec un deuxième matériau comprenant au moins un oxyde métallique dans des conditions permettant la capture sous forme de solide du monoxyde alcalin retrouvé dans l'effluent gazeux.

5. Procédé d'élimination d'au moins un halogénure alcalin selon la revendication 4, dans lequel la température de mise en contact, de l'effluent gazeux avec le matériau, de la deuxième étape est supérieure ou égale à 200°C.

6. Procédé d'élimination d'au moins halogénure alcalin selon une des revendications 4 à 5, dans lequel la mise en contact de l'effluent gazeux avec le

matériau de la deuxième étape se fait à une pression comprise entre 0,1 MPa et 20 MPa et une température comprise entre 200°C et 1500°C.

7. Procédé d'élimination d'au moins un halogénure alcalin selon une des revendications 4 à 6, dans lequel l'oxyde métallique du deuxième matériau est de formule AxOy, O étant de l'oxygène et A est un élément appartenant au groupe 13 de la classification de Mendeleïev choisi parmi le bore, l'aluminium, le gallium, l'indium, le thallium et/ou au groupe 14 de la classification de Mendeleïev choisi parmi le carbone, le silicium, le germanium, l'étain, le plomb.

8. Procédé d'élimination d'au moins un halogénure alcalin selon une des revendications 1 à 7 dans lequel la charge est constituée par des fumées de combustion ou des gaz issus d'une combustion ou un gaz de synthèse.

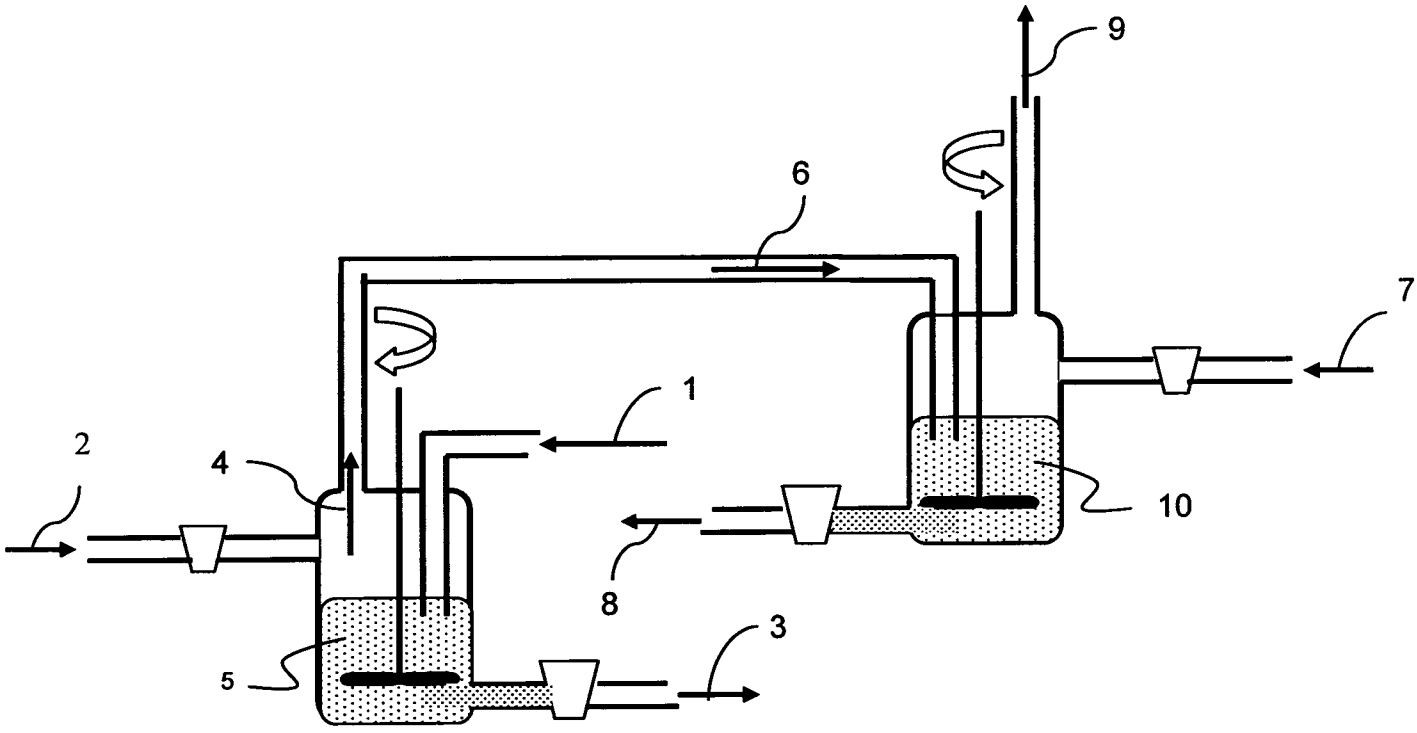


Figure 1

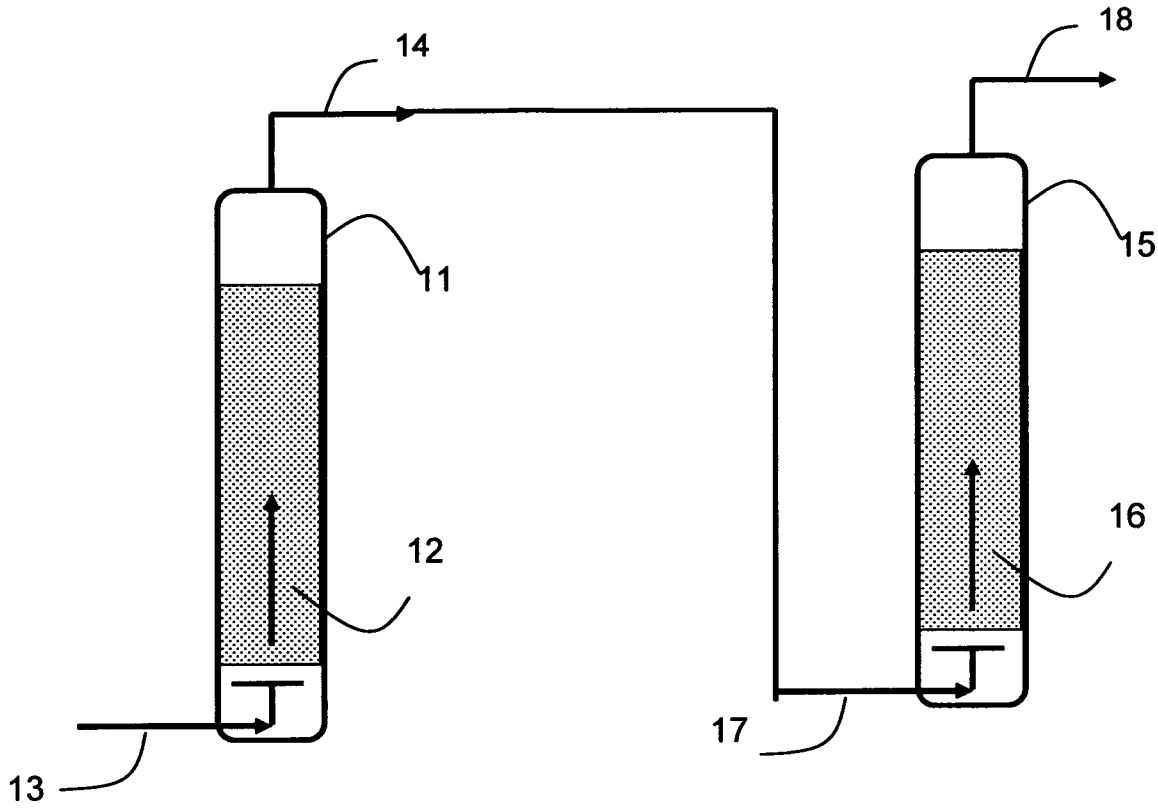


Figure 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2011/000102

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01D53/68
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 132 119 A1 (VULCAN MATERIALS CO VULCAN MATERIALS CO [US]) 17 November 1972 (1972-11-17) page 1, lines 1-31; example 1 page 2, line 27 - page 3, line 2 page 11, line 36 - page 12, line 14 page 18, lines 4-9 -----	1-8
A	EP 2 039 655 A1 (NAT UNIVERSITY CORP TOHOKU UNV [JP]; TAIYO NIPPON SANSO CORP [JP]; UBE) 25 March 2009 (2009-03-25) abstract paragraphs [0015], [0025], [0060] ----- -/--	1-8

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
27 May 2011	07/06/2011

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Howe, Patrick

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2011/000102

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 202 10 008 U1 (WALHALLA KALK GMBH & CO KG [DE]; MSB MUELLKRAFTWERK SCHWANDORF [DE]) 24 October 2002 (2002-10-24) abstract; example 1 page 3, paragraph 3 - page 5, paragraph 2 page 7, paragraph 2-3 page 9, paragraph 6 - page 10, paragraph 4 page 12, paragraph 2-5	1-8
A	GB 2 059 403 A (ALCAN RES & DEV) 23 April 1981 (1981-04-23) abstract page 1, lines 3-40 page 6, lines 3-10	1-8
A	WO 95/19835 A1 (SOLVAY [BE]; FAGIOLINI NILO [IT]) 27 July 1995 (1995-07-27) abstract page 1, line 30 - page 2, line 6 page 5, line 28 - page 6, line 8	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2011/000102

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2132119 A1	17-11-1972	AU 4026172 A	27-09-1973
		CA 1000213 A1	23-11-1976
		DE 2214864 A1	09-11-1972
		ES 401335 A1	16-02-1975
		GB 1355456 A	05-06-1974
		IT 954831 B	15-09-1973
		US 3750372 A	07-08-1973
		US 3762134 A	02-10-1973
EP 2039655 A1	25-03-2009	WO 2007142192 A1	13-12-2007
		KR 20090019861 A	25-02-2009
		US 2009246524 A1	01-10-2009
DE 20210008 U1	24-10-2002	NONE	
GB 2059403 A	23-04-1981	NONE	
WO 9519835 A1	27-07-1995	AT 160518 T	15-12-1997
		AU 686310 B2	05-02-1998
		AU 1533895 A	08-08-1995
		BG 63194 B1	29-06-2001
		BG 100728 A	28-02-1997
		BR 9506527 A	16-09-1997
		CA 2181386 A1	27-07-1995
		CN 1143333 A	19-02-1997
		CZ 9602150 A3	13-11-1996
		DE 69501113 D1	08-01-1998
		DE 69501113 T2	10-06-1998
		DK 740577 T3	10-08-1998
		EP 0740577 A1	06-11-1996
		ES 2112044 T3	16-03-1998
		FI 962924 A	19-07-1996
		GR 3026119 T3	29-05-1998
		HK 1003489 A1	30-10-1998
		HU 77492 A2	28-05-1998
		IT 1269193 B	21-03-1997
		JP 4243347 B2	25-03-2009
		JP 9507654 T	05-08-1997
		JP 4314291 B2	12-08-2009
		JP 2008012535 A	24-01-2008
		NO 963020 A	17-09-1996
		NZ 278870 A	28-01-1999
		PL 315555 A1	12-11-1996
		RO 117510 B1	30-04-2002
		RU 2135269 C1	27-08-1999
		SG 59981 A1	22-02-1999
WO 9519835 A1		SK 94396 A3	05-03-1997
		US 6171567 B1	09-01-2001

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2011/000102

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. B01D53/68
ADD.

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

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
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 cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 132 119 A1 (VULCAN MATERIALS CO VULCAN MATERIALS CO [US]) 17 novembre 1972 (1972-11-17) page 1, ligne 1-31; exemple 1 page 2, ligne 27 - page 3, ligne 2 page 11, ligne 36 - page 12, ligne 14 page 18, ligne 4-9 -----	1-8
A	EP 2 039 655 A1 (NAT UNIVERSITY CORP TOHOKU UNV [JP]; TAIYO NIPPON SANSO CORP [JP]; UBE) 25 mars 2009 (2009-03-25) abrégé alinéas [0015], [0025], [0060] ----- -/--	1-8

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

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

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
27 mai 2011	07/06/2011

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Howe, Patrick

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2011/000102

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DE 202 10 008 U1 (WALHALLA KALK GMBH & CO KG [DE]; MSB MUELLKRAFTWERK SCHWANDORF [DE]) 24 octobre 2002 (2002-10-24) abrégé; exemple 1 page 3, alinéa 3 - page 5, alinéa 2 page 7, alinéa 2-3 page 9, alinéa 6 - page 10, alinéa 4 page 12, alinéa 2-5	1-8

A	GB 2 059 403 A (ALCAN RES & DEV) 23 avril 1981 (1981-04-23) abrégé page 1, ligne 3-40 page 6, ligne 3-10	1-8

A	WO 95/19835 A1 (SOLVAY [BE]; FAGIOLINI NILO [IT]) 27 juillet 1995 (1995-07-27) abrégé page 1, ligne 30 - page 2, ligne 6 page 5, ligne 28 - page 6, ligne 8	1-8

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2011/000102

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2132119 A1	17-11-1972	AU 4026172 A	27-09-1973
		CA 1000213 A1	23-11-1976
		DE 2214864 A1	09-11-1972
		ES 401335 A1	16-02-1975
		GB 1355456 A	05-06-1974
		IT 954831 B	15-09-1973
		US 3750372 A	07-08-1973
		US 3762134 A	02-10-1973
EP 2039655 A1	25-03-2009	WO 2007142192 A1	13-12-2007
		KR 20090019861 A	25-02-2009
		US 2009246524 A1	01-10-2009
DE 20210008 U1	24-10-2002	AUCUN	
GB 2059403 A	23-04-1981	AUCUN	
WO 9519835 A1	27-07-1995	AT 160518 T	15-12-1997
		AU 686310 B2	05-02-1998
		AU 1533895 A	08-08-1995
		BG 63194 B1	29-06-2001
		BG 100728 A	28-02-1997
		BR 9506527 A	16-09-1997
		CA 2181386 A1	27-07-1995
		CN 1143333 A	19-02-1997
		CZ 9602150 A3	13-11-1996
		DE 69501113 D1	08-01-1998
		DE 69501113 T2	10-06-1998
		DK 740577 T3	10-08-1998
		EP 0740577 A1	06-11-1996
		ES 2112044 T3	16-03-1998
		FI 962924 A	19-07-1996
		GR 3026119 T3	29-05-1998
		HK 1003489 A1	30-10-1998
		HU 77492 A2	28-05-1998
		IT 1269193 B	21-03-1997
		JP 4243347 B2	25-03-2009
		JP 9507654 T	05-08-1997
		JP 4314291 B2	12-08-2009
		JP 2008012535 A	24-01-2008
		NO 963020 A	17-09-1996
		NZ 278870 A	28-01-1999
		PL 315555 A1	12-11-1996
		RO 117510 B1	30-04-2002
		RU 2135269 C1	27-08-1999
		SG 59981 A1	22-02-1999
WO 9519835 A1		SK 94396 A3	05-03-1997
		US 6171567 B1	09-01-2001