

(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
28 juin 2018 (28.06.2018)

(10) Numéro de publication internationale
WO 2018/114526 A1

- (51) Classification internationale des brevets :
C01F 11/02 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2017/082628
- (22) Date de dépôt international :
13 décembre 2017 (13.12.2017)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
2016/5962 22 décembre 2016 (22.12.2016) BE
- (71) Déposant : CARMEUSE RESEARCH AND TECHNOLOGY [BE/BE] ; Bld de Lauzelle 65, 1348 LOUVAIN-LA-NEUVE (BE).
- (72) Inventeurs : AUBRY, Elise ; Rue Emile Vandervelde 32b, 4570 MARCHIN (BE). VEKONY, Nicolas ; Rue du grand pré 7, 1450 CHASTRE (BE). SOMERHAUSEN, Bernard ; Allée du long fêtu 16, 1400 NIVELLES (BE).
- (74) Mandataire : GROUPEMENT DE MANDATAIRES "PRONOVEM" ; Parc d'affaires Zénobe Gramme (bât. K), Square des Conduites d'eau 1-2, 4020 LIEGE (BE).
- (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,

- (54) Title: CALCIUM HYDROXIDE PARTICLES WITH FINE PORES AND PROCESS FOR MANUFACTURING SAME
(54) Titre : PARTICULES D'HYDROXYDE DE CALCIUM A FINS PORES ET LEUR PROCÉDE DE FABRICATION

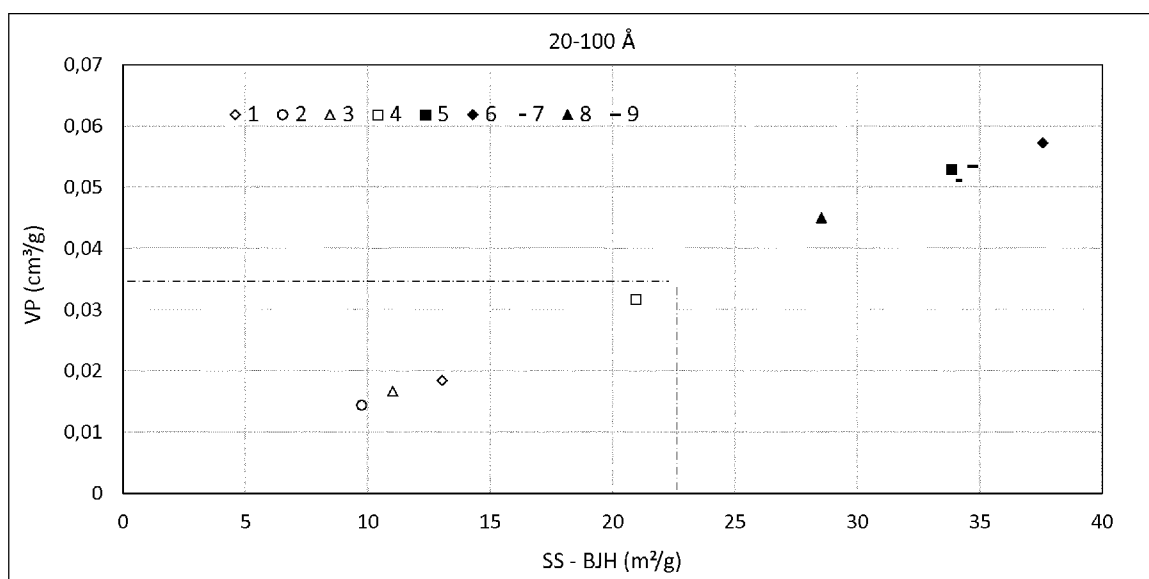


FIG.3

(57) Abstract: The present invention relates to calcium hydroxide particles having a total pore volume of greater than 0.18 cm³/g, said total pore volume being calculated according to the BJH method for a range of pores having a diameter of between 20 and 1000 Å, said particles being characterized in that the BJH partial pore volume for the range of pores having a diameter of between 20 and 100 Å corresponds to more than 20% of said BJH total pore volume.

(57) Abrégé : La présente invention se rapporte à des particules d'hydroxyde de calcium présentant un volume poreux total supérieur à 0,18cm³/g, ledit volume poreux total étant calculé selon la méthode BJH pour une gamme de pores ayant un diamètre compris entre 20 et 1000 Å, lesdites particules étant caractérisées en ce que le volume poreux partiel BJH pour la gamme de pores ayant un diamètre



WO 2018/114526 A1

SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- *relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17(iv))*

Publiée:

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

PARTICULES D'HYDROXYDE DE CALCIUM A FINS PORES
ET LEUR PROCEDE DE FABRICATION

5

Objet de l'invention

[0001] La présente invention se rapporte à des particules d'hydroxyde de calcium qui comportent une quantité importante de fins pores les rendant particulièrement aptes à traiter des fumées contenant des polluants acides. Elle se rapporte également au procédé permettant d'élaborer ces particules d'hydroxyde de calcium aux propriétés particulières.

Arrière-plan technologique

[0002] L'hydroxyde de calcium est connu pour son efficacité dans le traitement des fumées contenant des polluants acides et, ce, entre autres, dans une plage de températures inférieures à 170°C. De manière générale, c'est le SO₂ qui est un des acides les plus difficiles à capturer dans les fumées avec les réactifs de type calcique.

[0003] Pour la capture des acides présents dans les fumées, les propriétés à optimiser sont la surface spécifique généralement mesurée par la méthode BET (Brunauer-Emmett-Teller), c.à.d. la surface des particules accessible pour les acides, et le volume poreux généralement mesuré par la méthode BJH (Barrett-Joyner-Halenda), c.à.d. le volume pouvant capturer les acides avant leur réaction avec le Ca(OH)₂. Les producteurs d'hydrates tentent depuis quelques dizaines d'années d'améliorer continuellement ces caractéristiques. Il existe ainsi différentes générations d'hydrate de calcium qu'on peut classer comme suit.

[0004] Il y a la génération « 0 » constituée d'un simple hydrate Ca(OH)₂ sec avec un pourcentage d'H₂O résiduel inférieur à 1%. Cet hydrate est issu d'un procédé classique d'hydratation suivi d'un broyage pour obtenir une granulométrie en lien avec l'application et ayant typiquement une taille de particules inférieure à 150 µm.

[0005] Il y a la génération « 0 » améliorée qui se distingue de la génération 0 par le fait que les particules ont subi un procédé de sélection dans le but de ne garder que

les plus grosses particules qui présentent plus de volume poreux et dès lors des meilleures propriétés pour le traitement des fumées. Les propriétés typiques de ce produit sont une surface spécifique de 20 m²/g et un volume poreux de 0.09 cm³/g.

[0006] Ensuite, une génération 1 a été développée avec ajout d'un additif lors du procédé de fabrication afin d'augmenter la surface spécifique. Cet additif a pour effet de retarder la réaction d'hydratation, ce qui donne des propriétés particulières aux hydrates. Un excédent d'eau est généralement utilisé lors de l'hydratation avec 5 à 10% d'eau résiduelle. L'humidité ne doit pas être trop élevée pour permettre l'éventuel broyage dans un broyeur. Il s'agit du produit décrit dans le brevet EP 0 558 522. La surface spécifique de ce type de Ca(OH)₂ est de l'ordre de 40-50 m²/g mais le volume poreux reste inférieur à 0.1 cm³/g avec des valeurs de l'ordre de 0.08 cm³/g.

[0007] Finalement, une génération « 2 » a vu le jour avec un procédé réalisé en deux étapes :

- une hydratation dans un hydrateur avec jusqu'à 20-30% d'H₂O résiduelle ;
- un séchage flash à plus de 350°C sous atmosphère contrôlée suivi d'un broyage.

Le Ca(OH)₂ produit par ce procédé possède une grande surface spécifique de l'ordre de 40 m²/g et également un grand volume poreux de l'ordre de 0.2 cm³/g. Ce type d'hydroxyde est décrit dans le brevet EP 0 861 209. La présence d'une surface spécifique importante permet aux molécules acides présentes dans les fumées de rentrer facilement dans les pores et un volume poreux total important permet la réaction entre les molécules acides et le Ca(OH)₂ aux parois des pores. C'est donc principalement dans les pores qu'a lieu la capture des acides.

[0008] Dans l'état actuel des connaissances, il y a tout lieu de penser que l'ensemble de la réaction se déroule à la surface des pores. En effet, la diffusion du SO₂ au travers d'une couche de CaSO₃ ou CaSO₄ formée prend un certain temps, ce qui n'est pas compatible avec certains équipements de traitement de fumées existants, d'où l'intérêt d'avoir le plus grand volume de pores accessibles.

[0009] Le volume total de pores n'est pas le seul critère déterminant. Le diamètre de ces pores revêt également une grande importance. Ainsi, le brevet EP 0 861 209 préconise de favoriser des pores de diamètre compris entre 100 et 400 Angströms. Il revendique ainsi la présence majoritaire de pores de taille moyenne.

[0010] Or, les molécules de SO₂ font environ 3.8 Angströms de diamètre moléculaire. Les pores de taille moyenne entre 100-400 Angströms sont donc bien plus grands que les molécules à capturer. Il pourrait donc s'avérer plus judicieux de privilégier des hydrates ayant de plus fins pores.

5 **[0011]** Le documents JP 2005350343 divulgue un procédé pour augmenter le volume poreux à l'aide d'additifs variés tels que le diéthylène glycol, le sorbitol et en revêtant les particules de chaux hydratée d'une résine à base de silicone. Le procédé utilise un grand excès d'eau dans des proportions de 1,5 à 5, de préférence 3,2 fois les quantités théoriquement nécessaires à la réaction d'hydratation de la chaux. Il ne
10 préconise toutefois qu'une humidité résiduelle finale après deux étapes de mise en contact avec de l'eau entre 35 et 55% après pressage et une valeur d'eau résiduelle avant séchage de 35 à 45 % étant préférée. L'hydroxyde de calcium obtenu a une surface spécifique BET supérieure à 30 m²/g et un volume poreux total (20-1000 Å) de l'ordre de 0,30 cm³/g. Ce document ne mentionne cependant ni la teneur en CaO dans
15 la chaux de départ, ni le volume poreux présent dans la fraction de pores de 20 à 100 Å. Seul le volume poreux global pour des pores de 20 à 1000 Å est mentionné.

[0012] Le document JP 2002029738 divulgue un procédé destiné à augmenter le volume poreux sans réduire la masse volumique apparente. A cet effet, les particules d'hydroxyde de calcium sont soumises simultanément à un traitement de broyage et de
20 compaction pour réduire l'espace de stockage. Ce document ne donne aucune information sur le taux d'humidité résiduelle de l'hydroxyde de calcium produit ou encore sur les caractéristiques du réactif de départ. Il ne s'attache pas à l'influence de la relation entre la taille des pores et le volume poreux, en particulier à la fraction de pores inférieurs à 100 Å et la capacité d'absorption de gaz effluents.

25 **[0013]** Le document EP2039655 divulgue un procédé d'hydratation en présence d'un additif visant une humidité résiduelle avant séchage comprise entre 35 et 55 %. Ce document ne donne pas d'informations sur le taux de CaO du réactif.

Buts de l'invention

30 **[0014]** La présente invention a pour objet de produire des hydrates de calcium présentant de très fins pores afin d'améliorer la capture des acides. Plus précisément, la

présente invention vise à développer une nouvelle génération d'hydrates de calcium présentant une proportion importante de pores ayant un diamètre inférieur à 200 Å et, de préférence, à 100 Å tout en gardant un volume poreux total élevé.

5 **Brève description des figures**

[0015] Les caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée ci-dessous faisant référence aux figures 1 à 5.

[0016] Les figures 1 et 2 représentent respectivement la distribution volumique et la distribution surfacique BJH des pores en fonction de leur diamètre par tranche de 100 Å à l'exception de la première tranche s'étendant entre 20 et 100 Å.

[0017] Les figures 3 et 4 représentent le volume poreux partiel en fonction de la surface spécifique partielle pour les gammes de diamètres 20-100 Å et 20-200 Å respectivement.

[0018] La figure 5 représente la distribution volumique des pores en fonction de leur diamètre par tranche de 100 Å avant et après capture du SO₂.

Principaux éléments caractéristiques de l'invention

[0019] La présente invention se rapporte à des particules d'hydroxyde de calcium présentant un volume poreux total supérieur à 0,18 cm³/g, ledit volume poreux total étant calculé selon la méthode BJH pour une gamme de pores ayant un diamètre compris entre 20 et 1000 Å, lesdites particules étant caractérisées en ce que le volume poreux partiel BJH pour la gamme de pores ayant un diamètre compris entre 20 et 100 Å correspond à plus 20 %, dudit volume poreux total BJH.

[0020] Selon des modes particuliers de l'invention, les particules d'hydroxyde de calcium présentent au moins une ou une combinaison appropriée des caractéristiques suivantes :

- le volume poreux partiel BJH pour la gamme de pores ayant un diamètre compris entre 20 et 200 Å correspond à plus de 40% dudit volume poreux total BJH ;
- le volume poreux partiel BJH pour la gamme de pores ayant un diamètre compris entre 20 et 200 Å correspond à plus de 50% dudit volume poreux total BJH ;

- le volume poreux partiel BJH pour la gamme de pores ayant un diamètre compris entre 20 et 100 Å est supérieur à 0,04 cm³/g et, de préférence, à 0,05 cm³/g ;
- le volume poreux partiel BJH pour la gamme de pores ayant un diamètre compris entre 20 et 200 Å est supérieur à 0,06 cm³/g, de préférence à 0,09 cm³/g, et plus
5 préférentiellement à 0,1 cm³/g ;
- elles ont une surface spécifique BET supérieure à 40 m²/g , de préférence à 45 m²/g , et plus préférentiellement à 50 m²/g ;

[0021] La présente invention se rapporte également au procédé de préparation de particules d'hydroxyde de calcium décrites ci-dessus, comprenant les étapes de :

- 10 - mélange avec de l'eau et un additif retardateur d'hydratation d'une matière de base ayant une teneur en oxyde de calcium déterminée selon la norme EN 459-2, paragraphe 5.8, supérieure à 90% en poids, le rapport en poids eau/matière de base dans ledit mélange est compris entre 0.9 et 1.2, et ledit mélange présentant une humidité résiduelle supérieure à 20% en poids et inférieure à 30 % en poids;
- 15 - séchage dudit mélange pour former un hydrate présentant une humidité résiduelle inférieure à 2%, et, de préférence à 1% en poids.

[0022] Selon des modes particuliers de l'invention, le procédé comporte au moins une ou une combinaison appropriée des caractéristiques suivantes :

- ladite teneur en oxyde de calcium est supérieure à 93% ;
- 20 - la teneur en MgO est inférieure ou égale à 2% en poids ;
- le rapport en poids eau/matière de base dans ledit mélange est compris 1 et 1.05;
- la teneur en additif est supérieure ou égale à 0.4% en poids et, de préférence, comprise entre 0.5 et 5% en poids, de préférence entre 0,5 % et 4,5 % en poids, de manière particulièrement préférée ente 0,5 et 2,5 % en poids, ou encore 0,5 à 1,5 %
25 en poids par rapport à la matière de base;
- l'additif retardateur d'hydratation est choisi parmi la liste comportant de l'éthylène glycol, du diéthylène glycol, du triéthylène glycol, de la monoéthanolamine, de la diéthanolamine, de la triéthanolamine, du monopropylène glycol, du dipropylène glycol, de leurs mélanges et de leurs produits dérivés ;
- 30 - la matière de base présente un T₆₀ supérieur à 50s, de préférence à 60s et, de manière particulièrement préférée à 100s.

[0023] Elle se rapporte aussi au procédé d'épuration des gaz de fumées comportant une étape d'utilisation des particules d'hydroxyde de calcium telles que décrites ci-dessus.

5 Description détaillée de l'invention

[0024] La présente invention se rapporte à des particules d'hydroxyde de calcium combinant une grande surface spécifique et un important volume poreux avec une large proportion des pores ayant un diamètre inférieur à 200 Å (<20 nm). Plus précisément, les particules d'hydroxyde de calcium selon l'invention présentent une surface spécifique BET supérieure à 40 m²/g, de préférence supérieure à 45 m²/g, plus
10 préférentiellement, supérieure à 50 m²/g. Le volume poreux total BJH constitué de pores ayant un diamètre compris entre 20 et 1000 Å (2 à 100 nm) est supérieur à 0,14 cm³/g, de préférence supérieur à 0,16 cm³/g, et plus préférentiellement supérieur à 0,18 cm³/g, voire à 0,19 cm³/g. Le volume poreux partiel pour la gamme de pores de
15 diamètre compris entre 20 et 200 Å est supérieur à 0,06 cm³/g, de préférence à 0,08 cm³/g, et, plus préférentiellement à 0,1 cm³/g. Au sein de cette gamme de diamètres de pores inférieurs à 200 Å, le volume poreux partiel pour les pores de diamètre compris entre 20 et 100 Å est supérieur à 0,04 cm³/g, de préférence supérieur à 0,045 cm³/g, et plus préférentiellement supérieur à 0,05 cm³/g. En termes de pourcentage, plus de 18%
20 et, de préférence plus de 20%, du volume poreux total se trouve dans la gamme de pores de diamètre compris entre 20 et 100 Å (2 à 10 nm). Pour la gamme 20 à 200 Å (2 à 20 nm), plus de 40%, de préférence plus de 45%, et plus préférentiellement plus de 50% du volume poreux total s'y trouve.

[0025] Pour fabriquer des particules de Ca(OH)₂ présentant ces propriétés, le
25 procédé selon invention combine les caractéristiques suivantes : utilisation d'une chaux de base à haute teneur en CaO, hydratation de cette dernière en présence d'un additif retardateur d'hydratation pour former un mélange présentant une humidité résiduelle supérieure à 20% en poids et de préférence inférieure à 30 % en poids. En présence
d'une chaux à haute teneur en CaO, l'additif permet de générer des petits pores et le
30 haut niveau d'humidité résiduelle permet d'augmenter le volume poreux dans cette

gamme de petits pores. Au final, ce rapport particulier surface spécifique/volume poreux permet d'optimiser la surface réactive utile à la sorption de gaz acides.

[0026] Plus précisément, le procédé selon l'invention comprend les étapes suivantes :

- 5 - mise à disposition de particules de chaux ayant une teneur en CaO disponible supérieure à 90% et, plus préférentiellement, supérieure à 93% en poids. On entend par teneur en CaO disponible la teneur contenue dans la chaux vive et éventuellement dans l'hydrate, dans le cas où il y a eu une légère hydratation de la chaux à l'entrée de l'hydrateur. Cette teneur n'inclut pas le CaO contenu dans le carbonate (CaCO_3) et dans le sulfate (CaSO_4) qui ne sont pas utiles pour la capture ultérieure du SO_2 dans les fumées. Les particules de chaux présentent en outre une teneur en soufre aussi faible que possible, à savoir en dessous de 0,2% et, préférentiellement entre 0,01 et 0,07% en poids. Elles ont une teneur en MgO inférieure à 8% et préférentiellement inférieure à 3%, voire 2 % en poids et une teneur en CO_2 inférieure ou égale à 1,5% en poids. La chaux peut en outre de manière conventionnelle contenir des impuretés telles que de l'oxyde d'aluminium, de fer, de manganèse ou de silicium.

Les particules de chaux ont typiquement une distribution granulométrique comprise entre 0 et 2 mm, 0 et 10 mm, 2 et 10 mm ou 5 et 25 mm. Il peut également s'agir de chaux moulue ayant une taille micrométrique avec, par exemple, une distribution granulométrique entre 0 et 100 μm .

- l'hydratation est réalisée avec un rapport en poids eau/chaux compris entre 0,9 et 1,2 et préférentiellement entre 1 et 1,05 pour obtenir un mélange présentant une humidité résiduelle supérieure ou égale à 20% et, de préférence, comprise entre 25% et 30% en poids. Typiquement, l'eau a une température comprise entre 10 et 40°C. L'hydratation s'effectue en présence d'un additif retardateur d'hydratation comportant au moins une fonction chimique alcool (-O-H) et/ou (NH_x , avec $x = 1,2$ ou 4) à raison d'au moins 0,4% en poids par rapport à la chaux à l'entrée de l'hydrateur. Préférentiellement, la teneur en additif est comprise entre 0,5 et 5% en poids, mais pour des raisons économiques elle sera plutôt limitée à une plage de 0,5 à 4,5 % en poids et de manière particulièrement préférée de 0,5 à 3,5 % en poids,

- voire 0,5 à 2,5 % ou encore entre 0,5 et 1,5 % en poids. L'additif est choisi parmi la liste non exhaustive comprenant l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, le monopropylène glycol, le dipropylène glycol, leurs mélanges et les produits dérivés.
- 5 - Le mélange ainsi obtenu est ensuite séché pour réduire l'humidité résiduelle à moins de 2% et préférentiellement à moins de 1% en poids. Le séchage s'effectue à l'aide d'air chaud, chauffé préalablement à travers un échangeur dans lequel circule un gaz de combustion.. Le séchage se fait sans contact direct entre le gaz de combustion et l'hydrate. Typiquement, le séchage s'effectue dans un sécheur ultrarapide. Le
- 10 séchage s'effectue en 2 ou 3 secondes maximum avec un air chaud à une température de 300-400°C. En sortie, l'hydrate a une température comprise entre environ 85 et 90°C.
- Pour finir, l'hydrate est broyé pour réduire sa taille de particules en dessous de 200 µm, et préférentiellement en dessous de 150 µm.
- 15 **[0027]** Pour illustrer l'invention, différentes poudres d'hydroxyde de calcium ont été préparées.

Exemples

- [0028]** Comme matières premières, plusieurs chaux présentant des teneurs en
- 20 CaO/MgO différentes, des granulométries différentes et une réactivité différente ont été utilisées. Les tables 1 à 6 reprennent les différents échantillons testés. Les échantillons 1 à 4 et 10 à 14 sont des exemples comparatifs et les échantillons 5 à 9 et 15 à 18 sont des exemples représentatifs de l'invention. Ces tables reprennent la teneur en poids de la chaux disponible qui inclut la chaux vive CaO et l'hydrate Ca(OH)₂,
- 25 déterminée selon la norme EN 459-2 (version de septembre 2010), paragraphe 5.8. Elles reprennent également la teneur en MgO déterminée selon cette même norme, paragraphe 5.2. La réactivité de la chaux vive a été évaluée de manière habituelle au moyen du T₆₀, paramètre qui correspond au temps nécessaire à l'élévation de la température du système chaux/eau d'extinction jusqu'à 60°C, l'extinction de la chaux
- 30 étant conduite selon le protocole du paragraphe 6.6 de la norme EN 459-2 susmentionnée.

[0029] Les paramètres du procédé repris dans les tables 2 et 5 ont été modulés en jouant sur les paramètres suivants seuls ou en combinaison pour les différents échantillons : humidité résiduelle avant séchage proche de 20% ou de l'ordre de 20-25% en poids, sans ou avec additif, avec dans ce dernier cas, deux types d'additif testés (DEG pour diéthylène glycol ou TEA pour triéthanolamine).

[0030] Les hydrates obtenus ont été caractérisés comme suit. La surface spécifique BET des poudres a été mesurée selon la norme ISO9277, seconde édition du premier septembre 2010. Le volume poreux total et la répartition poreuse en fonction du diamètre des pores ont été calculés sur base de l'analyse pas à pas de la branche de désorption de l'isotherme par la méthode BJH, de Barrett, Joyner et Halenda (1951), classiquement utilisée avec l'azote à 77K comme gaz adsorbant. La méthode est décrite dans la norme DIN66134 (Version février 1998). Elle permet de calculer la distribution du volume poreux en fonction du diamètre des pores partant de l'hypothèse que les pores sont cylindriques. Le volume poreux total et la distribution volumique de pores ont été déterminés pour la gamme de pores ayant un diamètre s'étendant entre 20 et 1000 Å. Les résultats sont présentés ci-dessous par tranche de 100 Å (20-100 Å, 100-200 Å, 200-300 Å, etc.). Partant de la distribution volumique de pores déterminée par la méthode BJH, la distribution surfacique BJH des pores a été calculée également par tranche de 100 Å toujours partant de l'hypothèse de pores cylindriques.

[0031] Les figures 1 et 2 représentent respectivement la distribution volumique et la distribution surfacique des pores par tranche de 100 Å pour les exemples 1 à 9. Les figures 3 et 4 représentent respectivement le volume poreux partiel en fonction de la surface spécifique partielle pour les tranches 20-100 et 20-200 Å avec une ligne pointillée délimitant les résultats des essais comparatifs et les résultats des essais selon l'invention. La table 3 donne pour les différents échantillons la surface spécifique totale BET, le volume poreux total BJH, le volume poreux partiel BJH et la surface spécifique partielle BJH pour les tranches 20-100 et 20-200 Å. Le rapport exprimé en pourcent entre les volumes poreux partiels et le volume poreux total pour ces tranches est également donné.

[0032] On observe pour les échantillons 5 à 9 représentatifs de l'invention une nette augmentation du volume poreux total BJH et de la surface spécifique BET par

rapport aux échantillons comparatifs (Table 3 et 6). La surface spécifique BET est supérieure à 40 m²/g et même supérieure à 50 m²/g pour les échantillons 5 à 9. Une plus faible surface spécifique de 43 m²/g est observée pour l'échantillon comparatif 10. Cette baisse est attribuée à la teneur en MgO supérieure à 2% ayant pour corollaire une plus faible teneur en CaO disponible (Table 4). Pour les échantillons selon l'invention, le volume poreux total BJH est supérieur à 0,14 cm³/g, voire supérieur à 0,19 cm³/g pour les échantillons 5 à 9. Par rapport aux échantillons comparatifs, le volume poreux partiel augmente significativement dans la gamme 20-100 Å avec des valeurs supérieures à 0,04 cm³/g et même supérieure à 0,05 cm³/g. Dans la gamme 20-200 Å, le volume poreux partiel augmente au-dessus de 0,08 cm³/g et même au-dessus de 0,09 cm³/g pour les échantillons 5 à 9. Au sein de ces échantillons 5 à 9 présentant des teneurs en MgO proches, les figures 3 et 4 montrent que l'échantillon 8 ayant un T₆₀ plus faible, c.à.d. une plus haute réactivité, présente une balance volume poreux - surface spécifique moins favorable pour les tranches 20-100 et 20-200 Å comparé aux échantillons 5-7 et 9.

	N° Ech	MgO	CaO disponible	T60	Granulométrie
		% pds		s	mm
Comparatif	1	0,58	96	125	0-10
	2	0,53	93,5	108	0-10
	3	0,55	94,2	70	0-10
	4	0,52	98	90	0-10
Invention	5	0,40	95	107	0-10
	6	0,53	95,1	98	0-10
	7	0,67	93,8	262	0-2
	8	0,59	95,5	57	2-10
	9	0,58	96,9	125	0-10

Table 1

	N° Ech	Additif		H ₂ O/chaux	H ₂ O résiduelle après hydratation/ avant séchage
		% pds	Type		
Comparatif	1	0	/	0,6	0,6
	2	0	/	0,6	0,6
	3	0	/	1,05	22,9
	4	1	DEG	0,6	0,7
Invention	5	1	DEG	1,05	25
	6	1	TEA	1,05	22,2
	7	1	DEG	1,05	25
	8	1	DEG	1,05	25
	9	1	DEG	1,05	22,2

Table 2

	N° Ech	SS BET (m ² /g)	VP BJH (cm ³ /g)					SS BJH (m ² /g)	
			Total	Partiel		Partiel		Partiel	
			20-1000 Å	20-100 Å	% du total	20-200 Å	% du total	20-100 Å	20-200 Å
Comparatif	1	23	0,100	0,018	18	0,038	38	13	17
	2	18	0,085	0,014	17	0,031	37	10	14
	3	25	0,154	0,017	11	0,039	25	11	16
	4	31	0,111	0,032	29	0,055	50	21	26
Invention	5	55	0,195	0,053	27	0,115	59	34	48
	6	55	0,196	0,057	29	0,097	50	38	47
	7	57	0,209	0,051	24	0,107	51	34	47
	8	53	0,218	0,045	21	0,104	48	29	42
	9	56	0,194	0,053	28	0,116	60	35	49

Table 3

5

[0033] La capacité de sorption du SO₂ par la chaux hydratée selon l'invention a été mesurée en statique pour les échantillons 1, 7, 8 et 9 comme suit. Une quantité donnée d'échantillon, qui est ici de l'ordre de 0,5 à 1 g, est placée dans un réacteur entre deux lits de laine de quartz. Le tout est introduit dans un four à 150°C. Préalablement au test de sorption du SO₂, le réacteur contenant l'échantillon est balayé par un flux d'air sec pour éliminer l'humidité de l'échantillon, typiquement comprise entre 0 et 1%, qui pourrait influencer les résultats. Ensuite, le flux d'air sec est remplacé par un mélange d'air humidifié et de gaz contenant du SO₂ et CO₂. Le mélange ainsi généré comprend 358 ppmv de SO₂, 4,5% de CO₂ en volume et 10g/m³ d'H₂O. Le tout est injecté dans une boucle qui contourne l'échantillon jusqu'à mesurer une concentration constante en

15

sortie de circuit. Ensuite seulement, le réacteur contenant l'échantillon est balayé par le mélange avec un débit de 150 ml/min. La quantité de SO₂ en sortie est mesurée par un micro-chromatographe (μ -GC). La quantité de SO₂ capturée par l'échantillon est égale à la différence entre la quantité de SO₂ à l'entrée et la quantité de SO₂ à la sortie du réacteur intégrées sur toute la durée du balayage de l'échantillon par le mélange gazeux jusqu'à ce que la concentration en SO₂ en sortie soit égale à 90% de la concentration de départ. Pour les échantillons 1, 7, 8 et 9, le pourcentage de prise en masse, c.à.d. la quantité de SO₂ capturée rapportée à la masse de l'échantillon, est respectivement de 4 ; 7 ; 5,7 et 6,2 %. Par rapport à la référence 1, le pouvoir de sorption du SO₂ est supérieur de 30% à 42% pour les échantillons selon l'invention. L'échantillon 8 présente un pouvoir de sorption plus faible que les échantillons 7 et 9 qui peut s'expliquer par la moins favorable balance volume poreux - surface spécifique pour les tranches 20-100 et 20-200 Å comme mentionné précédemment.

[0034] Une analyse de la distribution volumique des pores après capture de SO₂ pratiquée sur l'échantillon 9 montre que ce sont les pores de diamètre inférieur à 200 Å et plus précisément ceux de diamètre inférieur à 100 Å qui sont les plus utiles à la capture du SO₂ (figure 5). Ainsi, dans la gamme 20-100 Å, le volume poreux a diminué de près de 50% après capture du SO₂ et de près de 20% dans la tranche 100-200 Å. Au-delà de 200 Å, la réduction du volume poreux n'est plus significative. Cela confirme que les très petits pores de diamètre inférieur à 200 Å et, de préférence, à 100 Å sont particulièrement utiles pour capter le SO₂.

Exemples 10 à 18

Ces exemples ont été réalisés afin de démontrer la pertinence du procédé d'hydratation de la chaux pour l'obtention d'un volume poreux significatif dans la fraction de pores compris entre 20 et 100 Å.

Les exemples 10 à 14 sont des exemples comparatifs et les exemples 15 à 18 sont des exemples selon l'invention.

Les exemples 10 et 11 ont une concentration en CaO disponible trop faible et inférieure à la concentration selon l'invention et le volume poreux total obtenu est trop faible.

Les exemples 12 et 13 ont été réalisés en dehors du rapport de concentration H₂O/Chaux de 0,9 à 1,2 ce qui entraîne une teneur en H₂O résiduelle après hydratation et avant séchage respectivement de 9,7% et de 35% ce qui aboutit finalement à un volume poreux total (20-1000 Å) ou partiel (20-100 Å) insuffisant.

- 5 L'exemple 14 ne comporte que 0,25 % d'additif ralentisseur d'hydratation (diéthylène glycol), ce qui entraîne un pourcentage de volume poreux partiel situé dans la fraction 20 à 100 Å trop faible.

N°Ech	MgO	CaO disponible	T60	Granulométrie
	% pds		s	mm
10	2,25	91,9	105	0-20
11	4,72	89,9	150	0-10
12	0,53	95	95	0-10
13	0,53	95	95	0-10
14	0,53	95	95	0-10
15	0,53	95	95	0-10
16	0,53	95	95	0-10
17	0,53	95	95	0-10
18	0,53	95	95	0-10

Table 4

10

N°Ech	Additif		H ₂ O/Chaux	H ₂ O résiduelle après hydratation/avant séchage
	% pds	Type	%pds	
10	1%	DEG	1,05	25,9
11	2%	DEG	1	24,1
12	1%	DEG	1,3	35
13	1%	DEG	0,8	9,7
14	0,25%	DEG	1,05	24,6
15	2%	DEG	1,05	23,5
16	2,50%	DEG	1,05	25,8
17	3,50%	DEG	1,05	25,9
18	4,50%	DEG	1,05	27,4

Table 5

N°Ech	SS BET (m ² /g)	VP BJH (cm ³ /g)				
		Total	Partiel		Partiel	
		20-1000 Å	20-100 Å	%total	20-200 Å	% total
10	43	0,14	0,047	34	0,08	57
11	44,6	0,132	0,017	13	0,038	29
12	37,43	0,222	0,023	10	0,081	36
13	44,2	0,132	0,034	26	0,049	37
14	33,64	0,195	0,024	12	0,078	40
15	50,22	0,227	0,064	28	0,138	61
16	52,67	0,225	0,054	24	0,123	55
17	52,51	0,219	0,056	26	0,125	57
18	56,56	0,222	0,058	26	0,117	53

Table 6

- 5 Les exemples 15 à 18 selon l'invention ont été effectués avec une concentration de CaO disponible de 95 %, avec une proportion eau/chaux de 1,05 aboutissant à une humidité résiduelle entre 23,5 et 27,4 %. La quantité d'additif ralentisseur d'hydratation (DEG) est située dans une plage allant de 2 à 4,5 % en poids.

Tous ces paramètres permettent d'obtenir des volumes poreux BJH (20-1000 Å)

- 10 supérieurs à 0,219 cm³/g, une surface spécifique BET supérieure à 50 m²/g et un volume poreux partiel pour la fraction de pores de 20 à 100 Å supérieure à 0,05 cm³/g.

REVENDICATIONS

1. Particules d'hydroxyde de calcium présentant un volume poreux total supérieur à $0,18 \text{ cm}^3/\text{g}$, ledit volume poreux total étant calculé selon la méthode BJH pour une gamme de pores ayant un diamètre compris entre 20 et 1000 \AA , lesdites particules étant caractérisées en ce que le volume poreux partiel BJH pour la gamme de pores ayant un diamètre compris entre 20 et 100 \AA correspond à plus de 20% dudit volume poreux total BJH calculés selon la méthode décrite dans la norme DIN 66134 (Version février 1998).
2. Particules selon la revendication 1, pour lesquelles le volume poreux partiel BJH pour la gamme de pores ayant un diamètre compris entre 20 et 200 \AA correspond à plus de 40% dudit volume poreux total BJH.
3. Particules selon la revendication 2, pour lesquelles le volume poreux partiel BJH pour la gamme de pores ayant un diamètre compris entre 20 et 200 \AA correspond à plus de 50% dudit volume poreux total BJH.
4. Particules selon l'une quelconque des revendications précédentes, pour lesquelles le volume poreux partiel BJH pour la gamme de pores ayant un diamètre compris entre 20 et 100 \AA est supérieur à $0,04$ et, de préférence, à $0,05 \text{ cm}^3/\text{g}$.
5. Particules selon l'une quelconque des revendications précédentes, pour lesquelles le volume poreux partiel BJH pour la gamme de pores ayant un diamètre compris entre 20 et 200 \AA est supérieur à $0,06 \text{ cm}^3/\text{g}$, de préférence à $0,09 \text{ cm}^3/\text{g}$, et plus préférentiellement à $0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$.
6. Particules selon l'une quelconque des revendications précédentes, présentant une surface spécifique BET supérieure à $40 \text{ m}^2/\text{g}$, de préférence $45 \text{ m}^2/\text{g}$, et plus préférentiellement à $50 \text{ m}^2/\text{g}$ mesurée selon la norme ISO9277 (version septembre 2010).
7. Particules selon l'une quelconque des revendications précédentes, pour lesquelles ledit volume poreux total BJH est supérieur à $0,19 \text{ cm}^3/\text{g}$.
8. Procédé de préparation de particules d'hydroxyde de calcium selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant les étapes de :

- mélange d'une matière de base ayant une teneur en oxyde de calcium supérieure à 93 % en poids, cette teneur étant déterminée selon la norme EN 459-2, paragraphe 5.8, (version de septembre 2010) avec de l'eau comportant un additif retardateur d'hydratation comportant au moins une fonction chimique OH et /ou NH_x (avec x = 1, 2 ou 4), le rapport en poids eau/matière de base du mélange étant compris entre 0,9 et 1,2 ; ledit mélange présentant une humidité résiduelle après réaction d'hydratation supérieure ou égale à 20% en poids et inférieure à 30 % en poids ;
- séchage dudit mélange pour former un hydrate présentant une humidité résiduelle inférieure à 2%, et, de préférence à 1% en poids.

10 **9.** Procédé selon la revendication 8, dans lequel la teneur en MgO est inférieure à 8% et, de préférence inférieure à 3% en poids.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 9, dans lequel le rapport en poids eau/matière de base dans ledit mélange est compris entre 1 et 1.05.

15 **11.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, dans lequel la teneur en additif est supérieure ou égale à 0.4% en poids et, de préférence comprise entre 0,5% et 5% en poids, de manière préférée entre 0,5 % et 4,5 % en poids, de manière particulièrement préférée ente 0,5 et 2,5 % en poids, ou encore entre 0,5 et 1,5 % en poids par rapport à la matière de base.

20 **12.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, dans lequel l'additif retardateur d'hydratation comportant au moins une fonction chimique OH et /ou NH_x est choisi parmi la liste comportant de l'éthylène glycol, du diéthylène glycol, du triéthylène glycol, de la monoéthanolamine, de la diéthanolamine, de la triéthanolamine, du monopropylène glycol, du dipropylène glycol, de leurs mélanges et de leurs produits dérivés.

25 **13.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 12, dans lequel la matière de base présente un T₆₀ supérieur à 50 s, de préférence supérieur à 60s et de manière particulièrement préférée supérieur à 100s, le T₆₀ étant mesuré selon la norme EN459-2, paragraphe 6.6 (version de septembre 2010).

30 **14.** Procédé d'épuration des gaz de fumées comportant une étape d'utilisation des particules d'hydroxyde de calcium selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.

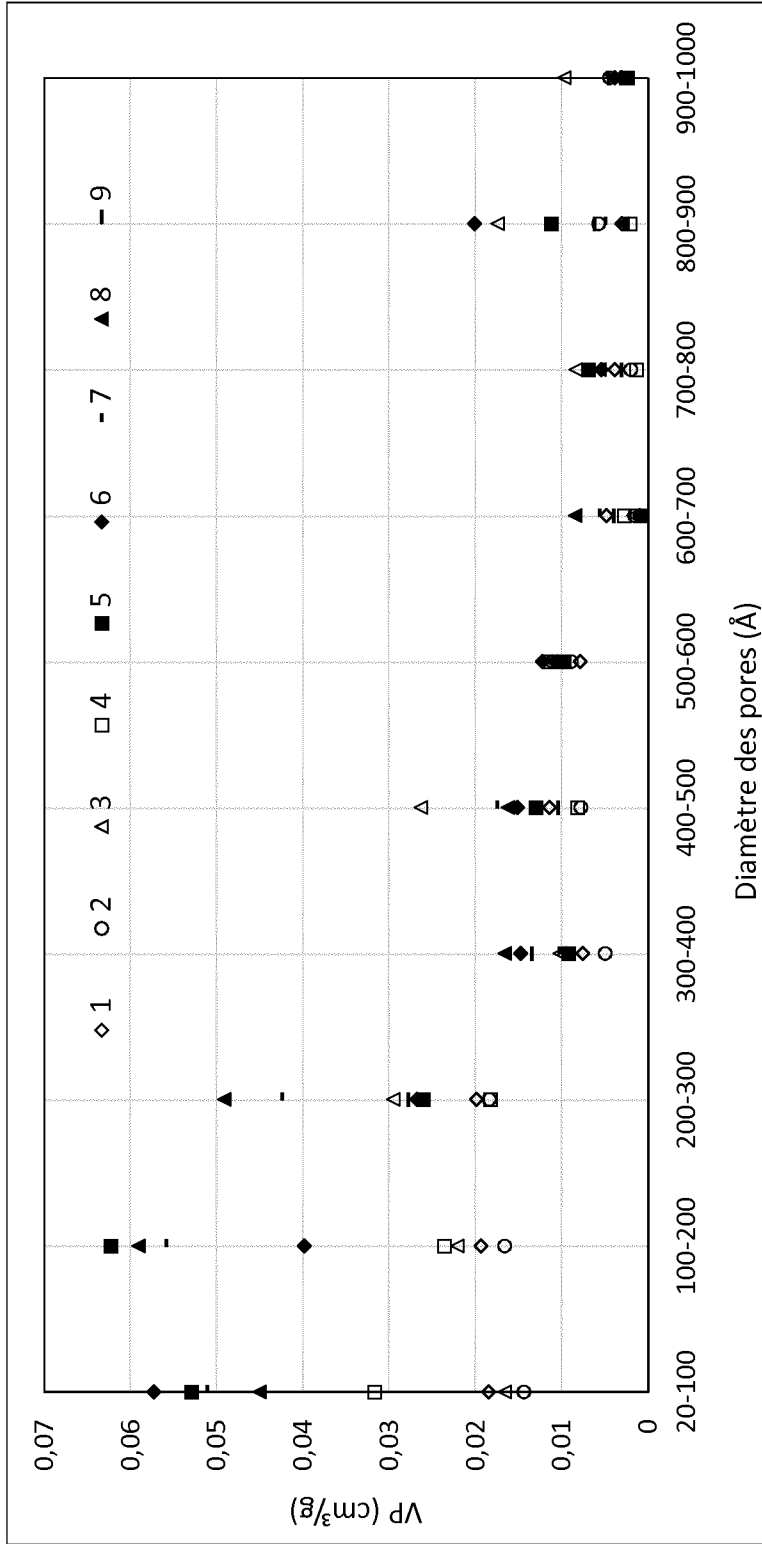


FIG.1

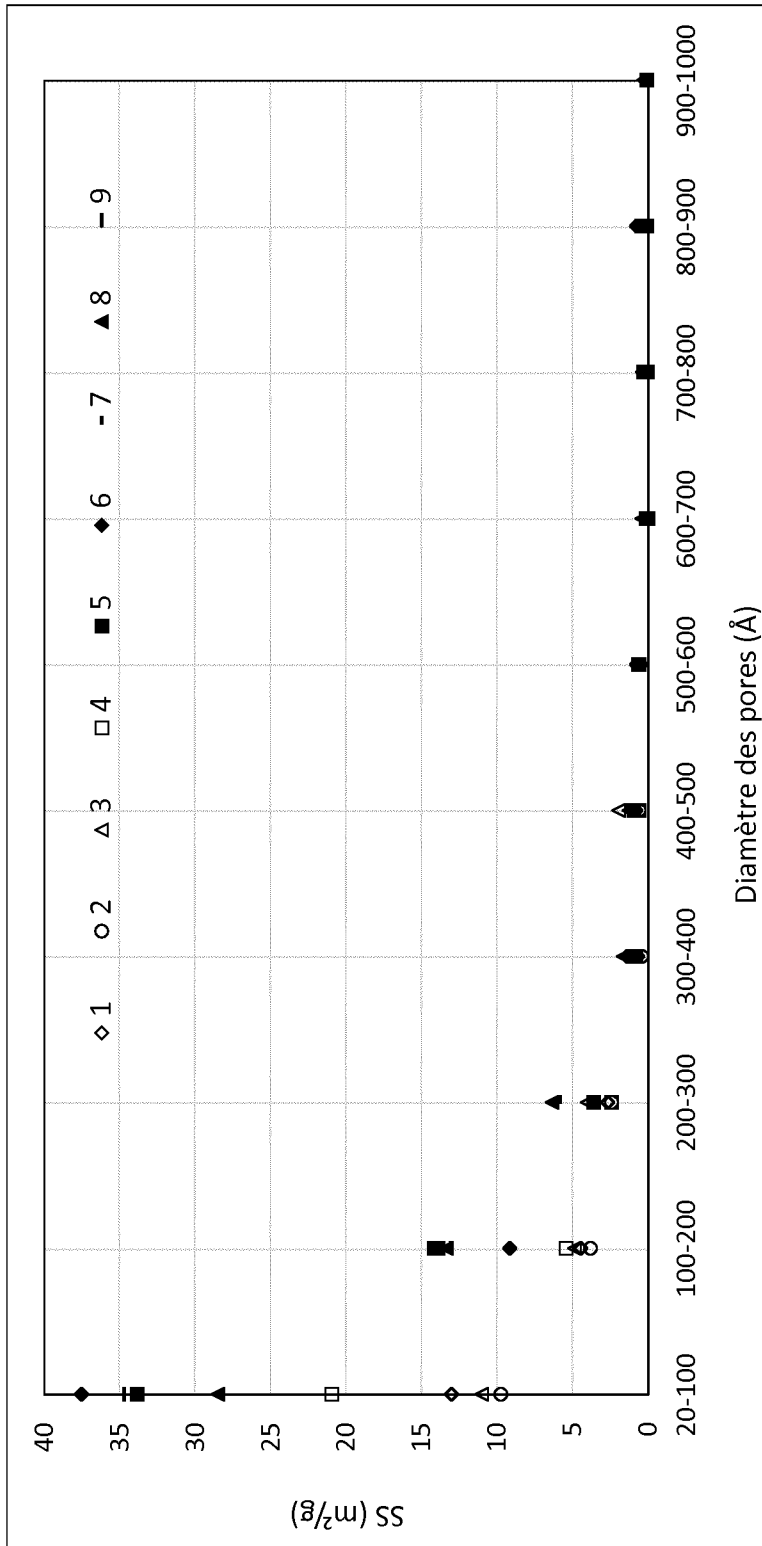


FIG.2

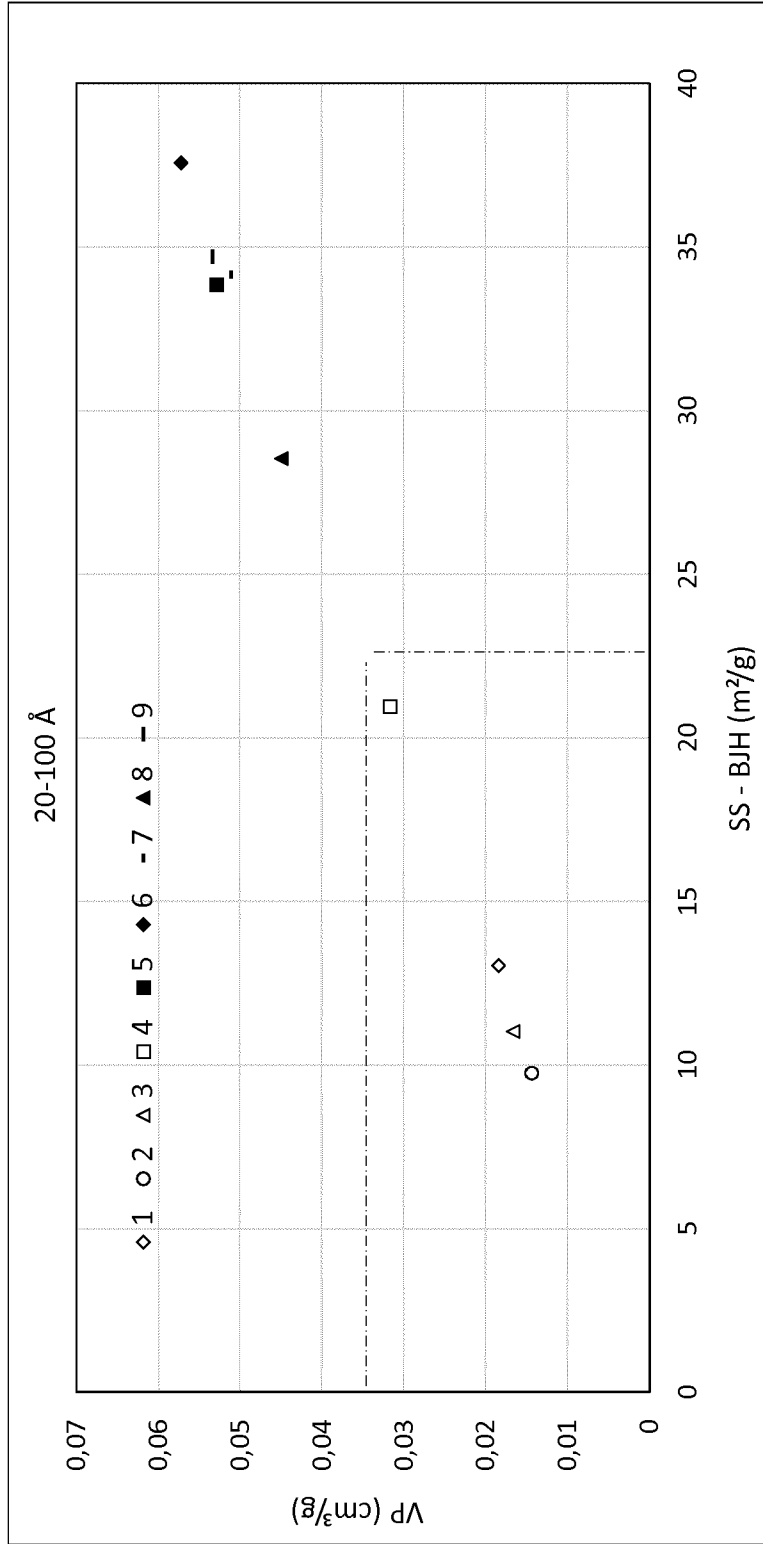


FIG.3

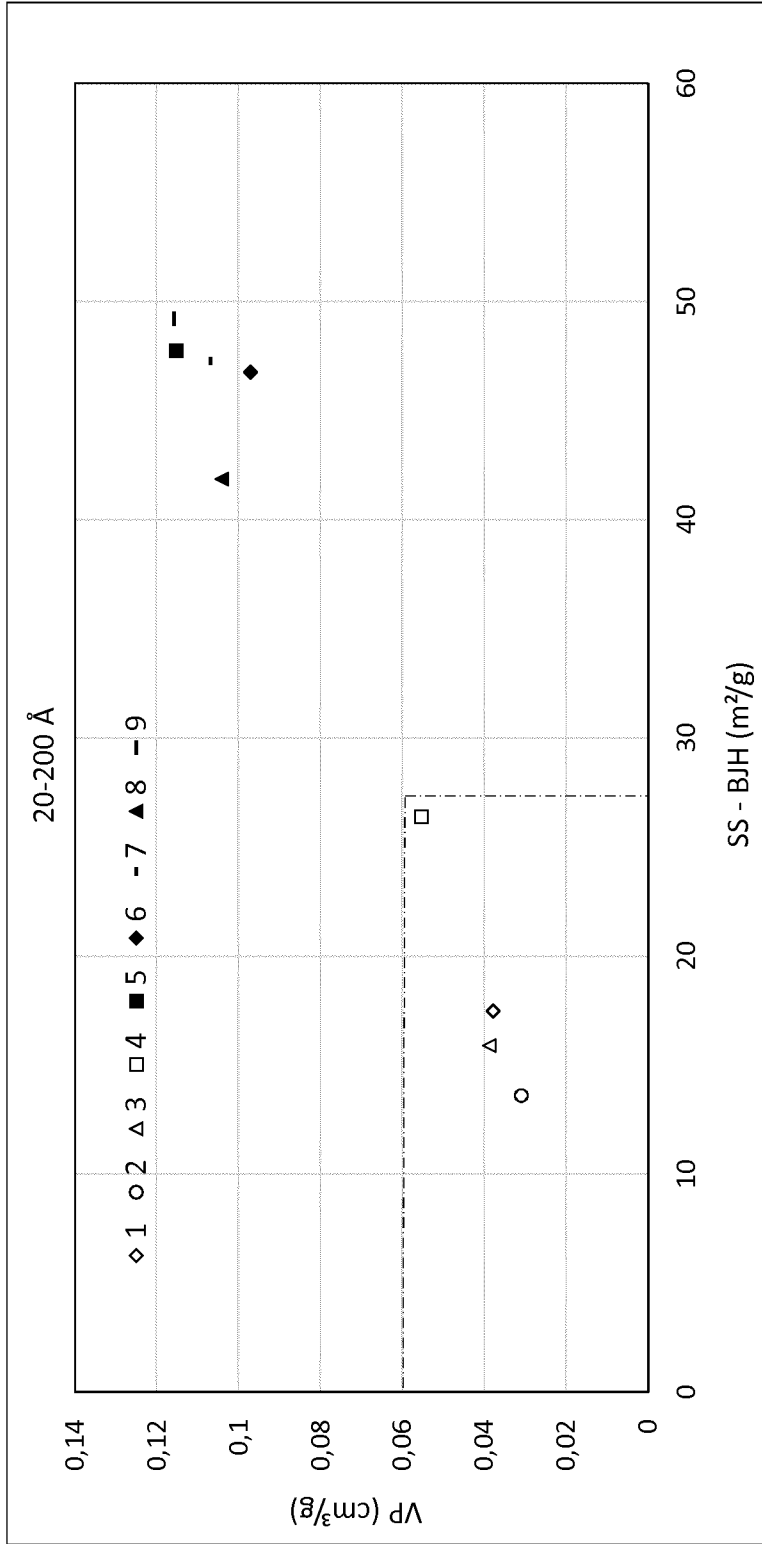


FIG.4

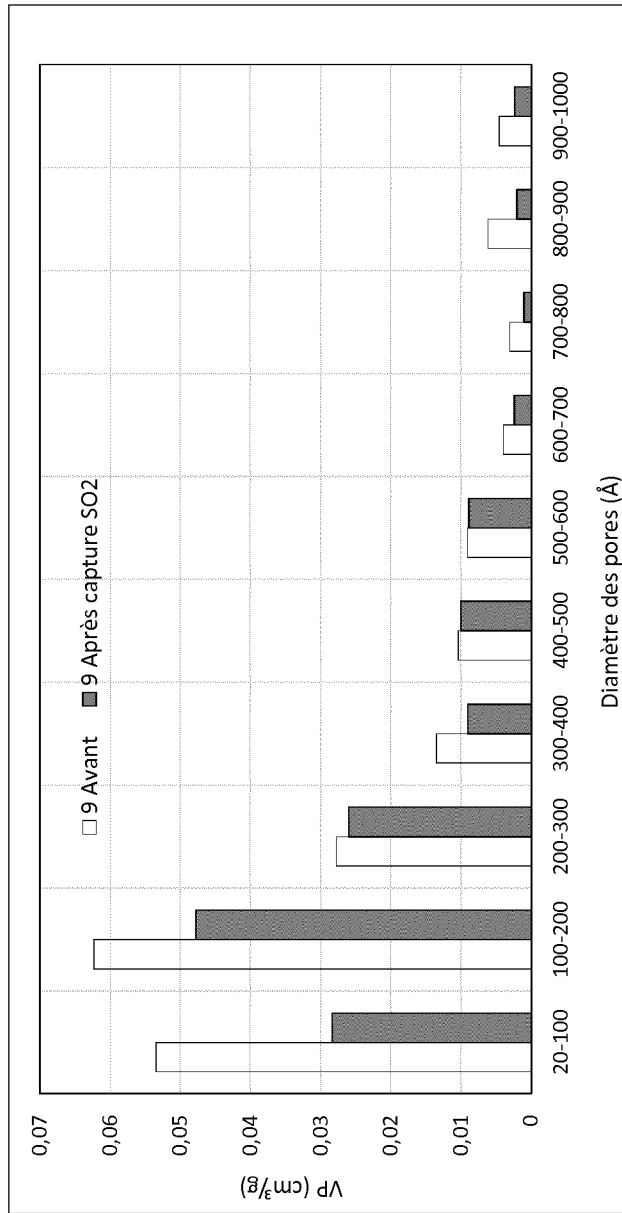


FIG.5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/082628

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C01F11/02
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)
C01F

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005 350343 A (UBE MATERIAL IND LTD) 22 December 2005 (2005-12-22) examples 1-3; table 1 -----	1-14
Y	JP 2002 029738 A (OKUTAMA KOGYO CO LTD) 29 January 2002 (2002-01-29) examples 1-4 -----	1-14
X	EP 2 039 655 A1 (NAT UNIVERSITY CORP TOHOKU UNV [JP]; TAIYO NIPPON SAN SO CORP [JP]; UBE) 25 March 2009 (2009-03-25)	8-14
Y	page 13, paragraph [0095] page 13, paragraph [0099]; claim [0102] -----	1-14
Y	EP 0 558 522 A1 (LHOIST RECH & DEV SA [BE]) 8 September 1993 (1993-09-08) cited in the application page 3 - page 5; examples 1-3 -----	1-14
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 7 February 2018	Date of mailing of the international search report 19/02/2018
--	--

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/082628

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 861 209 A1 (LHOIST RECH & DEV SA [BE]) 2 September 1998 (1998-09-02) cited in the application page 13 - page 16 -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/082628

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
JP 2005350343	A	22-12-2005	JP 4189390 B2 JP 2005350343 A	03-12-2008 22-12-2005
JP 2002029738	A	29-01-2002	NONE	
EP 2039655	A1	25-03-2009	EP 2039655 A1 JP 5148490 B2 JP WO2007142192 A1 KR 20090019861 A TW 200815287 A US 2009246524 A1 WO 2007142192 A1	25-03-2009 20-02-2013 22-10-2009 25-02-2009 01-04-2008 01-10-2009 13-12-2007
EP 0558522	A1	08-09-1993	AT 139981 T CA 2096536 A1 CS 9103509 A3 DE 69120682 T2 DK 0558522 T3 EP 0558522 A1 ES 2091337 T3 FI 101066 B GR 3021218 T3 IE 914037 A1 NO 931824 A PT 99559 A SK 279600 B6 TR 27963 A WO 9209528 A1	15-07-1996 22-05-1992 16-12-1992 27-02-1997 28-10-1996 08-09-1993 01-11-1996 15-04-1998 31-01-1997 03-06-1992 19-05-1993 30-10-1992 11-01-1999 13-11-1995 11-06-1992
EP 0861209	A1	02-09-1998	AT 183483 T AU 7557496 A BE 1009692 A3 BR 9610865 A CA 2235322 A1 CZ 9801174 A3 DE 69603874 D1 DE 69603874 T2 DK 0861209 T3 EP 0861209 A1 ES 2137020 T3 GR 3031419 T3 HU 9802747 A2 JP 3379649 B2 JP H11513654 A PL 326253 A1 SK 46298 A3 US 6322769 B1 WO 9714650 A1	15-09-1999 07-05-1997 01-07-1997 21-12-1999 24-04-1997 11-11-1998 23-09-1999 16-03-2000 08-05-2000 02-09-1998 01-12-1999 31-01-2000 29-03-1999 24-02-2003 24-11-1999 31-08-1998 02-12-1998 27-11-2001 24-04-1997

<p>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C01F11/02 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) C01F</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 cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data</p>																				
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Catégorie*</th> <th>Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents</th> <th>no. des revendications visées</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2005 350343 A (UBE MATERIAL IND LTD) 22 décembre 2005 (2005-12-22) exemples 1-3; tableau 1 -----</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2002 029738 A (OKUTAMA KOGYO CO LTD) 29 janvier 2002 (2002-01-29) exemples 1-4 -----</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>EP 2 039 655 A1 (NAT UNIVERSITY CORP TOHOKU UNV [JP]; TAIYO NIPPON SANZO CORP [JP]; UBE) 25 mars 2009 (2009-03-25)</td> <td>8-14</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>page 13, alinéa [0095] page 13, alinéa [0099]; revendication [0102] -----</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">-/--</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>			Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées	X	JP 2005 350343 A (UBE MATERIAL IND LTD) 22 décembre 2005 (2005-12-22) exemples 1-3; tableau 1 -----	1-14	Y	JP 2002 029738 A (OKUTAMA KOGYO CO LTD) 29 janvier 2002 (2002-01-29) exemples 1-4 -----	1-14	X	EP 2 039 655 A1 (NAT UNIVERSITY CORP TOHOKU UNV [JP]; TAIYO NIPPON SANZO CORP [JP]; UBE) 25 mars 2009 (2009-03-25)	8-14	Y	page 13, alinéa [0095] page 13, alinéa [0099]; revendication [0102] -----	1-14		-/--	
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées																		
X	JP 2005 350343 A (UBE MATERIAL IND LTD) 22 décembre 2005 (2005-12-22) exemples 1-3; tableau 1 -----	1-14																		
Y	JP 2002 029738 A (OKUTAMA KOGYO CO LTD) 29 janvier 2002 (2002-01-29) exemples 1-4 -----	1-14																		
X	EP 2 039 655 A1 (NAT UNIVERSITY CORP TOHOKU UNV [JP]; TAIYO NIPPON SANZO CORP [JP]; UBE) 25 mars 2009 (2009-03-25)	8-14																		
Y	page 13, alinéa [0095] page 13, alinéa [0099]; revendication [0102] -----	1-14																		
	-/--																			
<p><input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents</p>																				
<p><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</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets</p>																				
<p>Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée</p> <p style="text-align: center;">7 février 2018</p>		<p>Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale</p> <p style="text-align: center;">19/02/2018</p>																		
<p>Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale</p> <p style="text-align: center;">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 style="text-align: center;">Timmermans, Michel</p>																		

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 0 558 522 A1 (LHOIST RECH & DEV SA [BE]) 8 septembre 1993 (1993-09-08) cité dans la demande page 3 - page 5; exemples 1-3 -----	1-14
Y	EP 0 861 209 A1 (LHOIST RECH & DEV SA [BE]) 2 septembre 1998 (1998-09-02) cité dans la demande page 13 - page 16 -----	1-14

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2017/082628

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 2005350343	A	22-12-2005	JP 4189390 B2 JP 2005350343 A	03-12-2008 22-12-2005

JP 2002029738	A	29-01-2002	AUCUN	

EP 2039655	A1	25-03-2009	EP 2039655 A1 JP 5148490 B2 JP W02007142192 A1 KR 20090019861 A TW 200815287 A US 2009246524 A1 WO 2007142192 A1	25-03-2009 20-02-2013 22-10-2009 25-02-2009 01-04-2008 01-10-2009 13-12-2007

EP 0558522	A1	08-09-1993	AT 139981 T CA 2096536 A1 CS 9103509 A3 DE 69120682 T2 DK 0558522 T3 EP 0558522 A1 ES 2091337 T3 FI 101066 B GR 3021218 T3 IE 914037 A1 NO 931824 A PT 99559 A SK 279600 B6 TR 27963 A WO 9209528 A1	15-07-1996 22-05-1992 16-12-1992 27-02-1997 28-10-1996 08-09-1993 01-11-1996 15-04-1998 31-01-1997 03-06-1992 19-05-1993 30-10-1992 11-01-1999 13-11-1995 11-06-1992

EP 0861209	A1	02-09-1998	AT 183483 T AU 7557496 A BE 1009692 A3 BR 9610865 A CA 2235322 A1 CZ 9801174 A3 DE 69603874 D1 DE 69603874 T2 DK 0861209 T3 EP 0861209 A1 ES 2137020 T3 GR 3031419 T3 HU 9802747 A2 JP 3379649 B2 JP H11513654 A PL 326253 A1 SK 46298 A3 US 6322769 B1 WO 9714650 A1	15-09-1999 07-05-1997 01-07-1997 21-12-1999 24-04-1997 11-11-1998 23-09-1999 16-03-2000 08-05-2000 02-09-1998 01-12-1999 31-01-2000 29-03-1999 24-02-2003 24-11-1999 31-08-1998 02-12-1998 27-11-2001 24-04-1997
