



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

(11) 1025977 B1

(47) Date de délivrance : 04/09/2019

(12) BREVET D'INVENTION BELGE

(47) Date de publication : 04/09/2019

(21) Numéro de demande : BE2018/5533

(22) Date de dépôt : 24/07/2018

(62) Divisé de la demande de base :

(62) Date de dépôt demande de base :

(51) Classification internationale : B01J 20/04, B01J 20/02, B01J 20/06, B01D 53/02, B01J 20/28, B03C 3/013, B03C 3/02, B01J 20/16

(30) Données de priorité :

24/07/2017 EP PCT/EP2017/068626

(73) Titulaire(s) :

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

(72) Inventeur(s) :

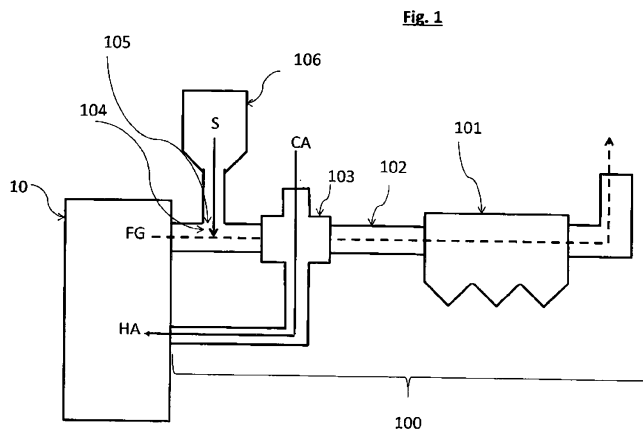
HEISZWOLF Johan
3040 HULDENBERG
Belgique

FOO Rodney
SS6 9QN RAYLEIGH
Royaume-Uni

FILIPPELLI Gregory Martin
17019 DILLSBURG
États-Unis

(54) COMPOSITION DE SORBANT POUR UN PRECIPITATEUR ÉLECTROSTATIQUE

(57) Composé minéral pulvérulent, composition de sorbant à base de composé minéral destinée à être utilisée dans le traitement de gaz de fumée, compatible avec des précipitateurs électrostatiques, et procédé de réduction de la résistivité d'une composition de sorbant pulvérulente pour l'installation de traitement de gaz de fumée comprenant un précipitateur électrostatique.



COMPOSITION DE SORBANT POUR UN PRECIPITATEUR ÉLECTROSTATIQUE

Domaine technique

5 La présente invention concerne un composé minéral et une composition de sorbant pour utiliser dans une installation de gaz de fumée équipée d'un précipitateur électrostatique, une méthode d'obtention d'une telle composition de sorbant et un procédé de traitement de gaz de fumée utilisant un précipitateur électrostatique qui comprend une étape d'injection d'une telle
10 composition de sorbant. Dans un autre aspect, la présente invention a trait à une installation de traitement de gaz de fumée utilisant la composition de sorbant selon l'invention.

État de la technique

15 Une combustion de combustible dans des procédés industriels ou la production d'énergie génère des cendres volantes et des gaz acides dont il faut minimiser la libération dans l'atmosphère. L'élimination des cendres volantes de flux de gaz de fumée peut être réalisée par un précipitateur électrostatique (ESP). Certains exemples de précipitateurs électrostatiques
20 sont décrits dans le brevet US 4 502 872, le brevet US 8 328 902 ou le brevet US 6 797 035. Un précipitateur électrostatique comprend généralement une coque avec une admission de gaz de fumée et une sortie de gaz de fumée, la coque renfermant une pluralité d'électrodes de collecte, et d'électrodes de décharge espacées les unes des autres et une pluralité de
25 trémies positionnées sous les plaques collectrices. Une tension est appliquée entre les électrodes de décharge et les électrodes de collecte de manière à créer un champ électrostatique chargeant la matière particulaire dans les gaz de fumée pour obtenir une matière particulaire chargée. La matière particulaire chargée est collectée par les électrodes de collecte. Le précipitateur
30 électrostatique comprend en outre des heurtoirs qui fournissent des chocs ou vibrations mécaniques aux électrodes de collecte pour éliminer les particules collectées des électrodes de collecte. Les particules collectées chutent dans

des trémies arrangées au fond de la coque et qui sont vidées périodiquement ou continuellement. Les électrodes de collecte peuvent être planes ou sous forme de structure tubulaire ou en nid d'abeilles et les électrodes de décharge sont généralement sous la forme d'un fil ou d'une tige.

5 Généralement, les installations de traitement de gaz de fumée incluant des précipitateurs électrostatiques sont pourvues d'un préchauffeur d'air, lequel est parfois inclus dans une chaudière et/ou sinon fourni sous forme d'un élément additionnel de l'installation de gaz de fumée. Le préchauffeur d'air comprend un échangeur de chaleur transférant la chaleur du flux de gaz de
10 fumée produit par la chaudière pour chauffer l'air de combustion à la chaudière pour augmenter le rendement thermique de la chaudière. Dans certains modes de réalisation, le traitement de gaz de fumée comprend de multiples précipitateurs électrostatiques. Des précipitateurs électrostatiques côté froid sont situés en aval du préchauffeur d'air, fonctionnent ainsi à des températures
15 plus basses généralement inférieures à 200 °C (392 °F). Des précipitateurs électrostatiques côté chaud sont situés en amont du préchauffeur d'air et fonctionnent à des températures plus élevées, généralement supérieures à 250 °C (482 °F).

Quelques fois pour des usines existantes, les unités de
20 précipitateur électrostatique fonctionnent déjà à la limite de leur capacité de conception en raison des limites plus drastiques concernant les émissions de matières particulaires qui ont été introduites au cours des années et/ou de changements quant aux conditions opératoires d'usine tels que le changement de combustible.

25 L'équation de Deutsch-Anderson décrit avec quelques approximations le rendement de collecte d'un précipitateur électrostatique par :

$$\eta = 1 - \exp\left(-\frac{V_{pm}A_c}{Q}\right)$$

où η est le rendement de collecte fractionnaire, A_c est l'aire de l'électrode de collecte, V_{pm} est la vitesse de migration de particule et Q est le
30 débit volumétrique de gaz. Les propriétés des particules qui influencent le rendement de collecte sont essentiellement la distribution de taille de particule

et leur résistivité. La résistivité des particules influence la vitesse de migration de particule comme décrit antérieurement dans l'équation de Deutsch-Anderson.

5 Diverses tentatives de réduire la résistivité de particules ont été tentées. On sait par exemple d'après le brevet US 4 439 351 que pour qu'un précipitateur électrostatique fonctionne efficacement, la résistivité électrique des cendres volantes doit être comprise entre $1E7$ (1×10^7) et $2E10$ (2×10^{10}) ohms.cm. Un autre document, Mastropietro, R. A. Impact of Hydrated Lime Injection on Electrostatic Precipitator Performance in ASTM
10 Symposium on Lime Utilization ; 2012 ; pages 2 à 10, énonce que la résistivité des cendres volantes devrait être comprise entre $1E8$ (1×10^8) et $1E11$ (1×10^{11}) ohms.cm. Toutefois, la résistivité électrique des cendres volantes est généralement plus élevée et des additifs chimiques ont été utilisés tels que SO_3 , HCl , NH_3 , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 et $NH(CH_2CH_2OH)$ pour abaisser la
15 résistivité des cendres volantes. Toutefois, ces additifs sont susceptibles de libérer des composés non souhaitables. Le même document divulgue l'utilisation de polymères pour abaisser la résistivité des cendres volantes. Néanmoins, des additifs polymères se dégradent généralement à des températures élevées et doivent être injectés dans le flux de gaz de fumée à
20 des basses températures.

Le document brevet US 6 126 910 divulgue l'élimination de gaz acides d'un gaz de fumée avec un précipitateur électrostatique par pulvérisation d'une solution de bisulfite de sodium, bisulfite de calcium, bisulfite de magnésium, bisulfite de potassium ou bisulfite d'ammonium ou l'une de
25 leurs combinaisons dans un flux de gaz en amont de l'unité de précipitateur électrostatique. De tels sels de bisulfite éliminent sélectivement les gaz acides tels que HCl , HF et SO_3 mais ils n'éliminent pas le dioxyde de soufre. Le dioxyde de soufre dans les gaz de fumée doit être éliminé par la suite avec un réactif tel que la chaux hydratée. Le document brevet US 6 803 025 divulgue
30 un procédé similaire utilisant un composé de réaction choisi dans le groupe consistant en le carbonate de sodium, le bicarbonate de sodium, l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde d'ammonium, l'hydroxyde de potassium, l'hydroxyde de

potassium, le carbonate de potassium et le bicarbonate de potassium pour éliminer des gaz acides tels que HCl, HF, SO₃ et partiellement SO₂ des gaz de fumée. Toutefois, le SO₂ restant doit toujours être éliminé par l'utilisation d'un autre réactif tel que de la chaux hydratée. Pour le traitement de gaz de fumée libérés par des centrales électriques, les quantités de chlorure libérées par un combustible ou charbon en combustion sont généralement très faibles par rapport au SO₂, par conséquent le procédé de traitement de gaz de fumée peut être simplifié en n'utilisant que de la chaux hydratée comme sorbant.

Le document WO2015/119880 concerne les inconvénients du trona ou de la chaux hydratée en tant que sorbants pour un procédé de traitement de gaz de fumée avec des unités de précipitateur électrostatique. Des sorbants à base de sodium sont connus pour diminuer la résistivité de la matière particulaire, néanmoins un inconvénient principal de l'utilisation de sorbants de sodium est que la lixiviation des métaux lourds à partir des cendres volantes est accrue, menant à une contamination environnementale potentielle. Des sorbants à base d'hydroxyde de calcium ne présentent pas le problème de lixiviation de métaux lourds à partir des cendres volantes, mais ils sont connus pour augmenter la résistivité de la matière particulaire (cendres volantes) entraînée dans le flux de gaz de fumée si bien que le rendement de l'unité de précipitateur électrostatique peut être abaissé lorsque l'on utilise des sorbants à base de calcium. Le même document divulgue une composition visant à réduire la résistivité particulaire dans des gaz de fumée et à capturer des gaz acides, où la composition comprenant un métal alcalin/alcalinoterreux particulaire ayant la formule $(Li_{1-\alpha-\beta} Na_{\alpha} K_{\beta})_w (Mg_{1-\delta} Ca_{\delta})_x (OH)_y (CO_3)_z \cdot nH_2O$, plus spécifiquement la formule $Na_w Ca_x (OH)_y (CO_3)_z \cdot nH_2O$, dans lesquelles un rapport W sur x est d'environ 1/3 à environ 3/1. En conséquence, la composition présente encore une grande quantité de sodium qui serait susceptible pas uniquement de se lixivier, mais le sodium est également connu pour augmenter la lixiviation de métaux lourds contenus dans les cendres volantes.

Le document US 6 797 035 divulgue un procédé de réduction de la résistivité de cendres volantes par pulvérisation d'une solution aqueuse de

5 nitrate de potassium ou nitrite de potassium sur le flux de gaz de fumée ou par injection de poudre de nitrate de potassium ou de nitrite de potassium dans le conduit traversé par les gaz de fumée. Un inconvénient de l'utilisation de ces poudres de sels de nitrate ou de nitrite est qu'elles réagissent avec d'autres espèces que les cendres volantes et aboutissent à un produit chimique moins réactif atteignant les plaques collectrices du précipitateur électrostatique. Par conséquent, on suggère d'injecter ces sels de nitrate sous forme de poudres finement divisées pour réduire l'aire réactive exposée et inhiber des réactions avec des oxydes nitreux et des oxydes de soufre.

10 Néanmoins, il existe encore un besoin de proposer un composé minéral qui puisse être avantageusement utilisé dans des installations de traitement de gaz de fumée hautement compatible avec des précipitateurs électrostatiques.

15 L'objet de la présente invention est de proposer un composé minéral et une composition de sorbant comprenant ledit composé minéral éliminant l'inconvénient intrinsèque de ces sorbants lors de leur application à des unités de précipitateur électrostatique.

Résumé de l'invention

20 Selon un premier aspect, la présente invention a trait à un composé minéral pulvérulent présentant une résistivité à 300 °C (372 °F) R_{300} plus basse que $1E11$ (1×10^{11}) Ohms.cm et plus élevée que $1E7$ (1×10^7) Ohms.cm, avantageusement plus basse que $1E10$ (1×10^{10}) Ohms.cm et plus élevée que $5E7$ (5×10^7) Ohms.cm, de préférence plus basse que $5E9$ (5×10^9) Ohms.cm, de manière davantage préférée plus basse que $1E9$ (1×10^9) Ohms.cm, de manière encore davantage préférée plus basse que $5E8$ (5×10^8) Ohms.cm.

30 En effet, il a été observé de façon étonnante qu'un composé minéral pulvérulent peut être utilisé avec succès dans le traitement de gaz de fumée utilisant des précipitateurs électrostatiques lorsque la résistivité à 300 °C (372 °F) est encore plus basse que $1E11$ (1×10^{11}) Ohms.cm, de préférence plus basse que $1E10$ (1×10^{10}) Ohms.cm, signifiant que le composé

minéral pulvérulent est robuste et ne se décompose pas à une température relativement élevée. En conséquence, ce composé minéral pulvérulent est apte à modifier positivement la résistivité des cendres volantes sans impacter négativement le fonctionnement du précipitateur électrostatique.

5 Selon le type de composé minéral, il sera de préférence injecté
- à un emplacement près de la chaudière ou même dans la chaudière car à cet emplacement du flux de gaz de fumée à l'intérieur duquel le composé minéral doit être injecté, la température serait favorable à une capture adéquate de composés polluants de gaz de fumée. Dans ce cas, comme le
10 produit ne se décompose pas, la résistivité à une température de 300 °C (372 °F) est encore assez basse pour modifier la résistivité du mélange des cendres volantes présentes dans les gaz de fumée et le composé minéral injecté, ou

- il sera de préférence injecté à un emplacement proche de
15 l'amont du préchauffeur étant donné qu'à cet emplacement du flux de gaz de fumée à l'intérieur duquel le composé minéral doit être injecté, la température serait favorable pour une capture adéquate de composés polluants des gaz de fumées. Dans ce cas, également, comme le produit ne se décompose pas, la résistivité à une température de 300 °C (372 °F) est encore assez basse pour
20 modifier la résistivité du mélange des cendres volantes présentes dans les gaz de fumée et le composé minéral injecté.

De préférence, le composé minéral selon la présente invention présente une résistivité maximale R_{\max} plus basse que $5E11$ (5×10^{11}) Ohms.cm, de préférence plus basse
25 que $1E11$ (1×10^{11}) Ohms.cm et de manière davantage préférée plus basse que $5E10$ (5×10^{10}) Ohms.cm.

Avantageusement, le composé minéral est dopé avec au moins un ion métallique M choisi dans le groupe de l'ion métallique ayant un numéro atomique inférieur ou égal à 74 et appartenant au groupe consistant en un ion
30 de métal de transition ou un ion de métal de post-transition dans une quantité supérieure ou égale à 0,05 % en poids et inférieure ou égale à 5 % en poids par rapport au poids total du composé minéral pulvérulent.

Dans un mode de réalisation particulier, le composé minéral selon la présente invention est en outre dopé avec au moins un contre-ion X choisi dans le groupe consistant en des nitrates, des nitrites, et leur mélange à une quantité supérieure ou égale à 0,05 % en poids et inférieure ou égale à 5 % en poids par rapport au poids total du composé minéral pulvérulent.

Dans un mode de réalisation préféré du composé minéral selon la présente invention, le poids total dudit ion métallique et dudit contre-ion est supérieur ou égal à 0,1 % en poids et inférieur ou égal à 5 % en poids, de préférence compris entre 0,3 et 3 % en poids, par rapport au poids total du composé minéral pulvérulent.

Dans encore un autre mode de réalisation préféré, le composé minéral de l'invention comprend en outre du sodium dans une quantité allant jusqu'à 3,5 % en poids par rapport au poids total du composé minéral pulvérulent, exprimée en équivalent sodium. De préférence, le sodium est dans une quantité minimale de 0,2 % en poids par rapport au poids total du composé minéral pulvérulent et exprimée en équivalent sodium.

Le sodium sous la forme d'additif de sodium dans de telles quantités est connu pour avoir un léger effet sur la diminution de la résistivité du sorbant. Le demandeur a trouvé que l'additif de sodium dans de telles quantités en combinaison avec la présence telle que décrite ci-dessous d'au moins un ion métallique et/ou un contre-ion confère en outre un effet additionnel sur la diminution de la résistivité de la composition de sorbant. L'utilisation d'additif de sodium en combinaison avec la présence comme décrit ci-dessous d'au moins un ion métallique et/ou un contre-ion diminue la résistivité de la composition de sorbant plus que lorsque la présence telle que décrite ci-dessous d'au moins un ion métallique et/ou un contre-ion est utilisée seule dans le composé minéral et plus que lorsque du sodium est utilisé seul dans le composé minéral.

Dans un mode de réalisation avantageux du composé minéral, ledit ion métallique M est l'un des ions parmi Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Mo^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} .

De préférence, ledit ion métallique M est l'un des ions parmi Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} .

De préférence, ledit contre-ion X est du nitrate.

5 Il a été trouvée que la présence d'un ion métallique comme divulgué ci-dessus et/ou d'un contre-ion comme décrit précédemment dans le composé minéral, diminue la résistivité du composé minéral.

Dans un mode de réalisation préféré, le minéral pulvérulent comprend des particules ayant une d_{50} comprise entre 5 et 25 μm , de préférence entre 5 et 20 μm , de manière davantage préférée entre 5 et 16 μm .

10 La notation d_x représente un diamètre exprimé en μm , tel que mesuré par granulométrie laser dans du méthanol facultativement après sonification, par rapport à laquelle X % en masse des particules mesurées sont inférieures ou égales.

De préférence, en particulier, le composé minéral pulvérulent est
15 choisi dans le groupe de la famille des Phyllosilicates qui comprend les quatre groupes clés des groupes de Serpentine, de Minéral argileux, de Mica et de Chlorite.

En particulier, le composé minéral pulvérulent est choisi dans le
groupe de l'halloysite et des phyllosilicates selon la classification de Dana, de
20 préférence dans le groupe consistant en l'allophane, la bentonite, la chlorite, la dickite, l'halloysite, l'illite, la kaolinite, la montmorillonite, la nacrite, la nontronite, la palygorskite, la saponite, la sépiolite, la serpentine, le talc et leurs mélanges, de manière davantage préférée dans le groupe consistant en la bentonite, l'halloysite, l'illite, la kaolinite, la montmorillonite, la sépiolite, la
25 smectite, le talc, la vermiculite et leurs mélanges, et de manière préférée entre toutes dans le groupe consistant en la bentonite, l'halloysite, la kaolinite, la montmorillonite, la sépiolite et leurs mélanges.

D'autres modes de réalisation du composé minéral selon la présente invention sont mentionnés dans les revendications annexées.

30 Selon un deuxième aspect, la présente invention concerne également une composition de sorbant pour une installation de traitement de

gaz de fumée incluant un précipitateur électrostatique comprenant ledit composé minéral selon la présente invention.

De préférence, la composition de sorbant selon l'invention comprend en outre du charbon actif, du coke de lignite, de l'argile réfractaire, de la poussière de ciment à air occlus, de la perlite, de l'argile expansée, de la
5 poussière de grès de chaux, de la poussière de trass, de la poussière de roche de Yali, de la chaux de trass, de la terre à foulon, du ciment, de l'aluminate de calcium, de l'aluminate de sodium, du sulfure de calcium, du sulfure organique, du sulfate de calcium, du coke à foyer ouvert, de la poussière de lignite, des
10 cendres volantes, ou du verre soluble ou un composé de calcium-magnésium tel que de la chaux ou du carbonate.

Dans un mode de réalisation préféré, la composition de sorbant selon la présente invention comprend un additif de sodium comprenant du sodium dans une quantité allant jusqu'à 3,5 % en poids par rapport au poids
15 total du composé minéral pulvérulent et exprimée en équivalent sodium. En particulier, la quantité de sodium dans la composition serait supérieure à 0,2 % en poids par rapport au poids total de la composition de sorbant pulvérulente.

Dans un mode de réalisation préféré, la composition de sorbant selon la présente invention comprend ledit ion métallique M et/ou ledit contre-
20 ion X qui sont présents à une quantité supérieure ou égale à 0,05 % en poids et inférieure ou égale à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition de sorbant sèche et dans lequel de préférence le poids total dudit ion métallique et dudit contre-ion est supérieur ou égal à 0,1 % en poids et inférieur ou égal à 5 % en poids, de préférence entre 0,3 et 3 % en poids, par
25 rapport au poids total de la composition de sorbant sèche.

Dans un mode de réalisation particulier selon la présente invention, la composition de sorbant comprend de l'eau dans une quantité telle que la composition de sorbant se présente sous la forme d'une suspension. Des exemples de quantités peuvent être de 40 à 90 % en poids d'eau, où le
30 sorbant étant compris dans une quantité de 10 à 60 % en poids par rapport au poids total de la composition de sorbant sous la forme d'une suspension.

La composition de sorbant sous la forme d'une suspension peut être utilisée par exemple dans un absorbeur par voie sèche à pulvérisation, qui peut être suivi par un précipitateur électrostatique.

5 D'autres modes de réalisation de la composition de sorbant selon la présente invention sont mentionnés dans les revendications annexées.

Selon un troisième aspect, la présente invention concerne un procédé de fabrication d'une composition de sorbant pour une installation de traitement de gaz de fumée incluant un précipitateur électrostatique, comprenant les étapes de :

10 a) fourniture d'un composé minéral dans un réacteur

b) ajout d'un additif ou d'un mélange d'additifs, comprenant au moins un ion métallique M et/ou un contre-ion X, M étant un ion métallique ayant un numéro atomique inférieur ou égal à 74 et est un ion de métal de transition ou un ion de métal de post-transition, et X étant l'un des contre-ions
15 parmi des nitrates, des nitrites, des oxydes (O^{2-}), des hydroxydes (OH^-), et leur mélange dans une quantité calculée pour obtenir entre 0,1 % en poids et 5 % en poids, de préférence entre 0,3 % en poids et 3 % en poids dudit ion métallique M et/ou dudit contre-ion X en poids de la composition de sorbant sèche.

20 En variante, la présente invention concerne un procédé de fabrication d'une composition de sorbant pour une installation de traitement de gaz de fumée incluant un précipitateur électrostatique, comprenant les étapes de :

a) fourniture d'un composé minéral dans un réacteur

25 b) ajout d'un additif ou d'un mélange d'additifs, comprenant au moins un ion métallique M et/ou un contre-ion X, M étant un ion métallique ayant un numéro atomique inférieur ou égal à 74 et étant un ion de métal de transition ou un ion de métal de post-transition, et X étant l'un des contre-ions
30 parmi des nitrates, des nitrites, des oxydes (O^{2-}), des hydroxydes (OH^-), et leur mélange dans une quantité calculée pour obtenir entre 0,1 % en poids et 5 % en poids, de préférence entre 0,3 % en poids et 3 % en poids dudit ion métallique M et/ou dudit contre-ion X en poids du composé minéral.

Dans un mode de réalisation préféré, la composition de sorbant comprend des particules ayant une d_{50} comprise entre 5 et 25 μm , de préférence entre 5 et 20 μm , de manière davantage préférée entre 5 et 16 μm .

5 De préférence, dans le procédé de fabrication de ladite composition de sorbant, ledit ion métallique M est l'un des ions parmi Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Mo^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} . De manière davantage préférée, dans le procédé de fabrication de ladite composition de sorbant, ledit ion métallique M est l'un des ions parmi Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} .

10 Dans le procédé de fabrication de ladite composition de sorbant, ledit contre-ion X est de préférence du nitrate.

De préférence, le procédé de fabrication de ladite composition de sorbant comprend une étape d'ajout d'un autre additif comprenant du sodium exprimé en équivalent sodium dans une quantité calculée pour obtenir jusqu'à 3,5 % d'équivalent sodium en poids de la composition de sorbant sèche.

15

De préférence, ledit procédé de fabrication est caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape d'ajout de charbon actif, coke de lignite, argile réfractaire, poussière de ciment à air occlus, perlite, argile expansée, poussière de grès de chaux, poussière de trass, poussière de roche de Yali, chaux au trass, terre à foulon, ciment, aluminat de calcium, aluminat de sodium, sulfure de calcium, sulfure organique, sulfate de calcium, coke à foyer ouvert, poussière de lignite, cendres volantes, composé de calcium-magnésium ou verre soluble.

20

Dans un mode de réalisation du procédé de fabrication dudit sorbant selon l'invention, l'étape d'ajout d'un additif ou d'un mélange d'additifs, comprenant au moins un ion métallique M et/ou un contre-ion X est réalisée avant ladite étape d'ajout de charbon actif, coke de lignite, argile réfractaire, poussière de ciment à air occlus, perlite, argile expansée, poussière de grès de chaux, poussière de trass, poussière de roche de Yali, chaux au trass, terre à foulon, ciment, aluminat de calcium, aluminat de sodium, sulfure de calcium, sulfure organique, sulfate de calcium, coke à foyer ouvert, poussière de lignite, cendres volantes, composé de calcium-magnésium ou verre soluble.

25

30

Dans un autre mode de réalisation du procédé de fabrication de ladite composition de sorbant, ladite étape d'ajout d'un additif ou d'un mélange d'additifs, comprenant au moins un ion métallique M et/ou un contre-ion X est réalisée pendant ladite étape d'ajout de charbon actif, de coke de lignite, d'argile réfractaire, de poussière de ciment à air occlus, de perlite, d'argile expansé, de poussière de grès de chaux, de poussière de trass, de poussière de roche de Yali, de chaux au trass, de terre à foulon, de ciment, d'aluminate de calcium, d'aluminate de sodium, de sulfure de calcium, de sulfure organique, de sulfate de calcium, de coke à foyer ouvert, de poussière de lignite, de cendres volantes, de composé de calcium-magnésium ou de verre soluble.

En variante, dans le procédé de fabrication de ladite composition de sorbant, ladite étape d'ajout d'un additif ou d'un mélange d'additifs, comprenant au moins un ion métallique M et/ou un contre-ion X est réalisée après ladite étape d'ajout de charbon actif, de coke de lignite, d'argile réfractaire, de poussière de ciment à air occlus, de perlite, d'argile expansé, de poussière de grès de chaux, de poussière de trass, de poussière de roche de Yali, de chaux au trass, de terre à foulon, de ciment, d'aluminate de calcium, d'aluminate de sodium, de sulfure de calcium, de sulfure organique, de sulfate de calcium, de coke à foyer ouvert, de poussière de lignite, de cendres volantes, de composé de calcium-magnésium ou de verre soluble.

D'autres modes de réalisation du procédé de fabrication d'une composition de sorbant selon la présente invention sont mentionnés dans les revendications annexées

Dans un quatrième aspect, la présente invention concerne un procédé de traitement de gaz de fumée utilisant une installation comprenant une zone d'injection agencée en amont d'un précipitateur électrostatique, caractérisé en ce qu'il comprend une étape d'injection dans ladite zone d'injection d'une composition de sorbant selon la présente invention.

Plus particulièrement, le procédé de traitement de gaz de fumée utilisant une installation incluant un précipitateur électrostatique, et une zone d'injection agencée en amont dudit précipitateur électrostatique et traversée par

des gaz de fumée vers ledit précipitateur électrostatique est caractérisé en ce que ledit procédé comprend une étape d'injection d'une composition de sorbant dans ladite zone d'injection, ladite composition de sorbant comprenant un sorbant minéral, au moins un ion métallique M ayant un numéro atomique inférieur ou égal à 74 et qui est un ion de métal de transition ou un ion de métal de post-transition, et facultativement au moins un contre-ion X choisi parmi des nitrates, des nitrites, et leur mélange, la quantité totale dudit au moins un ion métallique M et dudit facultativement au moins un contre-ion X étant comprise entre 0,1 % et 5 %, de préférence 0,3 et 3,5 % en poids de la composition sèche.

Selon la présente invention, ladite composition de sorbant a une résistivité plus basse comparée à des sorbants minéraux de la technique antérieure, spécialement à une température de 300 °C (372°F). Une injection de la composition de sorbant selon l'invention dans une zone d'injection pour mélanger avec des gaz de fumée est efficace pour l'élimination de SO₂ et d'autres polluants et la résistivité plus basse d'une telle composition de sorbant améliore la collecte de matière particulaire sur les électrodes de collecte du précipitateur électrostatique.

Dans un mode de réalisation préféré du procédé selon la présente invention, ladite composition de sorbant est injectée dans ladite zone d'injection, dans lequel lesdits gaz de fumée ont une température comprise entre 180°C (356°F) et 1000°C (1832°F), de préférence supérieure ou égale à 200°C (392°F), de manière davantage préférée supérieure à 300°C (372°F), de préférence inférieure à 900°C (1652°F), de manière davantage préférée inférieure à 500°C (932°F).

De préférence, dans le procédé de traitement de gaz de fumée selon l'invention, ledit composé minéral dans la composition de sorbant est mélangé avec un additif ou un mélange d'additifs, comprenant au moins un ion métallique M et/ou un contre-ion X avant ladite étape d'injection.

En variante, dans le procédé de traitement de gaz de fumée selon l'invention, le composé minéral et un additif ou un mélange d'additifs, comprenant au moins un ion métallique M et/ou un contre-ion X sont injectés

séparément et mélangés avec lesdits gaz de fumée dans ladite zone d'injection.

5 De préférence, dans le procédé de traitement de gaz de fumée selon l'invention, ladite zone d'injection est située en amont d'un préchauffeur d'air lui-même situé en amont dudit précipitateur électrostatique.

De préférence, dans le procédé de traitement de gaz de fumée selon l'invention, ledit ion M est l'un des ions parmi Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Mo^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} .

10 De manière davantage préférée, dans le procédé de traitement de gaz de fumée de l'invention, ledit ion M est l'un des ions parmi Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} .

De préférence, dans le procédé de traitement de gaz de fumée de l'invention, ledit contre-ion X est du nitrate.

15 De préférence, dans le procédé de traitement de gaz de fumée de l'invention, ladite composition de sorbant comprend un autre additif comprenant du sodium dans une quantité allant jusqu'à 3,5 % en poids de la composition sèche et exprimée en équivalent sodium.

20 De préférence, dans le procédé de traitement de gaz de fumée de l'invention, ladite composition de sorbant comprend en outre du charbon actif, du coke de lignite, de l'argile réfractaire, de la poussière de ciment à air occlus, de la perlite, de l'argile expansée, de la poussière de grès de chaux, de la poussière de trass, de la poussière de roche de Yali, de la chaux de trass, de la terre à foulon, du ciment, de l'aluminate de calcium, de l'aluminate de sodium, du sulfure de calcium, du sulfure organique, du sulfate de calcium, du coke à foyer ouvert, de la poussière de lignite, des cendres volantes, un sorbant de
25 calcium-magnésium ou du verre soluble.

D'autres modes de réalisation du procédé de traitement de gaz de fumée selon la présente invention sont mentionnés dans les revendications annexées.

30 Dans un cinquième aspect, la présente invention concerne un dispositif de traitement de gaz de fumée comprenant un précipitateur électrostatique en aval d'un préchauffeur d'air, ledit préchauffeur d'air étant relié audit précipitateur électrostatique par un conduit, caractérisé en ce qu'il

comprend en outre une zone d'injection destinée à injecter une composition de sorbant selon la présente invention agencée en amont dudit préchauffeur d'air.

D'autres modes de réalisation du dispositif de traitement de gaz de fumée selon la présente invention sont mentionnés dans les revendications annexées.

De préférence, ledit dispositif ou ladite installation de traitement de gaz de fumée est utilisé pour traiter des gaz de fumée d'une usine, en particulier d'une centrale électrique, utilisant du charbon ou un combustible contenant des espèces soufrées ou d'autres précurseurs de gaz acides.

De préférence, ladite installation de traitement de gaz de fumée comprend en outre un réservoir comprenant ladite composition de sorbant pour fournir ladite composition de sorbant à ladite zone d'injection à travers une admission de sorbant.

La présente invention peut également être résumée comme un procédé de réduction de la résistivité d'une composition de sorbant pulvérulente pour une installation de traitement de gaz de fumée comprenant un précipitateur électrostatique en dessous de $1E11$ Ohms.cm et au-dessus de $1E07$ Ohm.cm à $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, dans lequel ladite résistivité de ladite composition de sorbant pulvérulente est mesurée dans une cellule de résistivité dans un four sous un flux d'air comprenant 10 % d'humidité, ladite composition de sorbant pulvérulente comprenant un composé minéral pulvérulent de type halloysite selon la classification de Dana, le procédé comprenant les étapes de :

a) fourniture de ladite composition de sorbant pulvérulente dans un réacteur et ;

b) ajout à ladite composition de sorbant pulvérulente d'un additif ou un mélange d'additifs, comprenant au moins un ion métallique M et/ou un contre-ion X, M étant un ion métallique ayant un numéro atomique inférieur ou égal à 74 et étant un ion de métal de transition ou un ion de métal de post-transition, ou Mg^{2+} ou Na^{+} ou Li^{+} et X étant l'un des contre-ions choisis dans le groupe consistant en des nitrates, des nitrites, des oxydes O^{2-} , et de l'hydroxyde OH^{-} et leurs mélanges dans une quantité calculée pour obtenir entre 0,1 % en poids et 5 % en poids, de préférence entre 0,3 % en poids

et 3 % en poids dudit ion métallique M et/ou dudit contre-ion X en poids par rapport au poids total de la composition de sorbant sèche.

De préférence, ledit ion métallique M est choisi dans le groupe consistant en Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Mo^{2+} , Ni^{2+} et Zn^{2+} .

5 De préférence, ledit contre-ion X est du nitrate.

De préférence, ladite composition de sorbant pulvérulente comprend en outre du charbon actif, du coke de lignite, de l'halloysite, de la sépiolite, des argiles, de la bentonite, du kaolin, de la vermiculite, de l'argile réfractaire, de la poussière de ciment à air occlus, de la perlite, de l'argile
10 expansée, de la poussière de grès de chaux, de la poussière de trass, de la poussière de roche de Yali, de la chaux de trass, de la terre à foulon, du ciment, de l'aluminate de calcium, de l'aluminate de sodium, du sulfure de calcium, du sulfure organique, du sulfate de calcium, du coke à foyer ouvert, de la poussière de lignite, des cendres volantes, ou du verre soluble.

15 De préférence, le procédé de réduction de la résistivité comprend en outre une étape d'ajout à ladite composition de sorbant pulvérulente d'un additif de sodium comprenant du sodium dans une quantité allant jusqu'à 3,5 % en poids par rapport au poids total de la composition de sorbant pulvérulente et exprimée en équivalent sodium.

20 De préférence, le composé minéral pulvérulent comprend des particules ayant une d_{50} comprise entre 5 et 25 μm , de préférence entre 5 et 20 μm , de manière davantage préférée entre 5 et 16 μm .

Selon l'invention, la composition de sorbant pulvérulente pour une installation de traitement de gaz de fumée incluant un précipitateur
25 électrostatique, comprend un composé minéral pulvérulent de type halloysite selon la classification de Dana, caractérisée en ce que ladite composition de sorbant pulvérulente a une résistivité réduite en dessous de $1\text{E}11$ Ohms.cm et au-dessus de $1\text{E}07$ Ohms.cm à 300 °C, dans laquelle ladite résistivité de ladite composition de sorbant pulvérulente est mesurée dans une cellule de résistivité
30 dans un four sous un flux d'air comprenant 10 % d'humidité, ladite résistivité réduite étant fournie par un additif ou un mélange d'additifs, comprenant au moins un ion métallique M et/ou un contre-ion X, M étant un ion métallique

ayant un numéro atomique inférieur ou égal à 74 et est un ion de métal de transition ou un ion de métal de post-transition, ou Mg^{2+} ou Na^+ ou Li^+ et X étant l'un des contre-ions choisi dans le groupe consistant en des nitrates, des nitrites, des oxydes O^{2-} , et de l'hydroxyde OH^- et leurs mélanges dans une
5 quantité calculée pour obtenir entre 0,1 % en poids et 5 % en poids, de préférence entre 0,3 % en poids et 3 % en poids dudit ion métallique M et/ou contre-ion X en poids par rapport au poids total de la composition de sorbant sèche.

La présente invention concerne également l'utilisation d'une
10 composition de sorbant pulvérulente telle que décrite ici dans un procédé de traitement de gaz de fumée utilisant une installation comprenant un précipitateur électrostatique.

Brève description des dessins

15 La figure 1 présente un mode de réalisation schématique d'une installation de traitement de gaz de fumée réalisant le procédé de traitement de gaz de fumée avec la composition de sorbant selon la présente invention.

Description détaillée de l'invention

20 Selon un premier aspect, la présente invention concerne une composition de sorbant pour une installation de traitement de gaz de fumée incluant un précipitateur électrostatique, ladite composition de sorbant comprenant un composé minéral, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un additif ou un mélange d'additifs dans une quantité comprise entre 0,1 %
25 et 5 %, de préférence entre 0,3 % et 3 % en poids de la composition sèche, ledit additif ou lesdits additifs contenant au moins un ion métallique M ayant un numéro atomique inférieur ou égal à 74 et étant un ion de métal de transition ou un ion de métal de post-transition, et au moins un contre-ion X choisi parmi des nitrates, des nitrites, et leurs mélanges.

30 Dans un mode de réalisation préféré, le composé minéral poudreux est choisi dans le groupe consistant en l'allophane, la bentonite, la chlorite, la dickite, l'halloysite, l'illite, la kaolinite, la montmorillonite, la nacrite, la

nontronite, la palygorskite, la saponite, la sépiolite, la serpentine, le talc et leurs mélanges, de manière davantage préférée dans le groupe consistant en la bentonite, l'halloysite, l'illite, la kaolinite, la montmorillonite, la sépiolite, la smectite, le talc, la vermiculite et leurs mélanges, et de manière préférée entre
5 toutes dans le groupe consistant en la bentonite, l'halloysite, la kaolinite, la montmorillonite, la sépiolite et leurs mélanges.

Le procédé de fabrication de ladite composition de sorbant selon l'invention comprend une étape de fourniture d'un sorbant minéral et est caractérisé en ce qu'il comprend une étape d'ajout d'un additif ou d'un mélange
10 d'additifs dans une quantité calculée pour obtenir entre 0,1 % et 5 %, de préférence entre 0,3 et 3,5% dudit additif ou mélange d'additifs en poids de la composition de sorbant sèche ou en poids du sorbant minéral, ledit additif ou lesdits additifs contenant au moins un ion métallique M ayant un numéro atomique inférieur ou égal à 74 et étant un ion de métal de transition ou un ion
15 de métal de post-transition, et au moins un contre-ion X choisi parmi des nitrates, des nitrites, O^{2-} , et OH^- et leurs mélanges.

Dans un mode de réalisation du procédé de fabrication de la composition de sorbant selon l'invention, ledit additif contenant au moins un ion métallique M et au moins un contre-ion X est ajouté sous forme de solution
20 aqueuse ou de suspension ou de poudre.

Ledit additif ou mélange d'additifs contenant au moins un ion métallique M et au moins un contre-ion X est de préférence ajouté à un sorbant minéral avant injection dans une zone d'injection de l'installation de traitement de gaz de fumée.
25

En variante, ledit additif ou mélange d'additifs contenant au moins un ion métallique M et au moins un contre-ion X peut être ajouté pendant l'injection dans une zone d'injection de l'installation de traitement de gaz de fumée, séparément du sorbant minéral et en amont du précipitateur électrostatique.
30

Diverses compositions de sorbant ont été préparées selon la méthode de la présente invention et des mesures de la résistivité des poudres sèches desdites compositions de sorbant ont été réalisées en suivant la

procédure soulignée par l'IEEE (Esctcourt, 1984). Fondamentalement, une cellule de résistivité d'un volume déterminé est remplie par une poudre sèche de composition de sorbant et la poudre est ensuite compactée avec un poids de manière à obtenir une surface plate. Une électrode avec une protection a été placée sur la surface de la poudre et la résistivité de la poudre a été mesurée dans un four sous un flux d'air comprenant 10 % d'humidité à diverses températures comprises entre 150 °C (302 °F) et 300 °C (372 °F). Pour chaque mesure, une résistivité maximale R_{max} et une résistivité à 300 °C (372 °F) ont été déterminées.

Il faut mentionner que des améliorations de collecte de matière particulaire sur des électrodes de collecte d'un précipitateur électrostatique peuvent être observées avec l'utilisation du sorbant selon la présente invention.

Selon un autre aspect, la présente invention concerne une installation de traitement de gaz de fumée. La figure 1 montre un mode de réalisation schématique d'une installation de traitement de gaz de fumée 100 comprenant un précipitateur électrostatique 101 agencé en aval d'une première portion de conduit 102 agencée en aval d'un préchauffeur d'air 103, caractérisée en ce qu'une zone d'injection 104 est agencée en amont dudit préchauffeur d'air 103 et comprend une admission de sorbant 105. Ladite installation de traitement de gaz de fumée 100 comprend en outre un réservoir 106 comprenant ladite composition de sorbant S pour fournir ladite composition de sorbant à ladite zone d'injection à travers ladite admission de sorbant. Les gaz de fumée chauds FG produits par une chaudière 10 traversent la zone d'injection dans laquelle le sorbant S selon l'invention est injecté pour réagir avec du SO_2 et d'autres gaz acides issus des gaz de fumée, puis les gaz de fumée chauds traversent le préchauffeur d'air à travers lequel circule de l'air froid CA pour absorber la chaleur des gaz de fumée chauds et pour être injecté sous forme d'air chaud HA dans la chaudière. Ensuite, les gaz de fumée traversent le précipitateur électrostatique 101 dans lequel des électrodes de collecte chargées collectent la matière particulaire, dont la composition de sorbant selon l'invention qui a réagi avec des gaz acides indésirables. L'installation de traitement de gaz de fumée décrite ici est

relativement simple et bien adaptée à l'utilisation de la composition de sorbant selon la présente invention.

5 De préférence, ladite installation de traitement de gaz de fumée est utilisée pour traiter des gaz de fumée d'une centrale électrique utilisant du charbon ou un combustible contenant des espèces soufrées ou d'autres précurseurs de gaz acides.

Il faut comprendre que la présente invention n'est pas limitée aux modes de réalisation décrits et que des variations peuvent être appliquées sans sortir de la portée des revendications annexées.

10 Par exemple, dans le mode de réalisation préféré, l'installation destinée au traitement de gaz de fumée a été décrite avec un précipitateur électrostatique en aval d'un préchauffeur d'air, ledit préchauffeur d'air étant relié audit précipitateur électrostatique par un conduit avec une zone d'injection destinée à une injection d'une composition de sorbant selon la présente invention agencée en amont dudit préchauffeur d'air. Une alternative dans la portée de la présente invention peut comprendre un dispositif de collecte particulaire en amont dudit préchauffeur.

20 Une autre alternative du dispositif de traitement de gaz de fumée selon la présente invention comprend en séquence un précipitateur électrostatique, un préchauffeur suivi facultativement par un dispositif de collecte particulaire, avant d'atteindre la cheminée.

Le dispositif de collecte particulaire peut être un autre précipitateur électrostatique ou tout type de filtre, tel qu'un filtre à manches.

25 Dans tous ces modes de réalisation, la composition de sorbant selon la présente invention est injectée dans une zone d'injection située en amont dudit précipitateur électrostatique, avant ou après le préchauffeur, selon la configuration sur site.

Revendications

1. Procédé de réduction de la résistivité d'une composition de sorbant pulvérulente pour une installation de traitement de gaz de fumée
5 comprenant un précipitateur électrostatique en dessous de $1E11$ Ohms.cm et au-dessus de $1E07$ Ohms.cm à $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, dans lequel ladite résistivité de ladite composition de sorbant pulvérulente est mesurée dans une cellule de résistivité dans un four sous un flux d'air comprenant 10 % d'humidité, ladite composition de sorbant pulvérulente comprenant un composé minéral pulvérulent de type halloysite selon la classification de Dana, le procédé comprenant les étapes de :

a) fourniture de ladite composition de sorbant pulvérulente dans un réacteur et ;

b) ajout à ladite composition de sorbant pulvérulente d'un additif
15 ou d'un mélange d'additifs, comprenant au moins un ion métallique M et/ou un contre-ion X, M étant un ion métallique ayant un numéro atomique inférieur ou égal à 74 et étant un ion de métal de transition ou un ion de métal de post-transition, ou Mg^{2+} ou Na^{+} ou Li^{+} et X étant l'un des contre-ions choisis dans le groupe consistant en des nitrates, des nitrites, des oxydes O^{2-} , et de
20 l'hydroxyde OH^{-} et leurs mélanges dans une quantité calculée pour obtenir entre 0,1 % en poids et 5 % en poids, dudit ion métallique M et/ou dudit contre-ion X en poids par rapport au poids total de la composition de sorbant sèche.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ledit ion métallique M est choisi dans le groupe consistant en Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} ,
25 Co^{2+} , Mo^{2+} , Ni^{2+} et Zn^{2+} .

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel ledit contre-ion X est du nitrate.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ladite composition de sorbant pulvérulente comprend
30 en outre du charbon actif, du coke de lignite, de l'halloysite, de la sépiolite, des argiles, de la bentonite, du kaolin, de la vermiculite, de l'argile réfractaire, de la poussière de ciment à air occlus, de la perlite, de l'argile expansée, de la

poussière de grès de chaux, de la poussière de trass, de la poussière de roche de Yali, de la chaux de trass, de la terre à foulon, du ciment, de l'aluminate de calcium, de l'aluminate de sodium, du sulfure de calcium, du sulfure organique, du sulfate de calcium, du coke à foyer ouvert, de la poussière de lignite, des cendres volantes, ou du verre soluble.

5

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant en outre une étape d'ajout à ladite composition de sorbant pulvérulente un additif de sodium comprenant du sodium dans une quantité allant jusqu'à 3,5 % en poids par rapport au poids total de la composition de sorbant pulvérulente et exprimée en équivalent sodium.

10

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit composé minéral pulvérulent comprend des particules ayant une d_{50} comprise entre 5 et 25 μm .

15

7. Composition de sorbant pulvérulente pour une installation de traitement de gaz de fumée incluant un précipitateur électrostatique, ladite composition de sorbant pulvérulente comprenant un composé minéral pulvérulent de type halloysite selon la classification de Dana, caractérisée en ce que ladite composition de sorbant pulvérulente a une résistivité réduite en dessous de $1\text{E}11$ Ohms.cm et au-dessus de $1\text{E}07$ Ohms.cm à 300 °C, dans laquelle ladite résistivité de ladite composition de sorbant pulvérulente est mesurée dans une cellule de résistivité dans un four sous un flux d'air comprenant 10% d'humidité, ladite résistivité réduite étant fournie par un additif ou un mélange d'additifs, comprenant au moins un ion métallique M et/ou un contre-ion X, M étant un ion métallique ayant un numéro atomique inférieur ou égal à 74 et étant un ion de métal de transition ou un ion de métal de post-transition, ou Mg^{2+} ou Na^+ ou Li^+ et X étant l'un des contre-ions choisis dans le groupe consistant en des nitrates, des nitrites, des oxydes O^{2-} , et de l'hydroxyde OH^- et leurs mélanges dans une quantité calculée pour obtenir entre 0,1 % en poids et 5 % en poids, dudit ion métallique M et/ou dudit contre-ion X en poids par rapport au poids total de la composition de sorbant sèche.

20

25

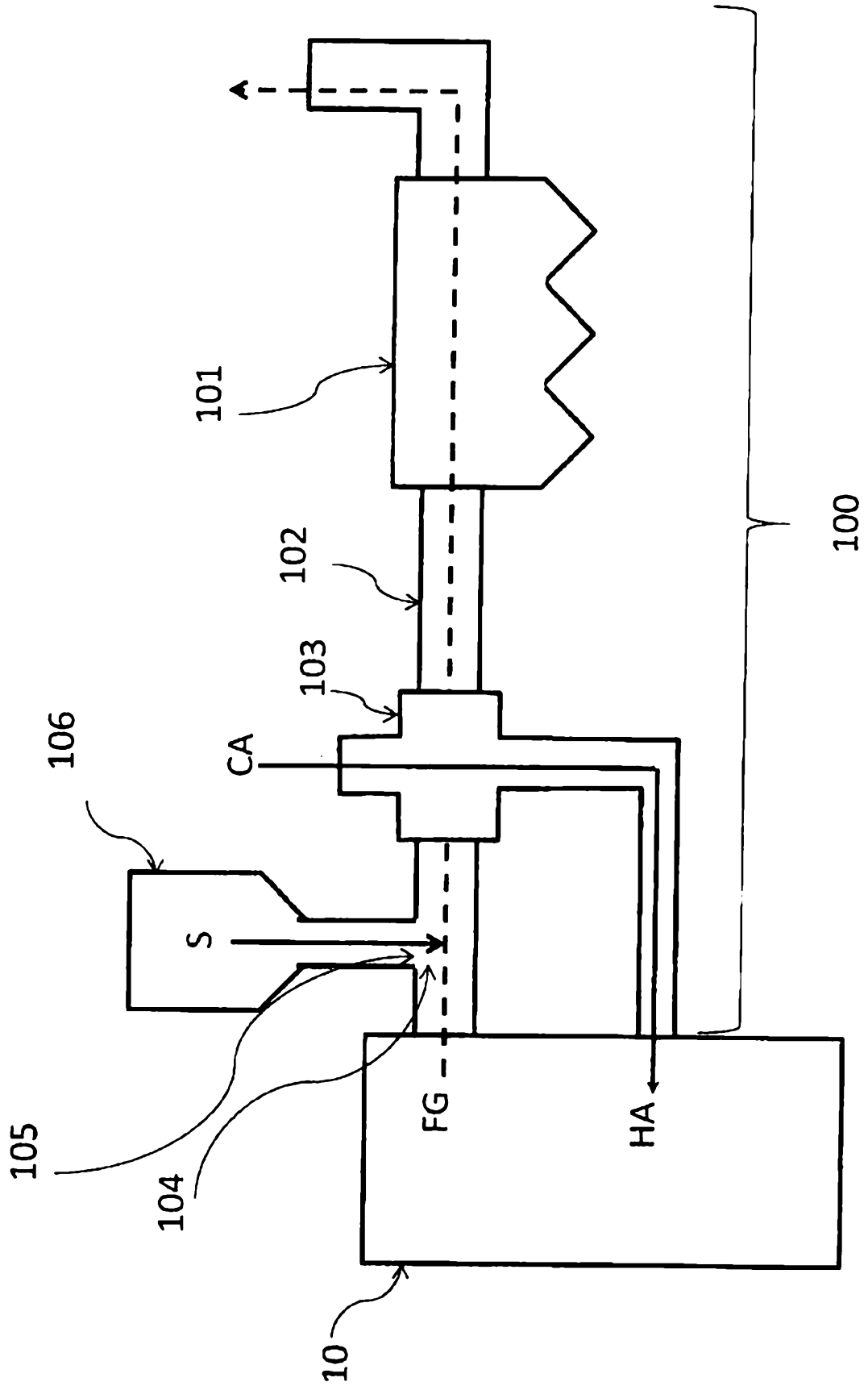
30

8. Utilisation d'une composition de sorbant pulvérulente selon la revendication 7 dans un procédé de traitement de gaz de fumée utilisant une installation comprenant un précipitateur électrostatique.

24

1/1

Fig. 1



10

105

104

106

CA

102

103

101

100

FG

HA

100

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL ÉTABLI EN VERTU DE L'ARTICLE XI.23., §10 DU CODE DE DROIT ÉCONOMIQUE BELGE

IDENTIFICATION DE LA DEMANDE INTERNATIONALE	REFERENCE DU DEPOSANT OU DU MANDATAIRE
	PAT2527480BE00
Demande nationale belge n°	Date du dépôt
201805533	24-07-2018
	Date de priorité revendiquée
	24-07-2017
Déposant (Nom)	
S.A. LHOIST RECHERCHE ET DEVELOPPEMENT	
Date de la requête d'une recherche de type international	Numéro attribué par l'administration chargée de la recherche internationale à la requête d'une recherche de type international
27-10-2018	SN72312
I. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE (en cas de plusieurs symboles de la classification, les indiquer tous)	
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB	
B01J20/04;B01J20/02;B01J20/06;B01D53/02;B01J20/28;B03C3/013;B03C3/02;B01J20/16	
II. DOMAINES RECHERCHES	
Documentation minimale consultée	
Système de classification	Symboles de la classification
IPC	B01J;B01D;B03C
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents font partie des domaines consultés	
III. <input type="checkbox"/> IL A ÉTÉ ESTIMÉ QUE CERTAINES REVENDICATIONS NE POUVAIENT FAIRE L'OBJET D'UNE RECHERCHE (Observations sur la feuille supplémentaire)	
IV. <input type="checkbox"/> ABSENCE D'UNITÉ DE L'INVENTION ET/OU CONSTATATION RELATIVE À L'ÉTENDUE DE LA RECHERCHE (Observations sur la feuille supplémentaire)	

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

Demande de recherche No

BE 201805533

<p>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</p> <p>INV. B01J20/04 B01J20/02 B01J20/06 B01D53/02 B01J20/28</p> <p> B03C3/013 B03C3/02 B01J20/16</p> <p>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)</p> <p>B01J B01D B03C</p> <p>Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche</p> <p>Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)</p> <p>EPO-Internal, WPI Data</p>																
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Catégorie °</th> <th>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> <p>US 2007/122327 A1 (YANG XIAOLIN D [US] ET AL) 31 mai 2007 (2007-05-31)</p> <p>* alinéa [0026] - alinéa [0029] *</p> <p>* tableau 1 *</p> <p>* exemple ECS37 *</p> <p>* revendication 17 *</p> </td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td> <p>-----</p> <p>US 5 520 898 A (PINNAVAIA THOMAS J [US] ET AL) 28 mai 1996 (1996-05-28)</p> <p>* tableau 1 *</p> <p>* exemples 9, 12 *</p> <p>* colonne 1, ligne 50 - ligne 55 *</p> </td> <td>1-5,7,8</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td> <p>-----</p> <p>US 5 234 877 A (PINNAVAIA THOMAS J [US] ET AL) 10 août 1993 (1993-08-10)</p> <p>* tableau 1 *</p> <p>* exemple 11 *</p> <p>* colonne 1, ligne 10 - ligne 17 *</p> <p>-----</p> <p>-/--</p> </td> <td>1-5,7</td> </tr> </tbody> </table>					Catégorie °	Documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées	X	<p>US 2007/122327 A1 (YANG XIAOLIN D [US] ET AL) 31 mai 2007 (2007-05-31)</p> <p>* alinéa [0026] - alinéa [0029] *</p> <p>* tableau 1 *</p> <p>* exemple ECS37 *</p> <p>* revendication 17 *</p>	1-7	X	<p>-----</p> <p>US 5 520 898 A (PINNAVAIA THOMAS J [US] ET AL) 28 mai 1996 (1996-05-28)</p> <p>* tableau 1 *</p> <p>* exemples 9, 12 *</p> <p>* colonne 1, ligne 50 - ligne 55 *</p>	1-5,7,8	X	<p>-----</p> <p>US 5 234 877 A (PINNAVAIA THOMAS J [US] ET AL) 10 août 1993 (1993-08-10)</p> <p>* tableau 1 *</p> <p>* exemple 11 *</p> <p>* colonne 1, ligne 10 - ligne 17 *</p> <p>-----</p> <p>-/--</p>	1-5,7
Catégorie °	Documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées														
X	<p>US 2007/122327 A1 (YANG XIAOLIN D [US] ET AL) 31 mai 2007 (2007-05-31)</p> <p>* alinéa [0026] - alinéa [0029] *</p> <p>* tableau 1 *</p> <p>* exemple ECS37 *</p> <p>* revendication 17 *</p>	1-7														
X	<p>-----</p> <p>US 5 520 898 A (PINNAVAIA THOMAS J [US] ET AL) 28 mai 1996 (1996-05-28)</p> <p>* tableau 1 *</p> <p>* exemples 9, 12 *</p> <p>* colonne 1, ligne 50 - ligne 55 *</p>	1-5,7,8														
X	<p>-----</p> <p>US 5 234 877 A (PINNAVAIA THOMAS J [US] ET AL) 10 août 1993 (1993-08-10)</p> <p>* tableau 1 *</p> <p>* exemple 11 *</p> <p>* colonne 1, ligne 10 - ligne 17 *</p> <p>-----</p> <p>-/--</p>	1-5,7														
<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 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, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> <p>*T* document ultérieur publié après la date de dépôt ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</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>*Z* document qui fait partie de la même famille de brevets</p>																
<p>Date à laquelle la recherche de type international a été effectivement achevée</p> <p>5 mars 2019</p>		<p>Date d'expédition du rapport de recherche de type international</p>														
<p>Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale</p> <p>Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016</p>		<p>Fonctionnaire autorisé</p> <p>Placke, Daniel</p>														

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

Demande de recherche No

BE 201805533

C.(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie °	Documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2004/040438 A1 (BALDREY KENNETH E [US] ET AL) 4 mars 2004 (2004-03-04) * le document en entier * -----	1-8
A	US 2015/110698 A1 (SMYRNIOTIS CHRISTOPHER R [US] ET AL) 23 avril 2015 (2015-04-23) * le document en entier * -----	1-8
A	JP 2005 087893 A (JAPAN SCIENCE & TECH AGENCY) 7 avril 2005 (2005-04-07) * le document en entier * -----	1-8
A	WO 2015/009330 A1 (NOVINDA CORP [US]) 22 janvier 2015 (2015-01-22) * le document en entier * -----	1-8
A	US 7 744 678 B2 (LHOIST RECH & DEV SA [BE]) 29 juin 2010 (2010-06-29) * le document en entier * -----	1-8

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande de recherche n
BE 201805533

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2007122327	A1	31-05-2007	US 2007122327 A1 31-05-2007 WO 2007064500 A1 07-06-2007
US 5520898	A	28-05-1996	US 5334564 A 02-08-1994 US 5520898 A 28-05-1996 WO 9317778 A1 16-09-1993
US 5234877	A	10-08-1993	AUCUN
US 2004040438	A1	04-03-2004	AUCUN
US 2015110698	A1	23-04-2015	AUCUN
JP 2005087893	A	07-04-2005	JP 2005087893 A 07-04-2005 WO 2005028083 A1 31-03-2005
WO 2015009330	A1	22-01-2015	CA 2918612 A1 22-01-2015 US 2016151760 A1 02-06-2016 WO 2015009330 A1 22-01-2015
US 7744678	B2	29-06-2010	AR 056662 A1 17-10-2007 AT 492514 T 15-01-2011 BE 1016661 A3 03-04-2007 BR PI0614047 A2 07-06-2011 CA 2613186 A1 04-01-2007 CN 101370735 A 18-02-2009 CN 103626216 A 12-03-2014 CN 106927491 A 07-07-2017 DK 1896364 T3 28-02-2011 EP 1896364 A2 12-03-2008 ES 2356388 T3 07-04-2011 HR P20110057 T1 30-04-2011 JP 5144509 B2 13-02-2013 JP 2008546631 A 25-12-2008 MA 29642 B1 01-07-2008 PT 1896364 E 22-02-2011 RS 51632 B 31-08-2011 SI 1896364 T1 29-04-2011 TW 1395713 B 11-05-2013 UA 93682 C2 10-03-2011 US 2009229462 A1 17-09-2009 WO 2007000433 A2 04-01-2007 ZA 200800781 B 24-06-2009



OPINION ÉCRITE

Dossier N° SN72312	Date du dépôt(<i>jour/mois/année</i>) 24.07.2018	Date de priorité (<i>jour/mois/année</i>) 24.07.2017	Demande n° BE201805533
Classification internationale des brevets (CIB) INV. B01J20/04 B01J20/02 B01J20/06 B01D53/02 B01J20/28 B03C3/013 B03C3/02 B01J20/16			
Déposant S.A. LHOIST RECHERCHE ET DEVELOPPEMENT			

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

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

Formulaire BE237A (feuille de couverture) (Janvier 2007)	Examineur Placke, Daniel
----------------------------------------------------------	-----------------------------

OPINION ÉCRITE

Demande n°
BE201805533

Cadre n° I Base de l'opinion

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

OPINION ÉCRITE

Demande n°
BE201805533

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

1. Déclaration

Nouveauté	Oui : Revendications	
	Non : Revendications	1-8
Activité inventive	Oui : Revendications	
	Non : Revendications	1-8
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications	1-8
	Non : Revendications	

2. Citations et explications

voir feuille séparée

Cadre n° VIII Observations relatives à la demande

voir feuille séparée

Ad point V

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

Il est fait référence aux documents suivants :

- D1 US 2007/122327 A1 (YANG XIAOLIN D [US] ET AL) 31 mai 2007 (2007-05-31)
- D2 US 5 520 898 A (PINNAVAIA THOMAS J [US] ET AL) 28 mai 1996 (1996-05-28)
- D3 US 5 234 877 A (PINNAVAIA THOMAS J [US] ET AL) 10 août 1993 (1993-08-10)

1 La présente demande ne remplit pas les conditions de brevetabilité, l'objet des revendications 1-8 n'étant pas nouveau pour les motifs suivants:

- 1.1 **D1** divulgue (D1, alinéa [0026] - alinéa [0029], exemple ECS37 et tableau 1) un procédé de fabrication d'une composition absorbante appropriée pour une installation de traitement de gaz de fumée comprenant un précipitateur électrostatique, comprenant les étapes suivantes:
- a) fournir un sorbant pulvérulent (bentonite) à un réacteur
 - b) ajouter un additif ou un mélange d'additifs (nitrate de cuivre et Na₂S).
- La quantité de cuivre est de 3,3 % en poids par rapport au poids total du composé minéral pulvérulent (calculé à partir de la composition du composé minéral pulvérulent indiquée dans le tableau 1 de D1).
- D1** ne mentionne pas la résistivité à 300°C de la composition pulvérulente absorbante. Toutefois, étant donné que le procédé de fabrication de ladite composition absorbante pulvérulente est identique à la définition du procédé de fabrication défini à l'invention présente dans tous ses aspects, les compositions absorbantes obtenues doivent également être identiques. Par conséquent, la résistivité à 300°C est implicitement divulguée comme étant dans la gamme définie dans la revendication 1 de la présente invention. Le composé minéral pulvérulent comprend en outre du sodium (Na₂S·9 H₂O) dans une quantité de 1,2 % en poids (calculée à partir de la composition de la composition absorbante pulvérulente indiquée dans le tableau 1 de D1) par rapport au poids total de la composition absorbante pulvérulente, exprimée

en équivalent sodium. La taille des particules d_{90} de l'absorbant est $<40 \mu\text{m}$ (D1, alinéa [0027]), ce qui est supposé impliquer un d_{50} dans la gamme de 5 à $25 \mu\text{m}$. **D1** divulgue en plus l'utilisation dudit sorbant pulvérulent dans un procédé de traitement de gaz de fumée par injecter dudit absorbant dans un courant de gaz de fumée (D1, revendication 17).

Au regard de D1, l'objet des revendications 1-7 n'est donc pas nouveau.

1.2 **D2** divulgue (D2, tableau 1 et exemple 12, qui est basé sur l'exemple 9) un procédé de fabrication d'une composition absorbante pour une installation de traitement de gaz de fumée, comprenant les étapes suivantes:

a) fournir un sorbant pulvérulent (Na-montmorillonite) à un réacteur

b) ajouter un additif ou un mélange d'additifs (CaO et nitrate de fer). Le rapport des cations Fe^{3+} à l'argile est d'environ 70mmol/meq.

D2 ne mentionne pas la résistivité à 300°C de la composition pulvérulente absorbante. Toutefois, étant donné que le procédé de fabrication de ladite composition absorbante pulvérulente est identique à la définition du procédé de fabrication défini à l'invention présente dans tous ses aspects, les compositions absorbantes obtenues doivent également être identiques. Par conséquent, la résistivité à 300°C est implicitement divulguée comme étant dans la gamme définie dans la revendication 1 de la présente invention. Les ions fer sont introduits dans la montmorillonite par échange d'ions sodium, de sorte qu'une quantité infime de Na^+ inférieure à 3,5 % en poids est supposée rester dans la composition sorbante pulvérulente.

D2 divulgue en plus l'utilisation dudit sorbant pulvérulent dans un procédé de traitement de gaz de fumées pour éliminer les oxydes de soufre des flux gazeux des systèmes de chaudières au charbon. Ces systèmes peuvent comprendre un précipitateur électrostatique (D2, colonne 11, lignes 50-55).

Au regard de D2, l'objet des revendications 1-5, 7 et 8 n'est donc pas nouveau.

1.3 **D3** divulgue (D3, exemple 11 et tableau 1) un procédé de fabrication d'une composition absorbante pour une installation de traitement de gaz de fumée, comprenant les étapes suivantes:

a) fournir un absorbant en poudre (Na-montmorillonite) à un réacteur

b) ajouter un additif ou un mélange d'additifs (CaCO_3 et nitrate de fer). La quantité de nitrate de fer dans l'absorbant est de 0,5 % en poids.

D3 ne mentionne pas la résistivité à 300°C de la composition pulvérulente

absorbante. Toutefois, étant donné que le procédé de fabrication de ladite composition absorbante pulvérulente est identique à la définition du procédé de fabrication défini à l'invention présente dans tous ses aspects, les compositions absorbantes obtenues doivent également être identiques. Par conséquent, la résistivité à 300°C est implicitement divulguée comme étant dans la gamme définie dans la revendication 1 de la présente invention. Les ions fer sont introduits dans la montmorillonite par échange ionique d'ions sodium, de sorte qu'une quantité infime de Na⁺ inférieure à 3,5 % en poids est supposée rester dans la composition absorbante pulvérulente. **D3** divulgue de plus son utilisation dans un procédé de traitement de gaz de fumée (colonne 1, lignes 10-17).

Au regard de D3, l'objet des revendications 1-5 et 7 n'est donc pas nouveau.

Ad point VIII

2 Certaines observations relatives à la demande

- 2.1 La revendication 7 définit une composition absorbante pulvérulente en ce que l'ion métallique M et/ou le contre-ion Y sont présents en une quantité de 0,1 à 5 % en poids. La revendication 1 définit cependant que l'ion métallique M et/ou le contre-ion Y sont présents en une quantité de 0,05 à 5 % en poids. Cette incohérence entre les revendications implique que le produit de la revendication 7 n'est pas nécessairement obtenu par la méthode de la revendication 1, c'est pourquoi lesdites revendications ne sont pas claires.
- 2.2 La revendication 8 définit l'utilisation d'une composition absorbante pulvérulente selon la revendication 7 ou obtenue par un procédé des revendications 1-6. Cette dernière définition est une définition product-by-process qui n'est admissible que si le produit ne peut être défini que par les étapes du processus de fabrication du produit. Ce n'est pas le cas ici, car le produit peut être facilement défini par ses propriétés telles que définies dans la revendication 7. L'objet de la revendication 8 n'est ainsi pas clair.